

УДК 541.64 : 539.199 : 547.(538.141+39)

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И КОНФОРМАЦИЯ
МОЛЕКУЛ В ПОЛИСТИРОЛЕ И СОПОЛИМЕРАХ СТИРОЛА
С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

**Берштейн В. А., Разгуляева Л. Г., Гальперин В. М.,
Егоров В. М., Колосова Т. О., Лагунов В. А.,
Синани А. Б.**

Исследовано универсальное и специфическое межмолекулярное взаимодействие (ММВ), а также конформационное строение в твердых ПС и сополимерах стирола с метакриловой кислотой (МАК) при вариации содержания последней от 2 до 33 мол.%. Опыты проведены методом ИК-спектроскопии с привлечением данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и внутреннего трения (ВТ). Выбран спектроскопический параметр контроля изменений универсального ММВ в исследуемых полимерах. Определены концентрации водородных связей в сополимерах в зависимости от их состава и термической предыстории. Обнаружено, что наряду с основным влиянием — увеличением полного ММВ за счет водородных связей, введение звеньев МАК в ПС приводит к вторичным эффектам — уменьшению универсального ММВ, повышению макромасштабной подвижности и степени свернутости цепей. Эти эффекты особенно значительны, начиная с концентраций МАК, равных 10–16%, когда средние расстояния между водородными мостиками становятся соизмеримыми с величиной статистического сегмента.

ПС и сополимеры стирола с метакриловой кислотой (МАК) оказались удобными объектами для исследования молекулярной природы деформирования стеклообразных полимеров [1], поскольку в них можно регулировать величину специфического межмолекулярного взаимодействия (ММВ) — концентрацию водородных связей. Универсальное вандерваальсовое ММВ в этих полимерах определяется в основном суммой потенциалов взаимодействий между бензольными кольцами, обусловливаемых взаимоположением плоскостей колец и повышенными значениями дисперсионных сил (случай Дэвиса — Коулсона [2]). Основные цепи ПС препятствуют образованию координационной сферы бензольных колец вокруг данного кольца [3]. Ввиду этого межмолекулярные силы взаимодействия стирольных звеньев в определенной степени направленные [2] и могут оцениваться на основе парных взаимодействий [3]. При исследовании природы деформирования полимеров важно знать также конформационное состояние макромолекул.

Цель работы — получение информации об универсальном и специфическом ММВ, а также о конформации молекул в указанных полимерах. Опыты выполняли методом ИК-спектроскопии с привлечением данных, полученных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и метода внутреннего трения (ВТ).

Опыты проводили на блочном атактическом ПС с $M=3 \cdot 10^5$ и на сополимерах с содержанием МАК по данным химического анализа 2, 5, 10, 16, 26 и 33 мол.%*. Сополимеры получали радикальной сополимеризацией в блоке; их химическая однородность достигалась прекращением процесса при степени конверсии 10% [4]. Моле-

* Условно называем ниже сополимер 2, 5 и т. д.

молекулярная масса сополимеров по данным светорассеяния была в пределах 10^4 – 10^5 . Пленки толщиной 5–50 мкм получали из растворов в диоксане (сополимеры) или толуоле (ПС). Для измерений методами ДСК и ВТ использовали образцы, полученные прессованием при 180° и $P=150$ кГ/см². Перед измерениями все образцы отжигали при температуре $T \approx T_c + 10^\circ$, охлаждали со скоростью 0,5 град/мин и выдерживали при 20° над силикагелем не менее 1 недели.

Специфическое взаимодействие в сополимерах определяли из ИК-спектров в области полос валентных колебаний $\nu_{C=O}$ (1650–1800 см⁻¹) путем оценки числа «связанных» водородными связями и «свободных» COOH-групп. Универсальное взаимодействие оценивали по полосе поглощения 1602 см⁻¹, а конформационные изменения – по спектру в области 500–600 см⁻¹ (см. ниже). При получении спектров сополимеров в области $\nu_{C=O}$ для компенсации слабой полосы ПС (1745 см⁻¹) в канале сравнения помещали образец ПС; полноту компенсации проверяли по отсутствию полосы 1602 см⁻¹ в разностном спектре. Измерения выполняли на решетчатом спектрофотометре ИКС-24 при 20° и спектральной ширине щели 1–4 см⁻¹, не превышающей одной пятой от полуширины исследуемых полос поглощения.

Спектры внутреннего трения полимеров определяли на крутильном маятнике с упругим торсионом при частоте 1 Гц в интервале температур -180° – $+180^\circ$. Образцами служили полоски размером $0,5 \times 3 \times 15$ мм³. Методика измерений и экспериментальные кривые ДСК приводятся в [5].

Специфическое ММВ (водородные связи). На рис. 1 приведены один из спектров сополимеров в области $\nu_{C=O}$ и результаты его разделения на ЭВМ БЭСМ-4 по программе [6]. Спектры хорошо аппроксимировались суммой двух лоренцовских кривых, отвечающих, как и в [7, 8], звеньям МАК, связанным двойными Н-связями ($\nu_{\text{макс}} = 1699$ см⁻¹) и свободным – $\nu_{\text{макс}} \approx 1740$ см⁻¹ (точнее, 1742 см⁻¹ для сополимеров 2, 5, 10 и 16 и 1737 см⁻¹ – для сополимеров 26 и 33)*. Полуширины полос равнялись:

$$\Delta\nu_h = 20 \pm 1 \text{ см}^{-1} \text{ для четырех первых сополимеров и } 23 \pm 1 \text{ см}^{-1} \text{ – для сополимеров 26 и 33.}$$

С целью количественных оценок из опытов с растворами гидрированного аналога МАК – изомасляной кислоты вычислили коэффициенты экстинкции $\epsilon_{1699} \approx 820$ и $\epsilon_{1740} \approx 520$ л/моль·см. Далее рассчитывали параметр $\beta_2 = D_{1699}/\epsilon_{1699} \cdot B$, где $B = D_{1699}/\epsilon_{1699} + D_{1740}/\epsilon_{1740}$, β_2 – доля звеньев МАК, связанных двойными Н-связями (по отношению ко всем звеньям МАК), а D – оптические плотности. Поскольку энергия двойной связи равна 9 ккал/моль [8], окончательный параметр $E_h = 9\omega\beta_2$, где ω – мольная доля МАК в сополимере, а E_h – энергия специфического взаимодействия 1 моля звеньев сополимера с окружением, т. е. суммарная энергия Н-связей между 2 молями сополимера. Усредненная молекулярная масса его мономерного звена $M = 86\omega + 104(1-\omega)$, где 86 и 104 – молекулярные массы МАК и стирола.

Измерения показали, что во всех отожженных сополимерах, кроме одного, ~75% звеньев МАК находятся в связанном состоянии и только в сополимере 2 ввиду редкого расположения звеньев МАК вероятность образования Н-связей ниже: $\beta_2 \approx 60\%$. На рис. 2 приведены концентрации водородных связей в зависимости от термической предыстории сополимеров. Пленки подвергали нагреву до заданной температуры с последующим охлаждением в течение 3–5 сек. до 20° . Видно, что нагрев до температур ниже интервала стеклования (даны ниже) не вносит изменений в систему водородных связей. Однако закалка от температуры стеклования T_c и выше существенно понижает β_2 . Наиболее сильно разрушались связи у сополимера с небольшой концентрацией МАК, когда вероятность восстановления «разорванных» тепловым движением связей за малое время охлаждения невелика. Эффект был ниже у сополимера 10, а в случае частого расположения звеньев МАК восстановление шло почти полностью даже при закалке в жидком азоте.

* Смещение частоты от 1742 к 1737 см⁻¹ вызвано, очевидно, близким расположением звеньев МАК в цепях сополимеров 26 и 33. Предположение, что COOH-группы «возмущены» сорбированной влагой, не подтвердилось. Отметим, что под влиянием механического или термического воздействия в сополимерах образуются также одинарные Н-связи [1].

Расчет энергии специфического ММВ в исследуемых сополимерах дает значения $E_h=0,1-2,4$ ккал/моль.

Изменения универсального ММВ. Экспериментальная оценка влияния различных факторов на универсальное ММВ в ПС и сополимерах производилась по полосе сложного деформационного колебания бензольного кольца с частотой 1602 см^{-1} [9], чувствительной к изменению ММВ.

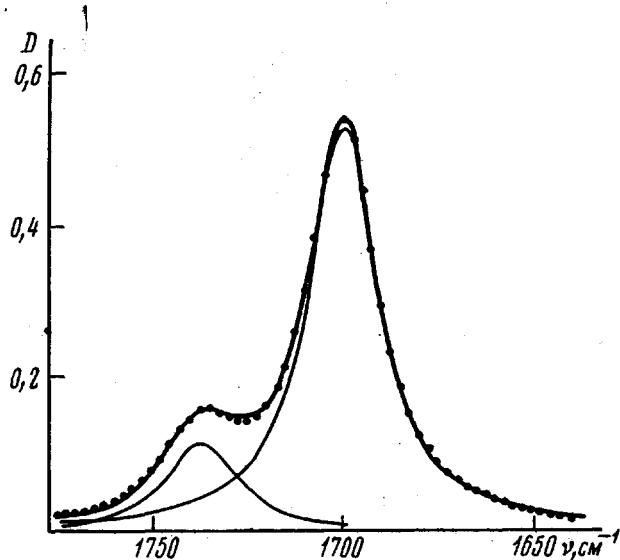


Рис. 1. Спектр сополимера 26 в области валентных колебаний $\nu_{\text{C}=0}$. Точки отвечают сумме двух лоренцовских кривых (тонкие линии)

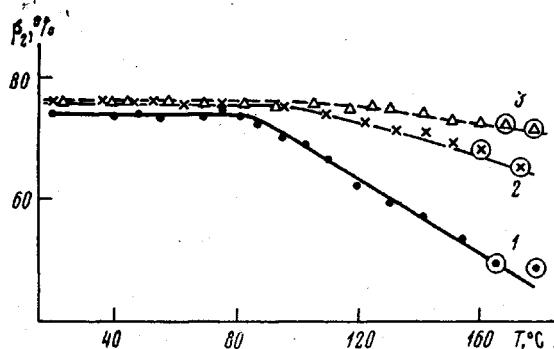


Рис. 2. Влияние на параметр β_2 температуры предварительного нагрева с последующим быстрым охлаждением сополимеров 5 (1), 10 (2) и 26 (3); отмеченные кружками точки соответствуют закалке образцов в жидком азоте

Вблизи нее в спектре имеется только менее интенсивная полоса 1584 см^{-1} , также отвечающая деформации кольца; дублет легко разделяется графически.

Для определения чувствительности параметров полосы 1602 см^{-1} к изменению ММВ (при 20°) были получены ИК-спектры в области $1550-1650 \text{ см}^{-1}$ для восьми разных состояний ПС и его гидрированного мономера — этилбензола. Последние выбирали так, чтобы изменить в возможно более широких пределах взаимодействие между бензольными кольцами (рис. 3): от изотактического ПС, где ММВ можно предполагать наибольшим, до этилбензола в разбавленном растворе и в газовой фазе, где оно ожидалось минимальным. Изотактический ПС имел степень кристалличности 40% (по данным ДСК); получали спектр его суспензии

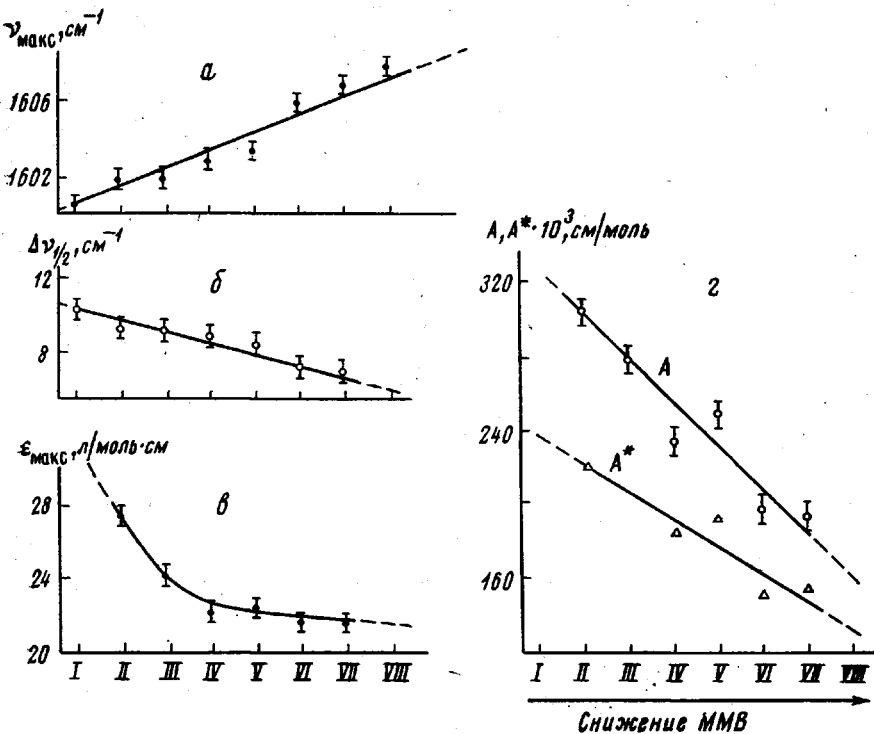


Рис. 3. Влияние изменения ММВ в ПС и этилбензole на параметры полосы поглощения $1600-1608 \text{ см}^{-1}$ — частоту в максимуме ν_{\max} (а), полуширину $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (б), коэффициент экстинкции ε_{\max} (в) и интегральный коэффициент поглощения A (г) (спектры сняты при 20°):

I — изотактический ПС; II — атактический ПС, отожженный; III — то же, закаленный; IV — то же с пластификатором (12 вес.-%); V — то же в растворе CCl_4 ($c=0.1-0.8 \text{ моль/л}$); VI — этилбензол, жидкий; VII — то же в растворе декана ($c \approx 0.8 \text{ моль/л}$); VIII — то же в газовой фазе

в вазелиновом масле. Воздушную закалку атактического ПС производили от 110° . Пластификатор — дибутилсебацинат и растворитель — декан были выбраны ввиду отсутствия у них собственных полос поглощения в исследуемой области спектра и благодаря близости их по строению к основной цепи ПС.

Спектры ПС во всех состояниях удовлетворительно описывались двумя лоренцовскими кривыми с максимумами около 1602 и 1584 см^{-1} . Спектры этилбензола включали, как оказалось, три существенно перекрывающиеся полосы. Их разделение на БЭСМ-4 показало, что исследуемая полоса 1602 см^{-1} расщепляется в этом случае на две — 1599 и $1606-1608 \text{ см}^{-1}$.

Как схематически показано на рис. 3, снижение универсального вандерваальсовского ММВ приводит к изменению параметров исследуемой полосы — смещению ν_{\max} на $2-9 \text{ см}^{-1}$ к большим частотам, уменьшению $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (от 11 до 6 см^{-1}), а также коэффициентов ε_{\max} и A . Подобные по характеру изменения в спектре наблюдались при переходе низкомолекулярных веществ из твердой фазы в газ [10].

Сопоставление всех полученных спектров объяснило расщепление полосы 1602 см^{-1} у этилбензола: одна из полос дублета $1606-1608 \text{ см}^{-1}$ совпадает по положению с полосой поглощения газообразного этилбензола, а другая — 1599 см^{-1} — с полосой поглощения изотактического ПС (как по частоте, так и по полуширине). Естественно предположить, что эти полосы отвечают соответственно свободным от взаимодействия и ас-

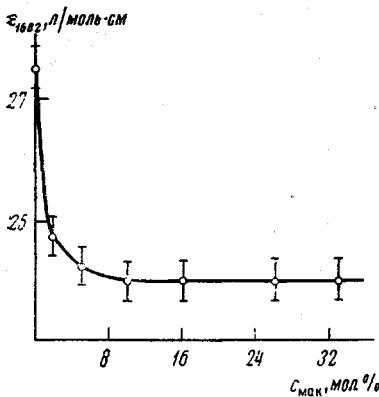


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость параметра универсального взаимодействия ε_{1602} от содержания МАК в полимере

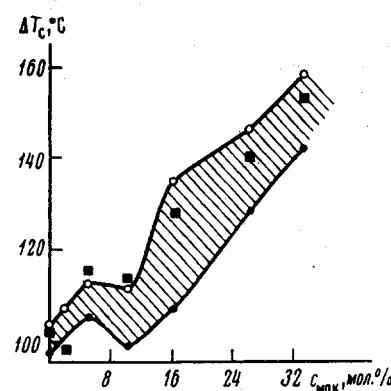


Рис. 5

Рис. 5. Влияние содержания МАК в полимере на величину интервала стеклования ΔT_c , по данным ДСК (заштриховано) и температуру стеклования по данным внутреннего трения (черные прямоугольники)

соцированным молекулам этилбензола*. Интересно, что проявление этих двух состояний в ИК-спектре наблюдалось обычно для молекул с большими дипольными моментами [11].

Из полученных спектров ясно также, что в атактическом ПС бензольные кольца ассоциированы, однако взаимодействия между ними меньше, чем в изотактическом ПС. Закалка, пластификация (рис. 3) и неупругое деформирование ПС [1] уменьшают взаимодействия между его боковыми группами, не нарушая их; последние, по-видимому, не «освобождаются» даже в растворе**.

Изменения спектров при уменьшении ММВ могут быть вызваны изменениями как спектроскопических свойств молекул, так и эффективного поля световой волны [10]. На рис. 3, г сопоставлены экспериментальные значения A и скорректированные на эффект поля A^* с помощью приближенной модели Лоренца [10]. Из сравнения A и A^* видно, что свести все изменение спектра только к эффекту поля, очевидно, нельзя.

В качестве спектроскопического параметра универсального ММВ в результате был выбран коэффициент экстинкции $\varepsilon_{1602}=D/c \cdot d$, наиболее чувствительный к небольшим его изменениям. Энергетическая «калибровка» этого параметра оказалось возможной с помощью метода ДСК [5].

Как видно из рис. 4, введение в полистирольные цепи звеньев МАК, особенно больше 2–5%, приводит к уменьшению универсального ММВ в сополимерах: параметр ε_{1602} снижается примерно так же, как в ПС после его закалки или пластификации. Следствием этого эффекта можно считать экспериментальные данные, полученные на исследуемых полимерах методами ДСК и ВТ: а) изменение формы кривой ДСК у сополимеров, указывающее на повышение в них «дисперсии» изменений ММВ при нагревании (по сравнению с ПС) [5]; б) увеличение ширины интервала стеклования $\Delta T_c=T_c''-T_c'$, например, от 5° у ПС до 28° у сополимера 16 (рис. 5) и соответствующее уширение релаксационного пика α -дисперсии, наблюдаемое в спектрах внутреннего трения; в) отклонения от обычной линейной зависимости между T_c и составом сополимера, кон-

* Значения ε_{max} и A для этилбензола (VI и VII на рис. 3) даны для полосы 1606–1608 см⁻¹; они вычислены в предположении мономер-димерного равновесия свободных и ассоциированных молекул.

** На это указывает и обнаружение методом ЯМР для ПС в растворе β -перехода, характерного для твердого полимера [12].

центрацией второго мономера (рис. 5); г) более интенсивное мелкомасштабное молекулярное движение в сополимерах, чем в ПС, выражающееся в росте механических потерь в области β -перехода (рис. 6)*.

Конформационные изменения. В [14] предполагалось, что расщепление в дублет полосы неплоскостного колебания бензольного кольца ($\approx 550 \text{ см}^{-1}$) в ПС на полосы 540 и 557 см^{-1} вызвано наличием разных конформаций цепи. На моделях ПС (ди-, три- и тетрамерах) показано

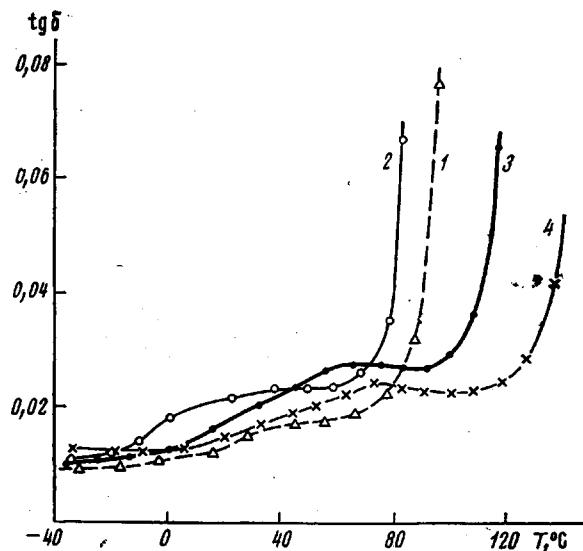


Рис. 6. Спектры внутреннего трения — температурная зависимость тангенса угла механических потерь ПС (1) и сополимеров 2 (2), 16 (3) и 33 (4)

[15], что расщепление действительно обусловлено наличием *транс*-изомеров ($v_{tt} \approx 540-544 \text{ см}^{-1}$) и *гош*-изомеров ($v_{gg} \approx 553 \text{ см}^{-1}$).

В настоящей работе экспериментальные спектры исследуемых полимеров в области 500–600 см^{-1} при разделении на ЭВМ удовлетворительно аппроксимировались двумя лоренцовскими кривыми (рис. 7, а). Во всех случаях наблюдалась полоса $v_{tt}=542 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, однако величина расщепления изменялась: так, значение v_{gg} , оцененное с точностью $\pm 4 \text{ см}^{-1}$, уменьшалось от 560–565 см^{-1} для ПС и сополимера 16 до 554 см^{-1} для сополимера 33. В последнем случае полуширины полос возрастили от 21 до 33 см^{-1} . На рис. 7, б показана зависимость отношения оптических плотностей обеих полос D_{560}/D_{542} от содержания МАК в полимере. Начиная с 16% МАК, относительное содержание *гош*-изомеров в сополимерах возрастает. Следовательно, достаточно частые межмолекулярные водородные связи приводят к изменению «естественной» конформации макромолекул ПС, большей степени свернутости цепей сополимеров. Возможность такого эффекта рассматривалась еще Волькенштейном [16]; большая свернутость цепей при введении в макромолекулы COOH-групп наблюдалась экспериментально в растворе [17]. Здесь эффект имеет место для твердого состояния сополимеров.

Таким образом, основной эффект от введения МАК в молекулы ПС — создание водородных связей — приводит к росту полного ММВ. Однако сополимеризация приводит также к ряду вторичных эффектов — снижению универсального, вандерваальсового взаимодействия, усилию мел-

* В сополимерах наблюдается также новый пик ВТ в области $-80 {}^\circ\text{C}$, сходный по положению с β -пиком в полиамидах и, по-видимому, также [13] связанный с разрывом-восстановлением водородных связей.

комасштабного движения и увеличению степени свернутости цепей. Эти эффекты наиболее заметны, начиная с концентраций МАК в сополимерах 10–16 %, т. е. при наличии водородных мостиков в среднем через каждые 8–12 стирольных звеньев. Эта величина отвечает размеру статистического сегмента Куна в ПС [17], являющегося мерой равновесной гибкости макромолекул. Такое совпадение, по-видимому, не случайно. Упаковка гибких цепей при охлаждении после отжига реализуется путем переме-

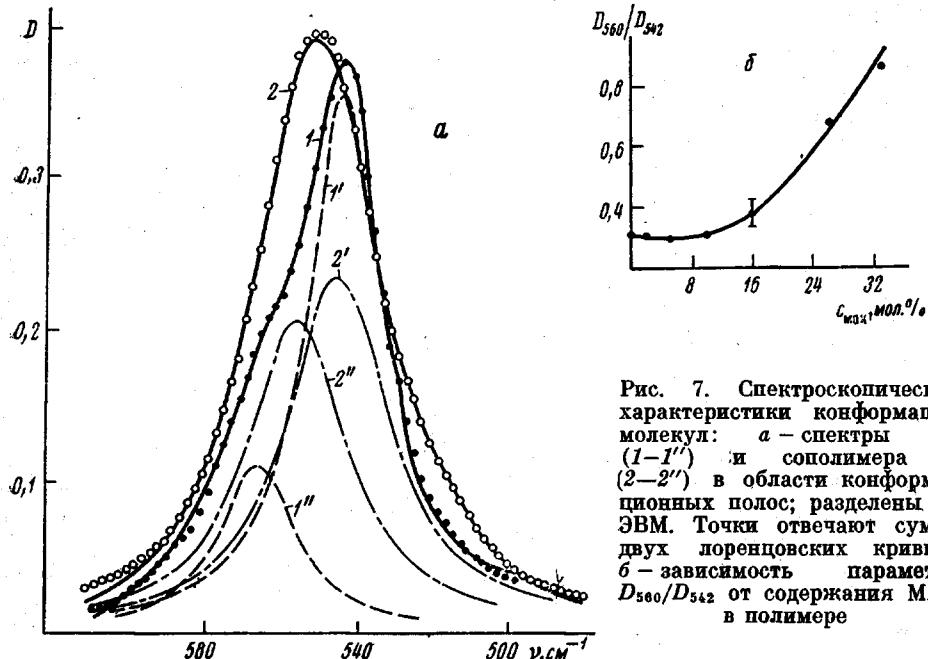


Рис. 7. Спектроскопические характеристики конформации молекул: а – спектры ПС (1–1') и сополимера ЗЗ (2–2'') в области конформационных полос; разделены на ЭВМ. Точки отвечают сумме двух лоренцевских кривых; б – зависимость параметра D_{560}/D_{542} от содержания МАК в полимере

щения сегментов. Водородные связи, в основном сохраняющиеся и в высокоэластическом состоянии сополимеров, могут препятствовать упаковке и созданию ближнего порядка, увеличивая дисперсию межцепочных расстояний, что и приводит к наблюдаемым эффектам. «Помехи» упаковке особенно значительны, когда расстояния между водородными мостиками становятся соизмеримыми с размерами сегментов.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН ССР
Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
5 VII 1977

Литература

1. В. А. Берштейн, Л. Г. Разгуляева, А. Б. Синани, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 18, 3017, 1976.
2. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. J. De Boer, Trans. Faraday Soc., 32, 10, 1936.
4. А. Г. Зак, В. М. Гальперин, Н. А. Кузнецов, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., А17, 575, 1975.
5. В. А. Берштейн, В. М. Егоров, Л. Г. Разгуляева, В. А. Степанов, Высокомолек. соед., А20, № 9, 1978.
6. В. А. Лагунов, В. И. Полозенко, Заводск. лаб., 1977, № 8, 947.
7. K. Ogura, H. Sobue, S. Nakamura, Polymer J., 3, 153, 1972.
8. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский, А. Л. Смолянский, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 18, 951, 1975.
9. C. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., 27, 241, 1958.
10. Н. Г. Бахшиев, Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, «Наука», 1972.
11. Г. С. Денисов, Сб. Спектроскопия взаимодействующих молекул, Изд-во ЛГУ, 1970, стр. 170.

12. K. Lin, R. Ullman, *Polymer*, 6, 100, 1965.
13. В. А. Берштейн, Н. А. Калинина, В. А. Степанов, Механика полимеров, 1972, 919.
14. Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Высокомолек. соед., 6, 647, 1964.
15. L. Monnerie, S. Gorin, J. chim. phys. et phys. chim. biol., 67, 868, 885, 1970.
16. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
17. В. Н. Цвегков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

**INTERMOLECULAR INTERACTION AND CONFORMATION
OF MOLECULES IN POLYSTYRENE AND COPOLYMERS OF STURENE
WITH METHACRYLIC ACID**

***Bernshtein V. A., Razgulyaeva L. G., Gal'perin V. M., Egorov V. M.,
Kolosova T. O., Lagunov V. A., Sinani A. B.***

Summary

Universal and specific intermolecular interactions (IMI), as well as the conformational structure of solid polystyrene and copolymers of styrene with methacrylic acid (MAA) when varying the content of the latter from 2 to 33 molar % have been investigated. Experimentation was performed by the UV-spectroscopy method with the use of the data of differential scanning calorimetry (DSC) and internal friction (IF). The spectroscopic parameter of controlling the universal IMI variations in the polymers under study have been chosen. The concentrations of hydrogen bonds in copolymers have been obtained in dependence on their composition and thermal pre-history. It has been found that along with the main influence — the increase in total IMI due to hydrogen bonds, the introduction of MAA units in polystyrene chains results in the secondary effects — the decrease in the universal IMI, the increase in small-scale mobility and degree of chains twisting. These effects are of particular importance starting from the MAA concentrations 10–16% when average distances between hydrogen bridges become commensurable with the value of a statistical segment.