

Н. В. Баранова, Л. А. Пашина, А. В. Косточко

ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ УРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ключевые слова: уретановые каучуки, ИК-Фурье спектроскопия МНПВО, кислотно-основное взаимодействие, поверхность.

Исследованы колебательные спектры поверхностей уретанового каучука различных марок, полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения ИК-Фурье спектроскопии. Определены функциональные группы, свойственные поверхности уретанового каучука. Обнаружено, что с точки зрения кислотно-основной концепции молекулярной теории адгезии на поверхности СКУ-8А и СКУ-8ТБ присутствуют активные центры, как кислотного, так и основного характера. Совместный анализ полученных экспериментальных данных в сравнении с результатами, приведенными в литературе и определенными ранее значениями свободной поверхностной энергии и параметра кислотности поверхности, исследуемых каучуков, позволил выявить взаимосвязь между химической структурой поверхности и ее энергетическими и кислотно-основными свойствами. Полученные результаты могут быть использованы при регулировании межфазного адгезионного взаимодействия в композиционных материалах на основе уретановых каучуков.

Keywords: Polyurethane rubbers (carbamates), method of infraction total internal reflection of IR-Furie spectroscopy (MITIR of IR- spectroscopy), acid-base interaction, surface.

Oscillates specters of surfaces of different makes of carbamates were received by method of infraction total internal reflection of IR-Furie spectroscopy and had bee analyzed. Functional groups which characteristic of carbamate's surfaces were determinate. Were discovered that, from the standpoint of the acid-base conception of the molecular theory, there were active centers, as the acid nature, so as the base nature on the surface of Carbamates PU-8A, PU-8TB. In common analyze of received experimental data in compression with literature and with free surface energy and acidity parameter's meanings, of research rubber, which were determinate before, made to reveal intercommunication between surface's chemical structure and it's energy and acid-base properties. The received results can be used in regulation the interphase adhesion interaction in compositional material based on the polyurethane rubbers.

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 по-

зволяет 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 дан-

ных каучуков в хлористом метиле методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии.

ИК-спектры поверхности регистрировали в области $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ 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 C-O-C 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 $2,45\text{ (мН/м)}^{1/2}$ для SKU-8ТБ и $1,97\text{ (мН/м)}^{1/2}$ для SKU-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 (C-O-C) 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].

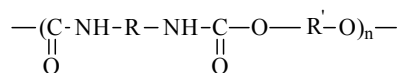


Рис. 1 - Структурная формула элементарного звена полиуретанового каучука: SKU-8ТБ (R – диэтилен, R' – пропилен); SKU-8А (R, R' – диэтилен)

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 SKU-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 C-O-C в поверхностных слоях макромолекулы (табл. 1, рис. 2). Это также (табл. 1, рис. 2). подтверждает предположение, высказанное нами выше, о конформационном повороте макромолекулы каучука.

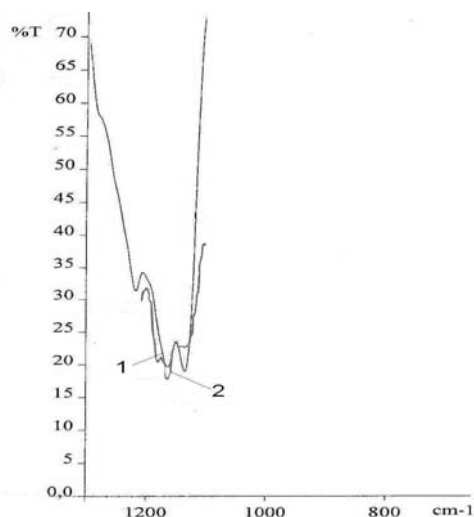


Рис. 2 - Сравнение интенсивности полос C-O-C частотой 1160 см^{-1} уретановых каучуков: 1 – контур пика SKU – 8ТБ ИК - спектра НПВО; 2 – контур пика SKU ИК – спектра в объеме

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
ν ^s симметричные валентные колебания	W	3350	W	3350			NH связанные группы
ν ^{as} ассиметричные валентные колебания	M	2953	M	2953	M	2945	CH ₃
ν ^s симметричные валентные колебания			W	2872	M	2880	CH ₃
ν ^s симметричные валентные колебания	S	1730	S	1730	S	1730	свободные C=O группы, характеристические частоты для уретанов
ν ^s симметричные валентные колебания	M	1535	M	1535	W	1535	C≡N +N-H (C-N) H, характеристические частоты для уретанов
δ ^s симметричные деформационные колебания	M	1455	M	1452			RCH ₂ CL Характеристическая полоса
δ ^s симметричные деформационные колебания	M	1380	M	1380	M	1385	CH ₃
ω вращательное колебание	S	1220	S	1220			RCH ₂ CL Характеристическая полоса
ν ^{as} ассиметричные валентные колебания			S	1160	S	1160	C-O-C, характеристические частоты для уретанов с алифатическими группами
ν ^s симметричные валентные колебания	S	1136	S	1136	S	1136	C-O-C характеристические частоты для уретанов
ν ^s симметричные валентные колебания	M	1060	M	1060	S	1098	C-O-C характеристические частоты для уретанов
ν ^s симметричные валентные колебания	W	959	W	959	M	959	C-C-C, колебания углеродного скелета
ν ^{as} ассиметричные валентные колебания			W	878	W	861	C-C, насыщенные алифатические этильные группы

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu^{\text{ас}}$ ассиметричные валентные колебания			W	817			C-C, насыщенные алифатические этильные группы
$\nu^{\text{с}}$ 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).

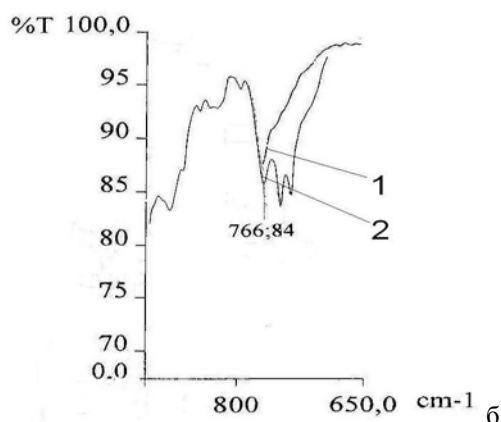
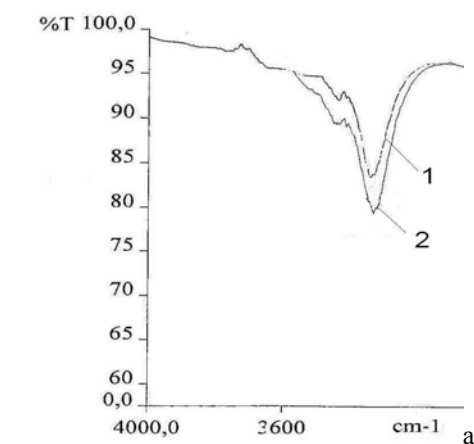


Рис. 3 - Сравнение интенсивности полос N—H связанных колебаний ИК – спектров НПВО уретановых каучуков частотой 3350 см^{-1} – (а) и 760 см^{-1} – (б): 1 – контур пика СКУ – 8ТБ; 2 – контур пика СКУ – 8А

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 $\nu^{\text{ас}} \text{CH}_3$ (2953 см^{-1}). В тоже время для марки СКУ-8ТБ зарегистрированы колебания группы $\nu^{\text{с}} \text{CH}_3$ (2872 см^{-1}) и $\nu^{\text{ас}} \text{C—C}$ этильные группы (817 см^{-1} , $860\text{--}880 \text{ см}^{-1}$), 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_s^p) свободной поверхностной энергии определенной для СКУ-8ТБ, равной $8,31 \text{ мН/м}$, тогда как для СКУ-8А ее значение равно $10,29 \text{ мН/м}$. В свою очередь, разница значений γ_s^p 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 связей 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 $\delta^{\text{с}} 1430\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$ и $\omega 1220\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$, характеризующих наличие в структуре галогеноводо-

родных соединений (RCH_2CL) [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 связей на уретановых группировках ($\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$), и некоторому повышению полярной составляющей СПЭ для СКУ-8А.

2. Увеличение протонизации связи $\text{N}-\text{H}$ кислотного центра, обусловленного воздействием сильного электроноакцепторного заместителя группы ($\text{C}=\text{O}$), 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 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и кислотные центры Бренстеда $\text{N}-\text{H}$. Преимущественное содержание последних, обусловлено конформационным поворотом карбонильного скелета основной цепи макромолекулы, обнаруженного методом НПВО ИК-спектроскопии, с выходом кислотных центров $\text{N}-\text{H}$ 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 поверх-

ности данных полимеров и могут быть использованы для регулирования межфазного взаимодействия в системах полимер-полимер, полимер-наполнитель различного назначения.

Литература

1. Старостина, И.А. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов / И.А.Старостина, О.В.Стойнов // Вестник Казанского технологического университета. - 2010.- №4.- С.58-68.
2. Л.А. Пашина, Н.В. Баранова, Богданова С.А., Кленько А.В., Косточко А.В. Энергетические и кислотно-основные характеристики контактирующих поверхностей в нитратцеллюлозных композициях: материалы Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии», г. Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 9-10 июня 2010 г., с. 483-486.
3. Баранова Н.В., Кленько А.В., Косточко А.В. // Вестник КГТУ 2011, Т 14, с. 90-95
4. В. И. Коваленко, Т.Л. Диденко/ Основы инфракрасной спектроскопии и регистрация инфракрасных спектров. Методические указания. Казань КГТУ, 1997 – 14 с.
5. Смит А. Прикладная Ик – спектроскопия. М.: Мир, 1982, с. 328
6. Купцов А. Х. Фурье – КР и Фурье – ИК спектры полимеров, / А.Х. Купцов, Г. Н. Жижин – Москва: Физматлит, 2001, 582с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с.216.
8. Шатенштейн А.И. Теории кислот и оснований – М.: Гослитиздат, 1949. – 654 с.
9. Саундерс Д.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.- 398 с.
10. Пиментел, Д. Водородная связь / Д. Пиментел, О. МакКеллан; пер. с англ. – М.: 1964. – 254 с.
11. Epstein, L. M. Dihydrogen bonded complexes and proton transfer to hydride ligand by spectral (IR, NMR) studies / L. M Epstein, N. V. Belkova, E. S. Shubina //
12. Recent advances in Hydride Chemistry. – Amsterdam, 2001. – p. 391-418.
13. Сверхвысокомолекулярные полимеры / под ред. А. Чифферри, И. Уорда; пер. с англ. – Л.: Химия, 1983. – 613 с.
14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966 – 411 с.