

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. Общеизвестно, 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)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Поливинил-нитрат (ПВН)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONO}_2$

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	Интенсив-ность полосы	Частота поглощения, см ⁻¹
Интенсив-ность полосы	Частота поглощения, см ⁻¹	vs симметричные валентные колебания S 3408 OH, водородные связи vs ассиметричные валентные колебания S 2934 -CH ₂ vs симметричные валентные колебания S 2872 CH ₃ δs симметричные деформационные колебания M 1434 - C = C - CH ₂ δs симметричные деформационные колебания M 1420 = CH ₂ δs симметричные деформационные колебания S 1379 CH ₃ δs симметричные деформационные колебания M 1345 M 1343 CH (транс) vs симметричные валентные колебания M 1240 C – O– C, колебания цикла vs симметричные валентные колебания S 1133 S 1124 C – O – C vs симметричные валентные колебания M 1054 C – O – C ω веерное колебание M 998 S 998 CH vs 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 (CH₃)₂CH, 1133 см⁻¹ – группы C–O–C, 998 см⁻¹ – группы –CH, при этом отмечается постоянство интенсивности полосы частотой 1345 см⁻¹ и снижение интенсивности двух других отмеченных полос – 1133 см⁻¹ и 998см⁻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 C–O–C частотой 1133 см⁻¹ для поливинилбутираля: 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 O–H групп, свидетельствует о наличии на поверхности полимера винилового ряда внутримолекулярных водородных связей. Полоса частотой 912 см⁻¹, соответствующая симметричным валентным колебаниям C–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 (–O:) (таб. 1). Отсутствие большинства пиков характеристических полос на ИК-спектрах поверхности ПВБ (таб. 2) говорит о значительном различии в химическом составе поливинилбутираля в объеме и на поверхности образца. Характер конформационного поворота цепи макромолекулы поливинилбутираля, приводящего к преобладанию в поверхностном слое основных центров (–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 O–NO₂, 960 см⁻¹ – (C–C) и 799 см⁻¹ – (RR'C=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 C–C (960 см⁻¹) карбонильного скелета и заметное снижение интенсивности полосы, характеризующей O–NO₂ группу (1350 см⁻¹) при переходе от объема к поверхности, свидетельствует о пропорциональном сокращении количества группировок O–NO₂ и основной цепи углеродного скелета макромолекулы в поверхностном слое поливинилнитра. 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 $1430\text{--}1442\text{ см}^{-1}$, 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 δ_s $1430\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ и ω $1220\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ 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	Интенсив-ность полосы	Частота поглощения, см^{-1}	Интенсив-ность полосы
vs симметричные валентные колебания	M 3360	ОН,					
водородные связи (NH) vs ассиметричные валентные колебания	S 2959	$-\text{CH}_3$ vs					
ассиметричные валентные колебания	S 2914	$-\text{CH}_3$ vs симметричные валентные колебания;					
δ_s симметричные деформационные колебания	M 1442	S 1430	$-\text{CH}_2$, RCH_2CL	Характеристическая полоса, вырожденное колебание, совпадающие частоты vs симметричные валентные колебания	M 1356	S 1368	RCHXNO_2
характеристические частоты нитросоединения ω веерное колебание	S 1260						
RCH_2CL Характеристическая полоса vs симметричные валентные колебания	S 1160						
C-O насыщенные сложные эфиры vs симметричные валентные колебания	W 960	S 965	C – C vs симметричные валентные колебания	W 931			
C – C vs симметричные валентные колебания	W 873		C – C ω веерное колебание	M 799			
799 $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}$ ” характеристические частоты ρ маятниковые колебания	S 740						
CH_2 , проявляются в длинных алифатических цепях, $n>4$, $(\text{CH}_2)_n$							

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 поливинилбутирале 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.