

ДИСКРИМИНАНТНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕОСАЖДЕННЫХ КАУЧУКОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЬЮ ФУЛЛЕРЕНОВ ГРУППЫ C_{50} — C_{92}

Т. И. Игуменова, А. В. Чичварин

*Воронежская государственная технологическая академия
Старооскольский технологический институт (филиал) НИТУ «МИСиС»*

Поступила в редакцию 16.09.2011 г.

Аннотация. представлен результат исследования взаимодействия смеси фуллеренов группы C_{50} — C_{92} с очищенным от антиоксидантов каучуками различной структуры. В качестве метода исследования использована инфракрасная спектроскопия. Обработка полученных данных проведена на основании дискриминантного анализа. Исследованы очень малые изменения оптической плотности характерных групп каучуков. Показано влияние фуллеренов на макромолекулы исследуемого каучука. Показана эффективность дискриминантного анализа в каноническом варианте. Выявлены группы каучуков, способные взаимодействовать с вводимым модификатором.

Ключевые слова: каучук, фуллерен, дискриминантный анализ, инфракрасный спектр.

Abstract. Analysis of results chemo metrics research as respects to synthetic rubbers skins together with fullerenes mix. Structure of use modifiers a mix of fullerenes C_{50} — C_{92} . Research synthetic rubbers skins carry out IR- spectroscopy. 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 discriminant analysis. Show efficiency of discriminant analysis in canonical version. Data processing make for the purpose in order to receive hide information about chemical interaction fullerenes with synthetic rubber base. Discover response mechanism nanomodifiers on the synthetic rubbers skins.

Keywords: synthetic rubber, fullerene, infrared spectrum, discriminant analysis.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ состояния и тенденций развития объектов наноиндустрии в настоящее время позволяет сделать вывод о том, что одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез и дальнейшее применение углеродных наноматериалов — фуллереноподобных структур, представляющих собой новую аллотропную форму углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных систем. В настоящее время органические производные фуллеренов переходят в разряд обычных материалов, используемых в повседневной жизни. Важная роль отводится разработке новых эффективных подходов к использованию наноуглерода [1, 2].

Проблема создания полимерных материалов, имеющих в своей структуре частицы наноразмерного типа, связана с возникающими эффектами синергизма и антагонизма, обусловленного несогласованностью действий различных элементов формирующейся сложной системы [3]. По этой

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

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 СКС30АРК; 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. Переосаждение 3 % толуольных растворов полимеров проводили в этиловом спирте, с дальнейшей сушкой под тягой до полного удаления растворителя, о чем судили по постоянной массе каучука.

Таблица 1

Исследуемые пленки переосажденных каучуков

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 %) [4]. Концентрация вводимой смеси фуллеренов составила 0,06 % масс.

Для определения структуры исследуемых каучуков использовали метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (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 порядка 20 мкм, полученные на алюминиевой подложке из 1 % толуольных растворов. Окисление пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 при температуре 373 К в течении 24 часов.

Обработка спектральных данных проводилась на основании дискриминантного анализа в каноническом варианте [5, 6]. Для удобства обработки экспериментальных данных каждому образцу был присвоен номер, что представлено в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью определения принадлежности каучука к группе со сходными химическими признаками 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. 2 представлены типы колебаний и соответствующие им волновые числа, образующие матрицу экспериментальных данных в диапазоне частот 400...4000 $см^{-1}$.

В табл. 3 представлены результаты факторного анализа — собственные значения матрицы экспериментальных данных по ИК-спектрам НПВО 36 пленок исследуемых каучуков.

Из анализа табл. 3 следует вывод, что четыре извлеченных вектора главных компонент охватывают 94,9 % общей дисперсии, т.е. изменчивости спектральных данных. Так как главные компонен-

Сокращенное название исследуемого каучука	Вид обработки			
	Модификация смесью фуллеренов с последующей термической обработкой	Термическое воздействие	Модификация смесью фуллеренов	Исходный образец
СКД Ti	1	10	19	28
СКД Nd	2	11	20	29
СКЭПТ	3	12	21	30
СКС	4	13	22	31
НК	5	14	23	32
НКМ	6	15	24	33
БК	7	16	25	34
ХБК	8	17	26	35
ББК	9	18	27	36

Таблица 2

Категории участков спектра, составляющие матрицу экспериментальных данных

Группа (типы колебаний)	Волновое число, $см^{-1}$
Деформационные CH_2 в виниле	от 904 до 995
Ножничные в CH_2, CH_3	от 1406 до 1429
Валентные $C=C$ в сопряженных системах	от 1593 до 1649
Валентные $C=C$ без сопряжения	от 1650 до 1701
Валентные $C-H$ в CH, CH_2, CH_3	от 2974 до 3061
Валентные OH и H связь	от 3128 до 3745
Валентные $C=C$ и деформационные H_2O	от 1554 до 1884

Таблица 3

Собственные значения матрицы спектральных данных

Значение	Собственное значение	% общей дисперсии	Накопленное собственное значение	Накопленный %
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

Таблица 4

Нагрузки факторов

Переменные (№ образца)	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4	Переменные (№ образца)	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	

ты 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. 4 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 сле-

дующих группах:

— 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.

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

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

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.

На рис. 1 представлены характерные спектры групп, полученные методом наложения. Эти спек-

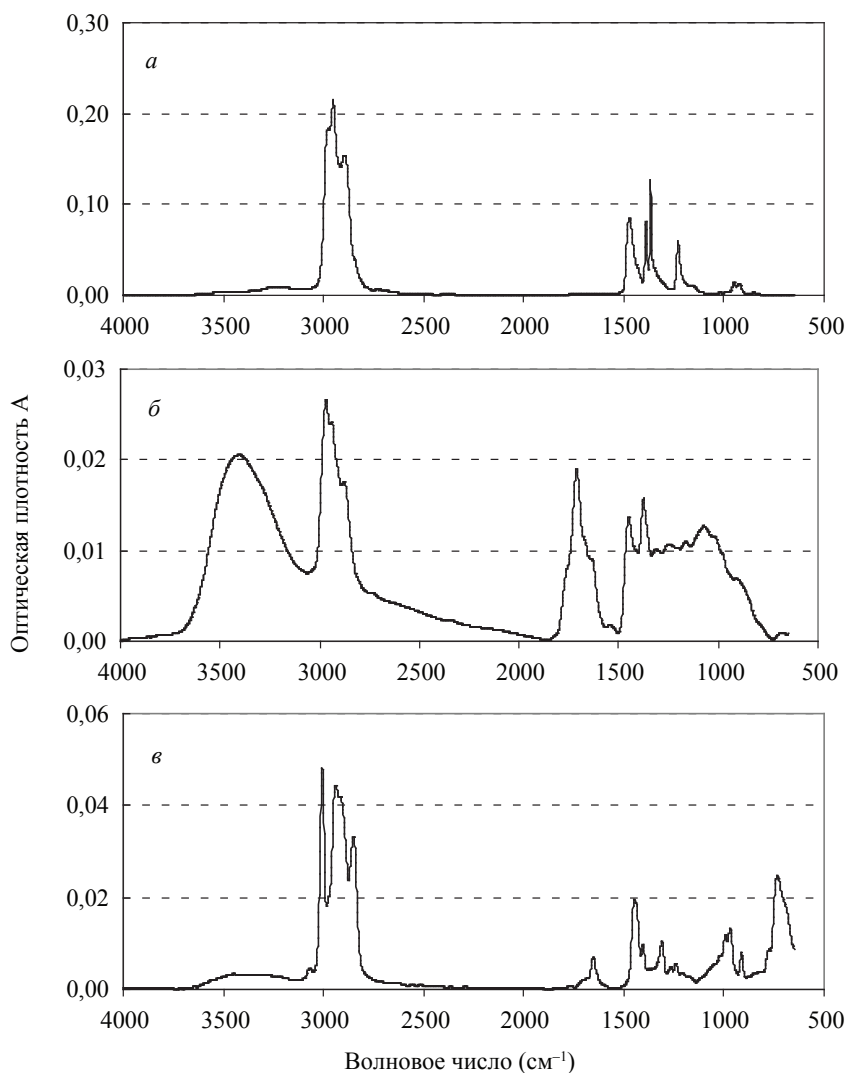


Рис. 1. Характерные спектры групп проб, относящиеся к: (а) — фактору 1 (полимерная основа — изобутен-изопреновый каучук); (б) — фактору 2 (термически окисленные каучуки); (в) — фактору 3 (полимерная основа — этилен-пропилен-диеновый каучук)

тры подтверждают основы классификации спектров в группы по сходным химическим признакам.

Некоторые пробы не попадают в критерий группового анализа. К ним относятся №№ 14, 15, 24, 32 и 33. Эти пробы должны сравниваться с группами, к которым тяготеют их максимальные нагрузки. Можно предположить, что в химическом смысле эти продукты подверглись в наибольшей степени действию модифицирующих добавок. Следует отметить, что указанные номера проб соответствуют двум видам исследуемого натурального каучука.

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, относящихся к характеристическим полосам ИК-поглощения отдельных функциональных групп, групп атомов и типов связей позволяет выявить отклонения во взаимодействии. С этой целью достаточно включить модификатор в новую категориальную группирующую переменную типа «Вид модификатора», «Нет модификатора», и провести дискриминантный анализ с этой переменной. При высокой дискриминирующей способности можно уверенно сделать вывод о взаимодействиях модификаторов с полимерной основой.

Для наглядного представления найденной классификации был проведен дискриминантный анализ в каноническом варианте [7]. Этот вариант предусматривает автоматическое вычисление комбинаций исходных переменных, определяющих дискриминирующие функции таким образом, что первая функция наилучшим образом проведет дис-

криминацию между всеми группами, вторая функция будет второй наилучшей и т. д. Эти функции будут ортогональными, т. е. вклады их в разделение совокупностей не будут перекрываться. Таким образом, анализируются канонические корреляции, определяющие последовательные канонические корни и функции, число которых равно или числу групп классификации минус 1 или числу переменных.

Каноническое одномерное представление соответствует сравнению двух спектров. Каноническое сравнение спектров заключается в нахождении зависимости фотометрической характеристики одного спектра (вещества 1) $A_1(\nu)$ как функции другого спектра (вещества 2) $A_2(\nu)$:

$$A_1(\nu) = f(A_2(\nu)) \text{ или } A_1 = f(A_2),$$

исключая параметр частоты ν из рассмотрения. Спектры могут быть представлены как линейные суперпозиции аппроксимирующих одну полосу спектра функций Гаусса (гауссиан):

$$A = A_0 e^{\left[-\ln \frac{2(\lambda_{\max} - \lambda_i)^2}{\Delta^2} \right]},$$

или функций Лоренца (лорентциан)

$$A = \frac{A_0}{1 + \frac{(\lambda_{\max} - \lambda_i)^2}{\Delta^2}},$$

где A_0 — интенсивность или оптическая плотность, иначе — амплитуда полосы при λ_{\max} (или ν_{\max}), Δ — полуширина полосы.

Достоинством такого метода анализа спектров является то, что используется вся спектральная информация для интерпретации структуры и взаимодействий веществ.

Полученные канонические корни являются обобщенными спектрами, которые можно сравнивать дисплейными или графическими методами. Канонический анализ в этом случае также редуцирует число переменных и указывает на структуру и взаимодействия в системе.

Таблица 5

Тест χ^2 с удаленными каноническими корнями

Удаленные корни	Собственные значения	Канонический R	λ Вилкса	χ^2	Степеней свободы	Уровень p
0	1139,260	0,999561	0,000003	1971,338	36	0,00
1	18,595	0,974150	0,003706	873,252	24	0,00
2	6,526	0,931196	0,072623	409,106	14	0,00
3	0,830	0,673381	0,546557	94,242	6	0,00

Рассмотрим применение канонического анализа на примере группы проб, составляющих фактор 2. Эта группа дополнена пробой №24, которая по нагрузке (0,69, см. табл. 2) тяготеет к группе фактора 2. В табл. 5 приведены результаты теста χ^2 с успешно удаленными каноническими корнями.

По критерию Кайзера имеем 3 канонических корня для последующего анализа. Матрица факторной структуры имеет вид, представленный в табл. 6.

Из таблицы следует, что наиболее высокие корреляции сосредоточены в самом слабом четвертом корне. Действительно, для дискриминации бесполезны сильно коррелирующие переменные.

На рис. 2 представлены «канонические» спектры, т. е. зависимости между счетами — координатами канонических векторов от волнового числа. Этот график демонстрирует высочайшую способность хемометрического подхода для нахождения и объяснения структурных изменений и взаимодействий.

Таблица 6

Матрица факторной структуры корреляции переменных с каноническими корнями.

Переменные	Корень 1	Корень 2	Корень 3	Корень 4
№1	-0,078482	-0,117263	-0,057215	0,836290
№2	-0,004500	-0,037888	-0,084054	0,850324
№4	-0,026278	-0,085960	0,088010	0,516560
№5	-0,030961	-0,145133	-0,059997	0,414427
№6	-0,044560	-0,099917	-0,015795	0,453570
№11	-0,059179	-0,125203	-0,007145	0,871975
№20	-0,073002	-0,200544	0,032850	0,769587
№23	0,009751	-0,055651	0,005878	0,513413
№24	0,013465	-0,025438	0,005719	0,491751

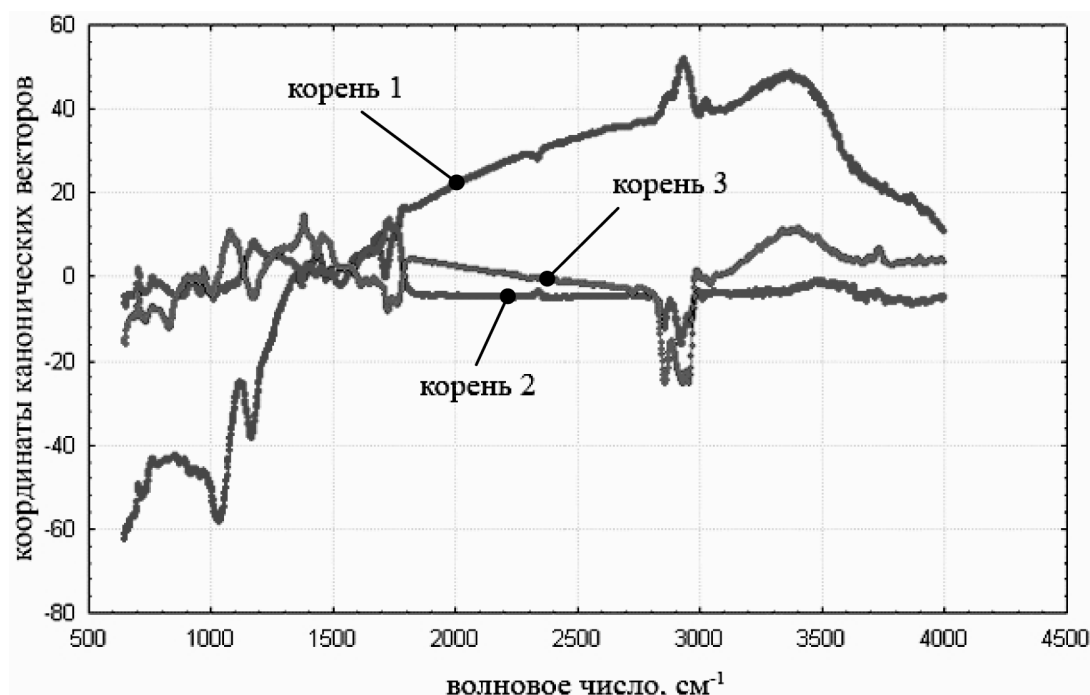


Рис. 2. Спектры — счета трех новых групп проб, сформированных в группе проб №2

Группа, соответствующая корню 1, отличается от групп корней 2 и 3 внеплоскостными деформационными колебаниями $C=C$ в виниле, а также по большей интенсивности валентных колебаний $C-H$ в области свыше 3000 см^{-1} , относящихся к π -сопряженной системе. Группы 2 и 3 «контрастно» разделены от группы 1 в области классических валентных колебаний метильной и метиленовой групп при $2800, 2950\text{ см}^{-1}$ в нормальных и разветвленных цепях алифатического типа.

Из анализа нагрузок канонических векторов следуют новые классификации:

Группа 2—1: №№ 1, 23, 24 (модуль нагрузок $0,07-0,14$)

Группа 2—2: №№ 1, 5, 11 (модуль нагрузок $0,11-0,20$)

Группа 2—3: №№ 2, 4 (модуль максимальных нагрузок около $0,09$)

Трудно классифицируемы №6 и №20, а №1 может быть представлен в двух группах одновременно.

На рис. 3 представлена дисплейная картина анализа взаимодействий в одномерном варианте.

Из данных рис. 3 видно, что групповой вектор 2, образованный через счета в новом факторном

пространстве, сравнивается с фактором основы (бланк — фактор), образованным на полимерной пленке без модифицирующих добавок. Из рис. следуют два вида взаимодействий — уширение деформационных $C=C$ в цепочке группы атомов винила — усиление делокализации π -связей, а также уширение — появление пика в области валентных колебаний $C-H$, сдвинутых в область с большей π -ненасыщенностью — «ароматизацией» связей под действием модификаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, дискриминантный анализ позволил определить факторы разделения проб внутри группы по характерным полосам некоторых функциональных групп и связей. Канонический дискриминантный анализ выявляет «спектральные контрасты» с очень малыми изменениями оптической плотности. Учитывая, что молекула фуллерена является сильным электронным акцептором, то представляется возможным предположить два вида взаимодействий фуллерена с матрицей каучука:

— уширение деформационных $C=C$ в цепочке группы атомов винила, свидетельствующее об усилении делокализации π -связей;

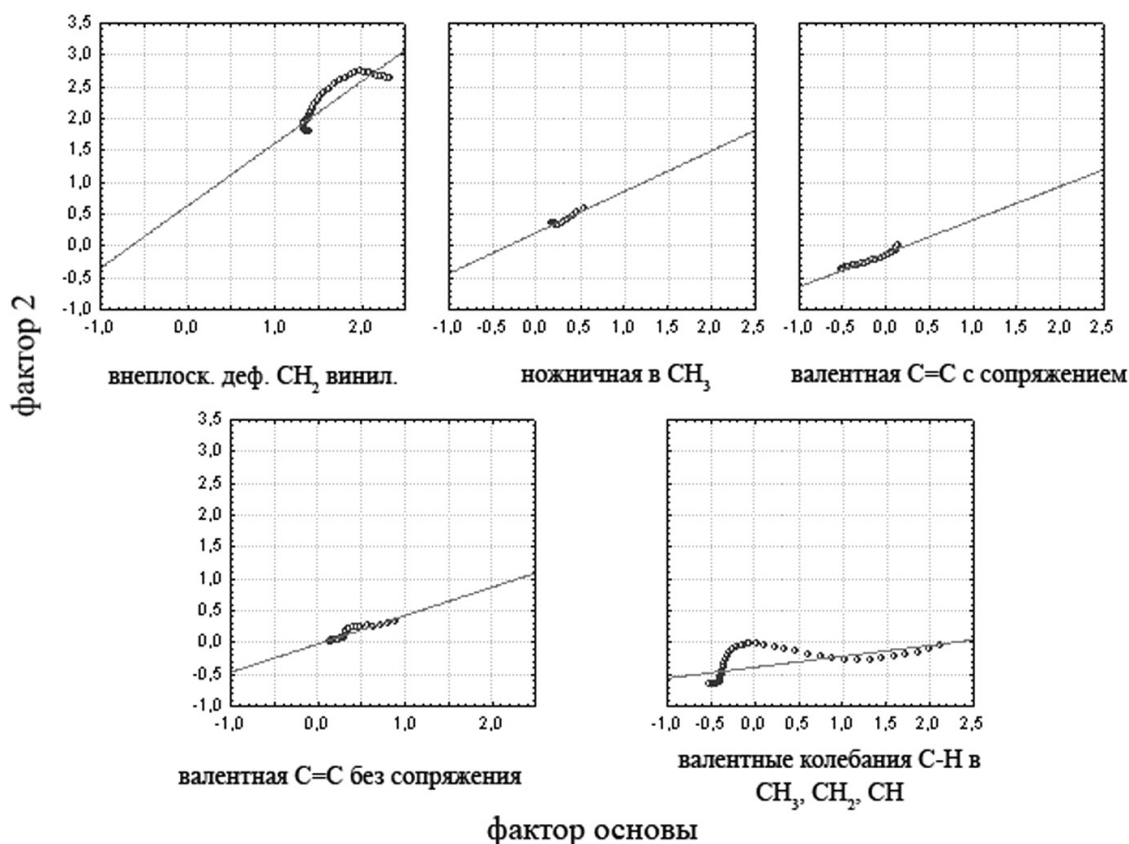


Рис. 3. Графическое представление канонического анализа участков спектров группы проб, составляющих фактор 2, относительно фактора полимерной основы (бланк)

— уширение и появление пика в области валентных колебаний C–H, сдвинутых в область с большей π -ненасыщенностью, что говорит об «ароматизации» связей под действием модификаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kroto H. W. / C60: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto [et al.] // Nature. — 1985. — Vol. 318. — P. 162—163.

2. Мищенко С.В. Углеродные наноматериалы: производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. М.: Машиностроение, 2008. — 320 с.

3. Трошин П. А. Органическая химия фуллеренов: основные реакции, типы соединений фуллеренов и перспективы их практического использования / П. А. Трошин, Р. Н. Любовская // Успехи химии. — 2008. — №4. — С. 323—369.

4. Комплексная оценка состава фуллеренсодержащего нанопигмента / Т. И. Игуменова [и др.] // Материалы XV Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». — Москва, 2009. — С.113—115.

5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. — М.: Мир, 1974. — 220 с.

6. Сиггиа С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений / С. Сиггиа. — М.: Мир, 1974. — 232 с.

7. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / А. Смит. — М.: Мир, 1982—328с.

Игуменова Татьяна Ивановна — доцент, к.т.н., Воронежская государственная технологическая академия; e-mail: igymti8@rambler.ru

Igumenova Tatiana I. — associate professor, Voronezh State Tehnological Academy; e-mail: igymti8@rambler.ru

Чичварин Александр Валерьевич — доцент, к.х.н., Старооскольский технологический институт (филиал) НИТУ «МИСиС»; e-mail: ach82@mail.ru

Chichvarin Alexander V. — associate professor, Stary Oskol Technological institute (branch) NRTI “MISA”; e-mail: ach82@mail.ru