

УДК 66.014

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПЛЕНОК КАУЧУКОВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИКАТОРОВ НАНОРАЗМЕРНОГО ТИПА С ИНТЕРПРЕТАЦИЕЙ РЕЗУЛЬТАТОВ НА ОСНОВЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Чичварин А.В., Игуменова Т.И., Крахт Л.Н.

Старооскольский технологический институт (филиал) ФГОУ ВПО НИТУ МИСиС,

Старый Оскол, e-mail: kaf.himia@mail.ru;

ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия», Воронеж,

e-mail: igynti8@rambler.ru.

Проведено исследование поведения различных каучуков в присутствии модификаторов наноразмерного типа. В качестве последних выбрана смесь фуллеренов группы C_{50} - C_{92} . Метод исследования – инфракрасная спектроскопия. Обработка массивов экспериментальных данных проведена для извлечения скрытой информации о химических взаимодействиях смеси фуллеренов с каучуковой основой. В работе проанализированы очень малые изменения оптической плотности характерных групп каучуков как реакция на введение смеси фуллеренов. Для решения поставленных задач применен многомерный факторный анализ. На основании статистической обработки полученных данных показана эффективность многомерного факторного анализа инфракрасных спектров. Показано влияние фуллеренов на макромолекулы исследуемых каучуков. Определен предположительный механизм взаимодействия вводимых модификаторов с каучуковой основой. Установлено, что взаимодействие смеси фуллеренов с каучуками протекает по несопряженным двойным связям.

Ключевые слова: каучук, фуллерен, факторный анализ, инфракрасный спектр

EXPLORATION INFRARED SPECTRUM OF SYNTHETIC RUBBERS SKIMS TOGETHER WITH CARBON NANOTUBE COUPLING AGENT FOR THE REASON CHEMOMETRICS APPROACH

Chichvarin A.V., Igumenova T.I., Kraht L.N.

Stary Oskol Technological institute (branch) NRTI «MISA», Stary Oskol, e-mail: kaf.himia@mail.ru;

Voronezh State Tehnological Academy, Voronezh, e-mail: igynti8@rambler.ru.

The analysis of results chemo metrics research as respects to some synthetic rubbers skims together with nanomodifiers. Structure of use modifiers a mix of fullerenes C_{50} - C_{92} . Research synthetic rubbers skims carry out IR- spectroscopy. Data processing make for the purpose in order to receive hide information about chemical interaction fullerenes with synthetic rubber base. In this state analyze low fellow changes of transmission density typical chemical bond synthetic rubbers, under the impact of nanomodifiers. For solution these problems use multidimensional factor analysis. Statistical data manipulations show effectiveness multidimensional analysis of infrared spectrum. To determine influence fullerenes mix on the macromolecules of explore synthetic rubbers. Discover response mechanism nanomodifiers on the synthetic rubbers skims. Ascertain, what chemical reaction fullerenes mixes together with synthetic rubbers go on disconnected double bond.

Keywords: synthetic rubber, fullerene, infrared spectrum, factor analysis

В настоящее время внимание исследователей привлекает проблема создания полимеров, имеющих в своей структуре частицы наноразмерного типа. К таковым относятся углеродные наноматериалы, в частности, фуллерены и их смеси. Открытые в середине 80-х годов прошлого столетия [5] фуллерены вызывают большой интерес исследователей, благодаря гамме присущих им уникальных свойств. Модификация полимеров фуллеренами и углеродными наноматериалами позволяет получать композиции материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств [1, 4].

Особый интерес представляет изучение механизмов взаимодействия модификаторов наноразмерного типа, в качестве которых в данной работе используется смесь фуллеренов определенного состава, с каучуками различной структуры. В контексте

этого основной проблемой является интерпретация получаемых экспериментальных данных ввиду чрезвычайной схожести результатов, что связано с малыми концентрациями вводимых модификаторов.

В качестве объектов исследования рассматривали полибутадиены СКД, синтезированные на неодимовом СКД Nd и титановом СКД Ti катализаторе, натуральный каучук двух видов – НК и НКМ – с различной степенью однородности; двойной сополимер этилена и пропилена СКЭП; стирольный каучук СКС30; бутил каучуки – хлорбутил каучук ХБК, бромбутил каучук ББК и бутил каучук БК.

Для уточнения процессов, происходящих в анализируемых каучуках, они были подвергнуты переосаждению с целью очистки от антиоксидантов. Переосаждались 3%-е толуольные растворы каучуков в

этиловом спирте, с дальнейшей сушкой под тягой до полного удаления растворителя, о чем судили по постоянной массе каучука. Взвешивание проводили на аналитических весах НТР-120СЕ, точность ±0,1 мг. Для интенсификации процесса растворения использовали орбитальный шейкер OS 350R. Частота вращения составила 150 об/имн.

Модификация исследуемых полимеров проводилась смесью фуллеренов следующего состава C_{50} – C_{58} (14.69%), C_{60} (63,12%), C_{62} – C_{68} (5.88%), C_{70} (13.25%), C_{72} – C_{92} (3.06%), для чего был приготовлен их раствор в толуоле [2]. Из расчета внесения необходимой концентрации смеси фуллеренов, в 3%-й толуольный раствор переосажденных каучуков было внесено расчетное количество раствора фуллеренов.

Для определения структуры исследуемых каучуков использовали метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в варианте с 10-кратным прохождением луча через пробу и кристалл НПВО. Исследование проводили на ИК-Фурье спектрометре NICOLET6700. Выбранный спектральный диапазон составил от 400 до 4000 см⁻¹. Для регистрации оптических характеристик использовали монолитные пленки каучуков, толщиной 20 мкм, полученные на алюми-

ниевой подложке из 1% толуольных растворов. Окисление пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 при температуре 373 К.

Обработка спектральных данных проводилась на основании факторного анализа с целью извлечения из массивов экспериментальных данных скрытой информации о внутренних и внешних факторах, определяющих поведение системы [3]. Для этого матрицу наблюдаемых данных X разложили на произведение двух матриц, одна из которых (матрица S) относится к внутренним факторам, а другая (матрица L) связана с индивидуальными показателями этих факторов, проявляемых внешне. X отличается от произведения SL на величину матрицы случайных ошибок E :

$$X = SL + E.$$

Для нахождения внутренних факторов L , посредством диагонализации корреляционной матрицы было получено соотношение:

$$Y = XL^T(LL^T)^{-1},$$

где Y – новое факторное пространство.

В табл. 1 представлены результаты факторного анализа – собственные значения матрицы экспериментальных данных по ИК-спектрам МНПВО 36 пленок исследуемых каучуков.

Таблица 1

Собственные значения матрицы спектральных данных. Метод извлечения – метод главных компонент

Значение	Собственное значение	Процент общей дисперсии	Накопленное собственное значение	Накопленный процент
1	24,78988	68,86077	24,78988	68,86077
2	5,49134	15,25372	30,28121	84,11448
3	2,53739	7,04831	32,81861	91,16279
4	1,34729	3,74248	34,16590	94,90527

Из анализа табл. 1 следует вывод, что четыре извлеченных вектора главных компонент охватывают 94,9% общей дисперсии, т.е. изменчивости спектральных данных. Так как главные компоненты соотносятся со спектрами проб по их номерам, то каждая компонента сжимает спектры группы проб в один спектр, являющийся групповой характеристикой. Четыре собственных значения означают разбиение всех исследованных 36 спектров на четыре группы. При этом исследованная корреляционная матрица плохо обусловлена из-за схожести спектров, ее детерминант близок к нулю, т.е. все спектры достаточно сильно коррелируют друг с другом. Поэтому максимальное число извлекаемых главных компонент равно числу положительных собственных значений.

В табл. 2 представлены нагрузки векторов исходными спектрами исследованных образцов. Следует обратить внимание на значимые нагрузки – более 0,7.

Следовательно, приходим к выводу, что необходимо подвергнуть анализу ИК спектры в следующих группах:

1-я группа, относящаяся к фактору 1: пробы №№ 7, 8, 9, 12, 17, 18, 25, 26, 27, 34, 35, 36. Обозначим ее как изобутен-изопреновая группа каучуков.

2-я группа, относящаяся к фактору 2: пробы №№ 1, 2, 4, 5, 6, 11, 20, 23. Это каучуки, подвергнутые термической обработке.

3-я группа, относящаяся к фактору 3: пробы №№ 3, 10, 13, 16, 19, 21, 22, 28, 29, 30, 31. Группу можно охарактеризовать как этилен-пропилен-диеновая.

Нагрузки факторов

Пере- менные	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4	Пере- менные	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4
1	0,015	0,962	0,172	-0,060	19	0,474	0,308	0,764	-0,139
2	0,268	0,775	0,147	0,458	20	0,025	0,956	0,194	-0,056
3	0,451	0,081	0,779	0,377	21	0,437	0,076	0,782	0,379
4	0,165	0,920	0,222	0,065	22	0,356	0,278	0,807	0,049
5	0,304	0,865	0,292	0,014	23	0,396	0,715	0,079	0,487
6	0,168	0,932	0,109	-0,061	24	0,394	0,687	0,050	0,503
7	0,915	0,172	0,353	0,066	25	0,903	0,175	0,379	0,077
8	0,907	0,171	0,371	0,084	26	0,907	0,175	0,369	0,083
9	0,906	0,180	0,363	0,106	27	0,914	0,160	0,360	0,071
10	0,439	0,274	0,785	-0,224	28	0,427	0,261	0,783	-0,226
11	0,077	0,970	0,191	0,009	29	0,442	0,247	0,782	-0,206
12	0,911	0,157	0,369	0,069	30	0,445	0,066	0,786	0,365
13	0,355	0,249	0,816	0,051	31	0,347	0,280	0,815	0,013
14	0,569	0,559	0,357	0,448	32	0,657	0,216	0,616	0,262
15	0,653	0,279	0,595	0,240	33	0,659	0,216	0,617	0,268
16	0,456	0,067	0,783	0,361	34	0,913	0,172	0,354	0,083
17	0,911	0,157	0,369	0,074	35	0,913	0,174	0,352	0,089
18	0,906	0,169	0,375	0,091	36	0,915	0,161	0,358	0,077
Переменные	Фактор 1		Фактор 2		Фактор 3		Фактор 4		
Извлеченная дисперсия	14,07276		8,198203		9,981978		1,912957		
Доля дисперсии	0,39091		0,227728		0,277277		0,053138		

Четвертому фактору принадлежит всего 5,3% общей дисперсии данных, он не обладает нагрузками более 0,7 и не может образовать полноценную группу спектров для изучения.

Некоторые пробы не попадают в критерий группового анализа. К ним относятся №№ 14, 15, 24, 32 и 33. Эти пробы должны сравниться с группами, к которым тяготеют их максимальные нагрузки. Можно предположить, что в химическом смысле эти продукты подверглись в наибольшей степени действию модифицирующих добавок.

На рисунке представлены характерные спектры групп, полученные методом наложения. Эти спектры подтверждают основы классификации спектров в группы по сходным химическим признакам.

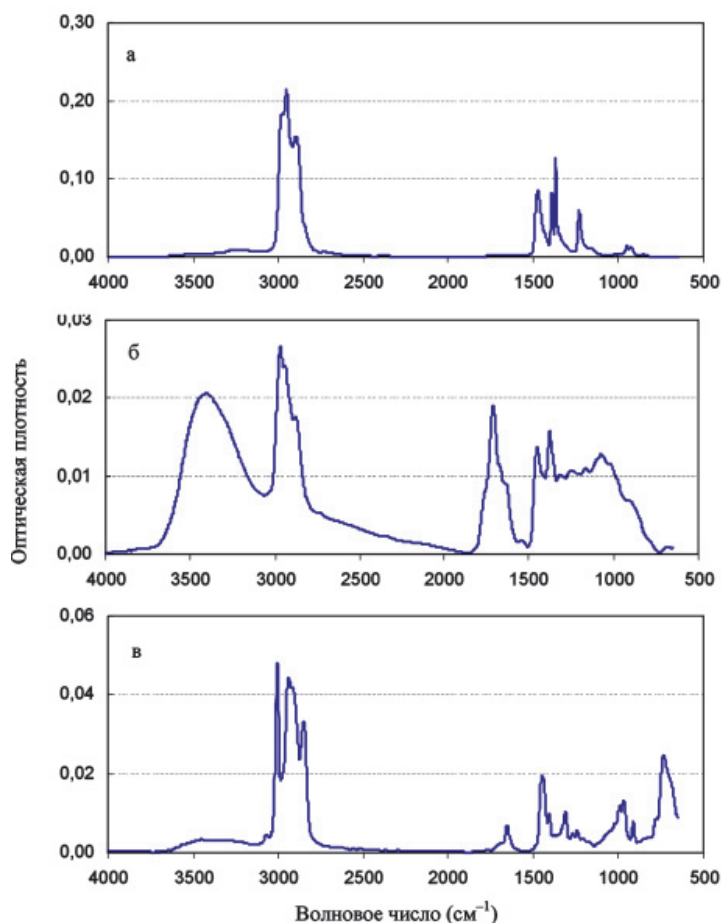
Таким образом, факторным анализом определено разделение 36 пленок на 4 группы, три из которых внутри сильно объединены по спектру полимерной основы, т.е. модифицирующие добавки действуют на уровне слабых взаимодействий с полимерной основой. Несколько проб не входят в эти группы и возможные взаимодействия должны быть выявлены интерпретацией отдельных спектров. Тем не менее, дискриминация внутри каждой группы на основе сравнения участков спектров, от-

носящихся к характеристическим полосам ИК-поглощения отдельных функциональных групп, групп атомов и типов связей, позволяет выявить отклонения во взаимодействии. С этой целью дополним матрицу исходных данных новой категориальной переменной под условным названием «Деформации и π -связи», имея в виду, что в системе возможны взаимодействия модификаторов с π -электронными системами и возможные стерические эффекты для деформационного типа колебаний в молекулах. Из анализа данных следует, что наибольший разброс спектров наблюдается для группы проб, образующей фактор 2 в факторном анализе. Поэтому выбор категориальной переменной «Деформации и π -связи» покажет нам результаты изменений в колебаниях молекул при действии модификаторов.

Поскольку критерием высокой дискриминирующей способности переменной является критерий Вилкса λ_w , который определяется как отношение детерминантов дисперсионно-ковариационных матриц внутригрупповой W и общей T :

$$\lambda_w = \det(W)/\det(T),$$

то совершенно очевидно, чем меньше величина λ_w , тем больше дискриминирующая способность переменной.



Характерные спектры групп проб, относящиеся к:
 а – фактору 1 (полимерная основа – изобутен-изопреновый каучук); б – фактору 2 (термически окисленные каучуки); в – фактору 3 (полимерная основа – этилен-пропилен-диеновый каучук)

Другой величиной, характеризующей метрику дискриминантного анализа, является частный критерий Вилкса λ_p , который равен отношению λ_w после ввода новой переменной в пошаговом дискриминантном анализе к λ_w до ввода этой переменной.

$$\lambda_p = \lambda_w (\text{после ввода}) / \lambda_w (\text{до ввода}).$$

Это отношение характеризует мультипликативный вклад новой переменной после ее ввода в дискриминантный анализ.

С целью выявления мультипликативного вклада был проведен пошаговый дискриминантный анализ на основании F -статистикой Рао:

$$F = [(n - q) / (q - 1)] \cdot [(1 - \lambda_p) / \lambda_p],$$

где n – число опытов; q – число групп классификации; p – число переменных.

В нашей модели $p = 9$, $q = 5$. Аппроксимирующий критерий Рао $F(36,567) = 443,67$, в скобках критерия – эффективное число степеней свободы, уровень значимости $p < 0,00005$.

Уровень толерантности вычисляли как:

$$T = 1 - R,$$

где R – множественный коэффициент корреляции для соответствующей переменной со всеми другими переменными в модели.

Полученные суммарные результаты пошагового дискриминантного анализа представлены в табл. 3. Малая величина λ Вилкса (на уровне 10^{-5}) свидетельствует о высокой дискриминирующей способности выбранных для анализа участков спектра.

На основании этого можно ввести классифицирующую функцию S_i для определения классовой принадлежности того или иного образца. Классифицирующих функций столько же, сколько и групп классификации. В табл. 4 приведена классифицирующая способность выбранных участков спектров с характеристическими колебаниями.

Из анализа табл. 4 следует, что только валентные колебания $C = C$ в углеводородной цепи без сопряжения, возможно, относящиеся к концевым винильным группам

или к мономерным включениям алкенов, не обладают 100%-й предсказательной способностью. «Плохая» предсказательная способность некоторых характеристических колебаний в группе проб в химиче-

ском смысле может означать, что действие модификаторов приводит к наибольшей дисперсии данных вследствие химических взаимодействий модификатора именно с этой группой.

Таблица 3

Суммарные результаты дискриминантного анализа

$N = 164$	λ Вилкса	Частная λ	F -для удаления	p -уровень	T	$1 - T$
№1	0,000010	0,311984	83,2499	0,000000	0,002772	0,997228
№2	0,000009	0,357604	67,8136	0,000000	0,002634	0,997366
№4	0,000007	0,464259	43,5623	0,000000	0,143617	0,856383
№5	0,000007	0,453652	45,4636	0,000000	0,003512	0,996488
№6	0,000004	0,748637	12,6750	0,000000	0,002200	0,997800
№11	0,000006	0,548947	31,0180	0,000000	0,007090	0,992910
№20	0,000009	0,381621	61,1702	0,000000	0,008461	0,991540
№23	0,000020	0,165846	189,8706	0,000000	0,000500	0,999500
№24	0,000013	0,246905	115,1426	0,000000	0,000510	0,999490

Таблица 4

Классифицирующая способность участков спектра по типам колебаний

Группа (типы колебаний)	% корректной классификации
Внеплоскостные деформационные CH_2 в виниле	100,0000
Ножничные в CH_2 , CH_3	100,0000
Валентные $\text{C} = \text{C}$ в сопряженных системах	100,0000
Валентные $\text{C} = \text{C}$ без сопряжения	88,8889
Валентные $\text{C}-\text{H}$ в CH , CH_2 , CH_3	100,0000
Всего	98,1707

Таким образом, в результате анализа полученных экспериментальных данных была доказана эффективность многомерного факторного анализа ИК-спектров модифицированных полимерных пленок на основе каучуков для решения задачи классификации проб по группам. Дискриминантный анализ позволил определить факторы разделения проб внутри группы по характерным полосам некоторых функциональных групп и связей, что позволило выявить характер взаимодействия смеси фуллеренов с полимерной матрицей, а именно: присоединение фуллеренов возможно по несопряженным двойным связям участка полимерной цепи. Такие фрагменты могут соответствовать концевым винильным группам или мономерным включениям алкенов.

Список литературы

1. Игуменова Т.И. Попов Г.В. Исследование структуры и свойств полимеров, усиленных наноматериалами // Материалы Международного форума по нанотехнологиям

3-5 декабря 2008 г. – М.: ГК «Роснанотех», 2008. – Т.1. – С. 456-457

2. Комплексная оценка состава фуллеренсодержащего нанотуглерода / Т.И. Игуменова, В.И. Герасимов, Г.В. Попов, А.В. Жабин // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: материалы XV Международной научно-практической конференции. – М., 2009. – С. 113–115.

3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1974. – 220 с.

4. Изучение свойств полимерных композиций с использованием фуллеренсодержащего технического углерода / Г.В. Попов, Т.И. Игуменова, Н.Л. Клейменова, Т.П. Горячева, Д.В. Мещерякова // Вестник ТГТУ. – 2007. – Т. 13, №4. – С. 951–953.

5. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. – 1985. – Vol. 318, №6042. – P. 162–163.

Рецензенты:

Никулин С.С., д.т.н., профессор кафедры ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия», г. Воронеж;

Чеканов Н.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры прикладной математики и механики Белгородского государственного университета, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 09.07.2011.