

УДК 541.64 : 543.422.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ МНОГОКРАТНО НАРУШЕННОГО  
ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ  
САЖЕНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

***K. B. Нельсон, Т. Г. Аркатова, В. М. Золотарев***

Информация о структуре саженаполненных резин на молекулярном уровне имеет решающее значение для создания физически обоснованной теории упрочнения полимеров при их взаимодействии с частицами наполнителя. Однако введение в каучук сажи, приводя к полезным физическим и механическим свойствам, делает образец непрозрачным даже в очень тонких слоях, лишая возможности получения непосредственных данных о молекулярной структуре наполненных резин с помощью ИК-спектров поглощения.

Применение метода многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) открывает новые перспективы в исследовании саженаполненных полимеров.

В данной работе изучены ИК-спектры МНПВО наполненных черной сажей сополимеров бутадиена с  $\alpha$ -метилстиролом (30%) — СКМС-30 АРК, широко применяющихся в технике, и получены данные о структурных изменениях полимерной цепи при взаимодействии каучука с наполнителем.

**Приготовление образцов.** Образцы смесей приготавливали по стандартной рецептуре: на 100 вес. ч. каучука — 2 вес. ч. серы, 3 вес. ч. альтакса, 5 вес. ч. окиси цинка, 1,5 вес. ч. стеариновой кислоты, 40 вес. ч. сажи ДГ-100, которые смешивали на вальцах при температуре валков 45—55°. Вулканизацию проводили в прессе при 143° в течение 80 мин. Применявшаяся в работе канальная газовая сажа марки ДГ-100 состояла в основном из сферических коллоидных частиц, образованных псевдокристаллами графита и некоторого количества неорганизованного углерода. Рентгеновская плотность частиц 2,07  $\text{г}/\text{см}^3$ , пикнометрическая плотность 1,94  $\text{г}/\text{см}^3$  (в гелии). Размер частиц для монодисперсной системы  $D = 290 \text{ \AA}$ , удельное число частиц  $N = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Спектры МНПВО саженаполненной резины, ненаполненного вулканизата и ингредиентов, входящих в состав саженаполненной резины, записывали на спектрофотометре Perkin — Elmer с помощью отечественной приставки МНПВО-1 (рис. 1) [1]. Приставка устанавливается в кюветном отделении спектрофотометра. Свет от источника, отражаясь от плоского зеркала 1 и цилиндрического зеркала 2, попадает на входную грань призмы 3 (элемента МНПВО), после прохождения призмы свет отражается от плоского зеркала 4 и с помощью торического зеркала 5 фокусируется в плоскости фотометрического клина 6. Размеры рабочей поверхности призмы МНПВО, находящейся в контакте с исследуемым объектом, составляют 45 × 22  $\text{мм}$ . Полезное число отражений  $N = 19$ , угол падения  $\theta = 45^\circ$ . Контакт объекта с призмой осуществляется с помощью механического прижима образцов к боковым поверхностям призмы.

Для получения спектров цепенаполненного вулканизата и каучука был выбран элемент МНПВО из КРС-5. При наполнении вулканизата сажей показатель преломления системы заметно увеличивается. Запись спектра с призмой из КРС-5 становится невозможной, так как резко возрастают энергетические потери. В связи с этим для записи спектра саженаполненной резины в соответствии с рекомендацией [2] были выбраны элементы МНПВО из материалов с более высоким показателем преломления (кремний и германий).

Определение оптических постоянных по методу двух сред. Как известно, интенсивность отраженного света в спектрофотометрии МНПВО следует выражению [2]

$$R = e^{-\alpha d_{\text{эфф}}}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — показатель поглощения,  $\text{см}^{-1}$ ;  $d_{\text{эфф}}$  — эффективная толщина,  $\text{см}$ .

В случае перпендикулярной компоненты плоскополяризованного света  $d_{\text{эфф}}$  определяется из выражения

$$d_{\text{эфф}} \perp = \frac{n \lambda_1 \cos \theta}{\pi (1 - n^2) / \sin^2 \theta - n^2}, \quad (2)$$

где  $n$  — относительный показатель преломления, равный  $n_2 / n_1$ ;  $n_2$  — показатель преломления исследуемого объекта;  $n_1$  — показатель преломления элементов МНПВО;  $\lambda_1$  — длина волны в среде с показателем преломления  $n_1$ :  $\lambda_1 = \lambda / n_1$ ;  $\lambda$  — длина волны в вакууме;  $\theta$  — угол падения.

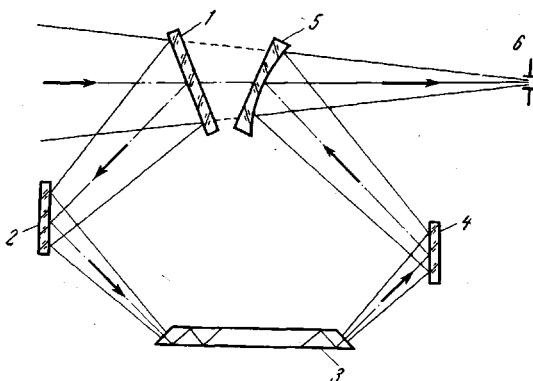


Рис. 1. Оптическая схема приставки МНПВО-1

Для отыскания величины  $n_2$  по методу двух сред [2] записываются два спектра с использованием двух различных элементов МНПВО, отличающихся значениями показателя преломления  $n_1$  (например  $n_1'$  и  $n_1''$ , где  $n_1' > n_1''$ ).

Логарифмируя уравнение (1) путем последующего деления единицами левой и правой частей этого уравнения, полученных для двух различных относительных показателей преломления, можно исключить величину  $\alpha$ . Полученное выражение после подстановки относительного показателя преломления для двух выбранных элементов МНПВО ( $n_1'$  и  $n_1''$ ) уже в явном виде включает в себя неизвестное  $n_2$ .

Определение оптических постоянных по методу двух сред описано в работах [3, 4]. В настоящей работе этот метод применен в рамках спектрофотометрии МНПВО, когда выполняется соотношение [1], т. е. в случае сравнительно малых значений  $\alpha$  [2]. Такой подход позволяет значительно упростить вычисление, а главное, получить аналитическое выражение для  $n_2$  (см. гл. «Дополнение» в [2]).

При использовании стандартного угла  $\theta = 45^\circ$  запись спектра можно производить и в неполяризованном свете. При этом нужно произвести пересчет интенсивности отраженного света для поляризованного света согласно выражению [5]

$$R = R_\perp \frac{S}{1 + S} + R_\parallel \frac{1}{1 + S},$$

где  $S$  — поляризационная характеристика прибора (отношение пропускания монохроматором перпендикулярной компоненты света к пропусканию параллельной компоненты). Для  $\theta = 45^\circ$   $R_\parallel = R_\perp^2$ . Показатель поглощения  $\alpha$  объекта при известном  $n_2$  вычисляется из соотношения (1).

С помощью этого метода были получены оптические постоянные для максимума полосы  $1540 \text{ см}^{-1}$  ненаполненного вулканизата и саженаполненного вулканизата.

Использовались призмы МНПВО из герmania ( $n_1 = 4$ ) и кремния ( $n_1 = 3,42$ ). Для ненаполненного вулканизата  $n = 1,48$ ;  $\alpha = 520 \text{ см}^{-1}$ ; для саженаполненного вулканизата  $n = 1,85$ ;  $\alpha = 1000 \text{ см}^{-1}$ . Показатель преломления ненаполненного вулканизата с точностью до ошибок эксперимента совпадает с показателем преломления чистого каучука  $n_D = 1,53$ .

Увеличение показателей преломления и поглощения саженаполненного вулканизата обусловлено высокими значениями оптических постоянных сажи; в случае поликристаллического графита для  $1540 \text{ см}^{-1}$  величина  $\bar{n}_2 = 3,4 - 1,34i$  ( $\bar{n} = n - ik$ ) [6]. Относительные погрешности измерения  $n_2$  и  $k_2$  составляют 5 и 10% соответственно. Сравнение полученных данных и результатов расчетов  $n_2$  и  $k_2$  по рефракционной формуле Лоренца — Лоренца [7] показывает, что имеется корреляция между значениями  $a$  и относительным объемом введенной сажи. Из сравнения наших данных с [8] можно заметить корреляцию между значениями  $a$  и относительным объемом сажи в резине и полиэтилене и отсутствие корреляции между относительным объемом сажи и значениями  $n_2$ . Вероятно, это связано с различиями в технологии приготовления образцов, а также в способах измерения отражения [2, 8]. Измеренные нами значения  $n_2$  саженаполненной резины характеризуют ее объемные свойства, тогда как данные работы [8], вероятно, в значительной степени отражают свойства поверхности черного полиэтилена.

**Структурные изменения в саженаполненной резине.** Процесс получения наполненной резины сводится к созданию между полимерными цепями дополнительных связей за счет реакции макромолекул с ингредиентами вулканизации и взаимодействия полимера с частицами наполнителя.

Рассмотрим структурные изменения, происходящие в полимере раздельно, в результате вулканизации и после введения наполнителя, а также суммарный эффект этих процессов.

Вследствие вулканизации (рис. 2, б) в спектре МНПВО появляется ряд новых по сравнению со спектром каучука (рис. 2, а) полос поглощения. Полосы  $1100, 1270 \text{ см}^{-1}$  обусловлены колебанием группировок, образовавшихся при окислении серы и серусодержащих соединений на поверхности образца при его нагревании в процессе вулканизации. Интенсивная полоса  $1015 \text{ см}^{-1}$  обусловлена, по-видимому, колебаниями атомов в насыщенных звеньях основной полимерной цепи, которые образовались в результате вулканизации. Невыясненным остается отнесение полосы  $1540 \text{ см}^{-1}$ , которая появилась также вследствие вулканизации. Кроме этого, происходит смещение полос деформационных колебаний СН метиленовых групп с  $1450 \text{ см}^{-1}$  (в каучуке) до  $1470 \text{ см}^{-1}$  (в вулканизате) и усиление колебания полосы  $1400 \text{ см}^{-1}$ .

Для саженаполненных полимеров характерно сужение ИК-полос МНПВО. Ширина полос поглощения при постоянной температуре связана с интенсивностью внутреннего движения молекул. Так, в кристаллах полосы более узкие, чем в жидкости. В наполненном полимере молекулы каучука адсорбируются на частицах сажи. В результате этого их подвижность снижается. Таким образом, сужение полос — следствие проявления универсального межмолекулярного взаимодействия полимера с наполнителем. Так же как и вулканизация, введение в каучук сажи приводит к появлению в спектре МНПВО полосы  $1015 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, в), которая отсутствовала в спектре ненаполненного каучука (рис. 2, а) и в спектре сажи (рис. 2, д). Наличие полосы  $1015 \text{ см}^{-1}$  как в саженаполненном каучуке, так и в ненаполненном вулканизате указывает на некоторую общность структурных изменений, происходящих в полимерной молекуле под влиянием сажи и серы. На частицах сажи содержатся центры, способные активировать разрыв двойных углеродных связей каучука, макромолекулы которого адсорбируются на поверхности наполнителя. Это приводит к уменьшению общей непредельности полимера. Действительно, в спектре саженаполненного каучука наблюдается существенное уменьшение интенсивности полосы двойной связи С=С.

Суммарный эффект структурных изменений при совместном действии двух процессов — вулканизации и взаимодействия каучука с наполнителем — приведен на рис. 2, г. Этот спектр отличается от спектра ненаполненного вулканизата (рис. 2, б) и спектра наполненного каучука (рис. 2, в) и не является их аддитивным наложением. Из сравнения рис. 2, б и г следует, что в спектре саженаполненной резины отсутствуют интенсивные полосы  $1100$  и  $1270 \text{ см}^{-1}$ , наличие которых в спектре ненаполненного вулканизата было приписано образованию на его поверхности окисленных

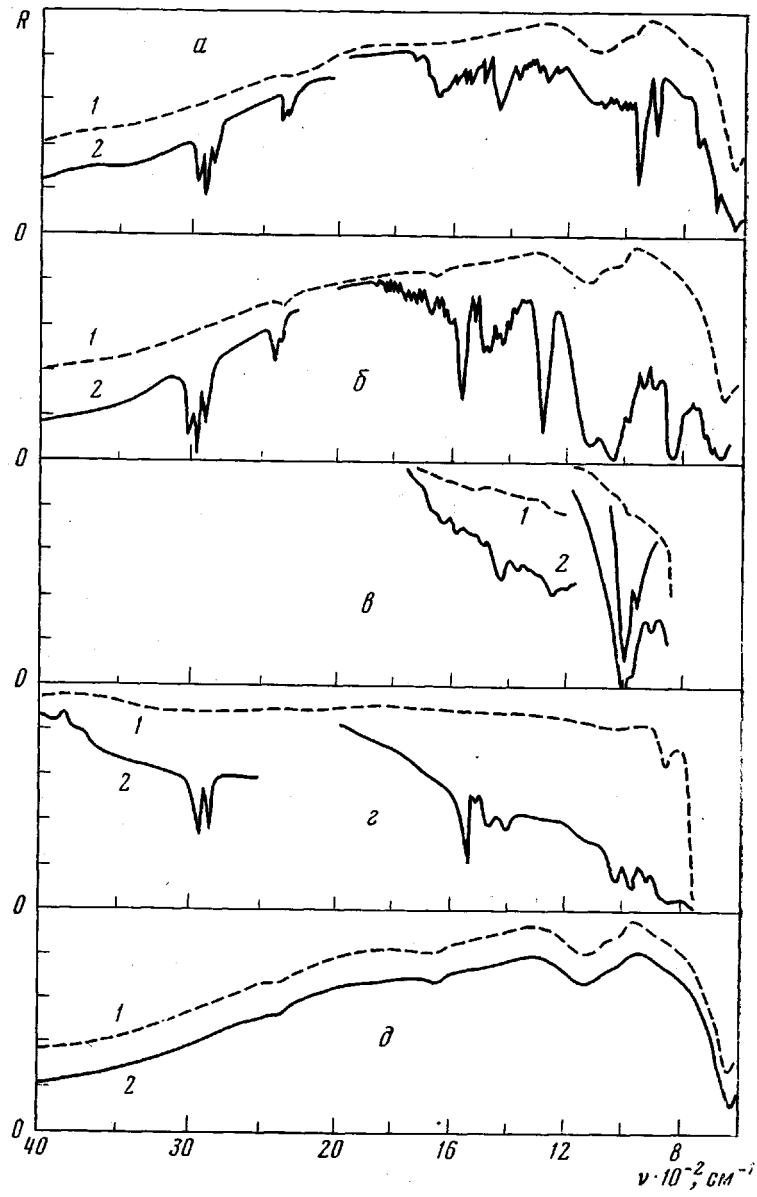


Рис. 2. Спектры каучука СКМС-30 АРК (α); ненаполненного вулканизата (β); наполненного сажей каучука (γ); саженаполненной резины (δ), записанные с элементом МНПВО из КРС-5,  $N = 19$  (α, β, δ) и из германия,  $N = 5$  (γ). 1 — базовые линии; 2 — спектры объектов; растяжка оси ординат: α, β — 1,5; γ — δ — 5

серусодержащих соединений. Из этого следует, что в присутствии сажи не происходит окисления ингредиентов вулканизации. Однако, ингибируя окислительные реакции, сажа способствует вместе с тем развитию процессов внутренней перестройки макромолекул под влиянием некоторых компонентов вулканизационной системы. Эти структурные изменения находят отражение в существенном изменении интенсивности полос 967, 1015 и  $1650 \text{ cm}^{-1}$  и исчезновении полосы  $2970 \text{ cm}^{-1}$ .

Для получения количественных данных об интенсивности спектров МНПВО в оптически неоднородных средах (таких, как саженаполненные каучуки), необходимо развитие теории спектроскопии МНПВО для случая гетерогенных сред. В настоящее время такой теории нет, однако сопостав-

ление относительных интенсивностей допустимо в узком участке одного и того же спектра МНПВО для полимеров с одинаковой степенью гетерогенности, имеющих не слишком отличающиеся коэффициенты поглощения. В нашем случае эти требования практически соблюдаются.

Из анализа спектров наполненной резины (рис. 2, г) и наполненного каучука (рис. 2, в) следует, что относительная интенсивность полос поглощения 1015 и 967  $\text{cm}^{-1}$  в этих полимерах различна и удовлетворяет неравенству

$$\left( \frac{I_{967}}{I_{1015}} \right)_{\text{рез}} > \left( \frac{I_{967}}{I_{1015}} \right)_{\text{кауч}}$$

Поскольку интенсивность полосы 1015  $\text{cm}^{-1}$  зависит от содержания группировок, образующихся в результате как вулканизации, так и взаимодействия молекул каучука с сажей, то в наполненном вулканизате возможно только увеличение ее интенсивности по сравнению с интенсивностью этого колебания в наполненном невулканизованном каучуке. Следовательно, выполнение неравенства возможно лишь при условии, что в резине интенсивность полосы 967  $\text{cm}^{-1}$  больше, чем в каучуке. Полоса 967  $\text{cm}^{-1}$  отвечает внеплоскостным деформационным колебаниям C—H в транс-1,4-звеньях полибутадиеновой цепочки. Поэтому относительное увеличение интенсивности этой полосы в наполненной резине указывает на увеличение содержания транс-1,4-звеньев. Полное исчезновение полосы 1650  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2, г) при возрастании числа транс-1,4-конфигураций за счет уменьшения цис-1,4-звеньев обусловлено тем, что валентные колебания связи C=C в транс-полибутадиене неактивны в ИК-спектре.

Ранее нами было показано [9], что в полибутадиене под влиянием серусодержащих соединений — альтакса, киптакса и серы — в процессе вулканизации образуются транс-1,4-звенья за счет цис-1,4-звеньев. Полученные в настоящей работе данные полностью с этим согласуются. Однако на основании полученных в настоящей работе данных следует, что сажа в присутствии серы существенно увеличивает цис-транс-изомеризацию.

Увеличение изомеризационного эффекта в саженаполненной резине может быть обусловлено следующими причинами: добавочной изомеризацией на активных центрах сажевых частиц, увеличением активности изомеризующего действия серусодержащих соединений при их адсорбции на частицах сажи, а также чисто геометрическим эффектом увеличения реакционной поверхности серусодержащих соединений, адсорбированных на мелкодисперсных частицах сажи.

Из сравнения рис. 2, а и г видно, что введение в каучук сажи не приводит к изменению интенсивности полосы 967  $\text{cm}^{-1}$  относительно полосы 1015  $\text{cm}^{-1}$ . Поэтому первое допущение исключается.

Таким образом, присутствие сажи не только не подавляет изомеризационных процессов в каучуке, происходящих под влиянием серусодержащих ингредиентов вулканизации, но значительно способствует их протеканию.

### Выводы

1. На основе полученных спектров многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) саженаполненных каучуков и вулканизатов сополимера дивинила со стиролом предложен метод определения оптических констант для полос с небольшим коэффициентом поглощения и с использованием двух элементов МНПВО, имеющих различные показатели преломления.

2. Определены показатели преломления и коэффициенты поглощения саженаполненного и ненаполненного вулканизатов. Показано, что показатели преломления ненаполненного вулканизата и каучука практически совпадают; показатель преломления наполненной резины существенно выше.

3. Обнаружены изменения в спектре МНПВО резины, обусловленные вулканизацией и введением сажи.

4. Обнаружены структурные изменения в саженаполненной резине. Показана ингибирующая роль сажи при окислении серусодержащих ингредиентов вулканизации.

5. Установлено увеличение изомеризующего эффекта ингредиентов серной вулканизации, вызванного введением сажи в полимер.

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

Поступила в редакцию  
6 IV 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Золотарев, Ю. Д. Пушкин, И. В. Пейсахсон, Приборы и техника эксперимента, 1970, № 5, 176.
2. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, изд-во «Мир», 1970.
3. В. М. Золотарев, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 62, 1966.
4. T. Hirschfeld, Appl. Spectr., 24, 277, 1970.
5. A. C. Gilby, J. Burr, B. Grawford, J. Phys. Chem., 70, 1520, 1525, 1966.
6. R. J. Foster, C. R. Howarth, Carbon, 6, 7, 1967.
7. В. М. Золотарев, А. Ф. Первей, Т. Г. Аркадова, Г. А. Муранова, Ж. прикл. спектроскопии, 16, 331, 1972; А. Ф. Первей, В. М. Золотарев, П. П. Егоров, Г. А. Муранова, Оптика и спектроскопия, 32, 607, 1972.
8. R. J. Bell, G. M. Goldman, J. Opt. Soc. America, 57, 12, 1967; J. M. Blea, W. F. Parks, R. A. R. Ade, R. J. Bell, J. Opt. Soc. America, 60, 603, 1970.
9. К. В. Нельсон, Н. Н. Новикова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 136.

#### STUDY OF THE IR-SPECTRA OF MULTI-ATTENUATED TOTAL INTERNAL REFLECTION OF CARBON BLACK-FILLED ELASTOMERS

K. V. Nel'son, T. G. Arkatova, V. M. Zolotarev

#### Summary

The IR-spectra of multi-attenuated total internal reflection (MATR) of carbon black-filled copolymers of butadiene with  $\alpha$ -methyl styrene have been obtained in the region  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . The optical constants of carbon black-filled elastomers have been determined by the simplified method of MATR-spectroscopy with the use of two elements for the case of bands with relatively large absorption. The structural changes in polymer molecules resulting from carbon black introduction have been considered. The isomerizing effect is stronger in carbon black-filled vulcanizates than in unfilled ones. Carbon black acts as inhibitor in oxidation of sulfur-containing vulcanization ingredients.