

УДК 66.014, 543.421/424 + 51-74

**ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИБУТАДИЕНОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ СМЕСИ ФУЛЛЕРЕНОВ ГРУППЫ C₅₀-C₉₂****Чичварин А.В., Игуменова Т.И., Гудков М.А.***Старооскольский технологический институт (филиал) ФГОУ ВПО НИТУ МИСИС,**Старый Оскол, e-mail: kaf.himia@mail.ru;**Воронежский государственный университет инженерных технологий,**Воронеж, e-mail: igymti8@rambler.ru*

Проведено исследование механизма физико-химического взаимодействия смеси фуллеренов с диеновыми каучуками. В качестве объектов исследования рассматривали промышленные полибутадиеновые каучуки: СКД-Nd и СКД-Ti, соответственно синтезированные на неодимовом и титановом катализаторах. Модификацию полимерных систем проводили путем их смешения с фуллеренами фракции C₅₀-C₉₂. Обработка экспериментальных данных, полученных методом инфракрасной спектроскопии, ввиду их схожести проведена на основании хемометрического подхода к описанию результатов. Проанализированы очень малые изменения оптической плотности характерных групп каучуков. Для извлечения из массивов экспериментальных данных скрытой информации о химических взаимодействиях смеси фуллеренов с каучуковой основой применен дискриминантный анализ. Показано влияние фуллеренов на макромолекулы исследуемых каучуков. Показана эффективность дискриминантного анализа в каноническом варианте. Рассмотрен механизм взаимодействия вводимых фуллеренов с полимерной основой. Выявлены группы каучуков, способные взаимодействовать с вводимым модификатором. Установлено, что взаимодействие смеси фуллеренов с каучуками протекает по несопряженным двойным связям.

Ключевые слова: каучук, фуллерен, факторный анализ, инфракрасный спектр**CHARACTER OF THERMAL DESTRUCTION POLYBUTADIENE
UNDER THE INFLUENCE MIX FULLERENE C₅₀-C₉₂ CLUSTER****Chichvarin A.V., Igumenova T.I., Gudkov M.A.***Stary Oskol Technological institute (branch) NRTI «MISA», Stary Oskol, e-mail: kaf.himia@mail.ru;**Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, e-mail: igymti8@rambler.ru.*

The analysis of results chemo metrics research as respects to some synthetic rubbers skims together with fullerenes mix. Structure of use modifiers a mix of fullerenes C₅₀-C₉₂. Objects research consider industrial brand of butadiene synthetic rubber: SRD-Nd and SRD-ti, according to synthesize on neodimium and titanic catalysts. Modification of polymeric systems make by force of mixing polybutadiene synthetic rubbers with C₅₀-C₉₂ fullerenes fraction. Research synthetic rubbers skims carry out IR-spectroscopy. In this state analyze low fellow changes of transmission density typical chemical bond synthetic rubbers, under the impact of nanomodifiers. For solution these problems use chemometrics analysis. Data processing make for the purpose in order to receive hide information about chemical interaction fullerenes with synthetic rubber base. To determine influence fullerenes mix on the macromolecules of explore synthetic rubbers. Show efficiency of discriminant analysis in canonical version. Data processing make for the purpose in order to receive hide information about chemical interaction fullerenes with synthetic rubber base. Discover response mechanism nanomodifiers on the synthetic rubbers skims. Ascertain, what chemical reaction fullerenes mixes together with synthetic rubbers go on disconnected double bond.

Keywords: synthetic rubber, fullerene, infrared spectrum, factor analysis

Модификация полимерных систем углеродными наноматериалами позволяет придать полимерам ряд полезных свойств, а поиск эффективных модификаторов материалов является одной из приоритетных задач теоретических и прикладных научных исследований. В связи с этим в настоящее время внимание исследователей привлекает изучение механизмов взаимодействия модификаторов наноразмерного типа с различными полимерами, но одна из возникающих проблем в интерпретации получаемых экспериментальных данных – большая схожесть результатов, связанная с малыми концентрациями вводимых модификаторов, например, смеси фуллеренов определенной группы [2].

В качестве объектов исследования рассматривали промышленные полибутади-

новые каучуки: СКД-Nd и СКД-Ti, соответственно синтезированные на неодимовом и титановом катализаторах. Для уточнения окислительных процессов, происходящих в анализируемых каучуках при термическом воздействии на них, полимеры были подвергнуты переосаждению с целью очистки от стабилизаторов, введенных при синтезе, что позволяет выявить основной механизм взаимодействия фуллеренов с полимерными цепями на молекулярном уровне. Переосаждались 3% толуольные растворы каучуков в этиловом спирте с дальнейшей сушкой под тягой до полного удаления растворителя, о чем судили по постоянной массе каучука. Взвешивание проводили на аналитических весах НТР-120СЕ, точность ±0,1 мг. Для интенсификации процесса растворения использовали орбитальный шей-

кер «OS 350R». Частота вращения составила 150 об/мин.

Модификация исследуемых полимеров проводилась смесью фуллеренов, полученной электродуговым синтезом, следующего состава C_{50} - C_{58} (14,69%), C_{60} (63,12%), C_{62} - C_{68} (5,88%), C_{70} (13,25%), C_{72} - C_{92} (3,06%), для чего был приготовлен их раствор в толуоле [1]. Из расчета внесения необходимой концентрации смеси фуллеренов в 3% толуольный раствор переосажденных каучуков было внесено расчетное количество раствора фуллеренов.

Для определения структуры исследуемых каучуков использовали метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного

внутреннего отражения (НПВО) в варианте с 10-кратным прохождением луча через пробу и кристалл НПВО. Исследование проводили на ИК-Фурье спектрометре «NICOLET6700». Выбранный спектральный диапазон составил от 400 до 4000 cm^{-1} . Для регистрации оптических характеристик использовали монокристаллические пленки каучуков толщиной 20 мкм, полученные на алюминиевой подложке из 1% толуольных растворов. Окисление пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи «SNOL 58/350» при температуре 373 К [5].

Данные, полученные методом инфракрасной спектроскопии, представлены на рис. 1, 2.

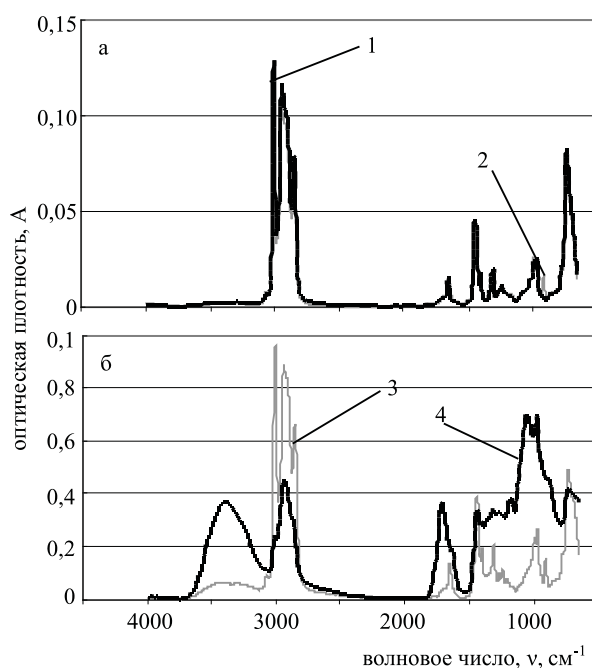


Рис. 1. ИК-спектры переосажденных каучуков
 а) – до введения смеси фуллеренов, б) после модификации:
 1 – переосажденный СКД Nd; 2 – переосажденный СКД Ti;
 3 – переосажденный СКД Ti, модифицированный смесью фуллеренов;
 4 – переосажденный СКД Nd, модифицированный смесью фуллеренов

Спектры, приведенные на рис. 1 (а), практически дублируют друг друга за исключением пика 915 cm^{-1} , указывающего на соотношение цис-транс звеньев в полибутадиене, синтезированном на титановом катализаторе. Но следует отметить, что после модификации анализируемых полимеров смесью фуллеренов каучук СКД-Nd в отличие от СКД-Ti частично окисляется без предварительной термообработки, что видно из данных рис. 1 (б). Об этом можно судить по появлению и увеличению полос поглощения при 3450 и 1720 cm^{-1} , что указывает на наличие кислородсодержащих

гидроксильных ($-O-H$) и карбонильных ($-C=O$) групп, соответственно [3].

Как видно из данных рис. 2 (а) СКД-Nd после термической обработки подвергается полному окислению, о чем, как уже было отмечено, свидетельствует наличие на спектрах полос поглощения 3450 и 1720 cm^{-1} , указывающих на присоединение кислорода в форме гидроксильных и карбонильных групп соответственно. В свою очередь окисление этих каучуков в смеси с фуллеренами происходит практически полностью, о чем свидетельствуют данные рис. 2 (б).

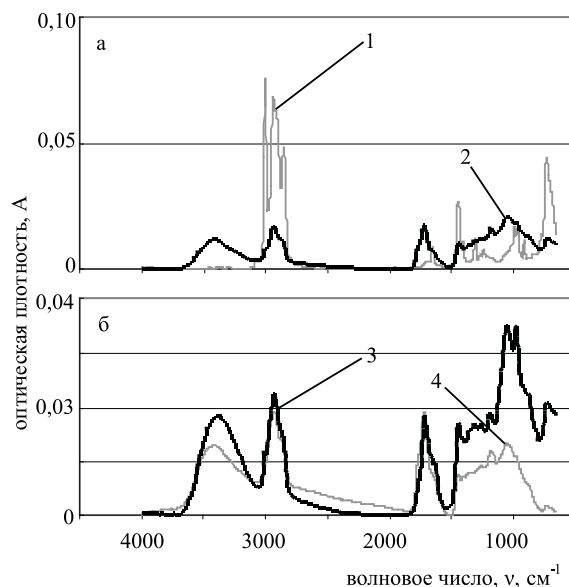


Рис. 2. ИК-спектры окисленных в воздушном термостате пересажженных каучуков (а) – до введения смеси фуллеренов, (б) после модификации: 1 – пересажженный СКД Ti, термически обработанный в воздушном термостате при температуре 373K непрерывно в течение 24 часов; 2 – пересажженный СКД Nd, термически обработанный в воздушном термостате при температуре 373K непрерывно в течение 24 часов; 3 – пересажженный СКД Nd, модифицированный смесью фуллеренов, термически обработанный в воздушном термостате при температуре 373K непрерывно в течение 24 часов; 4 – пересажженный СКД Ti, модифицированный смесью фуллеренов, термически обработанный в воздушном термостате при температуре 373K непрерывно в течение 24 часов

Для изучения влияния на физико-химические превращения в полимерах новых аллотропных форм углерода, к которым относятся фуллерены рассматриваемой группы, был проведен дискриминантный анализ инфракрасных спектров исследуемых каучуков. Такой метод обработки данных ввиду их схожести позволяет выявить в массивах экспериментальных данных скрытую информацию о внутренних и внешних факторах, определяющих поведение системы [6, 4].

Поскольку критерием высокой дискриминирующей способности переменной является критерий Вилкса λ_w , который определяется как отношение детерминантов дисперсионно-ковариационных матриц внутригрупповой W и общей T :

$$\lambda_w = \det(W)/\det(T),$$

то совершенно очевидно, чем меньше величина λ_w , тем больше дискриминирующая способность переменной.

Другой величиной, характеризующей метрику дискриминантного анализа, является частный критерий Вилкса λ_p , который равен отношению λ_w после ввода новой переменной в пошаговом дискриминантном анализе к λ_w до ввода этой переменной.

$$\lambda_p = \lambda_w (\text{после ввода})/\lambda_w (\text{до ввода})$$

Это отношение характеризует мультипликативный вклад новой переменной после ее ввода в дискриминантный анализ.

С целью выявления мультипликативного вклада был проведен пошаговый дискриминантный анализ на основании F-статистики Рао:

$$F = [(n - q)/(q - 1)] \times [(1 - \lambda_p)/\lambda_p],$$

где n – число опытов; q – число групп классификации; p – число переменных.

Анализируемые участки спектров, характеризующие группы классификации для формирования новой переменной выбирали в соответствии с характером колебаний связей, что представлено в табл. 1.

Полученные суммарные результаты пошагового дискриминантного анализа позволили ввести классифицирующую функцию для определения групп связей, вступающих во взаимодействие с вводимым модификатором, относительно каждого образца. В табл. 2 приведена классифицирующая способность выбранных участков спектров с характеристическими колебаниями.

Из анализа данных табл. 2 следует, что только валентные колебания C = C в углеводородной цепи без сопряжения, предположительно относящиеся к концевым

винильным группам или к мономерным включениям алкенов, не обладают 100%-й предсказательной способностью. Такая предсказательная способность характеристических колебаний в группе проб в хи-

мическом смысле может означать, что действие модификаторов приводит к наибольшей дисперсии данных вследствие химических взаимодействий модификатора именно с этой группой.

Таблица 1

Категории участков спектров

Группа (типы колебаний)	Волновое число, см ⁻¹
Внеплоскостные деформационные CH ₂ в виниле	от 904 до 995
Ножничные в CH ₂ , CH ₃	от 1406 до 1429
Валентные C = C в сопряженных системах	от 1593 до 1649
Валентные C = C без сопряжения	от 1650 до 1701
Валентные C-H в CH, CH ₂ , CH ₃	от 2974 до 3061

Таблица 2

Классифицирующая способность участков спектра по типам колебаний

Группа (типы колебаний)	Процент корректной классификации
Внеплоскостные деформационные CH ₂ в виниле	100,0000
Ножничные в CH ₂ , CH ₃	100,0000
Валентные C = C в сопряженных системах	100,0000
Валентные C = C без сопряжения	88,8889
Валентные C-H в CH, CH ₂ , CH ₃	100,0000
Всего	98,1707

Таким образом, на основании проведенного эксперимента показано, что добавление смеси фуллеренов к переосажденным полибутедиенам приводит к усилению скорости и полноты их окисления, особенно по отношению к СКД-Nd, что вызвано вероятным взаимодействием концевых винильных групп или мономерных включений алкенов с вводимыми фуллеренами группы C₆₀-C₉₂.

Список литературы

1. Игуменова Т.И., Герасимов В.И., Попов Г.В., Жабин А.В. Комплексная оценка состава фуллереносодержащего наноуглерода // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: материалы XV Международной научно-практической конференции. – М., 2009. – С. 113–115.
2. Мищенко С.В. Углеродные наноматериалы: производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с., ил.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1974. – 220 с.
4. Смагунова А.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учеб. пособие / А.М. Смагунова, О.М. Карлукова. – Ростов н/Д: Феникс, 2012. – 346 с., ил.
5. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
6. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. – 1985. – Vol. 318, № 6042. – P. 162–163.

References

1. Igumenova T.I., Gerasimov, V.I., Popov G.V., Jabin A.V. Integrated assessment fullerenes nanocarbon. XV International theoretical and practical conference «rubber-processing industry, raw materials, materials, technologists», Moscow, pp. 113–115.
2. Mischko S.V., Tkachev A.G. Carbonaceous nanomaterials: productions, characteristics, applications. Moscow: Mechanical engineering, 2008. 320 p.
3. Nakanisi K. Infrared spectrums and structure of organic compounds. Moscow: World, 1974. 220 p.
4. Smagunova A.M., Karpukova O.M. Methods of mathematical statistics in analytical chemistry. Rostov-on-Don: Phoenix, 2012. 346 p.
5. Smit A. Applied infrared spectroscopy: introduction, engineering, analytical application. Moscow: World, 1982. 328 p.
6. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. Vol. 318, no 6042. pp. 162–163.

Рецензенты:

Нифталиев С.И., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии ФБГОУ «ВГУИТ», ФБГОУ «ВГУИТ», г. Воронеж;
 Калач А.В., д.х.н., доцент, зам. начальника по научной работе, ФБГОУ ВПО «Воронежский институт ГПС МЧС России», г. Воронеж.
 Работа поступила в редакцию 24.08.2012.