

Международ. научн.-практ конференция «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании». – Одесса, 2010. – Т. 7. – С. 80–81. 5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – С. 398–399. 6. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1973. – С. 71–74, 150–151. 7. Магний хлористый технический (бишофит): ТУ 2152-042-00203275-2006. – [Введ. 21.10.07]. – М.: Изд-во стандартов, 2007. – 10 с.

УДК 54+678,5

Ф.Г. Фабуляк, А.Ю. Острогруд
Національний авіаційний університет,
кафедра хімії і хімічної технології

ИНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПИЯ В СУМІШЕВИХ СИСТЕМАХ ПОЛІЗОПРЕН-КАРБАМІД

О Фабуляк Ф.Г., Острогруд А.Ю., 2011

Виявлено взаємозв'язок між характером релаксаційних процесів і оптичною густиною композицій поліізопрену, що дає можливість оцінити щільність упакування структури модифікованого поліізопрену. Встановлено існування складного характеру зміни хвильових чисел смуг поглинання груп –ОН з проявлянням максимумів у концентраційній залежності, що вказує на зміну рухливості –ОН груп у структурі модифікованого полімеру.

Ключові слова: поліізопрен, релаксаційні процеси, оптична густина.

It is discovered the correlation between the relaxation processes and optical density of polyisopren compositions which enables to estimate the closeness of the modified polyisopren structure. The existence of character of absorption band wave-numbers of –OH groups with its maximums in concentration dependence is defined. The above mentioned indicative of –OH groups mobility changing in the structure of the modified polymer.

Key words: polyisopren, relaxation processes, optical density.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. У зв'язку з розвитком нових технологій виробництва полімерних конструкцій і виробів з використанням нанопідходів, завжди до синтезованих полімерних матеріалів висувають підвищені вимоги [1]. Тому сьогодні все частіше необхідно відмовлятися від традиційних підходів у синтезі полімерів з новими властивостями і застосовувати методи фізико-хімічної модифікації під час використання існуючих багатотоннажних полімерів з їх функціональними і міжмолекулярними взаємодіями і введенні в них органічних речовин – структуроутворювачів, легуючих додатків, тобто модифікаторів. Одним із перспективних методів в одержанні модифікованих полімерів є одержання сумішей і сплавів полімерів, тому що змішування різної природи полімерів, або полімерів з функціональними модифікаторами, дає можливість створювати матеріали, що містять квазісумісні властивості всіх застосовуваних компонентів, а також які проявляють зовсім нові [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Особливе місце в дослідженні полімерних сумішей займають роботи, в яких полімер (матриця) формується у тривимірну хімічну сітку, що містить у собі певної *n*-функціональності органічний модифікатор, який залежно від хімічної природи функціональних груп формуватиме фізико-хімічне структурування з покращенням властивостей полімерного матеріалу. У цьому разі мають важливе значення дослідження коливальної молекулярної спектроскопії, яка дає інформацію про міжмолекулярні і внутрішньомолекулярні

взаємодії в макромолекулах, що обумовлено формуванням нового енергетичного стану із-за функціональних взаємодій модифікатора з полімерною енергетичною базою.

Дослідженням сумішей полімерів присвячено багато праць, зокрема і поліфункціональних систем. Багато наукових робіт сумішеві системи трактують в термінах взаємно проникаючих полімерних сіток [3]. Але обґрунтовані дослідження з впливу карбаміду на властивості модифікованих тривимірних поліізопренових полімерів, не зважаючи на те, що виробництво гум із природного біологічного каучуку має широке практичне застосування.

Мета роботи. Дослідження інфрачервоною коливальною спектроскопією впливу карбаміду (сечовини) на спектральну поведінку поліізопренового тривимірного полімеру з виявленням концентраційних релаксаційних процесів і структури нових модифікованих полімерних матеріалів, ґрунтуючись на зміні оптичних густин.

Матеріали і метод дослідження одержання сумішевих матеріалів. Як досліджувані матеріали були використані зразки натурального латексу «Ревультекс» в суміші з карбамідом, виготовлені з водних систем для забезпечення сумісності подвійних зв'язків поліізопрену з позитивними зарядами карбаміду. Вміст водного розчину карбаміду становив 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0; 14,0; і 16,0 %. Затверджували зразки за температури 85 °С.

Метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, один з найпоширеніших методів аналізу полімерів, був використаний для аналізу впливу карбаміду на зміну структури поліізопренових реакційних груп та аналізу будови одержаних модифікованих полімерів.

ІЧ-спектри реєстрували на приладі TENSOR 37 “Bruker” за кімнатної температури методом багатократного порушеного повного внутрішнього відзеркалення (БППВВ).

Метод порушеного повного внутрішнього віддзеркалення (БППВВ) широко застосовують для непрозорих, багатошарових, сильно поглинаючих об'єктів і є неруйнівним методом дослідження.

Використання БППВВ засноване на тому, що на межі розділу фаз зразка і оптичного матеріалу виникає «загасаюча хвиля» ІЧ-випромінювання, що проникає на деяку глибину в оптично менш щільне середовище (зразок), при цьому реєструється спектр пропускання ультратонких верхніх шарів зразка. Міняючи кут падіння ІЧ випромінювання, можна послідовно одержувати спектри глибше лежачих шарів під час дослідження багатошарових плівкових матеріалів.

Досліджувати методом БППВВ можна порошки, рідини, прозорі і непрозорі плівки (розмір плівки не менше 0,5 см²) з використанням приставки БППВВ, яку можна придбати додатково до ІК-ФУРЬЕ спектрометра і встановити в кюветне відділення приладу.

Спектр проби, одержаний методом БППВВ, збігається із спектром пропускання речовини, одержаною звичайними способами пробо підготовки (наприклад, у пігулці з бромідом калію), за наявності, формою і відносною інтенсивністю смуг поглинання. Тому по БППВВ спектрах ідентифікацію речовини можна проводити звичайним способом. Положення смуг поглинання у спектрах визначали хвильовим числом ν , см⁻¹.

Оптичну густину визначали за співвідношенням інтенсивності смуги, яка аналізується (A_i) до оптичної густини смуги, вибраної за внутрішній стандарт ($A_{\text{вн.ст.}}$) згідно з [4]:

$$D_i = A_i / A_{\text{вн.ст.}}$$

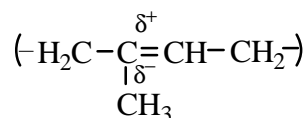
Внутрішнім стандартом було використано інтенсивність валентних коливань CH_2 – груп (метод базової лінії).

Результати та їх обговорення. Інфрачервона спектроскопія дає можливість оцінити вплив функціональних груп карбаміду $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2$ на властивості поліізопренового полімеру з позицій



взаємодії модифікатора з π -зв'язками поліізопрену, які формуються в системі натуральний латекс – водний розчин карбаміду. Карбамід використовується у вигляді водного розчину для створення умов фізичних взаємодій подвійних зв'язків макромолекул поліізопрену з NH_2 -групами карбаміду і

навіть від'ємного карбонілу карбаміду з залишковим позитивним зарядом пономерної ланки поліізопрену



Формування структурної організації суміжних зразків з різним вмістом карбаміду приводить до зміни умов вулканізації каучуку, що впливає на зміну властивостей модифікованих ізопренових полімерів.

Оцінювали властивості поліізопренових модифікованих матеріалів інфрачервоною спектроскопією, концентраційними залежностями хвильових чисел, тобто частотами коливальної інфрачервоної спектроскопії, враховуючи умови $\nu = R \cdot \frac{1}{X}$, де X – частота коливань груп у тій чи іншій смугі поглинання. Паралельно оцінювали оптичні густини досліджуваних зразків, тобто використовувались концентраційні залежності оптичних густин, які були розраховані за інтенсивностями смуг поглинання з використанням як внутрішній стандарт інтенсивність –C–H смуги поглинання валентних коливань.

Використовувався аналіз смуг поглинання валентних коливань –OH груп (3340–3410 cm^{-1}), валентних коливань –NH груп (3230–3333 cm^{-1}) і смуги одночасного поглинання деформаційних коливань –NH₂ карбаміду і –CH₂ груп поліізопрену в інтервалі 2036 – 2045 cm^{-1} для модифікованого полімеру.

Карбоніл карбаміду проявляється дуже слабкою смугою поглинання (1742–1770 cm^{-1}), що пов'язано з сильним блокуванням –C=O груп електронними хмарами азоту з наданням –C=O групі кислотних властивостей з формуванням єдиного енергетичного заряду.

Інфрачервоний спектр зразка з вмістом 2 % карбаміду наведений на рис. 1.

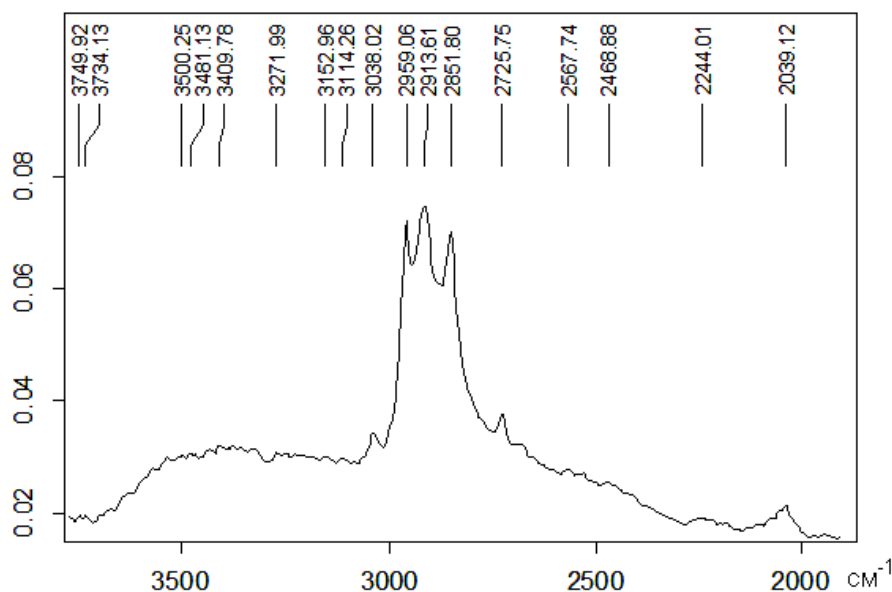


Рис. 1. ІЧ спектр області хвильових чисел 3749,92 – 2039,12 cm^{-1}

Результати досліджень модифікованих поліізопренових матеріалів карбамідом показали складний характер зміни інфрачервоної коливальної частоти за різних вмістів водного розчину карбаміду, що видно із графічної концентраційної залежності $\nu = \phi(C)$ (рис. 2).

На рис. 2 наведена концентраційна залежність хвильових чисел –OH груп, які очевидно потрібно зарахувати до фізично зв'язаної з функціональністю полімеру і модифікатора води, яка залишилась під час вулканізації модифікованого натурального латексу. Як видно із наведеного

рисунка за вмісту карбаміду до 3,0 % має місце різке зменшення хвильових чисел, що очевидно вказує на збільшення коливальної інфрачервоної частоти –ОН груп. Максимальне значення збільшеної коливальної частоти досягається при 3,0 % карбаміду, але збільшення його вмісту приводить до зменшення коливальної частоти (зростання хвильових чисел) з експериментальним значенням при 6,0 % водного розчину карбаміду. Після цього спостерігається урівноважене зменшення хвильових чисел до рівноважного стану при 14,0–16,0 % карбаміду. Викладений матеріал дає можливість визначити необхідну величину частоти коливальної полімерної організації рівноважної (найменшої) спектроскопічної відрелаксованої частоти, яка оцінює рухливість релаксаторів. З цього погляду в дослідженому концентраційному інтервалі 0,5 – 16,0 % існує рухливіша релаксація –ОН груп при 2,0 % і менш рухлива при 6,0 %. Тобто релаксаційна рухливість –ОН груп більша у разі менших вмістів модифікатора і менша у разі більших. Отже, викладені результати дають можливість ввести таке нове поняття у фізико-хімії полімерів, як рухливість груп, зумовлену релаксаційним характером їх рівноважної рухливості.

Викладений вище матеріал перебуває у кореляції з концентраційною залежністю оптичної густини D . Важлива особливість досліджень оптичної густини полягає в тому, що такі експериментальні результати дають можливість оцінити щільність упаковки полімерів і вказати вплив релаксації –ОН груп на упаковку макромолекул полімерних матеріалів.

Як видно із рис. 3 різкий спад інтенсивності хвильових чисел до 3,0 % модифікатора не приводить до великих змін у щільності упаковки макромолекулярної структури полімеру.

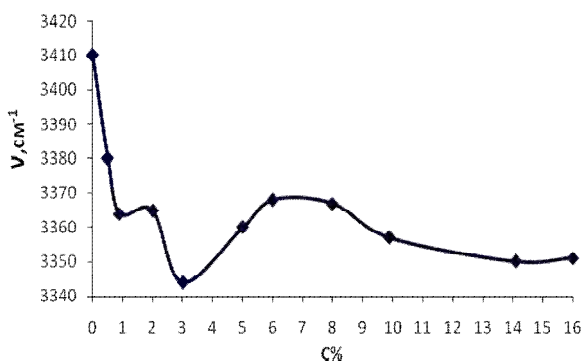


Рис. 2. Концентраційна залежність хвильових чисел –ОН-груп

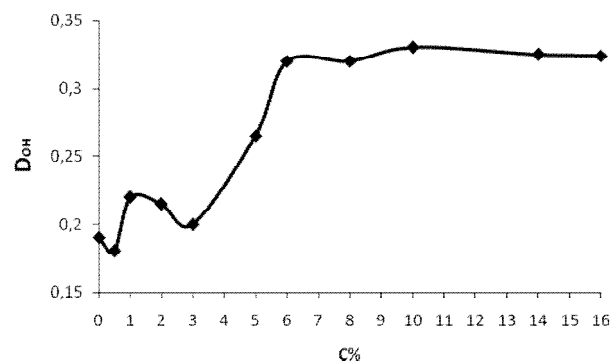


Рис. 3. Залежність оптичних густин модифікованого поліізопрену карбамідом з вмістом до 16,0 % водних розчинів сечовини для аналізу –ОН груп

Спостерігається незначне збільшення (0,5 %) щільності упаковки, зменшення (1,0 %) і знову збільшення щільності упаковки (3,0 % модифікатора) модифікованих досліджуваних матеріалів. В області рівноважної релаксуючої рухливості –ОН груп щільність упаковки зменшується (6,0 %) і в загальному випадку залишається постійною до вмісту модифікатора 14,0 %.

Отже, одержані результати слугують основою оцінки щільності структурної упаковки у взаємозв'язку з характером релаксації –ОН груп у досліджуваних зразках.

Становить інтерес прослідкувати за характером поведінки релаксаційної рухливості – NH груп і оптичної густини $D_{\text{-NH}}$, які наведені на рис. 4 і 5.

На відміну від релаксаційної поведінки –ОН груп –NH групи проявляють три релаксаційних процеси за таких вмістів модифікатора: 1,0 %; 4,0 % і 10,0 %. Така релаксаційна поведінка –NH груп зумовлюється особливим для них характером – зменшення структурної щільності в області 1,0 %, зменшення щільності при 10,0 % розчину карбаміду. Така поведінка свідчить про специфічність структур полімерного структурного об'єму для –NH і –ОН груп.

Отже, викладені результати досліджень показали, що аналізувати структуру полімеру по одній функціональній групі не достатньо.

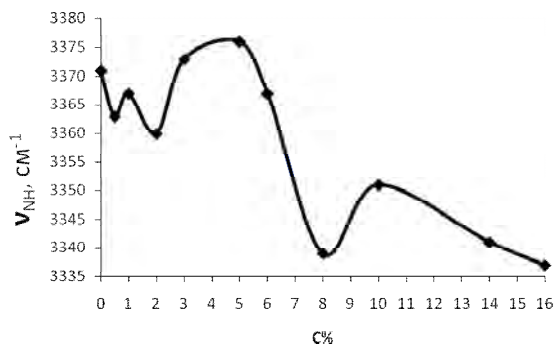


Рис. 4. Концентраційна залежність хвильових чисел в області 3230 – 328 cm^{-1}

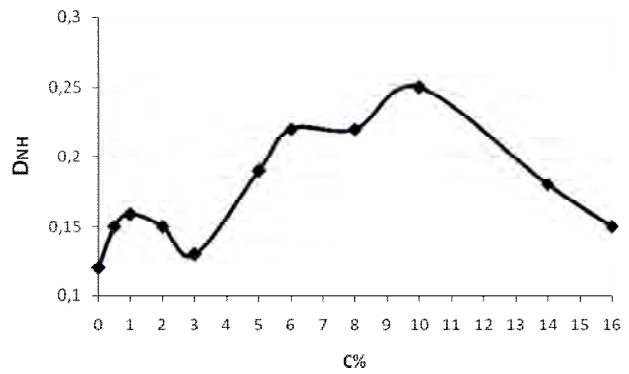


Рис. 5. Залежність оптичної густини модифікованого поліізопрену з розчином сечовини і вмістом її до 14,0 % в області 3230 – 3380 cm^{-1} аналізом $-NH$ груп

Вищевикладений тезис про неоднозначність результатів структури по функціональних групах підтверджується одержаними результатами, які показали, що $-NH_2$ група карбаміду і $-CH_2$ група поліізопрену проявляється в області 2036–2045 cm^{-1} . Таке віднесення вказаної смуги поглинання ґрунтується на таких результатах дослідження. Наявні дослідження кополімера, які викладені в [4] вказують, що в області 2000 cm^{-1} має місце одна зі смуг поглинання «п'яти пальців», яка перекривається сильним поглинанням $CO-$ груп при 1735 cm^{-1} . У досліджених зразках сильне поглинання створює π -зв'язок поліізопрену і $CO-$ група карбаміду. Тому логічно, що вказана смуга поглинання реалізується NH_2- групою карбаміду і CH_2- групою поліізопрену. Це також витікає із несиметричності і несучільності цієї смуги поглинання. Вона також характеризується трьома релаксаційними процесами і в принципі вписується в загальних ознаках у щільність упаковки структури (рис. 6, 7).

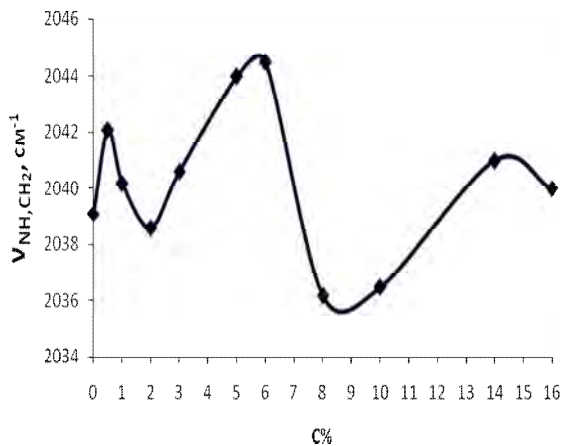


Рис. 6. Концентраційна залежність хвильових чисел в області 2036 – 2045 cm^{-1}

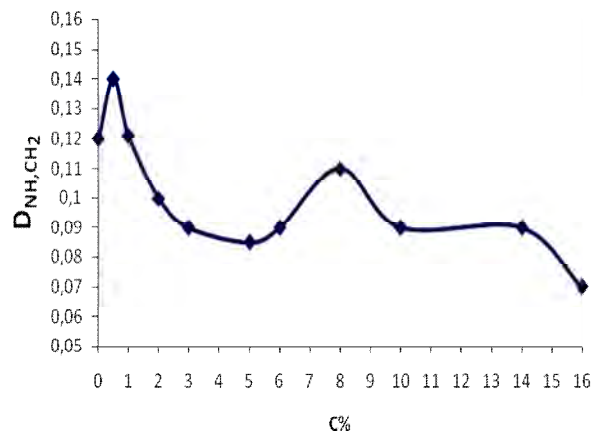


Рис. 7. Залежність оптичної густини модифікованого поліізопрену з розчином сечовини і вмістом її до 16,0 % в області 2035–2045 cm^{-1}

Як видно із наведених рисунків за вмістів карбаміду, більших 2,0 % максимальним (екстремальним) значенням смуг поглинання відповідають мінімальні значення оптичної густини, що вказує на зміну щільності упаковки модифікованого поліізопрену.

Отже, викладені результати досліджень інфрачервоної спектроскопії поліізопрену, модифікованого розчином карбаміду вказують на існування релаксаційної рухливості функціональних груп $-OH$ і $-NH$, які тотожно відображають оптичну густину, тобто структуру полімерних матеріалів, а також на одночасний вклад в оптичну релаксацію NH_2- групи карбаміду і CH_2- групи поліізопрену.

Висновки. 1. Проведена модифікація поліізопрену розчином карбаміду з трипроцентним зшиванням лінійних макромолекул. Встановлено існування складного характеру зміни хвильових чисел смуг поглинання груп –ОН з проявлянням максимумів у концентраційній залежності, що вказує на зміну рухливості –ОН груп зумовлену релаксаційним характером спектроскопічних кінетичних одиниць в структурі модифікованого полімеру.

2. Показано, що між характером релаксаційних процесів і оптичною густиною існує взаємозв'язок – максимальному значенню хвильових чисел смуг поглинання відповідає мінімальна оптична густина, що дає можливість оцінити щільність упаковки структури модифікованого поліізопрену.

3. Результати досліджень дали можливість виявити віднесення смуг поглинання 2036 – 2045 cm^{-1} . Установлено, що вказані смуги поглинання реалізуються –NH₂ групою карбаміду і –CH₂ групою поліізопрену.

1. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. – К.: Наук. думка, 1984. – 849 с. 2. Фабуляк Ф.Г. Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров. – К.: Наук. думка, 1991. – 304 с. 3. Липатов Ю.С., Сергеева Л.Д. – К.: Наук. думка, 1979. – 160 с. 4. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. – Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976. – 371с.