

УДК 535.34

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В СМЕСИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. Д. И. Камалова¹, *, А. Д. Захарова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

*E-mail: Dina.Kamalova@kpfu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Методом ИК-фурье-спектроскопии изучены локальная молекулярная динамика и распределение свободного объема в смеси поливинилхлорида с поливинилбутиралем в соотношении 1 : 1. Определены температуры замораживания конформационных равновесий пяти конформационно-неоднородных соединений в изучаемой смеси и определены эффективные размеры подвижных элементов свободного объема.

DOI: 10.31857/S0367676523703106, EDN: QJOQWP

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные системы на основе поливинилхлорида (ПВХ) широко используются как материалы разделительных мембран [1–3]. Невозможно переоценить важность применения мембран для решения таких экологических проблем, как переработка и повторное использование материалов [4], очистка сточных вод [5, 6], опреснение морской воды [7], а также газоразделение [8]. Одним из способов повышения эффективности разделительных мембран является использование смешанных полимерных материалов, что позволяет получить мембраны с улучшенными свойствами и более широкими возможностями [9, 10].

Теория свободного объема в полимерах описывает проницаемость и диффузию малых молекул газа через мембрану (см., например, [11–13]). Свободный объем – важное понятие в физикохимии полимеров, так как он определяет многие свойства полимеров, такие как вязкость, релаксационные и механические свойства, тепловое расширение и скорость диффузии веществ в полимерах [14]. Он связан с плотностью упаковки макромолекул вещества и является физическим объектом, который имеет определенную геометрию. Существует достаточно много различных определений свободного объема, что приводит к разным численным значениям при его оценке разными методами [14]. Наиболее часто под свободным объемом подразумевают разность между объемом тела при абсолютном нуле и при заданной температуре. Иными словами, это избыточ-

ный объем, возникающий в результате теплового расширения тела [15].

Мы будем рассматривать две составляющие. При температурах, меньших температуры стеклования, свободный объем определяется как сумма свободного объема, связанного с тепловой подвижностью фрагментов полимерных цепей и таким образом сформированного из подвижных дырок, и свободного объема, сформированного из неподвижных дырок. Поскольку формирование подвижных дырок связано с тепловым движением и внутренним вращением, то их размеры обусловлены в основном размерами вращающихся фрагментов. Возникновение и перемещение подвижных дырок зависит от поворота фрагментов цепей, поэтому под эффективным элементом свободного объема будем рассматривать объем полости, которая необходима для вращения подвижной группы. Эффективный размер подвижной дырки в полимерной матрице можно определить, изучая методом ИК-спектроскопии конформационное равновесие набора низкомолекулярных соединений с различными ван-дер-ваальсовыми объемами вращающихся фрагментов и введенных в исследуемую полимерную матрицу [16]. Тогда температура замораживания этого конформационного равновесия будет характеризовать релаксационный переход в исследуемой полимерной матрице, относящийся к фрагменту полимерной цепи, объем которого близок к объему вращающегося фрагмента низкомолекулярного соединения.

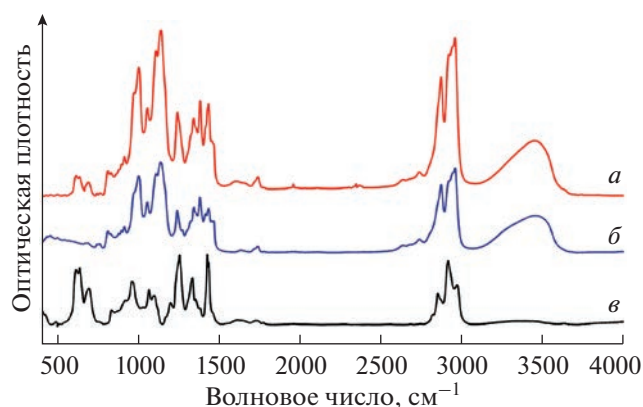


Рис. 1. ИК-фурье-спектры в области 400–4000 см⁻¹: смеси ПВХ–ПВБ в соотношении 1 : 1 (а); индивидуального ПВБ (б) и индивидуального ПВХ (в).

Целью данной работы является изучение методом ИК-фурье-спектроскопии структуры и распределения свободного объема в полимерной системе, состоящей из ПВХ и поливинилбутирала (ПВБ), взятых в соотношении 1 : 1, и сравнение распределения с индивидуальным ПВХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПВХ с массой $M_w = 80\,000$ и $M_n = 47\,000$ фирмы Sigma-Aldrich и ПВБ (Butvar В-98) фирмы Sigma-Aldrich. Для получения пленок готовили раствор порошковых полимеров в тетрагидрофуране, наносили раствор на пластину КВг, высушивали при температуре 30°C до полного испарения растворителя. Толщина полученных полимерных пленок составляла 30–40 мкм. Использовали следующие низкомолекулярные конформационно-неоднородные соединения: 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ), 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ), 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,2-дипарабромфенилэтан (ДПБФЭ) и 1,2-дифенилэтан (ДФЭ). Соединения ДХЭ, ТХЭ и ТБЭ вводили в полимеры, помещая пленки смеси ПВХ–ПВБ в пары этих соединений. Насыщали пленки до получения нужной концентрации. Время насыщения пленок при комнатной температуре составляло от 5 до 18 ч в зависимости от соединения. Затем образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 2–3 сут для равномерного распределения соединения по объему образца. Концентрация составляла 3–4 мас. %.

Так как ДФЭ и ДПБФЭ при комнатной температуре являются кристаллическими, то для получения образцов с этими соединениями готовили смесь из порошкообразных ПВХ и ПВБ, добавляя ДФЭ или ДПБФЭ, и растворяли все эти компоненты в тетрагидрофуране. Полученные растворы выдерживали в течение суток и наносили на пластину из КВг.

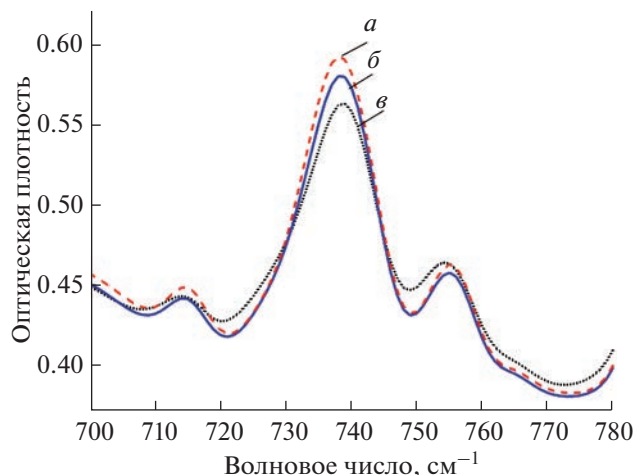


Рис. 2. Фрагменты ИК-фурье-спектров ТХЭ в смеси ПВХ–ПВБ при температурах: 123 (а), 173 (б) и 273 К (в).

Образцы пленок из индивидуальных ПВХ и ПВБ были приготовлены методом растворения порошкообразного ПВХ в тетрагидрофуране и порошкообразного ПВБ в хлороформе с дальнейшим высушиванием пленок в печи до полного удаления растворителей из полимерных образцов.

Инфракрасные спектры исследуемых образцов регистрировали на фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в интервале 400–4000 см⁻¹. Для выполнения исследований, связанных с изучением воздействия температуры на конформационную динамику в интервале температур от 300 до 100 К (для ДФЭ и ДПБФЭ – от 330 до 100 К), использовали криостат фирмы Spescas, охлаждаемый жидким азотом. Измерение температуры осуществлялось с точностью до 1 К. Аналитическими конформационно-чувствительными пиками поглощения были следующие: 711 и 880 см⁻¹ (ДХЭ); 536 и 585 см⁻¹ (ТБЭ); 739 и 756 см⁻¹ (ТХЭ); 503 и 520 см⁻¹ (ДФЭ); 518 и 538 см⁻¹ (ДПБФЭ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ИК-фурье-спектры исследуемой смеси ПВХ–ПВБ, а также спектры индивидуальных ПВХ и ПВБ. Сравнение спектров позволило выделить вклады каждого из полимеров в спектре смеси и убедиться в отсутствии химического взаимодействия между компонентами смеси.

Влияние температуры на конформационное поведение низкомолекулярных соединений, введенных в пленки ПВХ–ПВБ, исследовали по ИК-фурье-спектрам. В качестве примера на рис. 2 приведены фрагменты спектра ТХЭ в исследуемой смеси при трех температурах. С понижением температуры можно наблюдать изменение

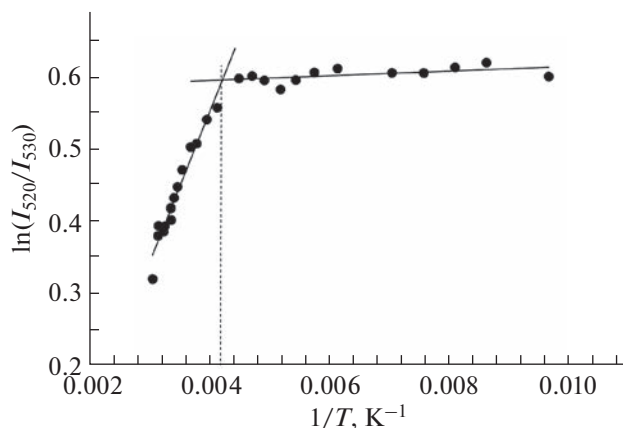


Рис. 3. Зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения от обратной температуры для ДФЭ в полимерной смеси ПВХ–ПВБ.

соотношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос поглощения: 736 и 756 см^{-1} , относящихся к разным конформациям. Для того чтобы определить температуры замораживания конформационных равновесий были построены графики зависимостей логарифма отношения интегральных оптических плотностей ИК-полос поглощения конформаций. В качестве примера такая температурная зависимость приведена на рис. 3 для ДФЭ в смеси ПВХ–ПВБ. Зависимость может быть представлена двумя прямыми, точка пересечения которых соответствует температуре замораживания конформационных переходов молекулы конформационно-неоднородного соединения в полимерной системе. Причиной такого вида зависимости является то, что переходы могут происходить в одной области температур, а в другой нет. Замораживание конформационных переходов в молекулах конформационно-неоднородных соединений может быть объяснено наличием движущихся дырок и изменением их размеров при понижении температуры. При понижении температуры постепенно прекращается движение фрагментов полимерной цепи и дырок: от более крупных до малых. Таким образом, происходит перестройка наноструктуры свободного объема полимера. При достижении температуры замораживания внутреннее вращение определенных боковых фрагментов прекращается, а подвижные дырки определенного размера превращаются в неподвижные, объем неподвижной дырки становится практически равным объему вращающегося фрагмента конформационно-неоднородного соединения.

Все конформационно-неоднородные соединения можно охарактеризовать минимальными объемами, необходимыми для внутреннего вращения этих молекул и перехода из одной конфор-

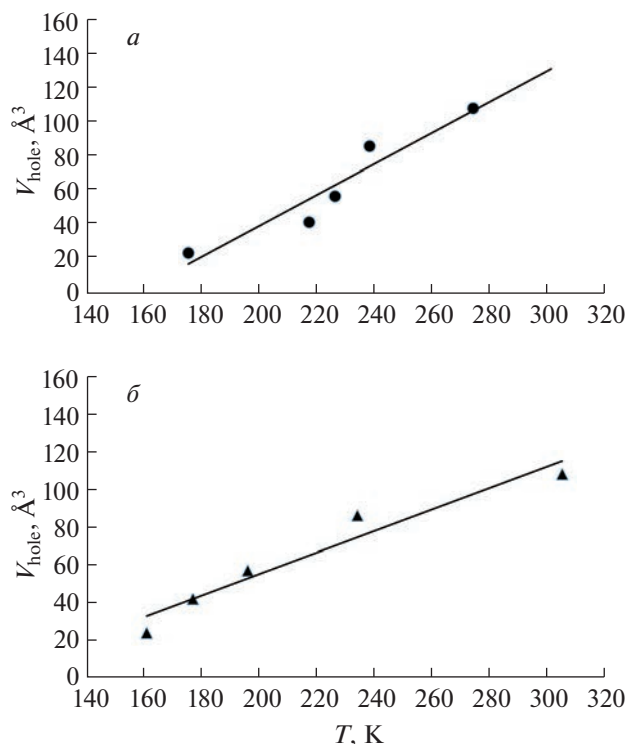


Рис. 4. Температурные зависимости эффективного объема подвижных дырок в системе ПВХ–ПВБ в соотношении 1 : 1 (а) и индивидуального ПВХ (б).

мации в другую. Этот эффективный свободный объем в полимерах необходим и для вращения подвижных групп самих полимеров. Вычисленные по аддитивной схеме ван-дер-ваальсовы объемы вращающихся групп для используемых нами низкомолекулярных соединений равны 24 (ДХЭ), 42 (ТХЭ), 57 (ТБЭ), 86 (ДФЭ), 108 (ДПБФЭ) Å^3 . Зависимость объема подвижной группы конформационно-неоднородного соединения от соответствующей ей температуры замораживания отражает зависимость эффективного объема подвижных дырок в смеси ПВХ-ПВБ от температуры (рис. 4а). Эта зависимость была аппроксимирована линейной функцией с коэффициентом корреляции, равным 0.95. Используя это распределение свободного объема от температуры, можно определить эффективные размеры подвижных элементов свободного объема в смеси для комнатной температуры (300 К). Значение эффективного размера подвижного элемента свободного объема в смеси ПВХ-ПВБ в соотношении 1 : 1 при температуре 300 К составило $V_{\text{hole}} = 130 \pm 7 \text{Å}^3$.

На рис. 4б представлена температурная зависимость эффективного объема подвижной дырки для индивидуального ПВХ. Коэффициент корреляции этой линейной зависимости равен 0.97. При температуре 300 К эффективный объем подвижных дырок в ПВХ равен 112Å^3 . Это значение

согласуется с размером элемента свободного объема в ПВХ, определенным методом спектроскопии аннигиляции позитронов и равным 115 \AA^3 [17]. Сравнение полученных нами эффективных объемов подвижных дырок в смеси и в индивидуальном ПВХ показывает, что добавление ПВБ к ПВХ приводит к увеличению размеров подвижных дырок.

Как было сказано, объем подвижной дырки связан с размером подвижного фрагмента (релаксатора) макромолекулы. В линейных полимерах, таких как ПВХ, полиэтилен и других отсутствуют крупные боковые заместители в основной цепи макромолекулы. Однако вторичные релаксационные переходы в таких полимерах связаны с локальными движениями фрагментов основной цепи типа “коленчатый вал” [16, 18]. В макромолекуле ПВХ релаксатором с объемом, близким к объему дырки при 300 К, является фрагмент, состоящий из двух мономерных звеньев и реализующий локальную подвижность типа “коленчатый вал”. Такой фрагмент имеет ван-дер-ваальсов объем, равный 98 \AA^3 . Можно полагать, что подвижность такого релаксатора определяет структуру свободного объема в ПВХ при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом ИК-фурье-спектроскопии установлена температурная зависимость эффективных объемов подвижных полостей в смеси ПВХ с ПВБ. Для смеси ПВХ–ПВБ в соотношении 1 : 1 определены для комнатной температуры размеры подвижных элементов свободного объема и сравнены с индивидуальным ПВХ. Показано, что добавление ПВБ к ПВХ вызывает увеличение эффективного объема полости по сравнению с индивидуальным ПВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hosseinia S.M., Jashnia E., Jafarib M.R. et al.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 560. P. 1.
2. *Jahankhah S., Sabzehmeidani M.M., Ghaedi M. et al.* // Mater. Sci. Engin. B. 2022. V. 285. Art. No. 115935.
3. *Haghighat N., Vatanpour V.* // Mater. Today Commun. 2020. V. 23. Art. No. 100851.
4. *Aji M.M., Narendren S., Purkait M.K., Katiyar V.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. No. 2. Art. No 103650.
5. *Ahmad T., Guria C., Mandal A.* // Proc. Saf. Environ. Prot. 2018. V. 116. P. 703.
6. *Yu H., Chang H., Li X. et al.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 630. Art. No. 119320.
7. *Peng Y., Sui Y.* // Desalination. 2006. No. 196. P. 13.
8. *Sacristan J., Mijangos C.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 7357.
9. *Chi L., Wang J., Chu T. et al.* // RSC Advances. 2016. No. 33. P. 28038.
10. *Alshammari A.H., Alshammari M., Ibrahim M. et al.* // Polymers. 2023. V. 15. No. 3. Art. No. 684.
11. *Box W.J., Huang Z., Guo R., Galizia M.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 656. Art. No. 120608.
12. *Ushiki I., Ota S., Kihara S., Takishima S.* // J. Supercrit. Fluids. 2023. V. 194. Art. No. 105836.
13. *Hu M., Liu J., Kong J. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2022. V. 335. Art. No. 111770.
14. *Ямпольский Ю.П.* // Усп. химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 66; *Yampolskii Yu.P.* // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. No. 1. P. 59.
15. *Аскадский А.А., Хохлов А.Р.* Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009.
16. *Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х.* Мембранные полимерные материалы и локальная молекулярная динамика. Казань: Изд-во “ФЭн” АН РТ, 2017.
17. *Gomaa E., Ali E.H.* // Mod. Chem. Appl. 2019. V. 7. No. 2. Art. No. 269.
18. *Камалова Д.И., Абдразакова Л.Р.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1731; *Kamalova D.I., Abdrazakova L.R.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1471.

Study of the free volume distribution in the blend of polyvinyl chloride and polyvinyl butyral using FTIR spectroscopy

D. I. Kamalova^{a, *}, A. D. Zakharova^a

^aKazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: Dina.Kamalova@kpfu.ru

The local molecular dynamics and the free volume distribution in the blend of polyvinyl chloride and polyvinyl butyral in the ratio 1 : 1 were studied by FTIR spectroscopy. The freezing temperatures of the conformational equilibria of five conformationally inhomogeneous compounds in the blend under study were determined, and the effective sizes of the mobile free volume elements in the blend were determined.

Keywords: FTIR spectroscopy, local molecular dynamics, polyvinyl chloride, polyvinyl butyral, polymer blend