

УДК 678.7:66.022.32:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАУЧУКОВ
С АКТИВНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ*К. В. Нельсон, Н. Н. Новикова*

Несмотря на большое число работ, посвященных усилию эластомеров, до сих пор не выяснен основной вопрос о характере и величине сил, действующих между молекулами полимера и поверхностью наполнителя.

Для решения вопроса о природе сил необходимо изучить элементарные процессы взаимодействия непосредственно в двухкомпонентной системе полимер — наполнитель. С этой целью в настоящей работе исследовано взаимодействие одного из универсальных активных наполнителей — аэросила с рядом диеновых полимеров различной структуры: *цикло*-полибутадиеном (СКД); полибутадиеном, состоящим преимущественно из 1,2-эньев (СКБ); *цикло*-полимизопреном (СКИ-3).

Применение инфракрасной спектроскопии позволило получить информацию о природе сил взаимодействия между полимером и активным наполнителем. Однако измерение инфракрасных спектров поглощения наполненных каучуков встретило принципиальные трудности, связанные с тем, что наполненные каучуки являются оптически мутной средой. Эти трудности удалось преодолеть в результате применения методики измерения спектров полимеров в адсорбированном состоянии. Оптически мутная среда, состоящая из каучука с внедренными в него отдельными частицами аэросила, была заменена системой спрессованных в таблетку частиц аэросила с адсорбированными на них молекулами каучука, которая обладала резонансным (истинным) инфракрасным поглощением, несущим информацию о взаимодействии полимер — наполнитель.

Прессование производили в специальной вакуумной пресс-форме [1] при давлении 3000—4000 кг/см². Таблетки имели диаметр — 25 мм, толщину — 0,2 мм, вес — 0,15 г.

В работе использовали разновидность аэросила, имеющего непористые мелко-дисперсные частицы, размер которых находился в узких пределах 10—40 мк, а средняя удельная поверхность составляла 150 м²/г. Рассеяние инфракрасного излучения в таблетке (при необходимой величине адсорбционной поверхности) ничтожно мало.

Известно, что на воздухе часть поверхностных гидроксильных групп аэросила образует водородные связи с атмосферной влагой. Поэтому таблетки после прессования прокаливали при 600° в течение 20 час. Далее таблетку помещали в специальную кювету, где проводили ее вакуумную тренировку. Стенки кюветы, каучук и растворитель также подвергали вакуумной тренировке. Адсорбцию каучука на таблетке осуществляли погружением ее в раствор полимера в *n*-гептане (концентрация 0,1% по весу) на 72 часа при 20° в герметичной кювете в условиях, исключающих контакт с парами воды и кислородом. Растворитель из таблетки удаляли под вакуумом.

ИК-спектры снимали на спектрофотометрах UR-10 и Хильгер H-800.

Из рис. 1, кривая 1 видно, что в нетренированном образце наряду с полосой поглощения свободных гидроксильных групп при 3750 см⁻¹ имеется широкая полоса около 3500 см⁻¹. После прокаливания и вакуумной тренировки таблетки полоса 3500 см⁻¹ исчезает (рис. 1, кривая 2) и на-

блюдается только полоса 3750 см^{-1} несвязанных водородной связью свободных гидроксильных групп аэросила. Небольшое поглощение при 3700 см^{-1} обусловлено слабовзаимодействующими гидроксилами в закрытых порах аэросила, которые образуются в небольшом количестве при прессовании таблетки. Таким образом, у тренированной таблетки доступная поверхность содержит только свободные гидроксильные группы. После адсорбции на таких таблетках макромолекул в рассматриваемом участке спектра наблюдаются существенные изменения. Как следует из рис. 2, *a*—*e*, в результате адсорбции каучука появляются новые полосы, которых не было ни в спектрах тренированного аэросиля, ни в спектрах исходных полимеров (рис. 3). Для контроля были получены полные спектры пленок каучуков, отлитых из растворов, применяемых для адсорбции. В них также отсутствовали полосы каких-либо кислородсодержащих группировок.

Положение появившихся полос зависит от структуры адсорбированного каучука. Так адсорбция каучука СКБ сопровождается появлением широкой полосы с максимумом около 3600 см^{-1} ; в спектре адсорбции каучука СКД — полосы 3550 см^{-1} , а для каучука СКИ-3 наблюдается полоса 3500 см^{-1} . При этом адсорбция каучука на аэросиле приводит к уменьшению интенсивности полосы 3750 см^{-1} по сравнению с интенсивностью этой полосы в исходной тренированной таблетке.

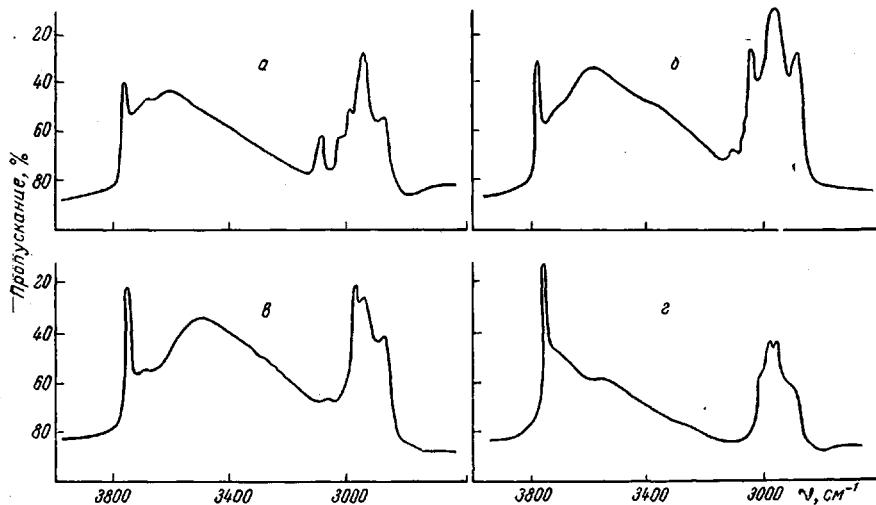


Рис. 1. ИК-спектры поверхности аэросиля до тренировки (1) и после тренировки в течение 20 час. при 600° (2)

Рис. 2. Инфракрасные спектры поверхности аэросиля до и после адсорбции различных каучуков:

a — СКБ; *б* — СКД; *в* — СКИ-3; *г* — полизобутилен

Появление новых полос поглощения в области 3600 — 3500 см^{-1} является признаком специфического взаимодействия молекул адсорбированного вещества с поверхностью аэросиля. Указанные частоты обусловлены валентными колебаниями атомов водорода гидроксильных групп аэросиля, образующего межмолекулярную водородную связь с атомными группировками полимера.

Известно, что специфическое взаимодействие вызывается особенностями локального распределения электронной плотности на периферии взаимодействующих молекул, которое связано с локальным концентрированием отрицательного и положительного зарядов на периферии отдельных связей или звеньев специфически взаимодействующих партнеров. Эти взаимодействия в общем не классические и только в предельных случаях

достаточно больших расстояний они сводятся к классическим электростатическим взаимодействиям. Водородная связь представляет собой частный случай таких специфических, но еще молекулярных взаимодействий. В диеновых полимерах местом локального концентрирования электронной плотности являются $C=C$ -связи, поэтому следует ожидать возникновения специфического взаимодействия с участием π -электронов двойных углеродных связей. Действительно, в то время как в спектрах поглощения аэросила при адсорбции на нем диеновых каучуков появляются полосы «связанных» гидроксильных групп, адсорбция на аэросиле каучука, не имеющего π -связей, например полизобутилена (рис. 2, *г*) не приводит к появлению полос поглощения в указанной области спектра. Следовательно, σ -связи молекул каучуков,

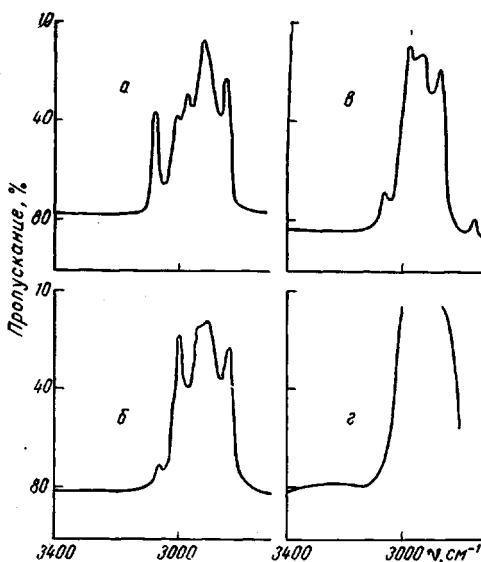


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения пленок каучуков, отлитых из раствора в *n*-гептане (*а* — *г* — см. рис. 2)

также как и соответствующих низкомолекулярных веществ [2] не дают специфического взаимодействия с поверхностью аэросила.

Различие структуры исследованных диеновых каучуков в основном сводится к различию положения $C=C$ -связи в макромолекуле (1,4- или 1,2-присоединения) и к вариации заместителей у ненасыщенных углеродных атомов. Необходимо выяснить, можно ли приписать наблюдаемые величины смещения полос связанных гидроксильных групп (относительно полос свободных OH -групп) $\Delta\nu$ только указанным структурным различиям или оно зависит от иных параметров полимерной молекулы (длины цепи, геометрии расположения молекулы на поверхности аэросила и др.). Кроме того, хотя в исходном каучуке кислородсодержащие группировки отсутствуют, не исключена возможность активации окислительных процессов каучуковых молекул на поверхности аэросила. Для ответа на эти вопросы были исследованы ИК-спектры адсорбции на аэросиле низкомолекулярных соединений, которые моделировали соответствующие группировки в каучуке. Из рис. 4 видно, что в результате адсорбции на аэросиле соединений с двойной связью $C=C$ возникают полосы связанных гидроксильных групп (рис. 4, *б*, *в*), а адсорбция *n*-гептана (рис. 4, *а*) не приводит к появлению новых полос (кроме собственных полос поглощения *n*-гептана), т. е. специфическое взаимодействие с гидроксильными группами аэросила и низкомолекулярных веществ возникает только при наличии в адсорбированном соединении связей, обладающих электронно-донорными свойствами. При этом смещение полос OH -групп аэросила, ассоциированных с полимером ($\Delta\nu^p$) и соответствующим модельным соединением ($\Delta\nu^m$), совпадают: $\Delta\nu_i^p = \Delta\nu_i^m$, где *i* — положение в молекуле $C=C$ -связи — 1,2; 1,4.

Таким образом, величина смещения определяется лишь электронно-

донорными свойствами π -связей, которые зависят от положения C=C-связи и от заместителей у ненасыщенных атомов углерода и не зависят от длины молекулы. Из этого следует, что геометрия расположения молекул на поверхности аэросила, которая определяется длиной и конформацией молекул, не влияет на $\Delta\nu$.

Если бы на поверхности аэросила происходила активация окислительных процессов и в адсорбированном каучуке образовались эфирные или

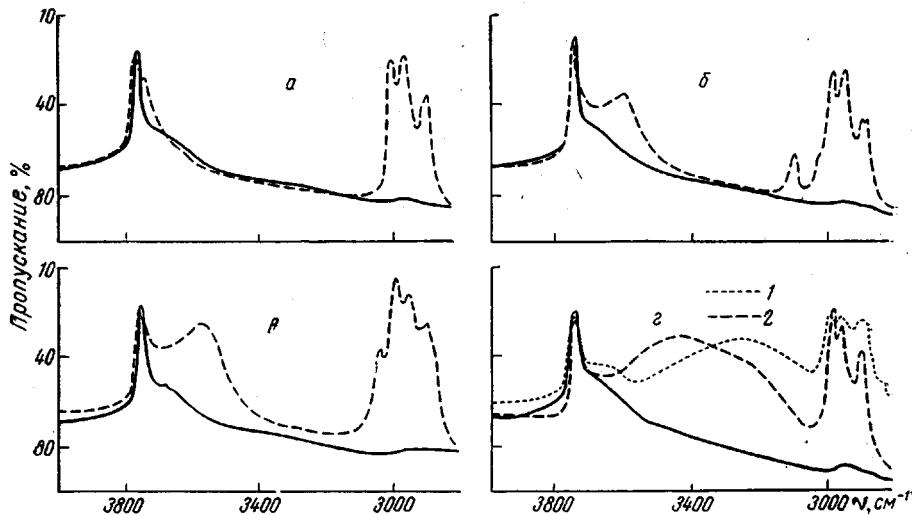


Рис. 4. ИК-спектры поверхности аэросила до адсорбции (сплошная кривая) и после адсорбции различных модельных соединений (пунктир):

а — н-гептана; б — гексена-1; в — пентена-2; г — дибутилового эфира (1) и бутилацетата (2).

сложноэфирные группировки, их взаимодействие с гидроксильными группами Si—OH дало бы соответствующие полосы в рассматриваемой области спектра. Для выяснения этого исследованы спектры адсорбции модельных соединений: дибутилового эфира ($-\text{O}-$) и бутилацетата ($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$).

Из рис. 4, г видно, что взаимодействие указанных группировок с гидроксильными группами аэросила дает полосы 3450 и 3270 см^{-1} . В спектрах же адсорбции каучуков (рис. 2) таких полос не обнаружено. Следовательно на поверхности аэросила в условиях опыта активации окислительных процессов не происходит.

Как было показано выше, адсорбция на аэросиле диеновых каучуков разной структуры приводит к разным величинам $\Delta\nu$.

Ниже приведены значения энергии взаимодействия каучуков с аэросилом ε_i , найденные по экспериментальным $\Delta\nu_i^x$ с использованием данных [3] по зависимости величины спектрскопического смещения от разности теплот адсорбции на гидроксилированной и сильно дегидроксилированной поверхности кремнезема низкомолекулярных веществ, обладающих связями в аналогичных системах (молекул этилена [2] и пропилена [4] с гидроксилированной поверхностью силикагеля).

Каучук	СКБ	СКД	СКИ-3
$\Delta\nu_i, \text{ см}^{-1}$	150	200	250
$\varepsilon_i, \text{ ккал/моль}$	$2 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$

Найденные значения энергии взаимодействия аэросила с каучуком находятся в хорошем согласии с энталпийей образования водородных связей в аналогичных системах (молекул этилена [2] и пропилена [4] с гидроксилированной поверхностью силикагеля).

Следует ожидать корреляции энергий лабильных связей каучук — на-

полнитель с эффектом усиления полимеров этим наполнителем. Однако полученная зависимость ($\varepsilon_{СКВ} < \varepsilon_{СКД} < \varepsilon_{СКИ-3}$) находится, на первый взгляд, в противоречии с макроскопическим эффектом усиления этих типов каучуков. Так известно, что введение наполнителя в каучук СКБ [5] увеличивает его прочность по сравнению с ненаполненной резиной в ~ 10 — 15 раз, в то время как увеличение прочности саженаполненных вулканизатов СКИ-3 и СКД достигает всего 1,3 и 3-х раз соответственно [6].

Нажущееся противоречие устраняется, если принять во внимание, что в регулярно построенных каучуках СКИ-3 и СКД, в отличие от СКБ, часть связей C=C находится в областях с упорядоченной надмолекулярной структурой. Внедрение частиц наполнителя в пространственно-упорядоченные образования невозможно без нарушения этого порядка, поэтому в кристаллизующихся полимерах (СКИ-3, СКД) во взаимодействии с наполнителем принимает участие существенно меньшая доля связей C=C по сравнению с аморфными (СКБ) полимерами, т. е. только связи C=C, входящие в неупорядоченные аморфные участки. Кристаллизация и усиление наполнителем являются конкурирующими процессами *.

Поскольку разрывная прочность полимера зависит от степени аморфности θ и ориентации макромолекул в неупорядоченной части полимера [8, 9], то максимальная прочность при $\theta = \text{const}$ возможна при максимальной ориентации аморфных участков полимерных цепей наполненных вулканизатов.

Физический смысл введения наполнителя с целью повышения прочности эластомера состоит в создании системы взаимодействующих молекул, в которой полимерные цепи аморфных областей способны к более высокой ориентации в направлении действия внешней силы по сравнению с ненаполненным вулканизатом. Этой концепции наиболее эффективно удовлетворяет сетка лабильных поперечных связей, которая реализуется, как показано выше для диеновых каучуков, за счет создания водородных мостиков.

Специфическое взаимодействие приводит к добавочному усилию по сравнению с тем, которое достигается в результате только универсального взаимодействия.

Выходы

1. Установлено, что между поверхностными OH-группами аэросила и макромолекулами диеновых каучуков возникает специфическое взаимодействие типа водородной связи. Донорами электронов являются двойные связи полимера, акцепторами — гидроксили, химически связанные с поверхностью наполнителя.

2. Показано, что при адсорбции различных по структуре диеновых каучуков и соответствующих модельных соединений энергия специфического взаимодействия зависит как от положения двойной C=C-связи — внутри или на конце цепи —, так и от заместителя при ней.

3. Сделана оценка энергий взаимодействия с аэросилом различных по структуре полибутадиеновых (СКД и СКБ) и изопренового (СКИ-3) каучуков. Энергия взаимодействия возрастает в ряду $\varepsilon_{СКВ} < \varepsilon_{СКД} < \varepsilon_{СКИ-3}$.

4. Показано, что ответственными за усиление являются аморфные области полимера. Кристаллизация и усиление наполнителем являются конкурирующими процессами.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
17 X 1969

* В некоторых случаях частицы наполнителя могут быть кристаллообразователями, но при этом степень кристалличности, как было показано в работе [7], не изменяется.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Нельсон, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 142.
2. А. Г. Безус, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 40, 580, 1966.
3. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, Ж. физ. химии, 39, 2058, 1965.
4. А. Г. Безус, В. П. Древинг, А. Л. Клячко-Гурвич, Коллоидн. ж., 23, 241, 1961.
5. В. В. Кельцев, П. А. Теслер, Сажа, свойства, производство и применение, Гостоптехиздат, 1952, стр. 154.
6. В. Н. Рейх, В. В. Самолетова, Г. П. Барапова, Л. С. Иванова, Каучук и резина, 1960, № 10, 6.
7. Н. В. Козлова, К. В. Нельсон, Д. Сайдов, Г. Т. Ткаченко, Высокомолек. соед., Б10, 660, 1968.
8. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Ветгеринь, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
9. И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова, Л. П. Зосин, XVII Конференция по высокомолекулярным соединениям, Программа, Москва, 1969, стр. 92.

STUDY OF THE INTERACTION OF RUBBERS WITH SOLID ACTIVE FILLER BY THE IR-SPECTRA

K. V. Nel'son, N. N. Novikova

Summary

Infrared spectra of diene rubbers macromolecules and of low molecular weight model compounds have been studied. Hydrogen bonds between aerosil surface and rubber have been found. Interaction of diene polymers with active filler is determined by electronodonor behavior of π -bonds depending on position of C=C bonds in the chain, on the substituents at saturated carbon atoms.