

УДК 541.64:539.2

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АГРЕГАТОВ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕРОВ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПОЛЯРНОЙ И НЕПОЛЯРНОЙ СРЕДАХ

© 1993 г. С. А. Патлажан\*, Е. Я. Мисочко\*, С. А. Снегур\*\*

\*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

\*\*Научно-исследовательский институт крупногабаритных шин  
320733 Днепропетровск, ул. Кротова, 16

Поступила в редакцию 15.04.93 г.

Методом широкоуглового рассеяния света исследованы структурные особенности агрегатов частиц полимеров кремниевой кислоты (Ultrasil VN-3, Zeosil 160, Zeosil 240 и Percosil KS404) в полярной (дистиллированная вода) и неполярной (толуол) средах. Показано, что агрегаты являются фрактальными объектами, а их структура характеризуется величиной фрактальной размерности. На малых масштабах (<120 нм) фрактальная размерность ( $D = 1.6 - 1.9$ ) меньше, чем на больших ( $D = 2.1 - 2.36$ ) и зависит от сорта частиц и полярности дисперсной среды. На основе проведенных измерений предложена трактовка усиливающих способностей исследованных марок полимеров кремниевой кислоты, используемых в промышленности в качестве наполнителей резин.

Высокодисперсные частицы полимеров кремниевой кислоты (белая сажа) являются одним из наиболее перспективных усилителей резин. Их преимущество (по сравнению с техническим углеродом) выражается, в частности, в увеличении прочности и сопротивления раздиру наполненных ими резин [1]. В настоящее время принято считать, что усиливающая способность активных наполнителей тесно связана с образованием в теле композита пространственной сетки, образуемой слипшимися частицами наполнителя. В отличие от случайно распределенных частиц, связь которых характеризуется наличием переключационного кластера, структурными элементами сетки, образуемой взаимодействующими частицами, являются коллоидные агрегаты. Такое представление позволяет предположить, что наблюдаемый на опыте разброс физико-механических свойств резин, наполненных различными марками белой сажи, есть результат возникновения пространственных структур с различной морфологией. Этот вывод косвенно подтверждает чувствительность усиливающих способностей активных наполнителей к условиям их диспергирования в связующем.

Для детальной проработки концепции взаимосвязи физико-механических свойств резин с пространственной связностью частиц наполнителя необходимо иметь количественные представления о морфологии образующихся агрегатов. Методами компьютерного моделирования было показано, что коллоидные агрегаты представляют собой самоподобные объекты, структура которых инвариантна при изменении масштаба [2]. Такие

объекты принято называть массовыми фракталами [3]. Их структурная неупорядоченность характеризуется фрактальной размерностью  $D$ , связывающей количество входящих в агрегат частиц  $N$  с его размером  $R$

$$N \sim R^D. \quad (1)$$

Параметр  $D$  можно рассматривать так же как характеристику рыхлости агрегата. Чем меньше фрактальная размерность, тем агрегат более рыхлый. Величина фрактальной размерности в зависимости от механизма агрегирования частиц может лежать в диапазоне от 1 до 3 [2]. Для слабо разветвленных фрактальных объектов  $D < 2$ , а в разветвленных и извилистых структурах –  $D > 2$ . В плотноупакованных пористых структурах величина  $D$  близка к трем. Фрактальная размерность агрегатов размерами порядка 1 мкм непосредственно измеряется экспериментально методом рассеяния света.

Агрегационная способность микрочастиц определяется силами межчастичных взаимодействий. Между частицами полимеров кремниевой кислоты доминируют электростатические взаимодействия, обусловленные некомпенсированными гидроксильными группами на их поверхности [4]. Очевидно, что величина этих взаимодействий зависит от диэлектрических характеристик среды, в которую погружены частицы. Поэтому можно ожидать, что изменение полярности последней будет отражаться на структурных особенностях возникающих агрегатов. Известно [2], что вязкость среды влияет лишь на кинетику агрегирования, но не на строение агрегатов. Поэтому для проведения структурных исследований последних

в качестве дисперсной среды удобно выбрать низкомолекулярные жидкости с низкой вязкостью.

Цель настоящей работы – измерение методом широкоуглового рассеяния света фрактальной размерности агрегатов различных промышленных марок кремнекислотных наполнителей Ultrasil VN-3 (фирмы DEGUSSA, площадь удельной поверхности по BET – 170 м<sup>2</sup>/г), Zeosil 160 и Zeosil 240 (RHONE-POULENG, 170 и 240 м<sup>2</sup>/г соответственно), Percosil KS404 (AKZO, 170 м<sup>2</sup>/г), БС-120 (отечественного производства, 120 м<sup>2</sup>/г) и анализ на этой основе их усиливающих способностей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фрактальные размерности агрегатов определяли методом рассеяния света, широко используемым для изучения фрактальных объектов, в частности в силиконовых системах, обладающих большим разнообразием случайных структур [5]. Физической основой метода является характерная для фрактальных объектов степенная зависимость интенсивности рассеяния света  $I$  от модуля вектора рассеяния  $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin(\theta/2)$  [6]

$$I(q) = A q^{-a}, \quad (2)$$

где  $\lambda > r_0$  – длина волны света в среде ( $r_0 \sim 10 - 25$  нм – характерный размер частиц белой сажи),  $\theta$  – угол рассеяния. Вектор рассеяния  $q$  характеризует масштаб длины рассеивающих фрагментов агрегата порядка  $L \sim q^{-1}$ . Величина  $a$  называется показателем Порода и совпадает с фрактальной размерностью  $D$  массовых фракталов. Согласно формуле (2), индикатриса рассеяния света от фрактальных объектов, представленная в логарифмических координатах ( $y = \lg(I)$ ,  $x = \lg(q)$ ), должна быть прямой с тангенсом угла наклона, равным  $D$ .

#### Приготовление образцов

Навески исследуемого кремнекислотного наполнителя весом  $10^{-3} - 10^{-4}$  г заливали дисперсной жидкостью (дистиллированная вода или толуол) в объеме 30 мл. Мелкодисперсные суспензии приготавливали ультразвуковой обработкой среды в течение 5 мин на диспергаторе УЗДН-3 с частотой 35 кГц при токе 0.5 А. Энергия, поглощаемая образцом при диспергировании, была измерена термографически и составляла 0.7 Дж/(г с). Разогрев образца в процессе диспергирования не превышал 30°C.

В ходе экспериментов было отмечено значительное взаимодействие частиц кремнекислотного наполнителя со стеклянными стенками измерительных кювет (на внутренней стороне кювет после их высушивания наблюдался белый налет). Это объясняется взаимодействием гидроксильных групп на поверхности частиц полимеров кремниевой кислоты и стекла кюветы, что при-

водило к значительному разбросу экспериментальных данных. Для устранения артефактов измерительные кюветы и стаканчик для диспергирования были силанизованы в 10%-ном растворе диметилдиоксида в бензоле (реакция проводилась в течение 10 ч с последующей сушкой посуды при 180°C).

Сразу после диспергирования суспензию переливали в цилиндрическую оптическую кювету диаметром  $d = 30$  мм. Концентрацию наполнителя с выбирали, исходя из условия однократного рассеяния света

$$K_p d \ll 1, \quad (3)$$

где  $K_p$  – коэффициент интегрального рассеяния света диспергированными частицами. Нижняя граница концентраций определялась рассеянием чистой жидкостью на основании неравенства

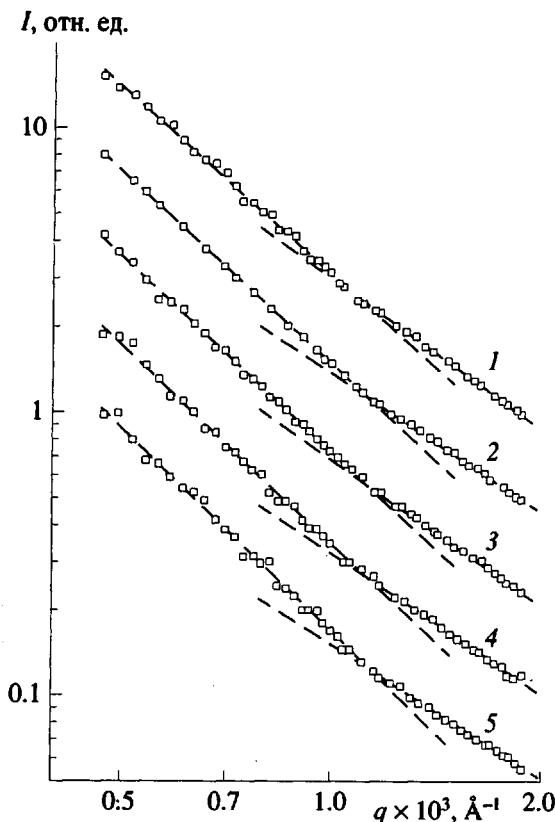
$$I_c \gg I_x. \quad (4)$$

Здесь  $I_c$  и  $I_x$  – интенсивности рассеяния суспензии и дисперсной среды соответственно. Это условие практически определяет и рабочий диапазон углов рассеяния. В экспериментах, как правило, интенсивность рассеяния суспензии в ~100 раз превышала интенсивность рассеяния дисперсной среды в выбранном рабочем диапазоне углов 20° - 90°.

#### Измерение индикатрисы рассеяния

Измерения индикатрисы рассеяния проводили на автоматизированной установке, созданной на базе модернизированного прибора ФПС-3 и измерительно-вычислительного комплекса МЭКС. В качестве источника излучения использовали Не-Не-лазер с длиной волны излучения в вакууме  $\lambda_0 = 633$  нм и вертикальной (относительно плоскости регистрации) поляризацией. Сигнал рассеянного света регистрировали фотоумножителем, закрепленным на подвижном гoniометре, управление которым осуществлялось ЭВМ. Точность установки начального угла измерений составляла ±0.3°. Регистрацию сигнала фотоумножителя проводили ЭВМ автоматически через 1°. Запись индикатрисы рассеяния в диапазоне углов 20° - 90° производили в течение 3 мин. Результаты измерений визуализировали на графическом мониторе в процессе регистрации и записывали на магнитный диск для дальнейшей обработки.

Рассеивающая способность мелкодисперсной среды определяется как концентрацией и размерами рассеивающих частиц, так и разностью показателей преломления частиц и жидкости. Последнее накладывает дополнительные ограничения на выбор дисперсионных жидкостей при измерениях индикатрис рассеяния от слабоконцентрированных суспензий. В предварительных экспериментах с различными дисперсионными средами были подобраны в качестве полярной среды дистиллированная вода, и неполярной



**Рис. 1.** Индикатрисы рассеяния света агрегатами различных промышленных марок кремнекислотных наполнителей в толуоле: 1 – Ultrasil VN-3; 2 – Zeosil 240; 3 – Zeosil 160; 4 – Percasil KS404; 5 – БС-120. Штриховыми линиями показана линейная аппроксимация по формуле (2).

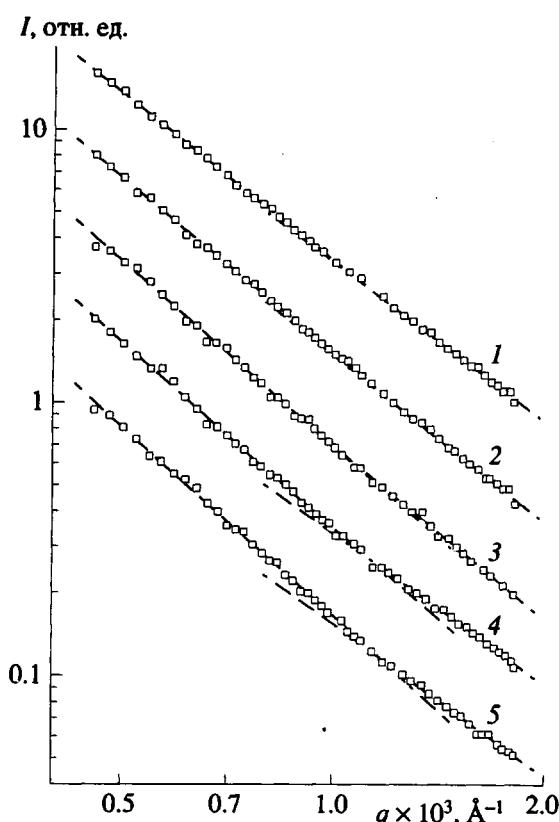
среды – толуол, в которых обеспечивалось надежное измерение интенсивности рассеяния коллоидными частицами в рабочем диапазоне углов рассеяния.

Измерение индикатрисы рассеяния от каждого образца проводили 10 - 12 раз. Для каждого типа частиц измерения повторяли на четырех - пяти образцах. В результате число измерений достигало 40 - 50.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рабочем диапазоне углов индикатрисы рассеяния света становятся стабильными в среднем через 15 - 20 мин после прекращения диспергирования всех исследуемых сортов кремнекислотного наполнителя. Это свидетельствует о полном прекращении процесса образования агрегатов с размерами  $r > 250$  нм (верхняя граница разрешения прибора, определяемая минимальным углом рассеяния  $20^\circ$ ).

На рис. 1 и рис. 2 приведены типичные индикатрисы рассеяния исследуемых супензий. В логарифмических координатах измеренные



**Рис. 2.** Индикатрисы рассеяния света агрегатами различных промышленных марок кремнекислотных наполнителей в воде: 1 – Zeosil 160; 2 – Ultrasil VN-3; 3 – Percasil KS404; 4 – БС-120; 5 – Zeosil 240.

зависимости  $I(q)$  имеют явно выраженные линейные участки, характерные для рассеяния света фрактальными структурами. Для всех исследованных марок кремнекислотного наполнителя можно указать два линейных участка с разными наклонами. Излом наблюдается в области угла рассеяния  $q = 48^\circ$ . При этом на меньших углах рассеяния  $I(q)$  изменяется более резко, что в соответствии с выражением (2) указывает на изменение структуры агрегатов (уменьшении фрактальной размерности) на масштабе размеров  $r < r^* \sim 1/q(48^\circ) = 120$  нм. Наиболее сильно этот эффект проявляется в толуоле: в зависимости от типа наполнителя наклон аппроксимационных прямых изменяется на 25 - 45%. В водной среде изменение наклона, как правило, не превышает 10%.

Определение фрактальной размерности агрегатов проводили линейной аппроксимацией экспериментальной зависимости  $I(q)$  в логарифмических координатах в диапазоне углов  $20^\circ - 48^\circ$  и  $48^\circ - 90^\circ$  методом наименьших квадратов. Измеряли тангенсы углов наклона прямых, которые в соответствии с выражением (2) дают значения

**Таблица 1.** Средние значения фрактальных размерностей кремнекислотных наполнителей в толуоле (диспергирование при частоте 35 кГц)

Марка белой сажи	$D_1$	$D_2$	Степень асимметрии $K$	$D_1$	$D_2$	Степень асимметрии $K$		
	диапазон измерений, град			диапазон измерений, град				
	23° - 48°	48° - 90°		23° - 48°	48° - 90°			
Ultrasil VN-3	2.215 ± 0.032	1.783 ± 0.050	1.242	2.121 ± 0.024	2.036 ± 0.025	1.042		
Zeosil 240	2.272 ± 0.030	1.640 ± 0.037	1.385	2.318 ± 0.030	1.917 ± 0.031	1.209		
Zeosil 160	2.294 ± 0.041	1.765 ± 0.045	1.300	2.059 ± 0.019	1.911 ± 0.022	1.077		
Percasil KS404	2.363 ± 0.031	1.677 ± 0.047	1.409	2.238 ± 0.021	2.127 ± 0.023	1.052		
БС-120	2.366 ± 0.042	1.551 ± 0.052	1.525	2.253 ± 0.034	1.865 ± 0.040	1.208		

фрактальных размерностей  $D_1$  и  $D_2$  на масштабах 120 - 250 нм и 75 - 120 нм соответственно. Точность аппроксимации определялась флуктуациями оптической плотности суспензии и шумами измерительной аппаратуры. Результат считали удовлетворительным, если коэффициент корреляции, характеризующий точность аппроксимации, был не ниже 0.993.

Результаты измерений в толуоле и дистиллированной воде суммированы в табл. 1. Измеряемые величины  $D_1$  и  $D_2$  имеют статистический разброс, что вполне естественно для сильно неупорядоченных объектов, какими являются агрегаты кремнекислотных наполнителей. Усреднение проводили по полной серии из  $n = 40 - 50$  измерений, так как средние значения выборочных измерений на одном образце находились в пределах 90%-ного доверительного интервала. Приведенные в табл. 1 90%-ные доверительные интервалы рассчитывали по формуле  $\Delta = St\Delta D/(n)^{1/2}$ , где  $St$  - коэффициент Стьюдента,  $\Delta D$  - среднеквадратичная ошибка измерений.

Дополнительным параметром, характеризующим особенности исследуемых структур, может служить отношение  $K = D_1/D_2$ , показывающее относительное изменение фрактальной размерности агрегатов на различных масштабах размеров. Эти величины также даны в табл. 1.

#### Структура агрегатов белой сажи в полярной и неполярной средах

Приведенные результаты показывают, что коллоидные агрегаты исследуемых промышленных наполнителей обладают самоподобной (фрактальной) структурой ( $D > 2$ ) и размерами, превышающими 250 нм. Характерной особенностью агрегатов является уменьшение фрактальной размерности на масштабе длин  $r^* < 120$  нм. Данный факт можно интерпретировать как переход на масштабе  $r^*$  от одного вида структуры к другому: агрегаты микрочастиц полимеров кремниевой кислоты оказываются более рыхлыми на масштабах  $r < r^*$ , чем при  $r > r^*$ . Последнее обусловлено

существованием на малых масштабах менее разветвленных структур типа жестких цепочек, составленных из микрочастиц (персистентная длина цепочек превышает размеры отдельных частиц  $r_0$ ). На масштабах  $r > r^*$  появляется большее число разветвлений, что приводит к увеличению плотности агрегата. Наличие коротких жестких цепочек с размерами ~50 - 150 нм подтверждается данными электронной микроскопии [3].

Несмотря на качественную аналогию индикаторов рассеяния, разные марки кремнекислотных наполнителей отличаются конкретными значениями фрактальных размерностей  $D_1$  и  $D_2$ , а также степенью асимметрии структуры  $K$ . Сравнение  $D_1$  и  $D_2$  агрегатов кремниевой кислоты в дистиллированной воде и толуоле (табл. 1) показывает, что изменение полярности среды существенно изменяет структуру агрегатов. Фрактальная размерность  $D_1$  (большие масштабы) с уменьшением полярности дисперсной среды возрастает (за исключением Zeosil 240), а величина  $D_2$  (малые масштабы) - падает. Отмеченные изменения, по-видимому, зависят от плотности свободных гидроксильных групп на поверхности микрочастиц и степени их экранировки полярными молекулами воды. Влияние экранировки косвенно подтверждает также факт уменьшения параметра  $K$  в водной среде: экранировка полярными молекулами приводит к уменьшению эффективной энергии взаимодействия гидроксильных групп на поверхности микрочастиц, что в свою очередь способствует уменьшению персистентной длины цепочек на малых масштабах и увеличению фрактальной размерности  $D_2$  (данний вывод следует из теории полизелектролитов [7]).

В неполярной среде (толуол), которая в какой-то степени моделирует взаимодействия в неполярной каучуковой матрице, наименьшую фрактальную размерность на больших масштабах имеет Ultrasil VN-3, а наибольшую - Percasil KS404. Фрактальные размерности  $D_1$  агрегатов наполнителей Zeosil 160 и Zeosil 240 практически одинаковы (в пределах 90%-ного доверительного интервала), что сказывается на близости проч-

ностных характеристик наполненных ими резин (табл. 2).

*Возможный механизм взаимосвязи прочностных свойств резин со структурой агрегатов из частиц белой сажи*

Полученные в работе данные о структурных характеристиках агрегатов частиц белой сажи в толуоле можно использовать для анализа физико-механического поведения наполненных неполярных каучуков. Это тем более оправдано, если принять за основу тот факт, что влияние конкретной матрицы на структуру агрегатов частиц наполнителя определяется лишь ее полярностью (но не вязкостью). Основой для такого предположения могут служить результаты компьютерного моделирования процессов агрегирования [2]. Выделим среди всех возможных механизмов усиления каучуков лишь два, которые чувствительны к структуре агрегатов частиц наполнителя: межфазное взаимодействие каучук–наполнитель и прочность сетки, образованной частицами наполнителя.

Эффективное межфазное взаимодействие включает в себя не только физическое или химическое взаимодействие на поверхности отдельных частиц наполнителя, но и стерическое взаимодействие макромолекул каучука с их агрегатами. Последнее проявляется в проникновении макромолекул матрицы между неупорядоченно расположеными отдельными "ветвями" агрегатов. Очевидно, что проникновение полимерных цепей внутрь агрегатов определяется рыхлостью последних. Поэтому с увеличением рыхлости периферии агрегатов (т.е. с уменьшением фрактальной размерности  $D_1$  на больших масштабах), возрастает их адгезионное взаимодействие с матрицей и увеличивается прочность резин на разрыв.

Известно также, что прочность наполненных резин зависит от прочности и густоты сетки связей в агрегатах. Следует ожидать, что при фиксированной энергии взаимодействия между частицами наполнителя уменьшение фрактальной размерности агрегатов должно приводить к падению сопротивления резин раздиру.

Таким образом, с точки зрения влияния структуры агрегатов на прочностные свойства резин первой и второй из отмеченных выше механизмов усиления носят противоположную направленность: уменьшение фрактальной размерности агрегатов усиливает межфазное взаимодействие, но уменьшает прочность самих агрегатов. Исходя из этого, можно заключить, что наибольшей прочности должна соответствовать некоторая оптимальная величина фрактальной размерности  $D$  агрегатов наполнителей.

Данные стандартных физико-механических испытаний резин, выполненных в НИИ крупно-

Таблица 2. Результаты испытаний кремнекислотных наполнителей в стандартном рецепте

Наполнитель	Предел прочности, МПа	Сопротивление раздиру, кН/м
Ultrasil VN-3	21.3	58
Zeosil 240	21.5	67
Zeosil 160	22.5	64
Percasil KS404	18.1	54

габаритных шин (табл. 2)<sup>1</sup>, и полученные результаты, касающиеся структуры агрегатов кремнекислотных наполнителей в неполярной среде (табл. 1), показывают отсутствие какой-либо корреляции характеристик материалов с фрактальной размерностью  $D_2$ , соответствующей мелкомасштабной структуре сетки, образованной частицами наполнителя. Вместе с этим измеренные в толуоле фрактальные размерности  $D_1$  агрегатов различных марок белой сажи коррелируют с изменениями прочностных характеристик резин: наименьшие сопротивление раздиру и прочность на разрыв имеют материалы, наполнители которых характеризуются минимальной (Ultrasil VN-3) и максимальной (Percasil KS404) фрактальными размерностями  $D_1$  (2.215 и 2.363 соответственно). Из этого следует, что прочностные свойства резин с кремнекислотным наполнителем марки Ultrasil VN-3, лимитируются густотой сетки связей между частицами в агрегатах на масштабах длин  $r > r^* \sim 120$  нм, т.е. прочностью агрегатов. Уменьшение сопротивления раздиру резин, наполненных белой сажей марки Percasil KS404, объясняется высокой плотностью агрегатов (большие значения  $D_1$ ), что ограничивает проникновение в них макромолекул каучука. Резины с наполнителями типа Zeosil 160 и Zeosil 240 демонстрируют наивысшие среди изученных наполнителей прочностные показатели. Это позволяет сделать вывод о том, что измеренные нами фрактальные размерности, характеризующие структуру этих наполнителей в толуоле, лежат вблизи оптимального значения  $D_1 = 2.27 - 2.29$ .

Проведенное исследование показывает, что метод широкоуглового рассеяния света позволяет количественно характеризовать агрегаты частиц кремнекислотных наполнителей на масштабах длин  $r < 250$  нм и установить особенности их структуры, влияющие на прочностные свойства резин. Поскольку данный метод не влияет на исследуемую систему и позволяет изучать агрегаты в самой дисперсной среде, он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, например, с электронно-микроскопическими. В частности, этот метод может быть использован для изучения процессов роста агрегатов и

<sup>1</sup> Физико-механические испытания резин с наполнителем БС-120 не проводили.

влияния условий диспергирования и концентрации наполнителя на структуру агрегатов. Возможности метода могут быть существенно расширены исследованиями малоуглового рассеяния света. Так, при минимальном угле рассеяния  $2^\circ$ , можно изучать структурные свойства наполнителя на масштабах  $r \leq 2 \text{ мкм}$  и тем самым характеризовать состояние поверхности агрегатов и крупномасштабной сетки наполнителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усиление эластомеров / Под. ред. Краус Дж. М.: Химия, 1968.
2. Meakin P. Random Fluctuations and Pattern Growth: Experiments and Models / Eds. by Stanley H.E., Ostrowsky N. NATO ASI Series. 1988. V. 157. P. 174.
3. Viceck T. Fractal Growth Phenomena. World Sci. Singapur. 1989.
4. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнеземов и силикатов. М.: Мир, 1982.
5. Kjems J.K., Posset D. Random Fluctuations and Pattern Growth: Experiments and Models / Eds. by Stanley H.E., Ostrowsky N. NATO ASI Series. 1988. V. 157. P. 7.
6. Martin J.E., Hurd A.J. // J. Appl. Cryst. 1987. V. 20. № 1. P. 61.
7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

## Structural Peculiarities of the Aggregated Particles of Polysilicic Acid in Polar and Nonpolar Media

S. A. Patlazhan\*, E. Ya. Misochnko\*, and S. A. Snegur\*\*

\* Institute of Chemical Physics at Chernogolovka, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka 142432 Russia

\*\* Scientific Research Institute for Large-Size Tires, ul. Krotova 16, Dnepropetrovsk, 320733 Ukraine

**Abstract** – Wide-angle light scattering was used to study structural peculiarities of the aggregates of particles of polysilicic acid (Ultrasil VN-3, Zeosil 160, Zeosil 240, and Percosil KS404) in polar (distilled water) and nonpolar (toluene) media. It was shown that the aggregates are fractal objects, and their structure is described by fractal dimension. For small size scales ( $L < 120 \text{ nm}$ ), the fractal dimension  $D$  is smaller than for large size scales ( $D = 1.6 - 1.9$  and  $2.1 - 2.36$ , respectively) and depends on the particle type and the polarity of the dispersion medium. Based on the results of the measurements we performed, we discuss the reinforcing abilities of polymers of silicic acid commercially used as rubber fillers.