

Введение Адгезионное взаимодействие в полимерных системах является многостадийным и многофакторным явлением, включающим в себя различные химические, физические и механические и др. аспекты, для объяснения которых существует ряд теоретических подходов [1]. Объединяющим фактором всех возможных подходов является то, что все они рассматривают в качестве слоя, способного к адгезионному взаимодействию, поверхностный слой вещества. В связи с этим, первостепенной задачей для выявления адгезионного взаимодействия и объяснения процессов, протекающих при этом, является исследование поверхности контактирующих тел и определение возможности протекания тех или иных видов связываний за счет особенностей химического и структурного строения поверхностей на границе раздела фаз. В тоже время, количество видов связываний, способных образовать межфазный адгезионный слой, достаточно ограничено, и, в основном, определяется наличием определенных функциональных реакционноспособных центров и группировок на контактирующих поверхностях. Одним из наиболее широко распространенных видов такого рода межмолекулярного взаимодействия, является донорно-акцепторное взаимодействие, количественным и качественным выражением которого являются кислотно-основные свойства веществ. Четкое определение зависимости кислотно-основных свойств веществ от химического строения и функциональной структуры их поверхностей позволит спрогнозировать возможность, силу и направление адгезионного взаимодействия контактирующих тел. Совершенно очевидно, что для понимания механизма и расширения возможности регулирования процесса взаимодействия на границе раздела фаз необходимо иметь более полное представление о наличии определенных функциональных групп и активных центров на поверхности твердого тела, которое может быть получено при использовании метода нарушенного полного внутреннего отражения ИК-спектроскопии (НПВО ИКС). В данной работе для более полной и обоснованной интерпретации кислотно-основных характеристик поверхности ряда уретановых каучуков, полученных нами ранее [2], был изучен химический состав поверхности методом НПВО ИКС. Изучаемые каучуки обладают высокими адгезионными свойствами ко многим субстратам и представляют интерес при создании композиционных материалов народно-хозяйственного и оборонного значения, в частности, при модификации поверхности кристаллических наполнителей нитраминного типа [3].

Экспериментальная часть Объектами исследования являлись полиуретановые вальцуемые каучуки: СКУ-8А (ТУ 38.103209-77) и СКУ-8ТБ (ТУ 38.103468-80); Химический состав поверхности изучался на примере пленок, отлитых из 2 %-ых растворов данных каучуков в хлористом метиле методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии. ИК-спектры поверхности регистрировали в области 600-4000 см⁻¹ на ИК-Фурье – спектрометре Spectrum 100 (Перкин-Элмер) с использованием оптического материала селенида цинка. Идентификация веществ методом

инфракрасной спектроскопии проводилась по методике представленной в [4]. Расшифровку полученных спектров проводили с использованием литературных данных [5-7]. Характеристические частоты поглощения химических групп исследуемых полимеров и интенсивность пиков зарегистрированных полос на ИК-спектрах, полученных методом НПВО, приведены в таблице 1. С целью установления различий между химическим составом уретановых каучуков на поверхности и в объеме полученные экспериментальные результаты сравнивались со спектрами исследуемых полимеров, полученными ИК-Фурье спектроскопией, по литературным данным [6]. Анализ результатов, представленных в таблице 1, показал, что для всех исследуемых соединений спектры, полученные методом НПВО, характеризуются хорошей сходимостью компонентного состава с литературными данными. Различия ИК-спектров поверхности исследуемых образцов и ИК-спектров в объеме заключаются как в изменении интенсивности отдельных пиков характеристических частот, что свидетельствует о количественном изменении химического состава поверхности полимеров, так и о качественном изменении состава функциональных групп. Результаты ИК-спектроскопических исследований уретановых каучуков с использованием метода НПВО показали, что и на поверхности и в объеме уретановых эластомеров характерными являются полосы с частотами 2953 см⁻¹, 1730 см⁻¹, 1535 см⁻¹, 1380 см⁻¹, 1136 см⁻¹, 1060 см⁻¹, 959 см⁻¹. Сравнительный анализ интенсивности пиков указанных полос показывает, что интенсивность характеристической полосы для уретанов частотой 1535 см⁻¹, при переходе от объема к поверхности увеличивается, а интенсивность полосы колебания простых эфирных группировок С-О-С частотой 1060 см⁻¹, и полосы частотой 959 см⁻¹, соответствующей колебаниям углеродного скелета основной цепи макромолекулы, снижается. Эта тенденция свидетельствует об особенностях структуры макромолекулы каучука: расположение карбонильного скелета основной цепи в объеме исследуемых образцов и развороте функциональных активных группировок N-H и C=O к поверхности (рис. 1). Обнаруженная на ИК-спектрах НПВО и описанная выше тенденция расположения карбонильного скелета основной цепи уретанов хорошо согласуется с полученными нами ранее значениями параметра кислотности D, равного 2,45 (мН/м)^{1/2} для СКУ-8ТБ и 1,97 (мН/м)^{1/2} для СКУ-8А [2]. Согласно нашему предположению, вследствие конформационного поворота на поверхности каучуков выходит сильный кислотный центр Бренстеда (N-H). Однако, согласно ИК-спектрам, полученным методом НПВО, на поверхности макромолекулы зарегистрировано присутствие и основных центров (-O) (характеристические частоты (С-О-С) 1136 см⁻¹, 1060 см⁻¹). Несмотря на это поверхности уретановых каучуков носят кислотный характер, что объясняется преобладанием силы кислотных центров за счет протонизации связи N-H сильным электроноакцепторным заместителем группы (-C=O) [8]. Рис. 1 - Структурная формула элементарного звена полиуретанового

каучука: СКУ-8ТБ (R – диэтилен, R' – пропилен); СКУ-8А (R, R' – диэтилен)

Интенсивность остальных упомянутых выше полос не меняется. Стабильность в интенсивности пиков характерных полос уретановых эластомеров говорит о постоянстве химического состава поверхности и устойчивости надмолекулярной структуры макромолекулы уретановых каучуков, независимо от марки. Стоит отметить определенную отличительную особенность ИК-спектров поверхности СКУ-8ТБ, а именно, полосу частотой 1160 см⁻¹ (характеристическая частота для уретанов с алифатическими группами). При переходе от спектров в объеме к спектрам поверхности пленки имеет место тенденция некоторого уменьшения интенсивности пиков выше указанной полосы, и, следовательно, соответствующее снижение содержания эфирных группировок С-О-С в поверхностных слоях макромолекулы (табл. 1, рис. 2). Это также (табл. 1, рис. 2). подтверждает предположение, высказанное нами выше, о конформационном повороте макромолекулы каучука. Рис. 2 - Сравнение интенсивности полос С-О-С частотой 1160 см⁻¹ уретановых каучков: 1 – контур пика СКУ – 8ТБ ИК - спектра НПВО; 2 – контур пика СКУ ИК – спектра в объеме Таблица 1 –

Характеристические частоты поглощения химических групп полиуретановых каучуков, полученные методом НПВО и методом ИК-Фурье спектроскопии [6]

Название полимера - модификатора Характер частоты поглощения Тип нормальных колебаний СКУ – 8А (НПВО ИКС) СКУ – 8ТБ (НПВО ИКС) СКУ (ГОСТ 3885-59) (ИКС) [6] Интенсивность полосы Частота поглощения, см⁻¹

Интенсивность полосы Частота поглощения, см⁻¹ Интенсивность полосы Частота поглощения, см⁻¹ 1 2 3 4 5 6 7 8 vs симметричные валентные колебания W 3350 W 3350 NH связанные группы vas ассиметричные валентные колебания M 2953 M 2953 M 2945 CH₃ vs симметричные валентные колебания W 2872 M 2880 CH₃ vs симметричные валентные колебания S 1730 S 1730 S 1730 свободные С=О группы, характеристические частоты для уретанов vs симметричные валентные колебания M 1535 M 1535 W 1535 C÷N +N-H (C-N) | Н, характеристические частоты для уретанов bs симметричные деформационные колебания M 1455 M 1452 RCH₂CL Характеристическая полоса bs симметричные деформационные колебания M 1380 M 1380 M 1385 CH₃ ω веерное колебание S 1220 S 1220 RCH₂CL Характеристическая полоса vas ассиметричные валентные колебания S 1160 S 1160 С-О-С, характеристические частоты для уретанов с алифатическими группами vs симметричные валентные колебания S 1136 S 1136 S 1136 С-О-С характеристические частоты для уретанов vs симметричные валентные колебания M 1060 M 1060 S 1098 С-О-С характеристические частоты для уретанов vs симметричные валентные колебания W 959 W 959 M 959 С-С-С, колебания углеродного скелета vas ассиметричные валентные колебания W 878 W 861 С-С, насыщенные алифатические этильные группы Окончание табл. 1 1 2 3 4 5 6 7 8 vas ассиметричные валентные колебания W 817 С-С, насыщенные алифатические этильные группы vs симметричные валентные колебания W 760

W 760 NH связанные группы Следует отметить, наличие полос частотой 3350 см⁻¹ и 760 см⁻¹ на спектрах НПВО, которые свидетельствует об образовании водородных связей -N-H...O=C на поверхности исследуемых образцов, так как в объеме соответствующие им полосы N-H связанных колебаний (3350 см⁻¹, 760 см⁻¹) отсутствуют (табл. 1). Имеется также различие в интенсивности водородных связей, а, следовательно, в их количестве в зависимости от марки каучука. Интенсивность полос N-H связанных колебаний (3350 см⁻¹, 760 см⁻¹) несколько выше у СКУ-8А, чем у СКУ-8ТБ, что заметно при более детальном рассмотрении спектров (рис. 3).

а б Рис. 3 - Сравнение интенсивности полос N-H связанных колебаний ИК - спектров НПВО уретановых каучуков частотой 3350 см⁻¹ - (а) и 760 см⁻¹ - (б): 1 - контур пика СКУ - 8ТБ; 2 - контур пика СКУ - 8А

Наблюдаемая разница объясняется геометрическим расположением полимерных молекул, которое может ограничивать эффективность взаимодействия сильно притягивающихся групп В работе [9] описано, что в полиуретанах с регулярной структурой попарное сближение водороднодонорной (N-H) и электронодонорной (C=O) групп происходит сравнительно легко. В полиуретанах с нерегулярной структурой не все группы принимают участие в образовании водородных связей, поэтому межмолекулярное взаимодействие должно быть слабее. Это подтверждается результатами проведенного исследования методом НПВО (табл. 1): на спектрах для обеих марок каучуков выражены полосы валентных колебаний метильной группы $\nu_{as} CH_3$ (2953 см⁻¹). В тоже время для марки СКУ-8ТБ зарегистрированы колебания группы $\nu_s CH_3$ (2872 см⁻¹) и $\nu_{as} C-C$ этильные группы (817 см⁻¹, 860-880 см⁻¹), обусловленные наличием пропилена в его составе. Эта особенность формирования его структуры невыгодна для образования водородных связей [9 - 13]. По-видимому, этим же и обусловлено более низкое значение полярной составляющей (γ_{sp}) свободной поверхностной энергии определенной для СКУ-8ТБ, равной 8,31 мН/м, тогда как для СКУ-8А ее значение равно 10,29 мН/м. В свою очередь, разница значений γ_{sp} СПЭ обеспечивает большее значение свободной поверхностной энергии для СКУ-8А по сравнению со значением СПЭ для СКУ-8ТБ, определенное ранее [2]. Различия в интенсивности образования водородных связей также сказываются и на значениях параметра кислотности для обеих, исследованных марок каучука, объясняя более высокое значение D для СКУ-8ТБ, чем для СКУ-8А. Прямая зависимость силы кислотности поверхности уретанов от количества водородных связываний обусловлена образованием донорно-акцепторного взаимодействия непосредственно на активных кислотных центрах N-H. Таким образом, водородное взаимодействие сокращает число свободных реакционноспособных кислотных центров. Наглядное представление этой зависимости отражено на спектрах полученных методом НПВО (рис. 3). Обращает на себя внимание регистрирование на ИК-спектрах поверхности пленок уретановых каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ пиков в областях частот δ_s 1430 - 1460 см⁻¹ и ω 1220 -

1300 см⁻¹, характеризующих наличие в структуре галогенводородных соединений (RCH₂CL) [14], и полное их отсутствие на ИК-спектре СКУ в объеме образца (табл.1). Наличие такого рода дублета частот свидетельствует об однозначном присутствии остаточного растворителя – хлористого метилена, используемого согласно методике приготовления пленок. Выводы На основании совокупности экспериментальных результатов, полученных при исследовании энергетических и кислотно-основных характеристик поверхности уретановых каучуков и ее химической структуры, установлено: 1. Увеличение СПЭ при переходе от СКУ-8ТБ к СКУ-8А обусловлено более регулярной структурой последнего, что способствует увеличению внутримолекулярных полярных водородных связываний на уретановых группировках (N-H...O=C), и некоторому повышению полярной составляющей СПЭ для СКУ-8А. 2. Увеличение протонизации связи N-H кислотного центра, обусловленного воздействием сильного электроноакцепторного заместителя группы (C=O), обеспечивает достаточно высокий уровень значений параметра кислотности. Рост параметра в зависимости от марки каучука обеспечивается разницей в интенсивности водородных связей между СКУ-8А и СКУ-8ТБ, что объясняется различием химического состава и регулярностью структуры. 3. По химическому строению поверхность уретановых каучуков бифункциональна и имеет основные центры Льюиса С-О-С и кислотные центры Бренстеда N-H. Преимущественное содержание последних, обусловлено конформационным поворотом карбонильного скелета основной цепи макромолекулы, обнаруженного методом НПВО ИК-спектроскопии, с выходом кислотных центров N-H из объема на поверхность макромолекулы. 4. Результаты проведенных спектроскопических исследований структуры поверхности ряда уретановых каучуков позволяют более детально интерпретировать экспериментально полученные значения кислотно-основных характеристик поверхности данных полимеров и могут быть использованы для регулирования межфазного взаимодействия в системах полимер-полимер, полимер-наполнитель различного назначения.