

УДК 539.189.1

## СОЧЕТАНИЕ МЕТОДА КОНФОРМАЦИОННЫХ ЗОНДОВ И ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА ДЛЯ АНАЛИЗА ВТОРИЧНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

*Д.И. Камалова, Э.Р. Шаймухаметова, М.Х. Салахов*

### Аннотация

В работе ИК-спектроскопическим методом конформационных зондов в сочетании с предложенным гибридным генетическим алгоритмом изучены вторичные релаксационные переходы поливинилбутираля в интервале температур  $300 \div 90$  К, охарактеризована подвижность боковых фрагментов макромолекулы. Проведено сравнение полученных результатов с данными других методов по релаксационным переходам ниже температуры стеклования. Исследовано влияние сверхкритического диоксида углерода на температуру замораживания конформационной подвижности зонда в полимере.

**Ключевые слова:** вторичные релаксационные переходы, метод конформационных зондов, генетический алгоритм, сверхкритический диоксид углерода.

### Введение

Для исследования вторичных релаксационных переходов полимеров нами используется метод конформационных зондов [1], основанный на изучении температурной зависимости конформационной динамики низкомолекулярных конформационно-неоднородных соединений (зондов) в полимере по ИК-фурье-спектрам. В этом методе регистрируются и анализируются спектры систем полимер–зонд при разных температурах. Аналитические полосы поглощения зонда выбираются так, чтобы они по возможности попадали в области прозрачности исследуемого полимера. Однако для ряда систем полимер–зонд аналитические полосы поглощения зондов перекрываются полосами поглощения полимера, а компьютерное вычитание спектров не всегда позволяет выделить полосы поглощения зонда. Необходимо также, чтобы аналитические конформационно-чувствительные полосы поглощения зонда относились к одинаковым по форме колебаниям с тем, чтобы их коэффициенты поглощения зависели от температуры одинаковым образом. В ряде случаев аналитические полосы зонда оказываются близкорасположенными по отношению друг к другу, причем настолько, что становится невозможным применение метода. Поэтому требуется их корректное разделение на составляющие. Для анализа экспериментальных близкорасположенных аналитических конформационно-чувствительных ИК-фурье-полос поглощения низкомолекулярных соединений, внедренных в полимерную матрицу, может быть применен генетический алгоритм. В настоящей работе методом конформационных зондов в сочетании с предложенным нами гибридным генетическим алгоритмом [2] изучалась локальная конформационная динамика поливинилбутираля в интервале температур  $300 \div 90$  К.

Поливинилбутираль является пористым полимером, относится к термопластам и используется для изготовления новых и недорогих в изготовлении пористых мембран, обладающих термической и химической стойкостью. Поскольку физические

свойства и химические свойства полимеров зависят от вторичных релаксационных переходов, представляет интерес исследование локальной динамики макромолекул поливинилбутирала при температуре ниже температуры стеклования. Изучение релаксационных процессов, происходящих в полимерах при температурах ниже температуры стеклования ( $T_g$ ), имеет большое значение, поскольку от типов локального движения макромолекул зависят многие физические и химические свойства полимеров. При температурах ниже  $T_g$  в полимере происходят  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -релаксации, обусловленные тепловой подвижностью различных по объему молекулярных групп, фрагментов полимерной цепи и макромолекулы (вторичные релаксационные переходы). Релаксационные свойства полимеров и материалов из них определяют возможность их практического использования, а природа и характер релаксационных процессов зависят от строения и молекулярной динамики полимеров. Поэтому даже у широко распространенных стеклообразных полимеров релаксационные процессы до настоящего времени изучаются различными физическими методами. Эти исследования являются актуальными и способствуют выработке современных фундаментальных представлений о структуре макромолекул и природе локальной молекулярной динамики полимеров.

### 1. Экспериментальная часть

В работе использовали порошкообразный поливинилбутираль (ПВБ) фирмы Sigma. При комнатной температуре ПВБ находится в стеклообразном состоянии ( $T_g = 330$  К). В качестве зондов использовали следующие низкомолекулярные соединения: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,2-дибромэтан (ДБЭ), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ), 1,2-дифенилэтан (ДФЭ) и 1,2-дипаранитрофенилэтан (ДПНФЭ). Для получения пленок ПВБ растворяли в хлороформе. Полученный раствор наносили на пластину КВг. Пленки высушивали при комнатной температуре и затем при температуре  $40^\circ\text{C}$  (в сушильном шкафу) до тех пор, пока растворитель не испарился. За концентрацией зондов и растворителя в пленках наблюдали по ИК-спектрам. Зонды ДХЭ, ДБЭ, ТХЭ, ТБЭ вводили в полимер из газовой среды при комнатной температуре. В зависимости от пары полимер – зонд время насыщения составляло от 10 мин до нескольких часов. Затем с целью гомогенного распределения зонда в объеме полимера образцы выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких дней и выпаривали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 1–8 ч. Для насыщения образцов зондами ДФЭ и ДПНФЭ готовилась тройная смесь: полимер – растворитель – зонд. Полученный раствор наносили на пластины КВг и выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких дней для удаления растворителя. Концентрацию зонда и толщину пленки определяли по закону Ламберта – Бугера – Бера из ИК-спектров путем сравнения полученных спектров со спектрами образцов с известной концентрацией. Концентрация зондов составляла 1–4%. Наблюдение за конформационным равновесием зондов в полимере осуществляли по ИК-спектрам поглощения, которые регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Spectrum 100 (фирма Perkin Elmer) в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Число сканов 16, расстояние между точками  $1\text{ см}^{-1}$ . Для исследования влияния температуры на ИК-спектры образцов в области температур  $300 \div 90$  К использовали криостат фирмы Spescas, охлаждаемый жидким азотом. Для каждой системы полимер + зонд регистрировали спектры чистого и насыщенного зондом полимера, проводили компьютерное вычитание и получали спектр зонда в полимере, из которого определяли оптические плотности аналитических полос поглощения зонда.  $\text{CO}_2$ -обработку ПВБ осуществляли с использованием сверхкритической флюидной экстракционной установки циркуляционного типа и ячейки фазового равновесия высокого давления. Конструкция

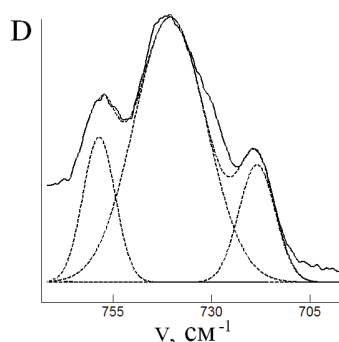


Рис. 1. Экспериментальный спектр ТХЭ в ПВБ для температуры 300 К (сплошная линия) и восстановленный с помощью генетического алгоритма (пунктирная линия)

основных узлов этой установки подробно описана в [3]. Использовали диоксид углерода, отвечающий ГОСТ 8050-85 (сертификат качества № 2052), с 99.995%-ным объемным содержанием  $\text{CO}_2$ . Введение зонда в полимер осуществлялось после предварительной обработки его сверхкритическим диоксидом углерода.

## 2. Результаты и их обсуждение

Для исследуемых систем ПВБ–зонд нами были получены зависимости логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения от обратной температуры. Эти зависимости для всех исследованных систем полимер+зонд состоят из двух ветвей, которые пересекаются при температуре  $T_f$ , и показывают, что в исследуемом интервале температур для используемых систем полимер–зонд происходит замораживание конформационной подвижности зонда в полимере.

Для системы ТХЭ–ПВБ определение оптических плотностей конформационно-чувствительных полос зонда затруднено сильным их перекрыванием. На рис. 1 приведен фрагмент экспериментального ИК-фурье-спектра ТХЭ в ПВБ в области  $705\text{--}770\text{ см}^{-1}$  при температуре 300 К. Согласно [4] для ТХЭ полосы поглощения  $721$  и  $756\text{ см}^{-1}$  относятся к транс-конформеру, а полоса  $737\text{ см}^{-1}$  – к гош-конформеру. Нами проведено разложение этого спектра на составляющие с помощью генетического алгоритма, описанного в [2], и установлено, что исследуемый спектр состоит из трех гауссинов с априорно известными центрами в точках  $721$ ,  $737$  и  $756\text{ см}^{-1}$ . Экспериментальный и восстановленный с помощью гибридного генетического алгоритма спектры приведены на рис. 1. Проведенное разделение сложного спектра на составляющие позволило определить оптические плотности конформационно-чувствительных полос и построить график зависимости логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос от обратной температуры (рис. 2). Температура замораживания конформационной динамики зонда ТХЭ в ПВБ составила 225 К. В табл. 1 приведены результаты для всех систем полимер–зонд, а именно: указаны соответствующие вращающиеся фрагменты зондов, их объемы ( $V_p^\neq$ ) и приведены полученные температуры замораживания конформационной динамики зондов в ПВБ. Например, конформационная подвижность зондов ДХЭ и ДБЭ в ПВБ прекращается при  $T_f = 180 \pm 10\text{ К}$ , объемы вращающихся фрагментов этих зондов составляют  $24$  и  $31\text{ \AA}^3$  соответственно. Поэтому можно полагать, что при  $T_f = 180\text{ К}$  средний объем подвижной полости в полимере, необходимый для конформационных переходов, находится в интервале от  $24$  до  $31\text{ \AA}^3$ . Конформационная подвижность зондов ТХЭ, ТБЭ, ДФЭ и ДПНФЭ в ПВБ

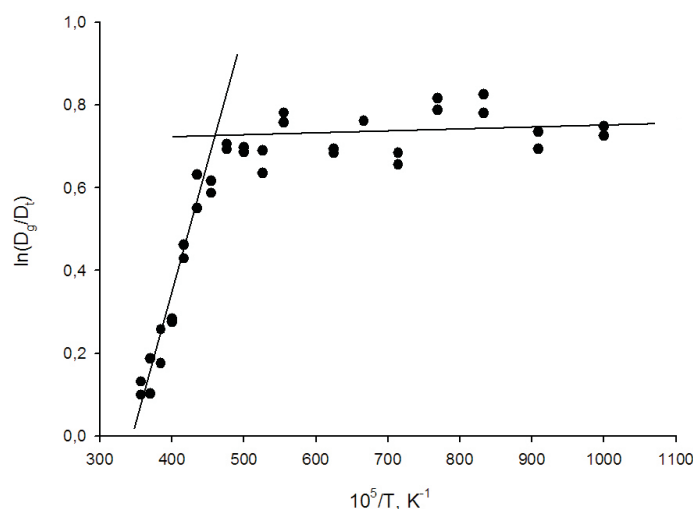


Рис. 2. Зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос 737 и 756 см<sup>-1</sup> от обратной температуры для ТХЭ в ПВБ

Табл. 1

Температуры замораживания конформационной подвижности молекул зондов в ПВБ

Зонд	$V_p^\ddagger, \text{Å}^3$	$T_f, \text{K}$	Релаксатор	$V_{rel}^\ddagger, \text{Å}^3$	$T_{rel}, \text{K}$
ДХЭ	24	180 ± 10	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	27	180 ± 15
ДБЭ	31	185 ± 15			
ТХЭ	42	225 ± 15	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	44	235 ± 15
ТБЭ	57	235 ± 10			
ДФЭ	86	240 ± 10			
ДПНФЭ	108	240 ± 10			

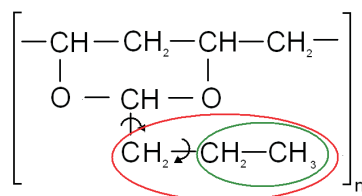


Рис. 3. Структурная формула мономерного звена поливинилбутираля

прекращается при  $T_f = 235 \pm 10$  К, а объем вращающегося фрагмента составляет от 42 до 108 Å<sup>3</sup>. Поэтому можно полагать, что при  $T_f = 240$  К средний объем подвижной полости в полимере находится в интервале 42–108 Å<sup>3</sup>. На рис. 3 представлено мономерное звено макромолекулы ПВБ и выделены подвижные фрагменты макромолекулы. Для определения фрагмента ПВБ, конформационная подвижность которого замораживается при определенной температуре  $T_f$ , следует сопоставить объемы фрагментов ПВБ с величиной  $V_p^\ddagger$  зонда, соответствующего рассматриваемой  $T_f$ . Так как объем  $V_p^\ddagger$  подвижного фрагмента молекулы зонда известен, можно определить размер фрагмента, участвующего в релаксации при температуре, равной  $T_f$ .

Табл. 2

Температуры релаксационных переходов в ПВБ ниже температуры стеклования

$T_{rel}$ , К	Метод	Отнесение	Ссылка
175	Спектроскопия скоростей малых деформаций ползучести	$\beta$ -релаксация	[5]
180	ЭПР-симуляция	Изменение распределения свободного объема, определенного через изменение характера квазиколебаний спинового зонда	[6]
$180 \pm 15$	Конформационные зонды	Локальная подвижность $C_2H_5$ -группы	
220	Диэлектрическая релаксация	$\beta$ -релаксация	[7]
226	ДСК и динамико-механический анализ	$\beta$ -релаксация	[8]
230	Диэлектрическая релаксация	$\beta$ -релаксация	[9]
$235 \pm 15$	Конформационные зонды	Локальная подвижность $C_3H_7$ -группы	
285	ДСК и динамико-механический анализ	$\beta$ -релаксация	[8]
290–340	Акустическая релаксация	Локальная и сегментальная подвижность	[10]
304	ДСК и динамико-механический анализ	$\beta$ -релаксация	[8]
315	Диэлектрическая релаксация	Резонансное поглощение диполей при переходе из равновесного состояния в возбужденное или вращательное диффузионное движение молекул вокруг связей, вовлекающее крупномасштабную конформационную перестановку главных цепей	[11]

Поскольку в ПВБ конформационные превращения двух зондов (ДХЭ, ДБЭ) «заморозились» приблизительно при одной температуре ( $\sim 180$  К), можно предположить, что ван-дер-ваальсов объем подвижной микрополости не меньше, чем объем  $V_p^\neq$  для наибольшего из трех зондов, то есть ТХЭ (табл. 1). Можно подобрать фрагмент макромолекулы с объемом, близким объему  $V_p^\neq$  для ДБЭ. Таким фрагментом является группа  $-CH_2-CH_3$  с объемом, равным  $27 \text{ \AA}^3$  (первый релаксатор). Конформационные превращения четырех других зондов (ТХЭ, ТБЭ, ДФЭ, ДПНФЭ) прекратились при средней температуре 235 К; следовательно, ван-дер-ваальсов объем подвижной микрополости в полимере не меньше, чем объем  $V_p^\neq$  для зонда ДПНФЭ. Фрагментом макромолекулы, близким по объему  $V_p^\neq$  для ДПНФЭ, является фрагмент  $-CH_2-CH_2-CH_3$  с объемом, равным  $44 \text{ \AA}^3$  (второй релаксатор).

Представляет интерес сопоставить определенные нами методом конформационных зондов температуры  $T_f$  и отнесение этих температур к типам локальной подвижности с данными других авторов, полученными иными методами исследования локальной подвижности. В табл. 2 приведены температуры релаксационных переходов в стеклообразном ПВБ и их отнесение к типам локальной подвижности. Температуры  $T_f$  близки к температурам вторичных релаксационных переходов и действительно отражают релаксационные процессы, протекающие в ПВБ при

температурах 180 и 235 К. Объемы активации  $V_p^\ddagger$  молекул зондов позволяют определить природу этих переходов (типы релаксаторов).

В последнее время в области обработки полимеров нашли применение сверхкритические флюиды с целью разделения моно-, олиго- и собственно полимеров, создания наночастиц, синтеза и получения биоматериалов, импрегнации и создании микропористых материалов, экстракции металлов и т. д. Особая область, доступная почти исключительно сверхкритическим технологиям, – создание полимерных материалов с контролируемой пористостью. Исследование влияния сверхкритического диоксида углерода на температуры вторичных релаксационных переходов в ПВБ было проведено нами с использованием зондов ТВЭ, ДХЭ, ДБЭ, которые позволяют отследить два типа установленных нами релаксаторов в ПВБ. Методом конформационных зондов получены температуры релаксационных переходов в ПВБ после  $\text{CO}_2$ -обработки, незначительно (в пределах ошибок) отличающиеся от  $T_{\text{rel}}$  для необработанного полимера, что, по-видимому, связано с жесткостью каркаса полимерной матрицы, которая не позволяет полимеру «разбухать» при обработке сверхкритическим диоксидом углерода.

Авторы благодарят доктора технических наук, профессора Казанского национального исследовательского технологического университета Ф.М. Гумерова за проведение обработки полимерных образцов сверхкритическим диоксидом углерода.

Работа поддержана грантом Международного фонда «Научный потенциал» (<http://www.hcfoundation.ru>).

### Summary

*D.I. Kamalova, E.R. Shaimukhametova, M.Kh. Salakhov.* Combination of the Method of Conformational Probes and the Genetic Algorithm for Analysis of Secondary Relaxation Transitions in Polyvinylbutyral.

The FTIR-spectroscopic method of conformational probes combined with the proposed hybrid genetic algorithm was used to study secondary relaxation transitions in polyvinylbutyral in the temperature range of  $300 \div 90$  K. The mobility of the side groups of the macromolecule was characterized. The obtained results was compared with the data from other methods on relaxation transitions at a temperature lower than the glass transition temperature. The influence of supercritical carbon dioxide on the freezing temperature of the conformational mobility of the probe in the polymer was investigated.

**Keywords:** secondary relaxation transitions, method of conformational probes, genetic algorithm, supercritical carbon dioxide.

### Литература

1. Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х. Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров. – М.: Физматкнига, 2008. – 168 с.
2. Шаймухаметова Э.Р., Галимуллин Д.З., Камалова Д.И., Сибгатуллин М.Э., Салахов М.Х. Применение генетического алгоритма и вейвлет-анализа для интерпретации ИК-Фурье-спектров разветвленных полиметилметакрилатов // Изв. РАН. Сер. физ. – 2010. – Т. 74, № 7. – С. 1002–1005.
3. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. – Казань: ФЭН, 2007. – 336 с.
4. Свердлов М.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. – М.: Наука, 1970. – 559 с.

5. *Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Суворова В.Ю.* О температурных спектрах скоростей малых деформаций полимеров // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37, № 9. – С. 2602–2610.
6. *Chernova D.A., Vorobiev A.Kh.* Molecular mobility of nitroxide spin probes in glassy polymers: models of the complex motion of spin probes // J. Appl. Polym. Sci. – 2011. – V. 121, No 1. – P. 102–110.
7. *Tuncer E., Sauers I., James D.R., Ellis A.R.* Dielectric properties of polyvinyl alcohol, poly(methyl methacrylate), polyvinyl butyral resin and polyimide at low temperatures // AIP Conf. Proc. – 2008. – V. 986. – P. 190–195.
8. *Parker A.A., Hedrick D.P., Ritchey W.M.* Studies of thermal transition behavior in plasticized poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol) with solid-state NMR and thermal analysis techniques // J. Appl. Polym. Sci. – 1992. – V. 46, No 2. – P. 295–301.
9. *Chard S., Kumar N.* Effect of dye doping on TSD behavior of PVB // J. Mater. Sci. Lett. – 1995. – V. 14, No 2. – P. 142–143.
10. *Кленко В.В.* Акустические свойства и структура модифицированного поливинилхлорида и поливинилбутираля // Акуст. вестн. – 2007. – Т. 10, № 4. – С. 47–51.
11. *El-Sherbiny M.A., El-Rehim N.S.A.* Spectroscopic and dielectric behavior of pure and nickel-doped polyvinyl butyral films // Polymer Testing. – 2001. – V. 20, No 4. – P. 371–378.

Поступила в редакцию  
20.11.12

---

**Камалова Дина Илевна** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и нанофотоники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: [Dina.Kamalova@kpfu.ru](mailto:Dina.Kamalova@kpfu.ru)

**Шаймухаметова Эльвира Рамилевна** – аспирант кафедры оптики и нанофотоники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: [elvira-shai@rambler.ru](mailto:elvira-shai@rambler.ru)

**Салахов Мьякзюм Халимулович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: [mkhsalakhov@gmail.com](mailto:mkhsalakhov@gmail.com)