

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ УРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Баранова Н.В., Пашина Л.А.*

Казанский национальный исследовательский технологический университет

*lishadaewood@mail.ru

Получены данные о распределении центров адсорбции по кислотно-основному типу и их интенсивности на поверхностях уретановых каучуков индикаторным методом со спектрофотометрической регистрацией количества центров. Определены центры кислотно-основной природы, способные выступать в качестве активных центров адгезионного взаимодействия на поверхностях исследуемых полимеров. Установлено, что все исследуемые поверхности бифункциональны по своей природе и содержат как основные, так и кислотные центры, с преобладающей долей последних. Обнаружено влияние водной среды на активность некоторых из определенных центров Бренстеда: основной центр (C-O-C) и один из кислотных центров (NH). Полученные результаты служат основанием для понимания механизма формирования адгезионного взаимодействия на границах раздела фаз.

Ключевые слова: уретановые каучуки, индикаторный метод, кислотные и основные центры, распределение центров адсорбции, поверхность.

THE ACID-BASE PARAMETERS ON THE SURFACE OF URETHANE RUBBERS

Baranova N.V., Pashina L.A.

Kazan National Research Technological University

The distribution of adsorption sites with respect to the acid-base type and intensity on the surface of urethane rubbers was studied by the indicator method with spectrophotometric determination of the amount of sites. Acid-base sites capable to act as active sites of adhesion interaction on the polymer surfaces were determined. All the surfaces studied are bifunctional and contain both base and acid sites, with the acid sites prevailing. The aqueous medium influences the activity of some of the revealed sites of the Brønsted: base site (C-O-C) and one of the acid sites (NH). The results obtained can serve as a basis for understanding the mechanism of adhesion interaction on the interface.

Keywords: urethane rubbers, indicator method, acid-base sites, distribution of adsorption centers, surface, interface.

Благодаря ценному комплексу свойств полиуретаны широко применяют в различных отраслях промышленности, что обусловлено особенностями химического строения и возможностями варьирования структуры данных каучуков. Обеспечение физико-механических и технологических свойств разрабатываемых композиционных материалов невозможно без понимания и регулирования процессов, происходящих на границе раздела фаз. Поверхность полиуретанов является достаточно сложной системой и существенно образом определяет механизм многих поверхностных явлений и процессов, формирующих эксплуатационные свойства композиций на их основе.

Стоит отметить, что поверхность твердого вещества является многофакторным, неоднородным и сложным объектом для исследования. В тоже время универсальной характеристикой твердой поверхности являются кислотно-основные свойства, которые коррелируют практически со всеми фундаментальными параметрами, физико-химическими свойствами и эксплуатационными показателями полимерных материалов и отражают ее состав и структуру в объеме.

В связи с вышесказанным, актуальным является определение кислотно-основных параметров поверхности уретановых каучуков, и установление взаимосвязи с адгезионными взаимодействиями в композиционных материалах на их основе.

Объектами исследования являлись полиуретановые вальцуемые каучуки: СКУ-8А (ТУ 38.103209-77) и СКУ-8ТБ (ТУ 38.103468-80). Образцы находились в измельченном виде и были помещены в водную среду.

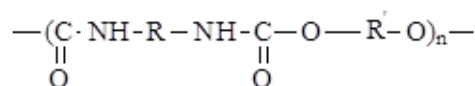


Рис. 1. Структурная формула элементарного звена полиуретанового каучука: СКУ-8ТБ (R – диэтилен, R' – пропилен); СКУ-8А (R, R' – диэтилен)

Локальную кислотность центров на поверхности исследуемых образцов определяли по адсорбции индикаторов с $\text{pK}_{\text{a ind}} = -4,4 \div 12,8$ из водной среды. В рабочий ассортимент молекул-зондов (30 наименований) вошли индикаторы Гаммета и индикаторы, использованные Танабе К. и другими исследователями [1–3] для оценки локальной и средней кислотности поверхности твердых веществ разных классов. Методика анализа приведена в работе [3].

Кривые распределения центров адсорбции (РЦА) строили в координатах $q_{\text{u}}(\text{pK}_{\text{a}}) = f(\text{pK}_{\text{a ind}})$. $q_{\text{u}}(\text{pK}_{\text{a}})$ – количество адсорбированного индикатора, эквивалентное числу центров данной кислотной силы [3].

Методика проведения эксперимента предполагает наличие достаточно агрессивной водной среды, благодаря которой происходит своеобразная перегруппировка центров адсорбции и образование сопряженных кислотно-основных центров, так как молекулы воды способны к автопротолизу – передаче протона между молекулами одного и того же вещества. Вследствие вышеописанного такая среда определяется как жесткая водная среда с точки зрения концепции жестких и мягких кислот и оснований Пирсона (ЖМКО).

Следует отметить, что перегруппировки центров адсорбции избирательны, им подвержены не все активные центры на поверхности исследуемых веществ, что является закономерным, принимая во внимание механизм автопротолиза.

Согласно структурной формуле уретанового каучука марок СКУ-8ТБ и СКУ-8А (см. рис. 1) наиболее активными центрами при взаимодействии с водой будут эфирная группировка (C–O–C) – основной центр Льюиса, и по принципу ЖМКО являющаяся жестким основанием, и уретановая группа (N–H), являющаяся кислотным центром Бренстеда, превосходящая по силе центры (C–H) [4].

Описанные выше теоретические предположения подтверждаются результатами ранее проведенных исследований каучуков СКУ-8А и СКУ-8ТБ методом НПВО ИК-спектроскопии [5]. Они свидетельствуют 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.

Вышеуказанная особенность расположения карбонильного скелета основной цепи уретанов обуславливает выход на поверхность каучуков сильного кислотного центра Бренстеда (N–H), а также основного центра (–O), присутствие которого зарегистрировано на поверхности макромолекулы характеристическими частотами (C–O–C) 1136 см^{-1} , 1060 см^{-1} .

Сравнительный анализ спектров распределения центров адсорбции уретановых каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ, полученных индикаторным методом показал, что на спектре, образца СКУ-8ТБ наблюдаются 9 пиков, а на спектре образца СКУ-8А – 6 пиков, пять из которых незначительны по интенсивности (рис. 2).

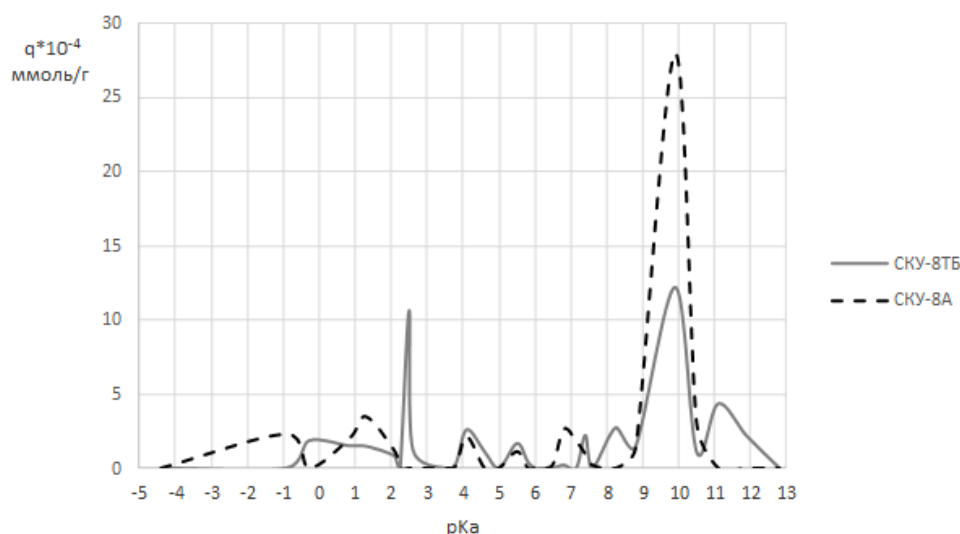


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхностях уретановых каучуков марки СКУ-8ТБ и СКУ-8А

На спектрах РЦА для СКУ-8А и СКУ-8ТБ в основном прослеживаются аналогичные полосы.

Наиболее интенсивный пик $pK_a = 9,9$ соответствует NH группировке уретанового каучука. Этот пик характеризует NH группировку уретанового каучука, которая в силу своей активности под воздействием водной среды преобразуется в сопряженное основание Бренстеда и, соответственно, регистрируется пиком в области оснований Бренстеда. В связи с этим истинное значение кислотной силы активного центра составляет $4,1$ ($pK_a = 14 - 9,9 = 4,1$). Интенсивность данной полосы разнится для каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ, что закономерно объясняется различием в структурном строении макромолекулы исследуемых каучуков.

Кислотные центры Бренстеда ($-CH$) на метиленовых группах (CH_2) уретановых каучуков характеризуются пиками полос со значением $pK_a = 4,1; 5,5; 6,8$.

Сравнение интенсивности пиков и их количества на кислотно-основной матрице для уретановых каучуков обеих марок свидетельствует о преобладании кислотных группировок Бренстеда ($C-H$, $N-H$), при этом отмечается несколько большая интенсивность кислотного центра Бренстеда ($N-H$) ($pK_a=4,1$).

Прослеживается аналогичное, с описанным выше для NH центра, влияние воды на активный основной центр Льюиса ($C-O-C$) каучука марки СКУ-8ТБ, которому соответствует пик полосы $pK_a = 0,85$ с истинным значением константы кислотности $13,15$ ($pK_a = 14 - 0,85 = 13,15$), что обеспечивает ему существование на данной поверхности в виде центра Бренстеда.

Группировка ($-C = O$) (основание Льюиса) на спектре РЦА поверхности СКУ-8ТБ характеризуется несколько размытым пиком ($pK_a = -0,29$), смещенным в сторону области кислот Бренстеда, что может свидетельствовать о слабом влиянии данной функциональной группы на характер поверхности исследуемого полимера.

Для каучука марки СКУ-8А пики $pK_a = -1$, $pK_a = 1,3$ определяют силу основных центров Льюиса ($C = O$) и Бренстеда ($C-O-C$), соответственно. Пик эфирной группировки ($C-O-C$) выражен сопряженной кислотой и его истинное значение $pK_a = 12,7$ ($14 - 1,3 = 12,7$). При рассмотрении диаграмм поверхности РЦА обращает на себя внимание, что пики, соответствующие основным центрам Льюиса $C = O$ и Бренстеда $C-O-C$, более структурированы по сравнению с такими же пиками, зарегистрированными на диаграмме СКУ-8ТБ. По-видимому, это может свидетельствовать об их несколько большей активности в качестве центров взаимодействия по донорно-акцепторному механизму. Небольшое смещение значений пиков аналогичных центров на спектрах для различных марок СКУ свидетельствует о небольшом различии в интенсивности основных свойств указанных пиков, с преобладанием их для центров на поверхности каучука марки СКУ-8А.

Следует отметить, что для спектра РЦА каучука СКУ-8ТБ наблюдается несколько особенностей: регистрируется пик $pK_a = 7,5$ в области основных центров Бренстеда, который соответствует метиленовым группам CH_2 ; пик со значением $pK_a=2,5$ который соответствует кислотному центру Бренстеда ($C-H$) в группировке CH_2 пропиленового радикала уретанового каучука. Присутствие данной группировки на поверхности СКУ-8ТБ подтверждается проведенными ранее ИК-спектроскопическими исследованиями [5], согласно которым для марки СКУ-8ТБ зарегистрированы колебания группы $\nu_s CH_2$ (2872 см^{-1}) и $\nu_{as} C-C$ этильные группы (817 см^{-1} , $860-880\text{ см}^{-1}$), обусловленные наличием пропилена в его составе.

Регистрирование пика с $pK_a=8,6$ на диаграмме РЦА поверхности СКУ-8ТБ свидетельствует о наличии ионизированной формы основного центра Льюиса на азотосодержащих функциональных группировках. Согласно представленной выше структуре углеводородного скелета СКУ-8ТБ такого рода центрами могут быть внутримолекулярные водородные связи на уретановых группировках ($N-H...O = C$). Присутствие указанных выше водородных связей на поверхности каучука подтверждаются проведенными ранее ИК-спектроскопическими исследованиями в виде зарегистрированных полос с частотами 3350 см^{-1} и 760 см^{-1} [5].

Следует отметить, что на кривой распределения центров адсорбции на поверхности СКУ-8ТБ присутствует пик с $pK_a = 11,1$, характеризующий межмолекулярные связывания по донорно-акцепторному механизму, образующиеся на азотосодержащих группировках под воздействием водной среды.

Сделанное ранее заключение о преобладании силы кислотных центров за счет протонизации связи $N-H$ сильным электроноакцепторным заместителем группы ($C = O$) (несмотря на присутствие в структуре макромолекулы основных центров ($-O:$)), подтверждается проведенными исследованиями по определению кислотно-основных характеристик поверхности уретановых каучуков и выражается большим значением параметра кислотности (D), значение D для СКУ-8ТБ составляет $2,45\text{ (мН/м)}^{1/2}$, а для СКУ-8А $1,97\text{ (мН/м)}^{1/2}$ [6]. Разница же в значениях параметра кислотности для двух марок каучуков объясняется особенностью формирования их структуры и различием в интенсивности образования водородных связей. На спектрах РЦА это выражено в снижении интенсивности пиков, соответствующих кислотным центрам для СКУ-8А, и присутствии на спектре РЦА СКУ-8ТБ дополнительного пика кислотного центра Бренстеда ($C-H$), метиленовой группы CH_2 пропиленового радикала ($pK_a = 2,5$).

Таким образом, по результатам распределения центров адсорбции на поверхности уретановых каучуков активными центрами взаимодействия являются кислотные центры Бренстеда (С-Н) и основной центр Льюиса (С=О). При условии отсутствия водной среды в качестве активных центров взаимодействия также выступают сильный по кислотности центр Бренстеда (N-H) и основной центр Бренстеда (С-О-С).

Особенностью уретанового каучука марки СКУ-8ТБ является наличие полярных донорно-акцепторных взаимодействий на его поверхности, что не характерно для него. Общеизвестно, что такого рода взаимодействия в основном наблюдаются для каучука марки СКУ-8А, вследствие большей структурированности и симметричности его макромолекулы. Объяснением данного факта, вероятно, является следующее. Вследствие меньшего количества внутримолекулярных водородных связываний на центрах N-H, большее их количество остается в свободном состоянии и способно к межмолекулярному взаимодействию с ионами воды с образованием полярных водородных связываний, что приводит к регистрированию только на поверхности каучука марки СКУ-8ТБ пика с $pK_a = 11,1$, отвечающего за полярные межмолекулярные взаимодействия.

Таким образом адсорбционно-фотометрическим методом проведены исследования кислотно-основных параметров уретановых каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ.

Сравнительный анализ полученных в данной работе кривых распределения центров адсорбции поверхностей СКУ-8А и СКУ-8ТБ показал, что поверхность исследуемых каучуков характеризуется наличием двух видов кислотных центров Бренстеда (NH), (CH) и двух типов основных центров: Льюиса (С = О) и Бренстеда (С-О-С) (атома кислорода простой эфирной группы в основной цепи макромолекулы), при преимущественном содержании кислотных центров (NH).

Установлено, что при отсутствии водной среды на поверхности уретановых каучуков в качестве активных центров адгезионного взаимодействия выступают основные центры Льюиса (С = О) и Бренстеда (С-О-С) и кислотные центры Бренстеда двух видов (NH), (CH) с преобладанием последних.

Установлено, что жесткая водная среда, в которой проводился эксперимент, оказывает значительное влияние на кислотный (NH) и основной (С-О-С) центры Бренстеда с образованием сопряженных центров по виду и типу.

Полученные результаты могут быть полезны при регулировании межфазного взаимодействия в композиционных материалах на основе уретановых каучуков.

Библиография

1. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 183
2. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 386 с.
3. Кольцов С.И., Нечипоренко А.П., Кудряшов А.И. Исследование кислотно-основных характеристик поверхности псевдобемитного гидроксида и оксида алюминия // Журнал прикладной химии 1991. Т. 64, № 6. С. 1185–1189.
4. Москва В.В. Понятие кислоты и основания в органической химии // Соревский образовательный журнал. 1996. № 12. С. 33–40.
5. Баранова Н.В., Пашина Л.А., Сучкова Г.Г., Косточко А.В. Исследование химического состава поверхности полимеров-модификаторов для наполненных нитратцеллюлозных композиций // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 10. С. 1668–1678.
6. Баранова Н.В., Пашина Л.А., Богданова С.А., Косточко А.В. Энергетические и кислотно-основные характеристики поверхностей полимеров-модификаторов для наполненных нитратцеллюлозных композиций // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 9. С. 1437–1442.