

Н. В. Баранова, Л. А. Пашина, Е. Г. Осипова,
А. В. Косточко

ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО РЯДА С ПОВЕРХНОСТНЫМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ключевые слова: поливинилбутираль, поливинилнитрат, ИК-Фурье спектроскопия МНПВО, кислотно-основное взаимодействие, поверхность.

Исследованы колебательные спектры поверхностей полимеров винилового ряда, поливинилбутираля и поливинилнитрата, полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения ИК-Фурье спектроскопии. Определены функциональные группы, свойственные поверхности полимеров винилового ряда. Обнаружено, что с точки зрения кислотно-основной концепции молекулярной теории адгезии на поверхности поливинилбутираля и поливинилнитрата присутствуют активные центры, как кислотного, так и основного характера. Совместный анализ полученных экспериментальных данных в сравнении с результатами, приведенными в литературе и определенными ранее значениями параметра кислотности поверхности, исследуемых полимеров, позволил выявить взаимосвязь между химической структурой поверхности и ее энергетическими и кислотно-основными свойствами. Полученные результаты могут быть использованы при регулировании межфазного адгезионного взаимодействия в композиционных материалах на основе полимеров винилового ряда.

Keywords: Vinyl polymers (polyvinylbutiral, polyvinylnitrat), method of infraction total internal reflection of IR-Furie spectroscopy (MITIR of IR- spectroscopy), acid-base interaction, surface.

Oscillates specters of surfaces of different makes of vinyl polymers were received by method of infraction total internal reflection of IR-Furie spectroscopy and had bee analyzed. Functional groups which characteristic of vinyl polymer's surfaces were determinate. Were discovered that, from the standpoint of the acid-base conception of the molecular theory, there were active centers, as the acid nature, so as the base nature on the surface of polyvinylbutiral and polyvinylnitrat. In common analyze of received experimental data in compression with literature and with acidity parameter's meanings, of research polymers, which were determinate before, made to reveal intercommunication between surface's chemical structure and theirs acid-base properties. The received results can be used in regulation the interphase adhesion interaction in compositional material based on the vinyl polymers, like a polyvinylbutiral or polyvinylnitrat.

Введение

Развитие новых технологий невозможно без углубления представлений о молекулярном и химическом взаимодействиях, происходящих при соприкосновении различных сред с поверхностью твердого тела. Поэтому изучение поверхностей твердых материалов является актуальной задачей при разработке композиционных материалов различного назначения и наполнителей для них.

Структурно-химические свойства поверхности с одной стороны отражают свойства твердого вещества и структуру в объеме, а с другой стороны характеризуются отличительными особенностями и являются определяющими при протекании процессов на межфазной границе.

Свойства твердой поверхности определяются не только химической природой вещества. Они зависят от способа приготовления образца, дисперсности, пористости, степени гидратации, состава примесей в объеме и на поверхности и целого ряда других факторов.

Общепризнано, что одной из характеристик, наилучшим образом отражающей реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры твердого вещества [1, 2]. Для понимания механизма формирования таких

свойств важен химический состав поверхности и структурные особенности которые возникают, как при взаимодействиях с внешней средой, так и при внутримолекулярных перестройках связанных с энергетической неоднородностью молекул.

Интерпретация параметра кислотности поверхности является сложной и неоднозначной задачей. Это связано с отсутствием надлежащих данных о кислотной силе функционалов поверхности твердых веществ и неоднозначностью данных полученных разными методами. На сегодняшний день абсолютным лидером в решении задач такого плана является метод ИК-спектроскопии в сочетании с расчетными и квантовохимическими методами [3, 4].

В данной работе для более полной и обоснованной интерпретации кислотно-основных характеристик поверхности полимеров винилового ряда, полученных нами ранее [5], был изучен химический состав поверхности методом НПВО ИКС. Изучаемые полимеры представляют интерес при создании композиционных материалов народно-хозяйственного и оборонного значения, в частности, при модификации поверхности кристаллических наполнителей нитраминного типа [6].

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись полимеры винилового ряда: поливинилбутираль (ГОСТ 9439-

85) и поливинилнитрат (ГОСТ 12.1.007-76); Структурные формулы которых представлены в таблице 1.

Химический состав поверхности изучался на примере пленок, отлитых из 2 %-ых растворов данных полимеров в хлористом метиле методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии.

ИК-спектры поверхности регистрировали в области 600-4000 см⁻¹ на ИК-Фурье – спектрометре Spectrum 100 (Перкин-Элмер) с использованием оптического материала селенида цинка. Идентификация веществ методом инфракрасной спектроскопии проводилась по методике, представленной в [7]. Расшифровку полученных спектров проводили с использованием литературных данных [8-10].

Характеристические частоты поглощения химических групп исследуемых полимеров и интенсивность пиков зарегистрированных полос на ИК-спектрах, полученных методом НПВО, приведены в таблицах 2, 3.

С целью установления различий между химическим составом полимеров винилового ряда на поверхности и в объеме полученные экспериментальные результаты сравнивались со спектрами исследуемых полимеров, полученными ИК-Фурье спектроскопией, по литературным данным [9].

Таблица 1 - Структурные формулы элементарных звеньев исследуемых полимеров

Название полимера	Структурная формула
Поливинил-бутираль (ПВБ)	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{---}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{---})\text{---})_n\text{---} \\ \\ \text{---}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{---} \end{array}$
Поливинил-нитрат (ПВН)	$\text{---}(\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{---}\text{O---NO}_2\text{---}))_n\text{---}$

Анализ результатов, представленных в таблицах 2 и 3 показал, что для исследуемых полимеров полученные спектры НПВО характеризуются хорошей сходимостью компонентного состава с литературными данными. Различия ИК-спектров поверхности исследуемых образцов и ИК-спектров в объеме заключаются как в изменении интенсивности отдельных пиков характеристических частот, что свидетельствует о количественном изменении химического состава поверхности полимеров, так и о качественном изменении состава функциональных групп.

Наиболее заметные отличия наблюдаются между ИК-спектрами, полученными для поверхности и объема поливинилбутираля (ПВБ).

Таблица 2 – Характеристические частоты поглощения химических групп поливинилбутираля полученные методом НПВО и методом ИК–Фурье спектроскопии [9]

Тип нормальных колебаний	ПВБ НПВО		ПВБ – ИК		Характер частоты поглощения
	Интенсивность полосы	Частота поглощения, см ⁻¹	Интенсивность полосы	Частота поглощения, см ⁻¹	
ν^s симметричные валентные колебания	S	3408			ОН, водородные связи
ν^{as} ассиметричные валентные колебания			S	2934	-CH ₂
ν^s симметричные валентные колебания			S	2872	CH ₃
δ^s симметричные деформационные колебания			M	1434	- C = C – CH ₂
δ^s симметричные деформационные колебания			M	1420	= CH ₂
δ^s симметричные деформационные колебания			S	1379	CH ₃
δ^s симметричные деформационные колебания	M	1345	M	1343	CH (транс)
ν^s симметричные валентные колебания			M	1240	C – O – C, колебания цикла
ν^s симметричные валентные колебания	S	1133	S	1124	C – O – C
ν^s симметричные валентные колебания			M	1054	C – O – C
ω веерное колебание	M	998	S	998	CH
ν^s симметричные валентные колебания			W	912	C – C

Сравнительный анализ свидетельствует о том, что общими и для поверхности, и для объема являются полосы следующих частот: 1345 см^{-1} соответствует колебаниям группы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, 1133 см^{-1} – группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 998 см^{-1} – группы $-\text{CH}$, при этом отмечается постоянство интенсивности полосы частотой 1345 см^{-1} и снижение интенсивности двух других отмеченных полос – 1133 см^{-1} и 998 см^{-1} (таб. 2, рис. 1) при переходе от объема к поверхности. На ИК-спектрах НПВО, полученных экспериментально, и ИК-спектрах, представленных в литературе [9], интенсивность полосы 1133 см^{-1} относится к диапазону высокоинтенсивного пика (таб.2). При детальном рассмотрении самого спектра и сравнении численных значений интенсивности пиков, которая является обратно пропорциональной величине пропускания (T , %) [7], представленной на рис. 1, наблюдается снижение значений интенсивности при переходе к поверхности.

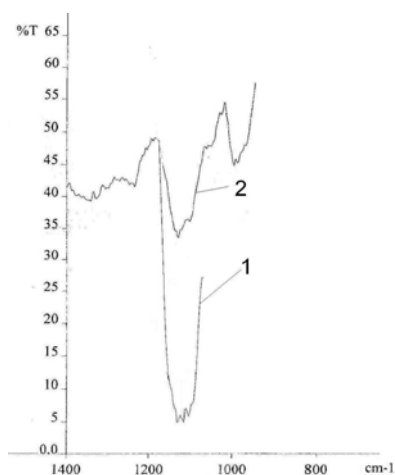


Рис. 1 – Сравнение интенсивности полосы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ частотой 1133 см^{-1} для поливинилбутирала: 1 – контур пика ИК-спектра ПВБ в объеме [8]; 2 – контур пика ПВБ полученного методом НПВО

Еще одной отличительной особенностью спектров ПВБ на поверхности является то, что возникающая на спектре НПВО широкая интенсивная полоса частотой 3408 см^{-1} , которая соответствует полосе колебания ассоциированных $\text{O}-\text{H}$ групп, свидетельствует о наличии на поверхности полимера винилового ряда внутримолекулярных водородных связей.

Полоса частотой 912 см^{-1} , соответствующая симметричным валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$, присутствует только на спектрах в объеме (таб. 2).

Выявленные выше особенности проанализированных спектров позволяют сделать предположение о том, что для структуры винилового полимера характерен конформационный поворот и выход на поверхность участка цепи цикла с активными центрами основной природы ($-\text{O}:$) (таб. 1). Отсутствие большинства пиков характеристических полос на ИК-спектрах поверхности ПВБ (таб. 2) говорит о значительном

различии в химическом составе поливинилбутирала в объеме и на поверхности образца.

Характер конформационного поворота цепи макромолекулы поливинилбутирала, приводящего к преобладанию в поверхностном слое основных центров ($-\text{O}:$), определяет основную природу параметра кислотности ($D < 0$) на поверхности винилового полимера и подтверждает определенное нами ранее [5] экспериментальное значение параметра кислотности поверхности ПВБ – $D = -1,69 (\text{мН/м})^{1/2}$.

Спектры поверхности ПВН, полученные методом НПВО, в сравнении со спектрами, полученными в объеме вещества, показывают следующие характерные зависимости.

Для спектров в объеме и на поверхности зарегистрированы полосы частотой 1356 см^{-1} , характеризующей колебания группы $\text{O}-\text{NO}_2$, 960 см^{-1} – ($\text{C}-\text{C}$) и 799 см^{-1} – ($\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$), интенсивность которых снижается при переходе от объема к поверхности (табл. 3).

Поскольку интенсивность полосы характеризует количественное значение соответствующих группировок атомов, то по соотношению интенсивностей различных полос можно судить о преобладающей доле той или иной группы атомов. Постоянство интенсивности пика идентификационной полосы $\text{C}-\text{C}$ (960 см^{-1}) карбонильного скелета и заметное снижение интенсивности полосы, характеризующей $\text{O}-\text{NO}_2$ группу (1350 см^{-1}) при переходе от объема к поверхности, свидетельствует о пропорциональном сокращении количества группировок $\text{O}-\text{NO}_2$ и основной цепи углеродного скелета макромолекулы в поверхностном слое поливинилнитрата.

Присутствие сильных по интенсивности полос ассиметричных валентных колебаний метильных групп частотой 2959 см^{-1} и 2914 см^{-1} на ИК-спектрах НПВО может быть обусловлено выходом на поверхность образца поливинилнитрата концевых группировок ($-\text{CH}_3$) макромолекул данного полимера.

Зарегистрированный пик в области $1430-1442\text{ см}^{-1}$, соответствующий области деформационных колебаний группы RCH_2CL , со средней интенсивностью полосы в сочетании с характеристической полосой RCH_2CL частотой 1260 см^{-1} высокой интенсивности свидетельствует о наличии остаточного растворителя хлористого метилена на поверхности поливинилнитратной пленки. Несмотря на наличие на ИК-спектре в объеме ПВН пика высокой интенсивности частотой 1430 см^{-1} , соответствующей симметричным валентным колебаниям группы ($-\text{CH}_2$), можно утверждать, что на исследуемых пленках этот пик соответствует именно упомянутой выше группе RCH_2CL , интерпретируя наблюдаемое как вырожденные колебания с совпадающими частотами [8]. Правильность предположения подтверждает сравнение ИК-спектров исследуемых пленок с эталонным ИК-спектром хлористого метилена [11], из которого следует полное совпадение максимумов характеристических частот $\delta^s 1430 - 1460\text{ см}^{-1}$ и ω

1220 – 1300 см^{-1} углеводородных соединений, содержащих хлор [10].

Таблица 3 – Характеристические частоты поглощения химических групп поливинилнитрата полученные методом НПВО и методом ИК–Фурье спектроскопии [9]

Тип нормальных колебаний	ПВН НПВО		ПВН – ИК		Характер частоты поглощения
	Интенсивность полосы	Частота поглощения, см^{-1}	Интенсивность полосы	Частота поглощения, см^{-1}	
ν^s симметричные валентные колебания	M	3360			ОН, водородные связи (NH)
ν^{as} асимметричные валентные колебания	S	2959			-CH ₃
ν^{as} асимметричные валентные колебания	S	2914			-CH ₃
ν^s симметричные валентные колебания; δ^s симметричные деформационные колебания	M	1442	S	1430	– CH ₂ , RCH ₂ CL Характеристическая полоса, вырожденное колебание, совпадающие частоты
ν^s симметричные валентные колебания	M	1356	S	1368	RCHXNO ₂ характеристические частоты нитросоединения
ω веерное колебание	S	1260			RCH ₂ CL Характеристическая полоса
ν^s симметричные валентные колебания			S	1160	C-O насыщенные сложные эфиры
ν^s симметричные валентные колебания	W	960	S	965	C – C
ν^s симметричные валентные колебания	W	931			C – C
ν^s симметричные валентные колебания	W	873			C – C
ω веерное колебание	M	799	S	799	RR'C=CHR" характеристические частоты
ρ маятниковые колебания			S	740	CH ₂ , проявляются в длинных алифатических цепях, n>4, (CH ₂) _n

Отсутствие следов остаточного растворителя в поверхностном слое ПВБ, по-видимому, может быть связано с некоторыми выше обнаруженными авторами особенностями структурного расположения макромолекулы в пространстве.

Хлористый метилен по своей химической природе относится к группе апротонных акцепторных растворителей, способных к донорно-акцепторному взаимодействию с реакционно-способными центрами полимера основной природы. В поливинилбутирате такого рода центры основной природы, исходя из выше представленного анализа, находятся преимущественно в объеме полимера (C–O–C, ν^s 1240 см^{-1} , ν^s 1054 см^{-1}), в то время как для поливинилнитрата наблюдается

концентрация таких центров в поверхностном слое (O–NO₂ ν^s 1350 см^{-1}).

Выводы

На основании совокупности экспериментальных результатов, полученных при исследовании кислотно-основных характеристик поверхности полимеров винилового ряда и ее химической структуры, установлено:

1. Методом НПВО ИК–Фурье спектроскопии изучены качественные и количественные характеристики структурного строения поверхности полимеров винилового ряда. Проведен сравнительный анализ экспериментальных результатов с ИК-спектрами исследуемых веществ в объеме, представленными в литературе.

2. Для полимеров винилового ряда характерно образование внутримолекулярных связей по донорно-акцепторному механизму и выход их на поверхность образцов исследуемых пленок. Зарегистрированные полосы на ИК-спектрах свидетельствуют о наличии конформационного поворота макромолекул поливинилбутираля и поливинилнитрата, с выходом на поверхность участка цепи, с реакционноспособными центрами основной природы в первом случае и преобладанием на поверхности карбонильного участка мономерного звена макромолекулы ПВН с активным кислотным центром, во втором.

3. На поверхности пленки поливинилнитрата регистрируется присутствие остаточного растворителя хлористого метилена, что связано с методикой приготовления образца. Отсутствие остаточного растворителя на поверхности пленки поливинилбутираля при анализе спектров НПВО может быть объяснено наличием в его структуре объемного циклического заместителя с активными центрами, способными к межфазному взаимодействию с хлористым метиленом.

4. Отмечено, что результаты проведенных спектроскопических исследований структуры поверхности изученных здесь полимеров подтверждают и наглядно описывают экспериментально полученные нами ранее

кислотно-основные характеристики поверхности исследуемых образцов.

Литература

1. Танабе К. Твердые кислоты и основания/ Пер. с англ. Мир: 1973
2. Крылов О.В. Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализатора М.: Химия 1967
3. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука 1984
4. Н.В. Баранова, Л.А. Пашина, А.В. Косточко// Вестник КГТУ 2013, Т 16, №1, с. 127-132
5. Н.В. Баранова, Л.А. Пашина С.А Богданова, А.В. Косточко // ЖПХ 2013, Т 86, №9
6. Баранова Н.В., Кленько А.В., Косточко А.В.// Вестник КГТУ 2011, Т 14, с. 90-95
7. В. И. Коваленко, Т.Л. Диденко/ Основы инфракрасной спектроскопии и регистрация инфракрасных спектров. Методические указания. Казань КГТУ, 1997 – 14 с.
8. Смит А. Прикладная Ик – спектроскопия. М.: Мир, 1982, с. 328
9. Купцов А. Х. Фурье – КР и Фурье – ИК спектры полимеров, / А.Х. Купцов, Г. Н. Жижин – Москва: Физматлит, 2001, 582с.
10. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с.216.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966 – 411 с

© Н. В. Баранова - к.х.н., доцент каф. ХТВМС, директор Волжского филиала КНИТУ; Л. А. Пашина - инженер ОСпР КНИТУ, lishadaewood@mail.ru; Е. Г. Осипова - магистрант каф. ХТВМС КНИТУ; А. В. Косточко - д.т.н., профессор, зав. каф. ХТВМС КНИТУ.