

С. Н. Русанова, Н. Е. Темникова, О. В. Стоянов,
В. К. Герасимов, А. Е. Чалых

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЛИЦИДОКСИСИЛАНА И СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, химическое взаимодействие, сополимеры этилена, кремнийорганические соединения.

Методом ИК-спектроскопии НПВО исследовано химическое взаимодействие (3-глицидоксипропил)триметоксисилана и сополимеров этилена с винилацетатом и сополимеров этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом.

Keywords: IR-spectroscopy, chemical interaction, copolymers of ethylene, organosilicon compounds.

The chemical interaction of (3-glycidoxipropyl)trimethoxysilane and copolymers of ethylene with vinylacetate and copolymers of ethylene with vinylacetate and maleic anhydride was studied by IR-spectroscopy ATR.

Введение

Расширить область применения сополимеров этилена возможно путем модификации исходного полимера либо создания композиционных материалов на их основе. Традиционно эффективным является формирование композиций в присутствии добавок, способных взаимодействовать с полимером в процессе переработки, в результате чего возможно регулирование свойств материала. Одним из методов химической модификации является введение в полиолефины кремнийорганических соединений. Ранее [1-6] нами была изучена модификация двойных и тройных сополимеров этилена, этилсиликатом и аminosиланами.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) Evatane2020 и Evatane 2805; сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом (СЭВАМА) марок Orevac 9305 и Orevac 9707. Модификатор – (3-глицидоксипропил)триметоксисилан. Реакционное смешение сополимеров с этилсиликатом проводили на лабораторных вальцах при скорости вращения валков 12,5 м/мин и фрикции 1:1,2 в течение 10 минут в интервале 100-120°C. Содержание модификатора варьировали в интервале 0-10 масс. %. Образцы для исследований готовили методом прямого прессования в ограничительных рамках. Режим прессования: температура 160°C при удельном давлении 15МПа. ИК-спектры в области 650-4400 см⁻¹ регистрировались на инфракрасном Фурье-спектрофотометре «Spectrum BXII» фирмы Perkin Elmer с помощью метода НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) на кристалле ZnSe. Данный метод был выбран из-за высокой интенсивности характеристических пиков в спектрах пропускания, что не позволяет провести анализ в областях сильно перекрывающихся полос.

Результаты и их обсуждение

Поскольку используемые в настоящей работе полиолефины и модификатор содержат в своем составе реакционноспособные функциональные группы, есть основания предполагать возможность

протекания химических превращений в процессе получения композиций. Изменение химической структуры макромолекул в результате полимераналогичных превращений достаточно легко идентифицируется при помощи ИК-спектроскопии.

Спектр НПВО модификатора представлен на рис. 1. Как видно в спектре глицидоксисилана имеются полосы, относящиеся к полосам валентных колебаний связей Si-O, Si-O-Si, Si-O-C в области 1100-1190, 1020-1090 и 780-840 см⁻¹, а также характеристическая полоса поглощений глицидоксигруппы 910 см⁻¹.

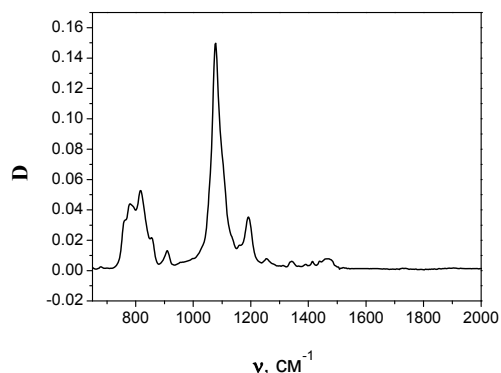


Рис. 1 – ИК-спектр (3-глицидоксипропил) триметоксисилана

Анализ ИК-спектров (рис. 2 и 3) показал, что на всех спектрах сополимеров, модифицированных глицидоксисиланом, присутствуют полосы, относящиеся к кремнийорганическим фрагментам, однако полоса поглощения глицидоксигрупп отсутствует. Это позволяет предположить ее участие в реакции полимераналогичных превращений.

Для эпоксидных смол, имеющих в своем составе аналогичные глицидоксигруппам эпоксидные группы, широко известно отверждение с помощью малеинового ангидрида. Поэтому отсутствие полосы 910 см⁻¹, в спектрах модифицированных глицидоксисиланом сополимеров этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом вполне ожидаемо. Как видно из рис. 2. в спектре модифицированного тройного сополимера, отсутствует дуплет характеристи-

ческих полос 1790 см^{-1} и 1850 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп малеинового ангидрида. Можно предположить, что это связано с интенсивным термомеханическим воздействием в среде кислорода воздуха при вальцевании, в результате которого происходит раскрытие ангидридного цикла с образованием дикарбоновой кислоты, реагирующей в дальнейшем с глицидоксигруппой и алкоксигруппами модификатора.

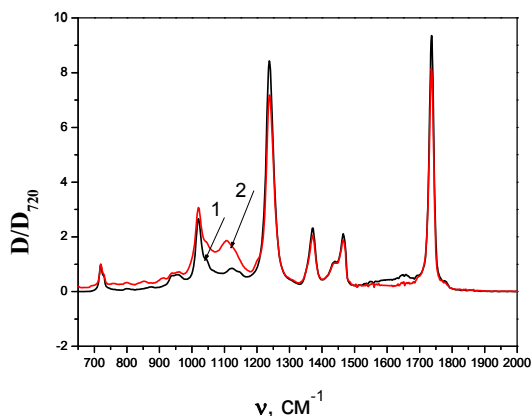


Рис. 2 – ИК-спектр НПВО СЭВА исходного (1) и модифицированного 10% мас. (3-глицидоксипропил)триметоксисилана (2)

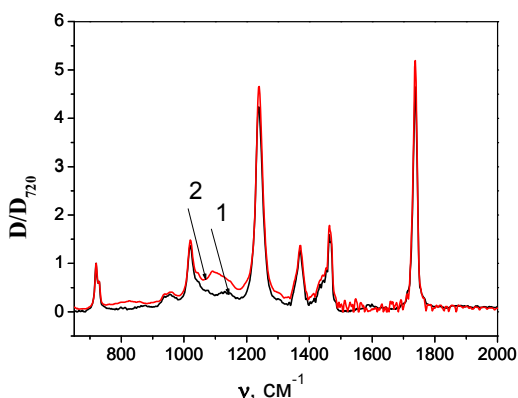


Рис. 3 – ИК-спектр НПВО СЭВА исходного (1) и модифицированного 10% масс (3-глицидоксипропил) триметоксисилана (2)

Кроме того, достаточно тривиальным является факт образования в полиолефинах карбокси- и гидроксигрупп в ходе их термоокислительного старения, который обязательно присутствует при вальцевании расплава полимера. Очевидно взаимодействие глицидоксигрупп модификатора с группами, образующимися при окислении СЭВА, и обуславливает отсутствие полосы 910 см^{-1} в спектрах модифицированного СЭВА

Литература

1. Русанова, С.Н. Дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.16 / Русанова Светлана Николаевна. -Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 2000.- 119с.
2. Стоянов, О.В. Химическое строение сополимеров этилена с винилацетатом, модифицированным предельным алкоксиланом, по данным ИК спектроскопии / О.В.Стоянов, С.Н.Русанова , О.Г.Петухова, А.Б.Ремизов // Журн. прикл. химии.- 2001. -Т. 74.- № 7.- С. 1174-1177.
3. Русанова, С.Н. ИК-спектроскопическое исследование силанольной модификации сополимеров этилена/ С.Н.Русанова, О. В. Стоянов, А. Б. Ремизов, А. О. Янаева, В. К. Герасимов, А. Е. Чалых //Вестник Казанского технологического университета. 2010. N9. - С.346-352.
4. Русанова, С.Н. Модификация сополимеров этилена аминотриалкоксисиланом / С.Н.Русанова, Н.Е.Темникова, Э.Р.Мухамедзянова, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. N9. - С.353-355
5. Русанова, С.Н. Исследование модификации сополимеров этилена аminosиланами методом ИК-спектроскопии НПВО/ С.Н. Русанова, Темникова Н.Е.,Тaufеева Ю.С., Стоянов О.В. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. N19. - С. 112-124.
6. The Effect of an Amino-Containing Modifier on Properties of Ethylene Copolymers/ N. E. Temnikova, S. N. Rusanova, Yu. S. Tafeeva, S. Yu. Sof'ina, and O. V. Stoyanov/ Polymer Science, Ser. D, 2012, Vol. 5, No. 4, pp. 259-265.

© С. Н. Русанова - канд. техн. наук, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ, s-n-r_2004@mail.ru; Н. Е. Темникова – асп. той же кафедры; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ; В. К. Герасимов – канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ИФХ и Э РАН; А. Е. Чалых – д-р хим. наук, проф., зав. лаб. ИФХ и Э РАН.