

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:543.422.4:539.2

РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ ПОЛИМЕР–РАСТВОРИТЕЛЬ
В ФОРМИРОВАНИИ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОРЯДКА
В ЭЛЕМЕНТАРНОМ ЗВЕНЕ СОПОЛИМЕРОВ

© 2020 г. Ю. В. Костина^{а,*}, А. Н. Лапшин^б

^а Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^б Общество с ограниченной ответственностью “Брукер”
119017 Москва, ул. Пятницкая, 50/2, стр. 1, Россия

*e-mail: julia@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

После доработки 06.04.2020 г.

Принята к публикации 17.04.2020 г.

Рассмотрено влияние нековалентных взаимодействий полимер–растворитель на конформационный порядок в макромолекулах как одна из причин структурной пластификации полимеров. Методами ИК-НПВО-спектроскопии и квантово-химического моделирования исследованы пленки сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата различной микроструктуры и состава, сформированные из растворов в растворителях разной природы (толуол, ацетон). Показано, что изменение конформационной структуры макромолекулы происходит через формирование “зародышевых” упорядоченных структур. На основании метрологической обработки результатов измерений выбраны полосы поглощения функциональных групп сополимеров, отношение оптических плотностей которых может служить структурным параметром, адекватно описывающим “зародышевые” конформационные изменения в элементарном звене.

DOI: 10.31857/S2308112020050090

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее простым способом формирования полимерных пленок и покрытий является полив раствора полимера на подложку. В растворе функциональные группы растворителя могут образовывать нековалентные связи с функциональными группами полимера и изменять их ориентацию вдоль основной цепи. Полученный конформационный набор может сохраняться и в пленке, в результате чего вероятность существования некоторых конформаций элементарного звена полимера может быть резко увеличена [1–3]. При нековалентных взаимодействиях с функциональными группами полимера (диполь-дипольных или реализующихся за счет водородных связей), остаточный растворитель десорбируется из пленки при температуре намного выше температуры кипения растворителя, что регистрируется, например, методом высокотемпературной ИК-фурье-спектроскопии или ДСК, и может играть роль антипластификатора, увеличивая модуль упругости [2–4].

Для объяснения аномального влияния малых добавок на механические и реологические свойства полимеров и их растворов П.В. Козловым и

В.А. Кабановым было введено понятие структурной пластификации [5–7]. Многие работы были посвящены исследованию вопроса о влиянии структурообразования на макроскопические свойства аморфных полимеров. Однако рассматривать молекулу растворителя как низкомолекулярную добавку, влияющую на структуру полимера через образование нековалентных связей с функциональными группами полимера, было в то время технически сложно.

Отмеченное в литературе влияние природы растворителя, т.е. предистории образца, на его характеристики (химическую структуру, морфологию, механические характеристики, газоразделительные параметры, поверхностные свойства пленок и т.д. [8–12]) привело к необходимости исследования физико-химических процессов (в том числе механизма нековалентных взаимодействий), протекающих в системе полимер–растворитель.

Достоверные выводы об изменении структуры полимеров на микро- и наноуровнях могут быть сделаны с помощью метода колебательной спектроскопии, имеющего развитую приборную базу

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов (со)полимеров стирола и *n*-бутилакрилата

Образец	<i>x</i> , %		$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	T_g , °C
	расчет	ИК			
полистирол	100	—	26.0	1.20	+100.0
СС-10 [13]	10	8	52.0	1.41	−33.5
ГС-10 [13]	10	9	66.0	1.15	−34.6
СС-30 [15]	30	25	50.0	1.93	−17.7
ГС-30 [15]	30	32	46.0	1.25	−17.7
СС-60a [14]	60	60	56.0	1.32	+30.5
СС-60b [14]	60	61	230.9	2.32	+30.5
БС-60 [14]	60	59	21.0	1.46	−10.0; +80.0
Полибутилакрилат	0	—	36.8	1.53	−50.0

и хорошо разработанное теоретическое обоснование.

Для оценки влияния нековалентных взаимодействий на конформационную структуру полимера, а также нахождения корреляций между конформационными изменениями и измеряемыми величинами необходимо введение и обоснование корректности применения некоей количественной величины — структурного параметра.

Цель настоящей работы — нахождение такого структурного параметра на основании анализа ИК-НПВО-спектров пленок сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата различной микроструктуры и состава, полученных из разных растворителей, а также обоснование выбора структурного критерия на основе статистической обработки результатов измерений и полуэмпирических квантово-химических расчетов энергетических и геометрических характеристик простых моделей системы полимер–растворитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы синтезировали ряд сополимеров *n*-бутилакрилата и стирола: градиентный (ГС), статистический (СС), блок-сополимер (БС). Синтез градиентных и блок-сополимеров проводили методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по методике [13], статистические сополимеры получали методом классической радикальной полимеризации. Содержание стирола *x* (мол. %), температура стеклования и молекулярно-массовые характеристики исследованных образцов сополимеров представлены в табл. 1. Градиентные сополимеры композиционно однородны, характеризуются узким молекулярно-массовым распределением. Статистические сополимеры композиционно неоднородны, имеют высокую молекулярную массу и широкое ММР.

Содержание стирола в сополимере, определенное методом ИК-фурье-спектроскопии, хорошо согласуется с рассчитанным на основании констант сополимеризации и количеством сомономеров, введенных в реакционную смесь, в предположении 100%-ного выхода сополимера [13].

Пленки сополимеров для исследования методом ИК-спектроскопии формировали из растворов в ацетоне и толуоле (с концентрацией 1 мас. %): аликвоты растворов (25 мкл) наносили на оптическое окно из КВг и высушивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Следует отметить, что толщина пленок не превышала 2 мкм, полос поглощения растворителя как в ИК-спектрах, записанных в режиме поглощения, так и в ИК-НПВО-спектрах этих пленок не зарегистрировано.

ИК-спектры пленок записывали в двух режимах: поглощения (ИК-спектры) и нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО-спектры). Регистрацию спектров в режиме поглощения проводили в диапазоне 4000–400 см^{−1} на вакуумном спектрометре “IFS66v/s” (“Bruker”, разрешение 1 см^{−1}, усреднение по 30 сканам). ИК-НПВО-спектры получали в диапазоне 4000–600 см^{−1} на ИК-микроскопе “Hyperion2000”, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром “IFS66v/s” (“Bruker”, кристалл Ge, разрешение 2 см^{−1}, усреднение по 50 сканам). Спектры снимали как без поляризатора, так и с двумя поляризаторами со взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации (0 и 90°). Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OPUS (“Bruker”).

Для метрологической обработки результатов рассчитывали среднее значение относительной оптической плотности для выбранных пар полос поглощения \bar{x} ($x = A_1/A_2$), дисперсию среднего

$$V(x) = s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}, \text{ относительное стан-}$$

дартное отклонение от среднего (воспроизводимость) $s_p(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}}$ и доверительный интервал ΔA .

Значимость различий результатов для серий пленок, сформированных из разных растворителей, оценивали с помощью модифицированного теста Стьюдента: находили среднее стандартное отклонение двух серий измерений $\bar{s}(x) = \sqrt{\frac{f_1 V_1 + f_2 V_2}{f_1 + f_2}}$

и тестовую статистику $\xi = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$, где f_1 и f_2 – степень свободы для двух серий измерений; n_1 и n_2 – количество параллельных измерений, из

которых рассчитывали \bar{x}_1 и \bar{x}_2 ; доверительная вероятность $P = 0.90$. Изменения структурных характеристик считали значимыми, если для них по условию оценки значимости результатов для однородных дисперсий $\xi > t(P, f)$, где t – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности P и числа степеней свободы f [16]. При $\xi < t(P, f)$ изменения считали незначимыми и принимали, что природа растворителя не влияет на конформационный порядок в макромолекулах или чувствительности метода недостаточно для достоверной регистрации такого влияния.

Геометрические и энергетические параметры возможных комплексов функциональных групп сополимера с молекулами растворителя рассчитывали полуэмпирическим квантово-химическим методом АМ1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор аналитических полос поглощения для характеристики конформационных различий

Полистирол – один из немногих гидрофобных виниловых полимеров, для которого теоретический колебательный спектр хорошо совпадает с экспериментальным и теоретические частоты точно отнесены к типам колебаний. Кроме того, для ПС получены частотные ветви, анализ которых позволяет определить, какие колебательные частоты будут наиболее или наименее чувствительны к изменению окружения, т.е. к конформациям элементарного звена [17, 18]. Полибутилакрилат – промышленный гидрофильный полимер, имеющий несложный ИК-спектр, полосы поглощения его функциональных групп не перекрываются с полосами поглощения функциональных групп полистирола. Простота химического строения и строгое отнесение полос поглощения в ИК-спектре к типам колебаний функциональных групп стало обоснованием выбора мономеров стирола и *n*-бутилакрилата для синтеза ряда образцов, различающихся соотно-

шением сомономеров в полимерной цепи и микроструктурой.

Для характеристики конформационных различий в элементарных звеньях сополимера необходимо было выбрать полосы поглощения, типичные для сомономеров и адекватно отражающие изменение геометрических параметров макромолекулы, например торсионных углов между функциональными группами и основной цепью. Ранее авторами были отмечены корреляции между параметрами полос поглощения функциональных групп в поверхностном слое полимерных пленок и энергетическими характеристиками (полярная и дисперсионная составляющие удельной свободной поверхностной энергии) пленок [3, 14].

Строгая количественная зависимость оптической плотности от концентрации определяемого компонента в пленке (закон Бугера–Ламберта) выполняется только для спектров поглощения. Для использования спектров отражения при сравнительной оценке конформационного состава сополимера в поверхностном слое пленок, полученных из разных растворителей, необходимо доказать корректность данных, что было сделано сопоставлением спектров пропускания и отражения и статистическими методами обработки результатов измерений. Далее для описания спектров поглощения будет использоваться термин ИК-спектры, а для описания спектров отражения – термин ИК-НПВО-спектры.

На рис. 1 представлен типичный ИК-НПВО-спектр пленки сополимера на примере образца СС-60b. Для ПС-звеньев разворот ароматического кольца относительно основной цепи характеризуется неплоскими деформационными колебаниями связей СН ($\delta_{\text{СН}}$) в монозамещенном ароматическом цикле (область 700–760 см^{-1}). В звеньях *n*-бутилакрилата количество полярных групп определяется интенсивностью полос поглощения карбонильной группы ($\nu_{\text{СО}}$ при 1730 см^{-1} и $\delta_{\text{С(О)О}}$ при 1160 см^{-1}).

В работе [14] сделан первый шаг к определению структурного параметра, описывающего конформационные изменения в цепи сополимера в результате нековалентных взаимодействий. В настоящей работе для корректного сопоставления между собой конформационных изменений в макромолекуле сополимера в зависимости от типа растворителя, ИК-НПВО-спектры пленок были нормированы на полосу поглощения валентных колебаний метиленовых групп ($\nu_{\text{СН}}$, 2930 см^{-1}). Указанная полоса была выбрана в качестве внутреннего стандарта, поскольку в каждом сополимере заданного состава содержание метиленовых групп постоянно, и эти группы характеризуются наименьшим набором различных конформаций.

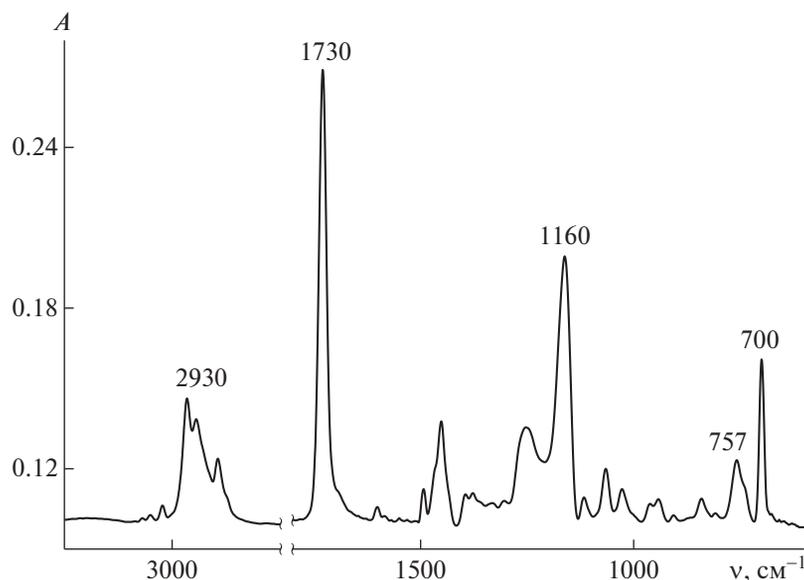


Рис. 1. ИК-НПВО-спектр сополимера СС-60б.

Правомерность использования полосы 2930 см^{-1} в качестве внутреннего стандарта проверяли, рассчитывая для каждой концентрации сополимера дисперсию выборки s^2 , характеризующую рассеяние относительно среднего значения, относительное стандартное отклонение от среднего \bar{s}_r для пленок, сформированных из толуола как наименее полярного из выбранных растворителей, и тестовую статистику ξ . Для каждой концентрации (10, 30 и 60% стирольных звеньев в сополимере) \bar{s}_r не превышало 0.01, а ξ было значительно ниже величины t -критерия для всех сополимеров выбранного ряда. Следовательно, увеличение доли метиленовых групп, расположенных в сополимере подряд, не сказывается значимо на изменении интенсивности полосы поглощения при 2930 см^{-1} в сополимерах, различающихся содержанием сомономеров: СС-10, ГС-10; СС-30, ГС-30 и СС-60а, СС-60б, БС-60. Кроме того, анализ частотных ветвей показал, что полоса поглощения ν_{CH} при 2930 см^{-1} не чувствительна к возможным нековалентным взаимодействиям функциональных групп сополимера с растворителем [17].

Аналитическую полосу поглощения, отражающую изменения двугранных и межплоскостных углов между ароматическими кольцами в ПС, выбирали, анализируя ИК-спектры поглощения пленок ПС, сформированных из разных растворителей, в сравнении с ИК-спектром пленки ПС-после ее отжига выше температуры стеклования. Отожженные пленки полимеров можно считать термодинамически равновесными и использовать как образцы сравнения, в которых существу-

ет максимально возможное количество равновесных конформаций в мономерных звеньях.

В области поглощения неплоских деформационных колебаний связей CH (δ_{CH}) в монозамещенном ароматическом цикле ($700\text{--}760\text{ см}^{-1}$) наряду с различиями в относительной интенсивности и положении максимума полосы поглощения при 700 см^{-1} , наблюдаются различия в области 750 см^{-1} (рис. 2). Необходимо отметить, что для отоженной полистирольной пленки, заведомо не содержащей остаточного растворителя (кривая 3), уверенно регистрируются полосы поглощения с максимумами при 757 и 747 см^{-1} , а для пленок, сформированных из толуола, наиболее интенсивная полоса поглощения толуола в этой области колебаний имеет максимум при 734 см^{-1} . Это исключает наложение полос и связанную с этим возможную ошибку даже при наличии остаточного растворителя в пленках. Отметим также, что условия приготовления пленок для регистрации ИК-НПВО-спектров обеспечивали отсутствие спектральных признаков остаточного толуола в пленках.

По литературным данным в рассматриваемой области расположены частоты, характеризующие углы разворота ароматического кольца вдоль основной цепи. Следовательно, можно предполагать наличие по крайней мере двух конформеров, для которых значения полной энергии, с одной стороны, достаточно различаются, чтобы соответствующие им полосы поглощения имели различные максимумы, а с другой стороны, — достаточно близки, чтобы эти максимумы имели близкие волновые числа. Анализ частотных ветвей подтвердил выбор полос поглощения при 757 и

747 см^{-1} как характеризующих тип колебаний, чувствительных к конформационным изменениям в элементарном звене [17].

При анализе ИК-НПВО-спектров пленок необходимо было убедиться, что различия, найденные для образцов на основании анализа их ИК-спектров поглощения, достоверно регистрируются и в ИК-НПВО-спектрах. Сравнение поведения спектральных характеристик полос поглощения при A_{757} и A_{700} для нормированных ИК-НПВО-спектров пленок одного и того же сополимера, сформированных из разных растворителей, показало, что полосы имеют одинаковую чувствительность к конформационным изменениям даже при содержании стирольного сомономера в сополимере 10 мас. %, причем наиболее наглядно изменения проявляются для полосы поглощения при 757 см^{-1} (рис. 3а) [14]. Следует отметить, что если для сополимера СС-10 изменяется только соотношение интенсивностей A_{738}/A_{757} , то для ГС-10 меняется и контур, и соотношение интенсивностей всех полос поглощения в области скелетных и деформационных колебаний ($800\text{--}700 \text{ см}^{-1}$) (рис. 3а). Это указывает на зависимость влияния типа растворителя на конформационный состав от микроструктуры сополимера.

Для полос поглощения валентных и смешанных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ бутилакрилатного фрагмента (1730 и 1160 см^{-1}) смещение обоих максимумов в зависимости от типа растворителя, из которого формировали пленки, отмечено также для сополимера ГС-10; кроме того, наблюдаются и различия в контурах полос поглощения в указанной области (рис. 3б). Данное обстоятельство является одним из критериев нековалентных взаимодействий в полимерах, приводящих к изменению геометрических и энергетических характеристик соответствующих конформаций, т.е. к изменению взаимного расположения функциональных групп и торсионных углов.

В ИК-НПВО-спектрах образцов с преобладающим содержанием стирольных звеньев (60%) достоверно регистрируются различия только для композиционно неоднородного сополимера СС-60b (рис. 4, кривые 3, 4). Различия наблюдаются и в области валентных колебаний алифатических СН-групп (изменение соотношения интенсивностей полос A_{2960}/A_{2930}), и в области скелетных колебаний полимерной цепи (940 см^{-1} , рис. 4а). Сдвиг максимума полос поглощения колебаний карбонильных групп для СС-60b практически не наблюдается (рис. 4б, кривые 3, 4). Сдвиги максимумов полос поглощения колебаний карбонильных групп отмечены для БС-60 и СС-60а, что дополнительно подтверждает влияние микроструктуры сополимера на чувствительность к конформацион-

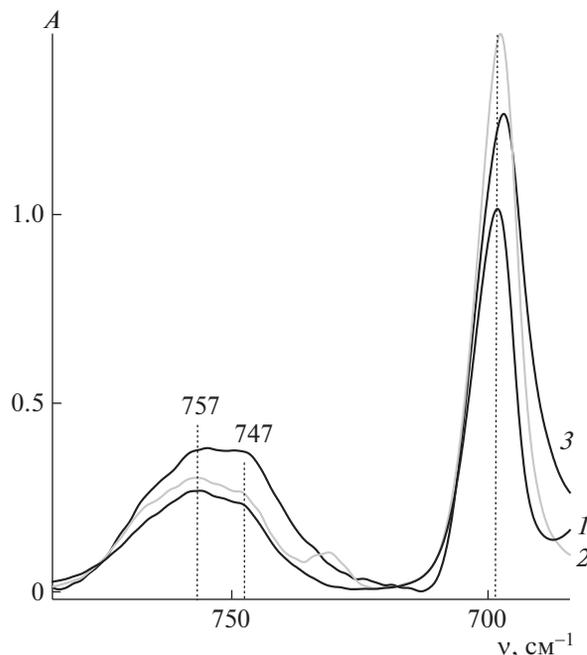


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров поглощения пленок ПС. 1 – отожженная пленка, 2 и 3 – пленки, сформированные из раствора в толуоле (2) и в ацетоне (3).

ным изменениям, вызванным нековалентными взаимодействиями с растворителем.

Статистическая обработка результатов измерений и обоснование выбора структурного критерия

При выборе полосы поглощения для количественной характеристики содержания карбонильных групп на поверхности пленки, необходимо учитывать, что полярность связи может привести к стерически неравноценному расположению групп CO относительно основной цепи макромолекулы в пленке, сформированной на солевой подложке (KBr), что будет оказывать влияние на интенсивность полос поглощения колебаний связей $\text{C}=\text{O}$. Чтобы учесть возможную ошибку, обусловленную поляризацией связей, данные измерений усредняли по трем типам ИК-НПВО-спектров: спектру, полученному без поляризатора, и спектрам, зарегистрированным в двух взаимно перпендикулярных плоскостях поляризации.

В качестве структурного параметра для количественной оценки конформационных изменений в элементарном звене сополимера можно использовать отношение оптической плотности пары полос поглощения функциональных групп. На окончательный выбор такого параметра должно влиять несколько факторов. Во-первых, полосы поглощения, характеризующие звенья стиро-

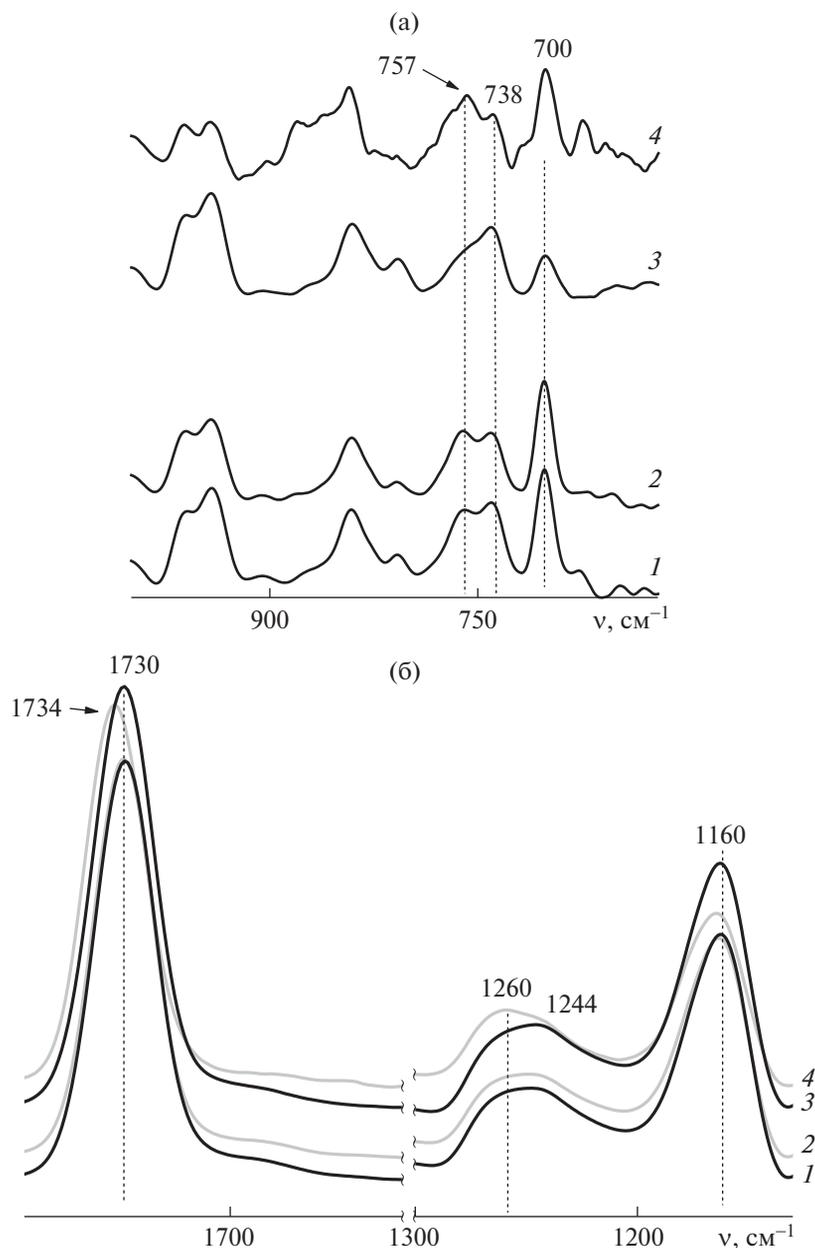


Рис. 3. Фрагменты ИК-НПВО-спектров в области поглощения колебаний $\delta_{\text{СН}}$ в монозамещенном ароматическом цикле (а) и в области поглощения связей СО (б) для пленок сополимеров СС-10 (1, 2) и ГС (3, 4), сформированных из растворов в из ацетоне (1, 3) и в толуоле (2, 4) [13].

ла и *n*-бутилакрилата в сополимере, должны быть свободны от наложения других полос поглощения. Во-вторых, эти полосы должны достоверно регистрироваться в ИК-НПВО-спектре и отражать изменения в конформационном составе макромолекулы. В-третьих, ошибка определения их содержания в образце по оптической плотности должна минимально зависеть от изменения условий формирования образца и условий регистрации спектра.

Полученные средние значения относительной оптической плотности A_1/A_2 , доверительный интервал $\Delta\bar{A}$ ($P = 0.95$) и относительное стандартное отклонение от среднего \bar{x}_r для нескольких пар полос поглощения в ИК-НПВО-спектрах пленок сополимеров, сформированных из растворов в ацетоне и толуоле, приведены в табл. 2. Для сополимеров, содержащих 60% стирольных звеньев, результаты приведены только для СС-60b, имеющего большую ММ и широкое ММР, т.е. заведомо большую вариабельность конформаций и

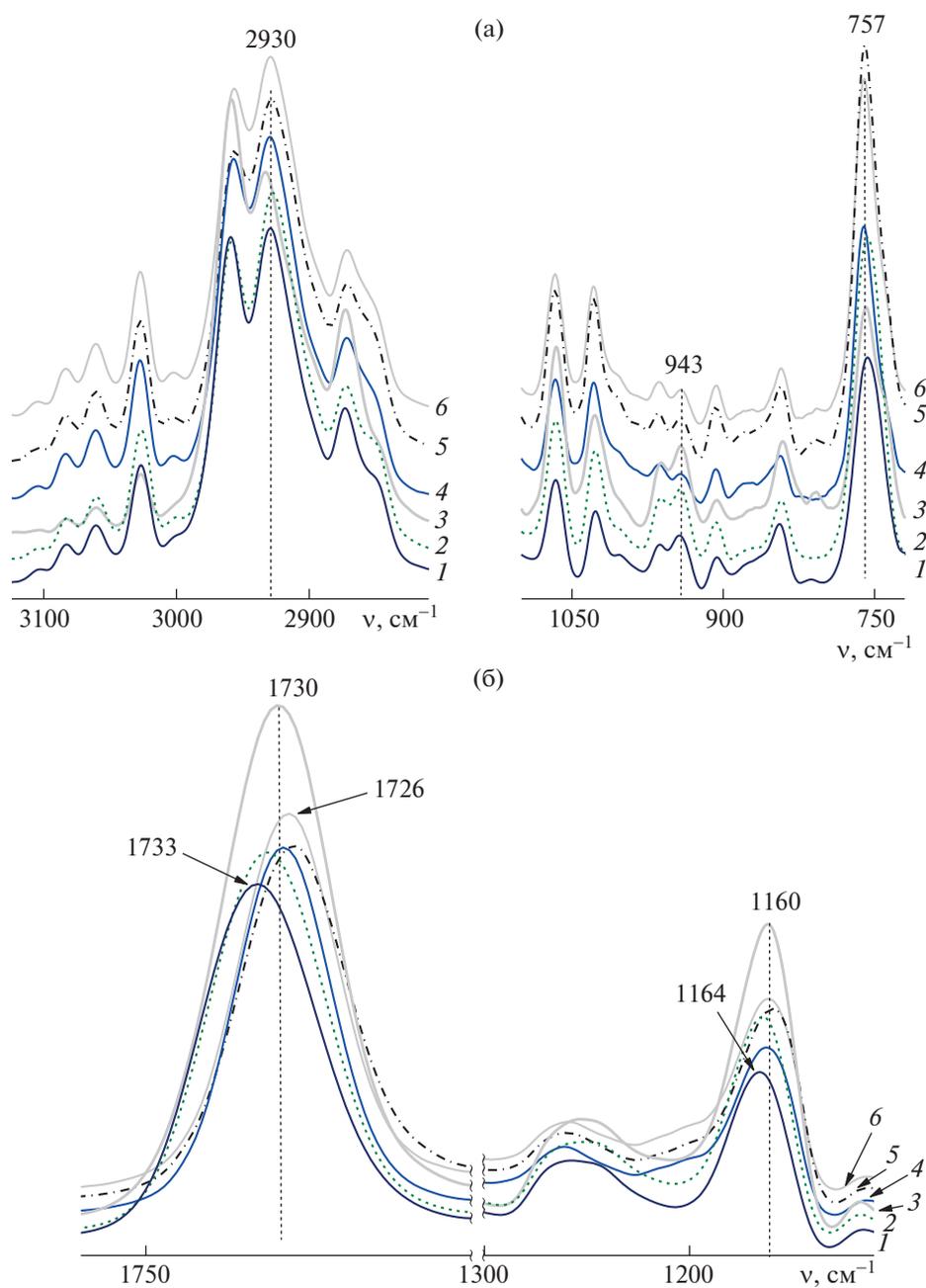


Рис. 4. Фрагменты ИК-НПВО-спектров в области поглощения валентных и деформационных колебаний связей СН (а) и в области поглощения связей СО (б) для пленок сополимеров БС-60 (1, 2), СС-60б (3, 4) и СС-60а (5, 6), сформированных из раствора в ацетоне (1, 3, 5) и в толуоле (2, 4, 6).

меньшую конформационную упорядоченность, что отрицательно сказывается на воспроизводимости результатов измерений.

Можно увидеть, как природа растворителя и микроструктура сополимера влияют на метрологические характеристики результатов измерений. Для пленки статистического сополимера с содержанием стирольных звеньев 30% (СС-30) применение толуола как растворителя увеличивает зна-

чение $\bar{\nu}_r$ полосы поглощения $\delta_{\text{СН}}$ в монозамещенном ароматическом цикле до 0.10, т.е. повышает ошибку определения содержания соответствующих функциональных групп. Для пленки градиентного сополимера (ГС-30) такой большой разницы в воспроизводимости результатов в зависимости от типа растворителя не наблюдается, при этом отклонения измеряемых величин от среднего значительнее, чем для СС-30. Для пленки статистического конформационно неоднородного

Таблица 2. Статистические данные для относительной интенсивности пар полос поглощения в ИК-НПВО-спектрах сополимеров, зарегистрированных без применения поляризаторов и в плоскополяризованном свете

A_1/A_2	A		$\Delta \bar{A}$		\bar{s}_r	
	ацетон	толуол	ацетон	толуол	ацетон	толуол
СС-30						
1730/2930	4.41	3.69	0.24	0.13	0.02	0.01
1160/2930	2.79	2.07	0.21	0.29	0.03	0.06
757/2930	0.91	0.44	0.04	0.09	0.02	0.08
700/2930	2.24	1.09	0.13	0.26	0.02	0.10
1730/757	4.86	8.52	0.31	1.50	0.03	0.07
1160/757	3.07	4.76	0.15	0.39	0.02	0.03
ГС-30						
1730/2930	3.41	3.69	1.28	0.24	0.15	0.03
1160/2930	2.11	2.12	0.91	0.69	0.17	0.13
757/2930	0.71	0.57	0.59	0.31	0.33	0.22
700/2930	1.77	1.43	1.46	0.74	0.33	0.21
1730/757	4.97	6.74	2.15	3.62	0.17	0.22
1160/757	3.06	3.80	1.08	0.94	0.14	0.10
СС-60b						
1730/2930	3.45	3.39	0.06	0.18	0.01	0.02
1160/2930	2.00	2.00	0.15	0.01	0.03	0.01
757/2930	1.31	1.24	0.25	0.22	0.08	0.07
700/2930	3.47	3.45	0.72	0.62	0.08	0.09
1730/757	2.63	2.74	0.51	0.60	0.08	0.09
1160/757	1.52	1.62	0.19	0.27	0.05	0.07

сополимера с содержанием стирольных звеньев до 60% (СС-60b) смена растворителя практически не влияет на воспроизводимость результатов, доверительный интервал при этом тоже широкий.

На основании анализа статистических результатов обработки измерений в качестве структурного параметра было выбрано отношение оптической плотности полос поглощения A_{1160}/A_{757} в ИК-НПВО-спектрах, зарегистрированных без применения поляризаторов. Данный критерий отличается от предложенного ранее [14] и по результатам метрологической обработки результатов является более точным и чувствительным к конформационным изменениям.

Результаты оценки значимости изменений структурного критерия A_{1160}/A_{757} для некоторых пленок сополимеров, сформированных из разных по природе растворителей, в сравнении со значениями критерия Стьюдента (t) для $P = 0.90$ и степени свободы f приведены в табл. 3.

Сравнение результатов табл. 2 и табл. 3 показывает, что увеличение содержания второго ком-

Таблица 3. Значимость ξ изменений структурного критерия A_{1160}/A_{757} для пленок сополимеров, сформированных из разных по природе растворителей

Образец	ξ	$t(P = 0.90, f = 1)$	$t(P = 0.90, f = 2)$
СС-10	4.43	6.31	—
ГС-10	10.42	6.31	—
СС-30	3.25	—	2.92
ГС-30	1.20	—	2.92
СС-60a	3.55	—	2.92
СС-60b	4.01	—	2.92
БС-60	2.42	—	2.92

Примечание. Значение t выбирали в зависимости от количества параллельных определений для каждого образца.

понента в сополимере нивелирует разницу в значениях структурного критерия для пленок, сформированных из разных по природе растворителей, т.е. эффект структурной пластификации работает не только для малых добавок низкомолекулярного вещества, но и для малого содержания сомономеров в сополимере. При этом определяющую роль играет микроструктура сополимера (ГС или СС).

Корреляции между поверхностными свойствами пленок и конформационной структурой элементарного звена сополимеров

Иллюстрацией применения структурного параметра для регистрации изменения физических характеристик полимерных объектов вследствие конформационных изменений в элементарном звене может служить его корреляция с энергетическими характеристиками поверхности пленок, например, с дисперсионной составляющей удельной свободной поверхностной энергии γ_{SV}^d для пленок сополимеров, содержащих 10 и 60% стирольных звеньев [14]. Нанесение всех экспериментальных точек на плоскость с координатами $\gamma_{SV}^d - A_{1160}/A_{757}$ (рис. 5) наглядно показывает влияние микроструктуры и композиционной однородности сополимеров с разным содержанием стирольных звеньев на возможность изменения конформационного состава макромолекулы путем формирования пленок из различных по природе растворителей.

Если точки, соответствующие пленкам сополимеров с меньшим содержанием стирольных звеньев, сформированным из ацетона и толуола, расположены рядом, и значения конформационных характеристик и дисперсионной составляющей удельной свободной поверхностной энергии, характеризующие упаковку полимерных цепей, находятся в пределах ошибки измерений, то смена растворителя слабо отражается на конфор-

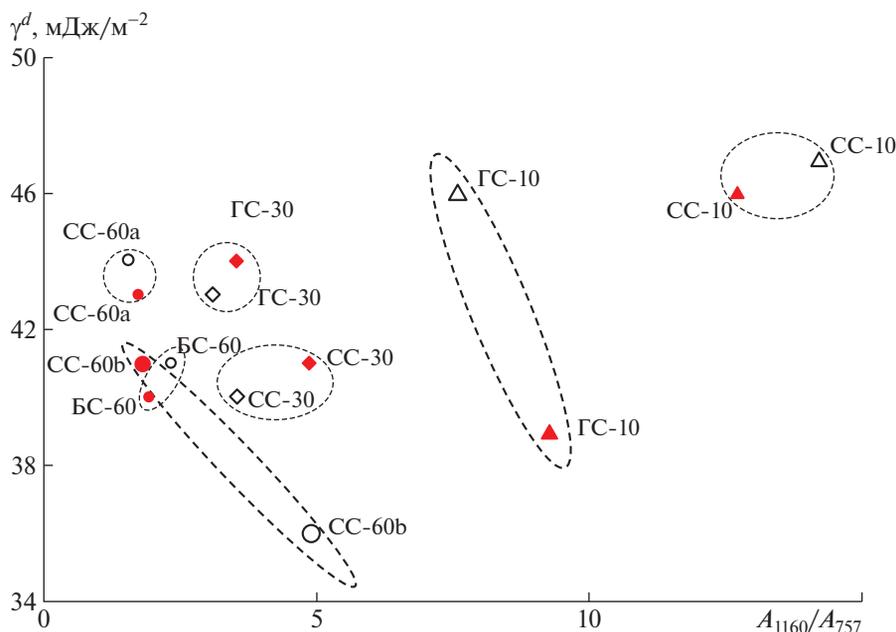


Рис. 5. Корреляции между поверхностными характеристиками пленки и конформационным составом макромолекулы. В контуры заключены точки, соответствующие пленкам одного и того же сополимера, сформированным из ацетона (светлые точки) и из толуола (темные). Пояснения в тексте.

мационном составе. В таком случае конформацию самой полимерной цепи, а, следовательно, и морфологию поверхности определяют только бутилакрилатные звенья.

Для градиентного композиционно однородного сополимера с содержанием стирольных звеньев ~10 мас. % (ГС-10) точки на диаграмме разнесены: различия в значениях структурного критерия и дисперсионной составляющей удельной свободной поверхностной энергии превышают ошибку определения этих величин, различия в величинах структурного критерия значимы (табл. 3). Это демонстрирует эффект “проявления” микроструктуры сополимера растворителем. Для ГС-10 кроме низкого содержания стирольных звеньев характерно их закономерное расположение, что при нековалентных взаимодействиях растворитель–сополимер приводит к изменению ориентации ряда ароматических колец вдоль основной полимерной цепи. Можно сделать вывод, что для ГС-10 значительный вклад в конформацию самой полимерной цепи, как и в морфологию поверхности пленки, вносят закономерно чередующиеся стирольные звенья. Другими словами, нековалентные взаимодействия полимер–растворитель, приводящие к изменению торсионных углов полимерной цепи и переориентации функциональных групп вдоль нее, т.е. создание “зародышей” структурного упорядочения (по В.А. Кабанову), ярче проявляются для композиционно однородного сополимера с градиентной микроструктурой и малым содержа-

нием одного из компонентов. Переориентация функциональных групп вдоль полимерной цепи вследствие взаимодействия с растворителем и создания нового конформационного набора могут объяснять и описанное ранее увеличение полярной составляющей удельной свободной поверхностной энергии γ_{SV}^P в пленке сополимера ГС-10, сформированной из толуола, практически до значения γ_{SV}^P в пленке полибутилакрилата [14]. При этом величина γ_{SV}^P для пленки сополимера ГС-10, сформированной из ацетона, близка к нулю. Такой эффект открывает возможность изменять содержание бутилакрилатных групп на поверхности пленки, например, обрабатывая ее в парах определенного растворителя.

Увеличение содержания стирольных звеньев в сополимере до 30% приводит к ослаблению различия между ИК-спектрами пленок сополимеров с различной микроструктурой, сформированных из разных растворителей (рис. 5). Однако дальнейшее увеличение содержания стирольных звеньев до 60% изменяет эту тенденцию. У статистически композиционно неоднородного сополимера СС-60b резко проявляются конформационные различия в НПВО-спектрах пленок, сформированных из различных растворителей (рис. 4, кривые 3 и 4), и обнаруживается разница в величинах γ_{SV}^d и A_{1160}/A_{757} (рис. 5). Данный факт требует дальнейшего исследования. Возможно, определяющее влияние здесь оказывает широкое ММР со-

полимера и количество короткоцепочных макромолекул.

Полученные результаты демонстрируют как чувствительность метода ИК-НПВО-микроскопии к конформационным характеристикам элементарного звена, так и возможность сопоставления структурного параметра, основанного на этих результатах, с макроскопическими (например, энергетическими) характеристиками поверхности пленок.

Механизм формирования структурных (конформационных) “зародышей” вследствие нековалентных взаимодействий между функциональными группами полимера и остаточным растворителем можно прояснить путем анализа структурных и энергетических характеристик, полученных из квантово-химических расчетов соответствующих моделей.

Моделирование нековалентных взаимодействий между функциональными группами растворителя и сополимеров

Квантово-химическое моделирование взаимодействия *n*-бутилакрилата и стирольных звеньев с ацетоном и толуолом проводили полуэмпирическим методом. В литературе метод AM1 характеризуется как наиболее пригодный для корректного описания водородных связей [19], однако некоторые авторы для подобных расчетов отдают предпочтение методу PM3 как параметризованному по большому количеству соединений [20]. Оба метода используют приближение самосогласованного поля. Для выбора метода, наиболее корректно описывающего системы, исследуемые в данной работе, были сопоставлены результаты эксперимента и расчета обоими методами. Расчет электронных, энергетических и геометрических характеристик моделей методом AM1 подтвердил, что карбонильные группы ацетона и *n*-бутилакрилата могут образовывать низкоэнергетические нековалентные связи со стиролом и толуолом. Оптимизация тех же моделей методом PM3 не показала наличия водородных или диполь-дипольных взаимодействий (расстояние между взаимодействующими атомами больше суммы радиусов атомов, заряды на взаимодействующих атомах не изменяются). Учитывая, что экспериментальные данные демонстрируют различия в ИК- и ИК-НПВО-спектрах образцов в зависимости от типа растворителя, можно утверждать, что метод AM1 описывает исследуемые нами модели корректнее, чем метод PM3. Дальнейшие расчеты нековалентных взаимодействий в модельных системах (табл. 4, 5) проводились методом AM1. В табл. 4 показано изменение геометрических, электронных и энергетических характеристик двухзвенной модели 1 и трехзвенной модели 4 полистиро-

ла при их взаимодействии с молекулами ацетона и толуола.

В моделях, состоящих из стирольных звеньев, увеличение их количества приводит к росту модулю энергии взаимодействия с ацетоном: $|\Delta E|$ равен 11.9 кДж/моль для модели 2 и 26.3 кДж/моль для модели 5. При этом для модели 2 уменьшается двугранный угол между плоскостями ароматических колец и основной цепью, а для модели 5 уменьшается угол между плоскостями крайних ароматических колец модели и основной цепью и одновременно увеличивается двугранный угол между плоскостями соседних колец.

При взаимодействии с толуолом энергетически более выгодными становятся нековалентные взаимодействия с увеличением количества звеньев в модели, а тенденция разворачивания ароматических колец относительно основной цепи аналогична описанной выше при взаимодействии с ацетоном. Наличие слабого дипольного момента у толуола и полистирола, изменение торсионного угла и зарядов на атомах, участвующих во взаимодействии, а также то, что полная энергия моделей 3 и 6 меньше, чем сумма полных энергий симплексов (7.2 и 24.3 кДж/моль соответственно), указывает на высокую вероятность диполь-дипольного механизма нековалентного взаимодействия, сопровождающегося переориентацией молекулы растворителя и фрагмента элементарного звена полистирола.

Такая переориентация расположенных рядом ароматических колец относительно основной цепи полимера независимо от типа растворителя, с которым есть низкоэнергетические взаимодействия, хорошо соотносится с изменениями в ИК-НПВО-спектрах для полосы поглощения δ_{CH} (757 см⁻¹).

Для моделей, содержащих звенья *n*-бутилакрилата, энергия взаимодействия с толуолом невелика ($|\Delta E| \sim 5$ кДж/моль) и практически не меняется при увеличении числа звеньев в модели.

В табл. 5 приведены изменения энергетических характеристик моделей *n*-бутилакрилата в сравнении с исходной.

При моделировании взаимодействий звеньев *n*-бутилакрилата с ацетоном увеличение числа звеньев в модели приводит к уменьшению энергии взаимодействия с ацетоном от $|\Delta E| = 13.6$ кДж/моль (модель 7) до $|\Delta E| \approx 3$ кДж/моль (модель 9).

Для модели 11 изменение длины связей и частичных атомных зарядов по сравнению с однозвенной (в таблице не приведена) указывает на высокую вероятность образования внутримолекулярных нековалентных связей с энергией порядка 10 кДж/моль каждая. Эта величина сопоставима с энергией взаимодействия модели 7 с ацетоном.

Таблица 4. Геометрические, электронные и энергетические характеристики моделей полистирольных звеньев при нековалентных взаимодействиях в сравнении с исходными моделями 1 и 4

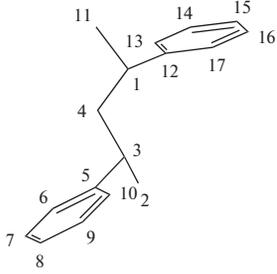
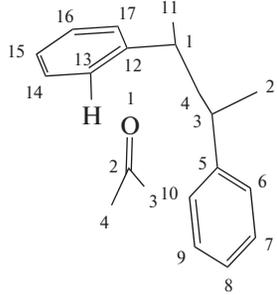
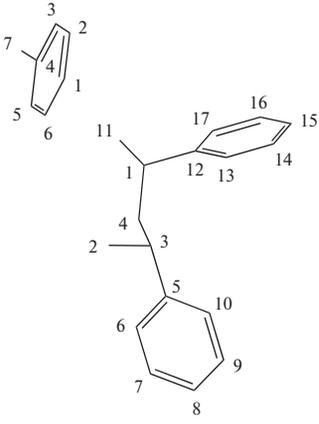
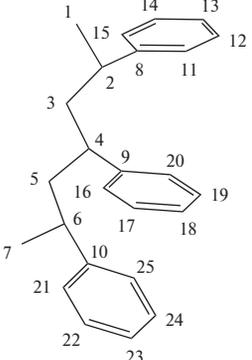
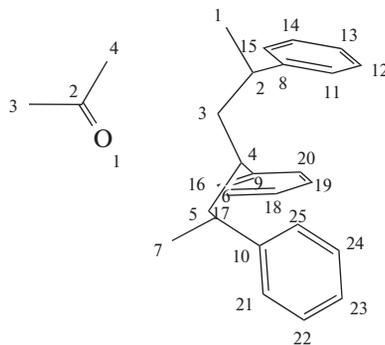
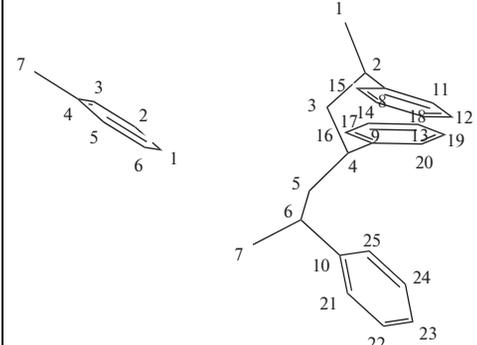
Модель	Структура	$-\Delta E$, кДж/моль	Частичные атомные заряды и их изменения Δq , \bar{e}	Двугранный угол, град
1			$H(C_{13})$ 0.191 $H(C_1)$ 0.143 C_1 -0.126 C_3 -0.130 C_4 -0.239	$C_{15}-C_1-C_3-C_8 = 97.2$
2		11.9	$H(C_{13})$ 0.223 C_1 -0.123 C_3 -0.134 C_4 -0.241 $\Delta q_{O_{ac}} = -0.015$ $\Delta q_{C_{ac}} = 0.005$	$C_{15}-C_1-C_3-C_8 = 86.4$
3		7.2	$H(C_1)$ 0.157 C_1 -0.131 C_3 -0.132 C_4 -0.239 $\Delta q_{C_{2tol}} = -0.005$ $\Delta q_{C_{1tol}} = -0.003$ $\Delta q_{H(C_1)_{tol}} = +0.004$	$C_{15}-C_1-C_3-C_8 = 79.7$
4			$H(C_2)$ 0.140 C_2 -0.122 C_3 -0.231 C_4 -0.108 C_5 -0.230	$C_{13}-C_2-C_4-C_{18} = -100.7$ $C_{13}-C_2-C_6-C_{23} = -106.2$ $C_{18}-C_4-C_6-C_{23} = -4.6$

Таблица 4. Окончание

Модель	Структура	$-\Delta E$, кДж/моль	Частичные атомные заряды и их изменения Δq , \bar{e}	Двугранный угол, град
5		26.3	$H(C_2)$ 0.164 C_2 -0.131 C_3 -0.235 C_4 -0.131 C_5 -0.236 $\Delta q_{O_{ac}}$ = -0.009 $\Delta q_{C_{ac}}$ = 0.003	$C_{13}-C_2-C_4-C_{18} = -130.9$ $C_{13}-C_2-C_6-C_{23} = -56.5$ $C_{18}-C_4-C_6-C_{23} = -140.3$
6		24.3	$H(C_2)$ 0.156 C_2 -0.133 C_3 -0.236 C_4 -0.129 C_5 -0.239 $\Delta q_{C_{1тол}}$ = -0.002 $\Delta q_{C_{3тол}}$ = -0.002	$C_{13}-C_2-C_4-C_{18} = -129.4$ $C_{13}-C_2-C_6-C_{23} = -52.3$ $C_{18}-C_4-C_6-C_{23} = -138.9$

Таким образом, данные ИК-спектроскопии и квантово-химические расчеты подтверждают как наличие нековалентных взаимодействий полимер–растворитель, так и переориентацию ароматических колец (изменение конформационной структуры) относительно основной цепи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование растворителя в качестве вещества-добавки, способного к образованию нековалентных связей с функциональными группами макромолекулы, может быть перспективным для “тонкого” регулирования свойств покрытий без изменения химической структуры полимера.

Значимые различия в характеристиках полос поглощения функциональных групп в ИК-НПВО-спектрах могут быть положены в основу выбора структурного критерия для полуколичественной оценки содержания определенных конформаций в элементарных звеньях полимеров в поверхностном слое пленок. Сочетание квантово-химического моделирования и спектральных данных позволяет определить механизм влияния нековалентных связей полимер–растворитель на изменение ориентации функциональных групп относительно основной полимерной цепи, а так-

же исследовать изменение конформационного набора в элементарных звеньях (со)полимеров различного строения и выявлять влияние растворителя и других добавок, используемых для получения полимерных материалов.

Таким образом, принцип малых добавок, предложенный П.В. Козловым и В.А. Кабановым в рамках зародышевого механизма структурной пластификации, корректно применим и для системы полимер–растворитель, если в системе существуют нековалентные взаимодействия.

Структура полимера играет определяющую роль в структурной пластификации: при сравнимом содержании обоих компонентов широкое ММР способствует проявлению влияния растворителя на конформационный набор звеньев сополимера, при этом содержание полярных групп гидрофильного сомономера на поверхности пленок определяется только гидрофобным сомономером. При малом содержании стирольных групп в сомономере (до 10 мас. %) нековалентные взаимодействия полимер–растворитель приводят к значимому изменению торсионных углов в элементарном звене и, следовательно, к переориентации функциональных групп вдоль полимерной цепи только для композиционно однородного градиентного сополимера. Большой эффект на-

Таблица 5. Энергетические характеристики нековалентных взаимодействий в модельных системах *n*-бутил-акрилат

Модель	Структура	$-\Delta E$, кДж/моль
7		13.6
8		5.2
9		2.7
10		6.5
11		19.5

блюдается для растворителя, имеющего термодинамическое сродство к компоненту с меньшим содержанием (толуол для ГС-10), что сопровождается увеличением количества функциональных групп второго сополимера на поверхности пленки.

Растворитель, способный к нековалентным взаимодействиям, может выступать в роли структурного пластификатора и создавать локальные области конформационного упорядочения, зародыши упорядоченной структуры в сополимерах. Это дает возможность управлять поверхностными свойствами пленок сополимера путем варьирования конформационной структуры элементарного звена при изменении природы растворителя, из которого были сформированы пленки.

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kostina Yu.V., Bondarenko G.N., Alent'ev A.Yu., Yampol'skii Yu.P.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 1. P. 32.
2. *Kostina Yu.V., Bondarenko G.N., Alent'ev A.Yu., Yampol'skii Yu.P.* // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 1. P. 74.
3. *Kostina J., Bondarenko G., Gringolts M., Rodionov A., Rusakova O., Alentiev A., Yakimanskii A., Bogdanova Yu., Gerasimov V.* // Polym. Int. 2013. V. 62. P. 1566.
4. *Cherevan' A.S., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2012. V. 61. № 2. P. 259.
5. *Кабанов В.А.* // Докл. АН СССР. 1970. № 195. С. 402.
6. *Андрианова Г.П., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 266.
7. *Kozlov P.V.* // Acta Polymerica. 1983. V. 34. № 8. P. 449.
8. *Joly C., Le Cerf D., Chappey C., Langevin D., Muller G.* // Sep. Purif. Technol. 1999. V. 16. № 1. P. 47.
9. *Brekner M.-J., Feger C.* // J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 25. P. 2479.
10. *Kesting R.E., Fritzsche A.K.* // Polymer Gas Separation Membranes. New York: Wiley, 1994.
11. *Hacarlioglu P., Toppare L., Yilmaz L.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. P. 776.
12. *Ywu-Jang Fu, Chien-Chieh Hu, Hsuan-zhi Qui, Kueir-Rarn Lee, Juin-Yih Lai* // Sep. Purif. Technol. 2008. V. 62. P. 175.
13. *Chernikova E.V., Yulusov V.V., Garina E.S., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N., Nikolaev A.Yu.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 3–4. P. 176.
14. *Bogdanova Yu.G., Kostina J.V., Dolzhikova V.D., Chernikova E.V., Plutalova A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 13. P. 2466.
15. *Богданова Ю.Г., Шапагин А.В., Костина Ю.В., Щербина А.А., Должикова В.Д., Черникова Е.В., Плуталова А.В.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 2. С. 1.
16. *Гармаш А.В., Сорокина Н.М.* Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ, 2017.
17. *Грибов Л.А.* Теория инфракрасных спектров. М.: Наука, 1977.
18. *Painter P., Coleman M., Koenig J.* The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to Polymeric Materials. New York: Wiley, 1982.
19. Глоссарий терминов, используемых в квантовой химии. <http://quant.distant.ru/glossary.htm>
20. *Игнатов С.К.* Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Н. Новгород, 2006. Ч. 1.