

УДК 678.7 : 543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОГЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В САЖЕНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ МЕТОДОМ
СПЕКТРОСКОПИИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО
ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

К. В. Нельсон, Н. В. Ионина

Молекулярные процессы в наполненных эластомерах, протекающие при их взаимодействии с твердыми частицами, относятся к пограничной области физики полимеров, изучение которой привлекает, с одной стороны, важностью технического применения — усиливающего эффекта, а с другой стороны отсутствием информации об элементарных актах гетерогенного взаимодействия, которая не может быть получена традиционными методами исследования высокомолекулярных соединений. При использовании ИК-спектров поглощения приходится сталкиваться с непреодолимыми трудностями, обусловленными непрозрачностью саженаполненных полимеров даже в очень тонких слоях.

Для устранения этих трудностей можно предложить два пути: исследование взаимодействия полимера с наполнителем с помощью адсорбционного метода и применение спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Более универсален второй метод, однако широкое использование его для гетерогенных систем сдерживается отсутствием теории спектроскопии МНПВО для объектов с дискретным распределением показателей преломления и коэффициентов поглощения.

В данной работе используются как адсорбционная методика, так и спектроскопия МНПВО.

Было установлено, что между молекулами диеновых каучуков и поверхностью аэросила образуются водородные мостики с участием π-электронов двойных углеродных связей полимера и гидроксилов аэросила [1].

Представляется важным выяснить, образуются ли водородные мостики в саженаполненных полимерах, макромолекулы которых не имеют двойных связей $C=C$.

С этой целью было исследовано взаимодействие аэросила с полидиметилсилоxаном (ПМС — производственная марка СИТ), которое, как известно, приводит к существенному усилению и не может быть объяснено лишь универсальным взаимодействием молекул каучука СИТ с поверхностью аэросила.

Если и в этом случае специфическое взаимодействие сводится к появлению водородных мостиков, а ковалентные связи между каучуком и наполнителем практически отсутствуют, следует ожидать спектроскопических изменений, характерных для водородной связи: в области OH-валентных колебаний поверхностных гидроксилов аэросила и в области колебаний цепочки $Si-O-Si$ ПМС. Если же возникнут новые ковалентные связи, можно ожидать появления в ИК-спектре других полос поглощения. Привлечение для этого спектроскопии МНПВО открывает дополнительные возможности, позволяя фиксировать слабые полосы поглощения.

В работе изучено взаимодействие аэросила с ПМС на разных стадиях приготовления саженаполненного вулканизата: выяснено влияние ряда факторов, действующих в процессе получения наполненной резины, на взаимодействие наполнителя с полимерной молекулой: смешивания на вальцах аэросила с каучуком, прогревания этой смеси, введения в смесь ингредиентов вулканизации, вулканизации в прессе.

Получены данные об оптимальном взаимодействии в системе аэросил — каучук в зависимости от количества введенного наполнителя (количество вводимого в смесь аэросила варьировали от 10 до 50%).

Область валентных колебаний OH-групп аэросила исследовали по ИК-спектрам поглощения аэросила при адсорбции на нем из раствора ПМС. Область валентных колебаний Si—O—Si аэросила и ПМС изучали по ИК-спектрам МНПВО.

Экспериментальная часть

Адсорбционная методика. В работе изучали адсорбцию ПМС на аэросиле; для этого прессовали тонкие (толщиной 0,2 мм, весом 0,15 г) таблетки аэросила; диаметр таблеток составлял 25 мм. Прессование производили в специальной вакуумной пресс-форме при давлении 3000—4000 кГ/см². В работе использовали мелкодисперсный аэросил фирмы Дегусса с удельной поверхностью 180 м²/г.

Для удаления адсорбированной воды таблетки аэросила прогревались при 750° в течение 20—30 час. Прокаленная таблетка аэросила опускалась на 40—50 час. в 0,1%-ный раствор ПМС в гептане, осущенном над Al₂O₃ с последующей разгонкой. Затем таблетку откачивали для удаления следов растворителя и снимали ее спектр.

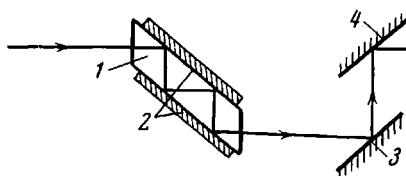


Рис. 1. Приставка МНПВО к спектрофотометру Хильгер Н-800: призма ПВО (1), образец (2), плоские зеркала (3, 4)

Методика МНПВО. Для получения спектров МНПВО была сконструирована приставка МНПВО к спектрофотометру Хильгер Н-800, оптическая схема [2] которой приведена на рис. 1.

Когда угол падения луча на призму значительно превосходит критический угол ($\varphi_{kp} = \arcsin n_2/n_1$, где n_2 и n_1 — показатели преломления исследуемого вещества и материала призмы соответственно), в спектрах МНПВО не наблюдается искажения контуров полос поглощения за счет аномальной дисперсии показателя преломления в полосе поглощения [3]; при этом спектры МНПВО практически не отличаются от спектров пропускания по положению и контуру полос. В работе применяли призмы из Ge и KRS-5; призмы из Ge использовали в области до 900 см⁻¹, призмы из KRS-5 прозрачны до 250 см⁻¹.

Спектр МНПВО, ненаполненного ПМС, был получен с призмой из KRS-5 ($n = 2,4$), имеющей преломляющий угол 45°; при этом выполнялось условие $\varphi \gg \varphi_{kp}$. Аэросил и наполненные аэросилом образцы, имеющие эффективный показатель преломления больший, чем у СКТ, исследовали с призмой из Ge ($n_1 = 4,0$; преломляющий угол 45°), а также с призмой из KRS-5 с преломляющим углом 55°; при этом также выполнялось условие $\varphi \gg \varphi_{kp}$.

Призма полного внутреннего отражения (ПВО), рассчитанная на четыре отражения, позволяла варьировать число отражений от 1 до 4 изменением ширины образца соответственно интенсивности полос поглощения.

Следует отметить, однако, что полосы поглощения асимметричного валентного колебания Si—O—Si в ПМС обладают аномально большим (для полимеров) коэффициентом поглощения: $K_2 > 0,1$; K_2 определяется из выражения для комплексного показателя преломления: $n^* = n_2(1 - iK_2)$, что приводит [3] к несовпадению интенсивностей полос 1090 и 1020 см⁻¹ колебаний Si—O—Si в спектрах пропускания и МНПВО (в спектре пропускания эти полосы имеют почти равную интенсивность, в то время как в спектре МНПВО интенсивность полосы 1020 см⁻¹ заметно больше, чем у полосы 1090 см⁻¹). Большое значение K_2 приводит также к невозможности распространять соотношение, подобное закону Ламберта — Беера в пропускании, на эти полосы в спектре МНПВО [3, 4].

Так как в спектроскопии МНПВО особые требования предъявляются к качеству контакта исследуемого материала с призмой ПВО, то для воспроизводимости результатов при получении спектров МНПВО эластичных полимеров, исследуемых в работе,

требовалось неоднократное (5—7 раз) повторение измерений [5]. Так как интенсивность полос в спектре МНПВО зависит от площади соприкосновения образца с призмой ПВО и от качества контакта, проводили относительную оценку интенсивностей [5] по полосе внутреннего стандарта.

Спектральная аппаратура. ИК-спектры МНПВО были получены на спектрофотометре Хильгер И-800 с призмами из NaCl и CsI.

ИК-спектры пропускания в области 3800—2000 cm^{-1} были получены на ИК-спектрометре UR-10 с призмой из LiF.

Приготовление образцов для получения спектров МНПВО. Чистый ПМС изучали в виде пленки на поверхности призмы ПВО. Аэросил исследовали в виде взвеси в вазелиновом масле, которую наносили на поверхность призмы ПВО.

Для получения вулканизатов в каучук вводили на вальцах вулканизующий агент — пасту перекиси бензоила (4 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука) и неактивный наполнитель ZnO (5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука). Вулканизацию проводили в стандартных условиях в прессе под давлением $p = 75 \text{ кГ/см}^2$ при 120° в течение 10 мин. Аэросил вводили в каучук на вальцах; время перемешивания составляло 20—30 мин., что обеспечивало удовлетворительное его распределение в каучуке. Количество вводимого в смесь аэросила варьировали от 10 до 50%. Исследуемые образцы приготавливали в виде пластины толщиной 1 м.м., которые поджимали к призме ПВО.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены ИК-спектры МНПВО пленки ПМС в области 1300—800 и 700—400 cm^{-1} . Вследствие совпадения частот в спектрах МНПВО и поглощения при условии $\varphi \gg \varphi_{kp}$ отнесение полос в спектре МНПВО проводилось, исходя из данных спектроскопии пропускания.

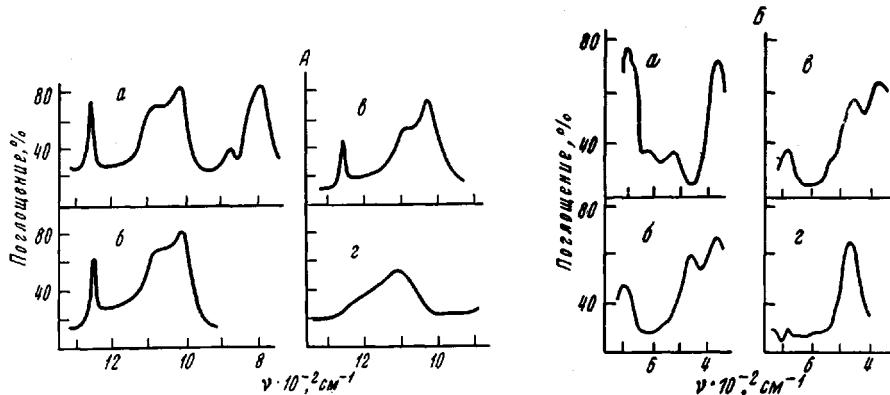


Рис. 2. ИК-спектры МНПВО в области 1300—800 cm^{-1} (A) и в области 700—400 cm^{-1} (B): ПМС (a), ПМС с введенными вулканизирующими агентами и аэросилом до вулканизации (b), той же смеси после вулканизации (c), аэросила в вазелиновом масле (z)

Полоса 1258 cm^{-1} обусловлена [6—8] симметричными ножничными колебаниями метильных групп, находящихся у атома Si. Интенсивные широкие полосы с максимумами при 1090 и 1020 cm^{-1} обусловлены асимметричными валентными колебаниями Si—O—Si [6]; более детальное отнесение каждого из этих максимумов в настоящее время сделать не удается. Интенсивная полоса поглощения при 800 cm^{-1} относится [7, 9] к маятниковым колебаниям метильной группы у атома Si. В области 700—400 cm^{-1} известно отнесение не для всех полос, и оно не всегда однозначно [10]; слабая широкая полоса с максимумом около 520 cm^{-1} принадлежит, по-видимому, симметричным колебаниям цепочки Si—O—Si в ПМС [11].

На рис. 2, б приведены спектры ПМС с введенными в него аэросилом и вулканизирующими агентами до вулканизации, а на рис. 2, в — спектры той же смеси после вулканизации. На рис. 2, г приведены спектры аэросила в вазелиновом масле в области асимметричных и симметричных колебаний Si—O—Si.

Как видно из сравнения рис. 2, б, в с рис. 2, а, после введения в СКТ аэросила наблюдается возрастание интенсивности полосы 1020 см^{-1} относительно полосы 1258 см^{-1} ; об изменении интенсивности полосы 1090 см^{-1} судить трудно из-за наложения на нее полосы колебаний Si — O — Si аэросила; при вулканизации смеси (рис. 2, г) наблюдается дальнейшее увеличение интенсивности полосы 1020 см^{-1} .

Таким образом, при введении в СКТ аэросила, а также при последующей вулканизации смеси наблюдается увеличение интенсивности полосы 1020 см^{-1} асимметричного колебания Si — O — Si.

Как видно из сравнения рис. 2, Б (а, б), введение в СКТ аэросила и вулканизующих агентов не вызывает видимых изменений в спектре СКТ в области симметричных валентных колебаний Si — O — Si (с учетом аддитивного наложения полос поглощения аэросила), однако последующая вулканизация смеси приводит (рис. 2, Б(в)) к возрастанию интенсивности полосы 520 см^{-1} симметричных колебаний Si — O — Si ПМС (возникает заметный перегиб на спаде интенсивной полосы аэросила).

**Изменение относительной интенсивности асимметричного колебания
Si — O — Si в ПМС на разных стадиях вулканизации в зависимости
от режима вулканизации**

Компоненты, вес. ч.	Режим обработки	$m = D_{1020}/D_{1258}$
СКТ, 100	Пленка из раствора	1,6
СКТ, 100	Смешение на вальцах при 25°	2,2
Аэросил, 30		
СКТ, 100	Смешение на вальцах при 120°	2,2
Аэросил, 30		
СКТ, 100	Смешение на вальцах	2,2
Аэросил, 30		
Паста перекиси бензоила, 4		
Окись цинка, 5		
СКТ, 100	Смешение на вальцах и вулканизация в прессе	1,6
Паста перекиси бензоила, 4	при 120°	
Окись цинка, 5		
СКТ, 100	To же	2,1
Аэросил, 10		
Паста перекиси бензоила, 4		
Окись цинка, 5		
СКТ, 100	Смешение на вальцах и вулканизация в прессе	2,6
Аэросил, 30	при 120°	
Паста перекиси бензоила, 4		
Окись цинка, 5		
СКТ, 100	To же	2,5
Аэросил, 50		
Паста перекиси бензоила, 4		
Окись цинка, 5		

Полученные результаты по изменению интенсивности полосы асимметричных колебаний Si — O — Si ПМС приведены в таблице. В качестве внутреннего эталона была выбрана полоса колебаний метильной группы 1258 см^{-1} , интенсивность которой не менялась в процессе наполнения, так как CH₃-группы не принимают участия ни в образовании новых ковалентных связей, ни в донорно-акцепторном взаимодействии.

Как видно из таблицы, при смешении аэросила и СКТ на вальцах в спектре наблюдается увеличение интенсивности полосы асимметричного колебания цепочки Si — O — Si 1020 см^{-1} . Отношение $m = D_{1020}/D_{1258}$ увеличивается с 1,6 до 2,2. Смешение каучука с аэросилом на подогретых до 120° вальцах не приводит к дальнейшему увеличению m .

Наблюдаемое относительное увеличение интенсивности может быть вызвано двумя причинами: истинным увеличением коэффициента поглощения полосы 1020 см^{-1} и изменением эффективного показателя преломления наполненного аэросилом каучука. Рассмотрим вначале возможное влияние второго фактора.

Коэффициент отражения R в спектре МНПВО определяется в первом приближении (при сравнительно малых K), соотношением [2, 9]

$$R = e^{-K\lambda_1 ct}, \quad (1)$$

где K — молекулярный коэффициент поглощения вещества; λ_1 — длина волны в призме ПВО; c — концентрация вещества; t — эффективная глубина проникновения.

Заметим, что для больших коэффициентов поглощения K соотношение (1) примет более сложный вид. Однако и в этом случае приведенные ниже рассуждения будут полностью справедливы.

Для \parallel и \perp — составляющих радиации эффективная глубина проникновения

$$t_{\perp} = \frac{n \cos \varphi}{\pi(1 - n^2)\sqrt{\sin^2 \varphi - n^2}} \quad (2)$$

$$t_{\parallel} = t_{\perp} \cdot \frac{2 \sin^2 \varphi - n^2}{(1 + n^2)\sin^2 \varphi - n^2},$$

где $n = n_2/n_1$ — относительный показатель преломления; φ — угол падения радиации на грань призмы ПВО.

Как видно из анализа формул (1) и (2), изменение эффективного показателя преломления n_2 в гетерогенной среде может привести к изменению интенсивности отражения в спектре МНПВО. При увеличении n_2 увеличится R .

Для однозначного решения вопроса о причине изменения интенсивности полосы 1020 см^{-1} в спектре МНПВО необходимо знать эффективный показатель преломления наполненного полимера. В настоящее время отсутствует теория спектроскопии МНПВО гетерогенных сред. Однако при некоторых допущениях можно экспериментально оценить эффективный показатель преломления гетерогенной среды. Другая возможность получения информации об относительном изменении коэффициента поглощения наполненного аэросилом полимера и тем самым об элементарных актах взаимодействия наполнителя с каучуком состоит в исследовании спектроскопических изменений при неизменном относительном показателе преломления. С этой целью было изучено изменение D_{1020}/D_{1258} в наполненном аэросилом каучуке СКТ на разных стадиях обработки смеси и после процесса вулканизации.

Как видно из таблицы, вулканизация СКТ, наполненного аэросилом, приводит к заметному возрастанию интенсивности полосы симметричных колебаний Si — O — Si ПМС (m увеличивается с 2,2 до 2,6).

Рассмотрим, что является причиной увеличения интенсивности полосы 1020 см^{-1} — взаимодействие аэросила с каучуком или процесс вулканизации. Ответ на этот вопрос осложнен, как указывалось выше, возможным увеличением интенсивности полосы 1020 см^{-1} за счет возрастания эффективного показателя преломления n_2 наполненного аэросилом каучука. Однако, если эффект увеличения интенсивности полосы 1020 см^{-1} при введении аэросила был бы обусловлен только увеличением глубины проникновения t в (1) и (2) за счет возрастания n_2 гетерогенной среды, то следовало бы ожидать монотонного возрастания R с увеличением концентрации аэросила. Однако этого не наблюдается. Из приведенных в таблице данных следует, что имеется некоторая оптимальная концентрации аэросила (~ 30 вес. ч.), для которой интенсивность полосы D_{1020} достигает наибольшего значения и дальнейшее увеличение концен-

трации аэросила приводит к уменьшению интенсивности этой полосы. Существование максимальной интенсивности полосы 1020 см^{-1} при введении 30 вес.ч. аэросила, а следовательно, и максимального взаимодействия каучука с аэросилом согласуется с известным фактом, что наибольшее усиление СКТ наблюдается при введении 30 вес.ч. аэросила на 100 вес.ч. СКТ.

Следовательно, возрастание величины m при введении в каучук аэросила хотя бы частично обусловлено увеличением коэффициента поглощения полосы 1020 см^{-1} в результате межмолекулярного взаимодействия каучука с наполнителем, так как в этом случае концентрационная зависи-

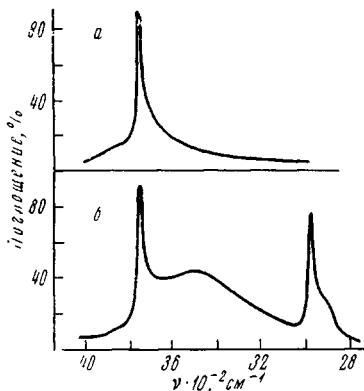


Рис. 3. ИК-спектры поглощения прессованной таблетки аэросила (a) и таблетки аэросила при адсорбировании на ней СКТ (b)

мость межмолекулярного взаимодействия должна пройти через максимум. Последнее объясняется тем, что при дальнейшем введении аэросила (выше оптимального значения) он не будет контактировать с каучуком и будет действовать как балластный разбавитель.

Таким образом, первопричиной наблюдаемого возрастания интенсивности полосы 1020 см^{-1} является взаимодействие каучука с поверхностными группами аэросила, которое усиливается при вулканизации.

Наблюдаемые изменения в спектре ПМС в области асимметричных и симметричных колебаний связи Si—O—Si могут быть приписаны образованию водородной связи молекул каучука СКТ с поверхностными гидроксилами аэросила.

Если это имеет место, следует ожидать соответствующих изменений в спектре аэросила в области колебаний поверхностных гидроксильных групп аэросила при взаимодействии его с каучуком СКТ. С этой целью были исследованы ИК-спектры поглощения с применением адсорбционной методики, использование которой для области $3800\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ более эффективно, чем спектроскопия МНПВО, так как из-за малой контрастности спектров МНПВО в указанной области необходимо применение весьма большого числа отражений.

Спектр прокаленной таблетки аэросила представлен на рис. 3, a. Полоса поглощения при 3750 см^{-1} принадлежит свободным гидроксильным группам аэросила. Низкочастотная слабая полоса при 3650 см^{-1} обусловлена колебаниями OH-групп внутриглобулярной воды, которая не уничтожается даже при прогревании аэросила при температуре выше 800° [13]. На рис. 3, б приведен спектр таблетки аэросила после адсорбции на ней ПМС. Из сопоставления спектров на рис. 3, a и b видно, что взаимодействие СКТ и аэросила приводит к появлению широкой интенсивной полосы с максимумом при 3500 см^{-1} . Появление широкой полосы при 3500 см^{-1} является характерным признаком образования водородной связи. Это коррелирует со спектроскопическими изменениями в области $1100\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ (асимметричные валентные колебания Si—O—Si) и в области 500 см^{-1} (симметричные колебания), где наблюдалось увели-

чение интенсивности указанных полос. Известно, что при донорно-акцепторном взаимодействии интенсивность полос поглощения акцепторного протона увеличивается [14].

Следует отметить, что других изменений в спектре, которые могли бы возникнуть за счет образования связей между аэросилом и ПМС иной природы, обнаружено не было.

Таким образом, из совокупности изложенных фактов следует сделать заключение, что при взаимодействии ПМС с аэросилом образуются водородные связи между ОН-группами аэросила как донорами протона и Si — O — Si-группами ПМС как акцепторами протона.

Выводы

1. Методами спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения и ИК-спектроскопии пропускания изучена природа взаимодействия полидиметилсиликсана (ПМС) с активным наполнителем (аэросилом). Установлено возрастание интенсивности полос поглощения валентных асимметричных и симметричных колебаний групп Si — O — Si ПМС при введении в него аэросила. Показано, что в области валентных колебаний гидроксильных групп аэросила при адсорбировании на нем молекул ПМС наблюдается появление новой широкой полосы с частотой 3500 см^{-1} .

2. Доказано, что наблюдаемые спектроскопические изменения могут быть приписаны специфическому донорно-акцепторному взаимодействию (водородной связи), где донором протона являются OH-группы аэросила, а акцептором протона — Si — O — Si-группы ПМС. Спектральных изменений, обусловленных образованием связей другой природы, не обнаружено.

3. В результате исследования взаимодействия аэросила с каучуком на разных стадиях приготовления саженаполненного вулканизата выяснено влияние ряда факторов, действующих в процессе получения наполненной резины. Установлено, что взаимодействие ПМС с аэросилом наблюдается на стадии смешения их на вальцах; прогревание вальцов до 120° не приводит к увеличению взаимодействия ПМС с наполнителем (аэросилом).

4. В результате исследования концентрационной зависимости донорно-акцепторного взаимодействия СКТ с аэросилом установлено существование оптимальной концентрации аэросила, приводящей к максимальному взаимодействию каучука с наполнителем.

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

Поступила в редакцию
13 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Нельсон, Н. Н. Новикова, Высокомолек. соед., А13, 140, 1971.
2. В. М. Золотарев, Сб. Структура и роль воды в живом организме, Изд-во ЛГУ, 1966, вып. 1, стр. 108.
3. N. J. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy, N. Y., 1967.
4. P. A. Flourenou, Spectrochim. acta, 22, 14, 1966.
5. P. A. Wilks, Appl. Spectroscopy, 23, 63, 1969.
6. A. L. Smith, Spectrochim. acta, 16, 87, 1960.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1949, 124.
9. Н. А. Чумаковский, Успехи химии, 32, 1152, 1963.
10. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, Оптика и спектроскопия, 18, 217, 1965.
11. A. L. Smith, Spectrochim. acta, 19, 849, 1963.
12. В. М. Золотарев, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 743, 1967.
13. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Л. Т. Журавлев, Trans. Faraday Soc., 60, 2254, 1964.
14. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.

**INVESTIGATION OF THE NATURE OF HETEROGENEOUS INTERACTION
IN FINE SILICA-FILLED ELASTOMERS BY ATTENUATED TOTAL
REFLECTION SPECTROSCOPY**

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

S u m m a r y

The nature of interaction of polydimethylsiloxane (SKT) with active filler (aerosil) has been studied by attenuated total reflection spectroscopy and by transmission IR-spectroscopy. It is shown that the spectroscopic changes observed are due to specific donor-acceptor interaction, in which the proton donor is the OH groups of aerosil and the proton acceptor- the Si — O — Si groups of SKT. The investigation of the interaction of aerosil with rubber at various stages of preparation of fine silica-filled vulcanizates has revealed the influence of several factors associated with the process. It is shown that the interaction of SKT with aerosil occurs at the stage of milling of SKT and aerosil and increases during vulcanization. The optimum aerosil concentration has been determined at which the interaction of rubber and filler is maximum.