

02

Температурные переходы в бинарной полимерной системе поливинилхлорид—поливинилбутираль по данным инфракрасной спектроскопии

© Д.И. Камалова, О.А. Кочурова, М.Х. Салахов

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

e-mail: dina.kamalova@kpfu.ru

Поступила в редакцию 27.08.2023 г.

В окончательной редакции 03.10.2024 г.

Принята к публикации 04.10.2024 г.

Методом ИК фурье-спектроскопии исследована кристалличность и стеклование полимерной системы на основе поливинилхлорида и поливинилбутираля при разном процентном соотношении компонентов. Выполнено разложение сложных спектральных контуров, проанализировано температурное поведение структурно-чувствительных компонентов спектра в области $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ в температурном диапазоне $100\text{--}500\text{ К}$. По температурным зависимостям оптических плотностей полос упорядоченности поливинилхлорида определены температуры стеклования смесей. Методом ИК спектроскопии показана совместимость компонентов исследуемой смеси, а также определена степень кристалличности смесей.

Ключевые слова: ИК фурье-спектроскопия, смесь полимеров, стеклование, степень кристалличности.

DOI: 10.61011/OS.2024.09.59187.5520-24

Введение

Ультрафильтрационные разделительные мембраны широко используются для очистки и опреснения воды; основным сырьем для их производства являются полимерные материалы, в частности поливинилхлорид (ПВХ) [1–3]. Однако ПВХ относится к гидрофобным материалам, и мембраны из него подвержены серьезным загрязнениям на поверхности и порах из-за осаждения и абсорбции посторонних веществ. Эффективным и экономически выгодным решением является использование смесей ПВХ с поливинилбутиралем (ПВБ), что придает материалу свойство гидрофильности и позволяет получать готовые изделия с лучшими характеристиками [4].

Качество ультрафильтрационных мембран напрямую зависит от физико-химических свойств полимерных материалов, из которых они изготовлены. Доля кристаллической фазы влияет на механические свойства, теплоемкость, плотность готовых изделий, на проницаемость газов и жидкостей. Так, в ультрафильтрационных мембранах, изготовленных из бинарной смеси полукристаллического ПВХ и аморфного ПВБ, кристаллиты представляют собой непроницаемые включения, а диффузия происходит через аморфные области [5]. Таким образом, степень кристалличности влияет на качество мембранного разделения и на скорость диффузии.

Полностью кристаллических полимеров не существует, так как в кристаллической решетке всегда имеются дефекты и другие включения, ухудшающие упорядоченную структуру материала. Полукристаллические полимеры совмещают и аморфные (разупорядоченные), и кристаллические (упорядоченные) области. Степень кристалличности (степень упорядоченности) отражает

содержание в полимере кристаллических областей — так называемых кристаллитов. Доля кристаллических областей зависит от структуры и гибкости молекулярной цепи, регулярности ее строения и определяется условиями кристаллизации высокомолекулярного соединения [6–8]. Структура полукристаллических полимеров характеризуется наличием полос поглощения в ИК фурье-спектрах, спектральные характеристики которых претерпевают изменения при вариации температуры. Зависимость интенсивности полос поглощения полукристаллического полимера от температуры различная: у ряда полос при повышении температуры интенсивность растет, у других интенсивность уменьшается вплоть до исчезновения при температуре плавления полимера. Это позволяет отнести структурно-чувствительные полосы поглощения к аморфной и кристаллической областям полимера.

Полосы поглощения, оптическая плотность которых возрастает с повышением степени кристалличности, называют полосами упорядоченности, а полосы, оптическая плотность которых при этом снижается, — полосами разупорядоченности [9].

Другой характеристикой полимеров, которая также влияет на механические и транспортные свойства мембранного материала, является температура стеклования. Она устанавливает термический интервал, в котором изделие является наиболее износостойким, прочным и долговечным ввиду способности испытывать большие обратимые деформации.

Как известно, выделяют три физических состояния полимеров: вязкотекучее, высокоэластичное и стеклообразное, которые зависят от тепловых движений различных структурных единиц в полимерах. В вязкотекучем

состоянии происходит интенсивное тепловое движение и сегментов, и самих макромолекул, что приводит к полному отсутствию упорядоченности в расположении атомных группировок; деформация в таких полимерах необратима. В высокоэластичном состоянии возможно лишь интенсивное тепловое движение отдельных сегментов, а макромолекула остается неподвижной. Для такого состояния характерны высокие обратимые деформации. В стеклообразном состоянии не происходит ни движение сегментов, ни движение самой макромолекулы, однако имеет место локальное молекулярное движение фрагментов полимерной цепи. Деформация таких полимеров очень мала. Температура, при которой происходит переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, определяется как температура стеклования T_g .

Одним из способов изменения температуры стеклования является добавление к высокомолекулярному соединению стороннего вещества, например другого полимера. Температуру стеклования полученной бинарной смеси можно найти с помощью уравнения Фокса [10]:

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}},$$

где T_{gb} — рассчитанное значение температуры стеклования смеси, T_{g1} и T_{g2} — значения T_g индивидуальных соединений, W_1 и W_2 — соответствующие массовые доли полимеров. Следует подчеркнуть, что уравнение Фокса применимо для полностью совместимых полимерных компонентов и поэтому может быть использовано для подтверждения однофазности смеси.

Хотя большинство пар полимеров не смешиваются или только частично смешиваются, некоторые комбинации, называемые совместимыми, имеют хорошие механические, тепловые или другие свойства. Для оценки смешиваемости в различных системах полимер–полимер используется концепция параметров растворимости Гильдебранда [11–13]. Согласно этому подходу, совместимость будет наблюдаться в том случае, если разность параметров растворимости мала. Оценка параметров растворимости ПВХ и ПВХ в методе групповых вкладов [14] дает значения 19.7 и 19.4 (J/cm³)^{1/2} соответственно. Если разность параметров растворимости не превышает 0.5 (kal/cm³)^{1/2}, то полимеры считают полностью совместимыми [14]. Поскольку для ПВХ и ПВХ разность параметров растворимости около 0.15 (kal/cm³)^{1/2}, следовательно, теоретически они являются полностью совместимыми.

Наиболее распространенным экспериментальным критерием совместимости полимеров является наличие одной температуры стеклования, которая находится между температурами стеклования компонентов. Если разрешающая способность используемого метода измерения температуры стеклования достаточно высока, то наличие одной температуры стеклования указывает на однородность смеси на молекулярном уровне. Иная картина наблюдается для смесей несовместимых полимеров, где

происходит фазовое расслоение. В настоящей работе возможности метода ИК фурье-спектроскопии используются для исследования кристалличности и совместимости смесей ПВХ и ПВХ с разным процентным составом.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали порошкообразный ПВХ с молекулярной массой $M_n = 4.7 \cdot 10^4$ и $M_w = 8 \cdot 10^4$ фирмы SigmaAldrich и порошкообразный ПВХ (Butvar В-98) фирмы SigmaAldrich. Образцы полимерных пленок получали путем растворения смесей ПВХ с ПВХ в различных соотношениях в тетрагидрофуране. Бинарные смеси ПВХ с ПВХ были получены путем физического смешивания полимеров. Использовали смеси следующих соотношений: 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80. Пленки отливали на подложке из КВг. Высушивали полимерные пленки при 343 К в течение нескольких часов для удаления растворителя, на что указывало отсутствие полос поглощения растворителя в спектре.

ИК спектры регистрировали на фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Для изучения влияния температуры выше комнатной на структуру чистого ПВХ и смеси ПВХ с ПВХ в области 303–523 К использовали термостат фирмы Сресас. В интервале 223–303 К использовали тот же криостат фирмы Сресас, но охлаждаемый жидким азотом. Температуру варьировали с шагом 10 К, а в области 323–373 К — с шагом 5 К для более точного определения температуры стеклования. Точность измерения температуры составила ±1 К.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен ИК фурье-спектр смеси ПВХ с ПВХ в соотношении 50/50. Для анализа кристал-

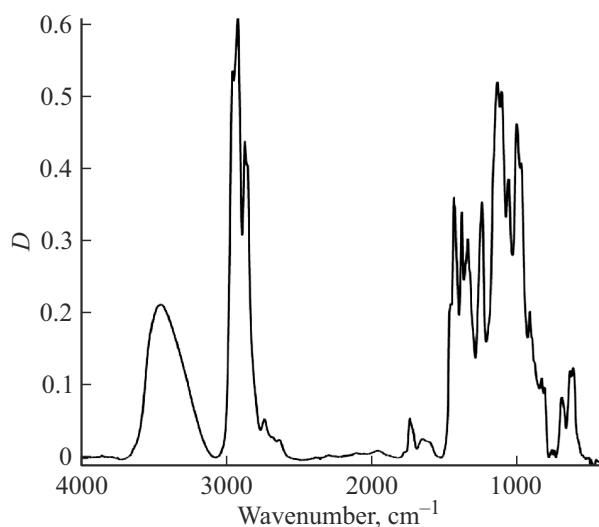


Рис. 1. ИК фурье-спектр пленки смеси ПВХ и ПВХ состава 50/50, полученной из раствора в тетрагидрофуране.

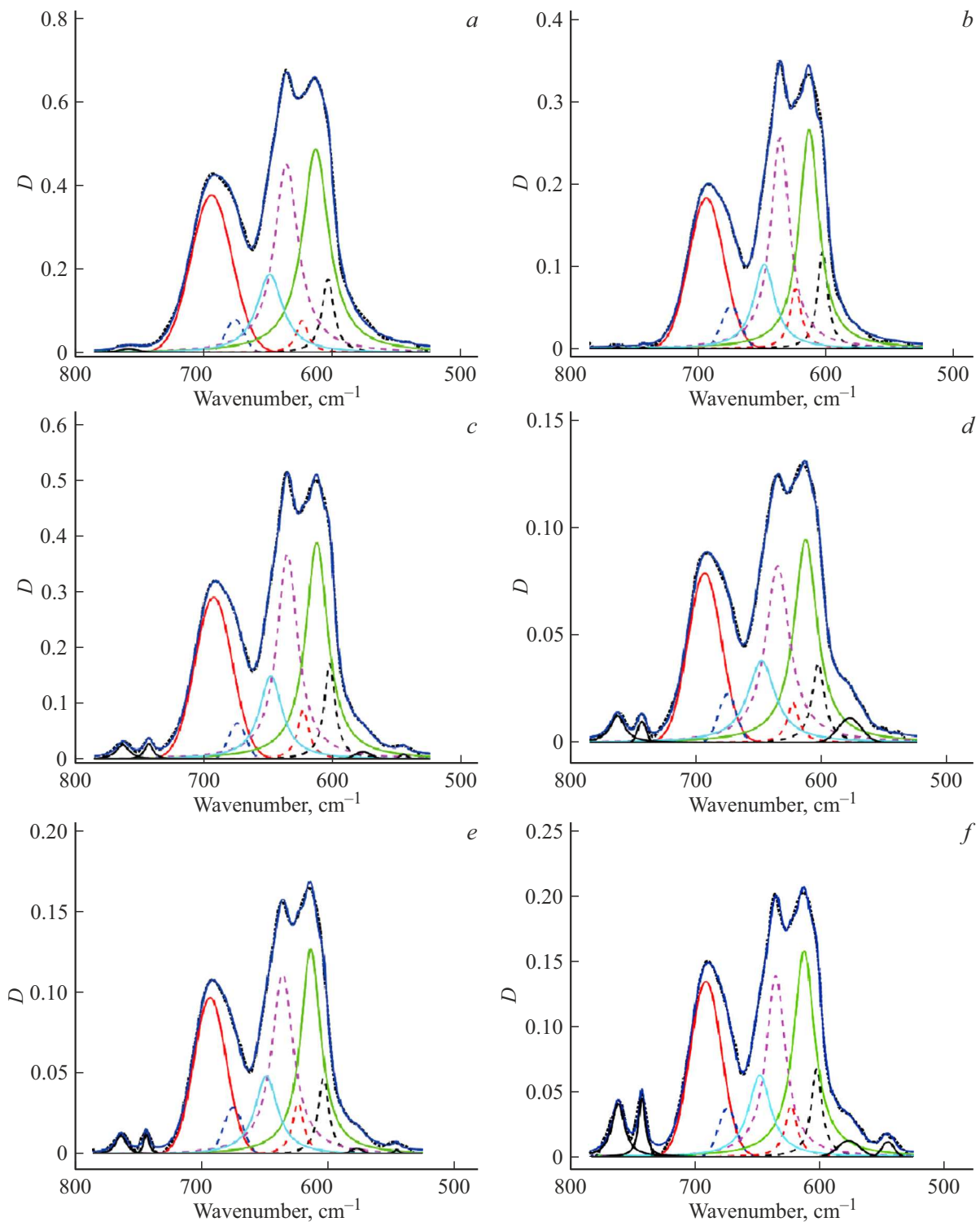


Рис. 2. Фрагменты ИК фурье-спектров в области $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ полимерных смесей ПВХ/ПВБ составов: 100:0 (a), 80:20 (b), 60:40 (c), 50:50 (d), 40:60 (e), 20:80 (f) при 303 К.

личности и стеклования полимеров были использованы структурно-чувствительные полосы поглощения валентных колебаний C–Cl, лежащие в спектральной области $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ [15]. Поскольку в этой спектральной области полосы поглощения сильно перекрываются между

собой, потребовалось выполнить разложение всех сложных спектральных контуров на составляющие, которое проводили с использованием метода наименьших квадратов. С помощью первой и второй производных спектральной функции определили количество и положение

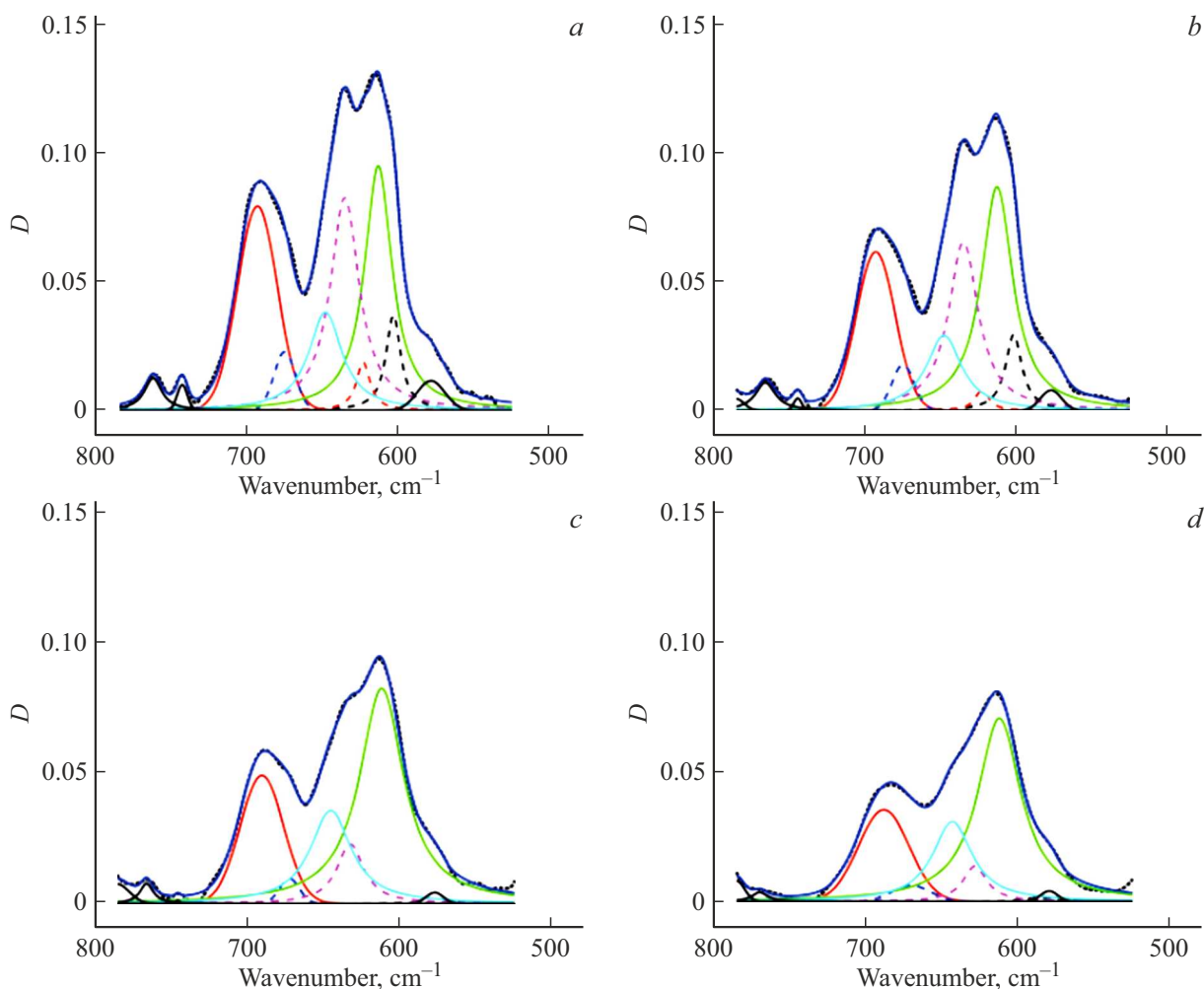


Рис. 3. Фрагменты ИК фурье-спектров смеси ПВХ/ПВБ 50:50 при температурах: 303 (a), 373 (b), 453 (c), 523 (d).

элементарных контуров. Данную информацию использовали в качестве априорной. Следует отметить, что в спектральный диапазон $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ кроме полос поглощения ПВХ попадают очень слабые по интенсивности полосы поглощения ПВБ 743 и 578 cm^{-1} , лежащие на крыльях основных составляющих контура. Таким образом, в ИК фурье-спектре смеси ПВХ/ПВБ в области $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ выявили следующие элементарные составляющие: положения максимумов при 540 , 578 , 603 , 613 , 623 , 636 , 649 , 676 , 693 , 743 , 758 cm^{-1} . Вклад слабых по интенсивности компонентов при 540 , 578 , 743 и 758 cm^{-1} , расположенных на крыльях основных составляющих, весьма мал, хотя они при разложении учитывались.

Были рассмотрены различные комбинации гауссовых и лоренцевых компонентов, и подобрана наиболее оптимальная комбинация гауссовых и лоренцевых элементарных контуров, при которой было достигнуто практически точное совпадение исходного экспериментального и восстановленного контуров. Следует отметить, что такое сочетание форм контуров было устойчивым для спектров как в низкотемпературной, так и в высоко-

температурной области. Наилучшее совпадение экспериментального и восстановленного контуров достигнуто при аппроксимации лоренцевыми контурами с максимумами при 604 , 613 , 624 , 636 и 649 cm^{-1} и контурами Гаусса с максимумами при 694 и 676 cm^{-1} . Такая математическая обработка была выполнена для всех температурных спектров систем ПВХ/ПВБ различных процентных составов (рис. 2).

Для выявления полос поглощения, чувствительных к изменениям надмолекулярной структуры полимерной системы ПВХ/ПВБ, исследовали температурные изменения в ИК фурье-спектрах в диапазоне $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. На рис. 3 в качестве примера представлены фрагменты ИК фурье-спектра смеси ПВХ/ПВБ состава 50/50 при разных температурах. Как видно, с изменением температуры образца смеси наблюдается изменение в интенсивностях составляющих контура.

В [16] было показано для индивидуального ПВХ, что оптические плотности полос поглощения 636 и 604 cm^{-1} уменьшаются при нагревании образца, в то время как оптические плотности полос 613 и 649 cm^{-1} растут при повышении температуры. Это подтверждает отнесе-

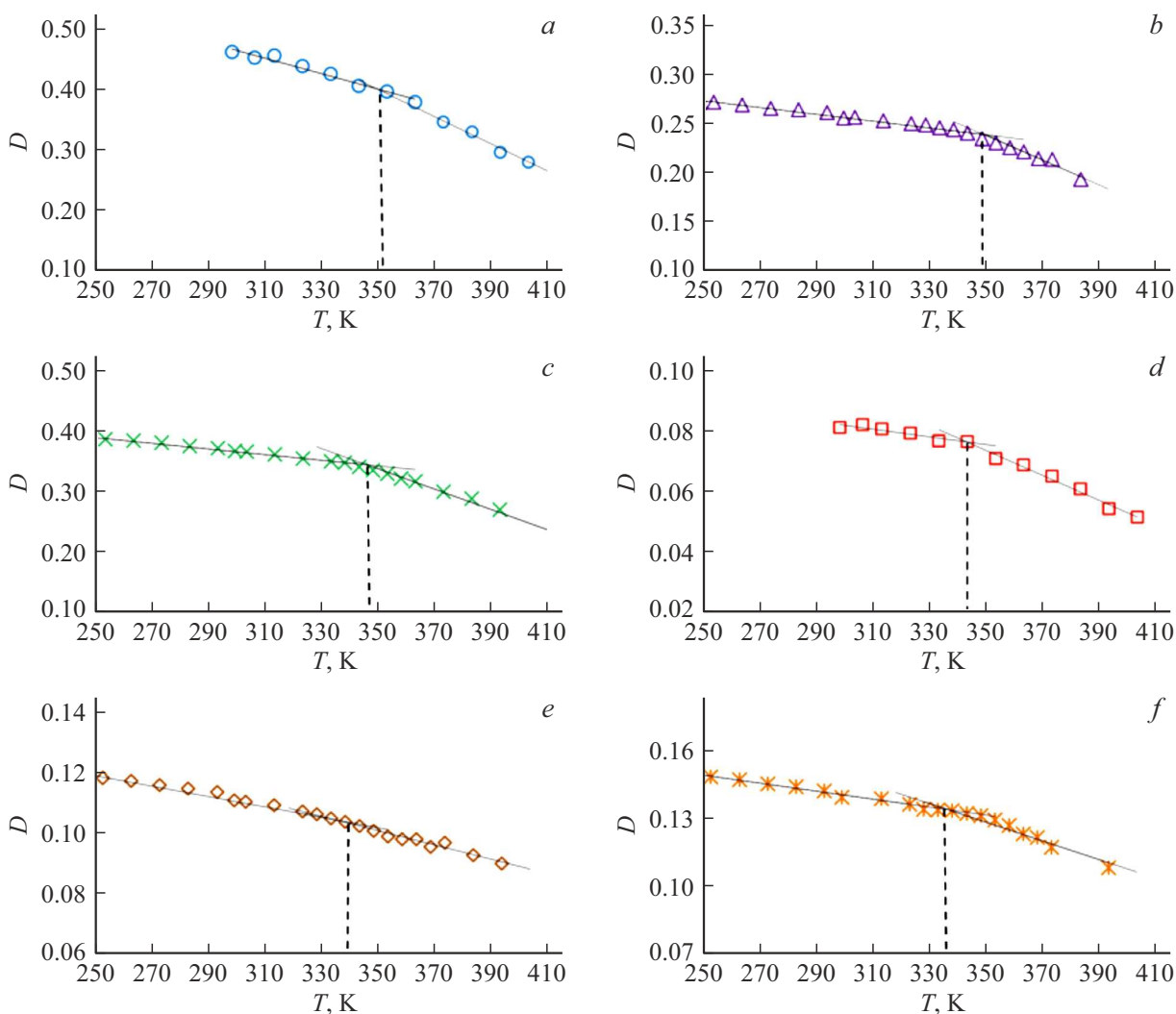


Рис. 4. Температурные зависимости оптической плотности полосы поглощения 636 см^{-1} для смесей ПВХ/ПВБ составов: 100:0 (a), 80:20 (b), 60:40 (c), 50:50 (d), 40:60 (e), 20:80 (f).

ние полос 636 , 604 см^{-1} к кристаллической фазе индивидуального ПВХ, а полос 613 , 649 см^{-1} — к аморфной фазе и согласуется с данными в [9] по полосам упорядоченности и разупорядоченности полукристаллических полимеров. Полосы упорядоченности 636 и 604 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ и относятся к типам симметрии A_1 и B_1 соответственно, полосы разупорядоченности 613 и 649 см^{-1} также соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ [6].

Что касается исследуемых смесей ПВХ с ПВБ, то разложение сложных контуров на составляющие и анализ температурных зависимостей их оптических плотностей показали, что для них также характерны аналогичные изменения оптических интенсивностей анализируемых полос поглощения с температурой. На рис. 4 представлены температурные зависимости оптической плотности полосы упорядоченности при 636 см^{-1} для всех исследуемых систем ПВХ/ПВБ. На зависимостях наблюдаются изломы, отражающие температурные переходы образцов. Для индивидуального ПВХ температура, соот-

ветствующая излому, близка к температуре стеклования ПВХ, что позволило нам отнести этот температурный переход к стеклованию. Для всех исследуемых смесей ПВХ/ПВБ наблюдаемые изломы на температурных зависимостях оптических плотностей полосы упорядоченности мы использовали для определения температуры стеклования смесей разного процентного состава. Полученные температуры T_g приведены в табл. 1. Погрешность определения температуры стеклования составила $\pm 3\text{ К}$. Как видно из таблицы, температура стеклования смесей полимеров смещается в сторону более низких температур по мере увеличения содержания ПВБ в смеси. Присутствие аморфного высокомолекулярного соединения может увеличивать свободный объем системы и, как следствие, понижать температуру стеклования смеси.

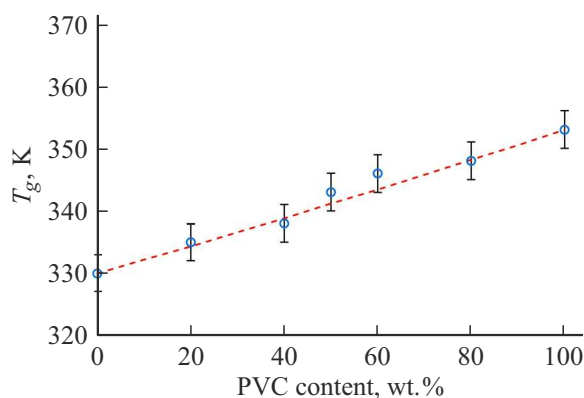
На рис. 5 представлена зависимость температуры стеклования от процентного состава смеси ПВХ/ПВБ, а также приведена рассчитанная по уравнению Фокса температура стеклования смесей ПВХ с ПВБ при предполо-

Таблица 1. Температуры стеклования T_g для смесей ПВХ с ПВХ

Доля ПВХ, wt.%	100	80	60	50	40	20	0
T_g, K	353	348	346	343	338	335	330

Таблица 2. Степень кристалличности (%) для смесей ПВХ с ПВХ с различной массовой долей ПВХ при температуре 303 К

Доля ПВХ, wt.%	100	80	60	50	40	20
По полосе 613 cm^{-1}	42.0 ± 0.5	37.8 ± 0.4	25.8 ± 0.2	25.3 ± 0.1	23.5 ± 0.4	14.9 ± 0.1
По полосе 649 cm^{-1}	40.8 ± 0.5	37.1 ± 0.5	24.4 ± 1.0	25.8 ± 0.4	23.6 ± 0.5	15.8 ± 0.2
Среднее по двум полосам	41.4	37.4	25.1	25.5	23.6	15.3

**Рис. 5.** Температура стеклования для смесей ПВХ/ПВБ различного состава. Штрихи соответствуют зависимости температуры стеклования от состава, рассчитанной по уравнению Фокса для полностью совместимых полимеров.

жении полностью совместимых компонентов. При этом температуры стеклования ПВХ и ПВХ принимали равными 353 и 330 К соответственно. Рассчитанные и полученные экспериментально методом ИК спектроскопии значения температур стеклования хорошо согласуются. Это позволяет сделать вывод о термодинамической совместимости смеси.

По интегральной оптической плотности полос разупорядоченности 613 и 649 cm^{-1} , относящихся к аморфной фазе ПВХ, мы оценили степень кристалличности смесей ПВХ с ПВХ в различных процентных соотношениях. При этом полагая долю аморфной части в расплаве равной единице, определили долю аморфной части при температуре 303 К как отношение оптических плотностей полосы поглощения при температуре 303 К и при температуре расплава (453 К). Поскольку использовали оптические плотности двух полос разупорядоченности, то степень кристалличности определяли как среднее от двух значений. В табл. 2 приведены полученные

нами степени кристалличности для всех исследуемых смесей. Видно, что с уменьшением содержания ПВХ в смешанных системах уменьшается степень кристалличности, т. е. добавление аморфного ПВХ понижает долю упорядоченных областей в исследуемых смесях.

Заключение

В настоящей работе были исследованы ИК фурье-спектры поглощения смесей полукристаллического и аморфного полимеров разного процентного состава в широком диапазоне температур. Анализ температурных зависимостей интенсивностей полос упорядоченности ПВХ позволил определить температуры переходов, связанных со стеклованием смесей ПВХ/ПВБ составов 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80. При этом показана совместимость компонентов этих смесей. С помощью ИК полос поглощения, относящихся к аморфной фазе ПВХ, определена степень кристалличности смесей разного процентного состава. Таким образом, знание важных параметров полимерных смесей, таких как температура стеклования и степень кристалличности, влияющих на проницаемость разделительных мембран, обеспечивает возможность прогнозирования оптимального состава материала смешанных ультрафильтрационных мембран.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Tausif, G. Chandan. J. Water Process Eng., **45**, 102466 (2022). DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102466
- [2] H. Yu, H. Chang, X. Li, Z. Zhou, W. Song, H. Ji, H. Liang. J. Membr. Sci., **630**, 119320 (2021). DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119320

- [3] H. Xu, H. Liu, Y. Huang, C. Xiao. *J. Membr. Sci.*, **620**, 118905 (2021). DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118905
- [4] L. Chi, J. Wang, T. Chu, Y. Qian, Z. Yu, D. Wu, Z. Zhang, Z. Jiang, J.O. Leckie. *RSC Adv.*, **6**, 28038 (2016). DOI: 10.1039/c5ra24654g
- [5] М. Мулдер. *Введение в мембранную технологию* (Мир, М., 1999).
- [6] M. Hedenqvist, U.W. Gedde. *Prog. Polym. Sci.*, **21** (2), 299 (1996). DOI: 10.1016/0079-6700(95)00022-4
- [7] А.Х. Маламатов, Г.В. Козлов, А.К. Микитаев. *Изв. выс. учеб. зав. Северо-Кавказский регион. Сер. Естеств. Науки*, **S1**, 41 (2006).
- [8] J. Leisen, H.W. Beckham, M.A. Sharaf. *Macromolecules*, **37** (21), 8028 (2004). DOI: 10.1021/ma0489974
- [9] И. Дехант. *Инфракрасная спектроскопия полимеров* (Химия, М., 1976).
- [10] A. Mushtaq, H.B. Mukhtar, A.M. Shariff. *Procedia Eng.*, **148**, 11 (2016). DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.448
- [11] B. Sanchez-Lengeling, L.M. Roch, J.D. Perea, S. Langner, C.J. Brabec, A. Aspuru-Guzik. *Adv. Theory Simul.*, **2** (1), 1800069 (2019). DOI: 10.1002/adts.201800069
- [12] C. Wang, W. Luan, Z. Zeng, H. Wang, L. Sun, J.H. Wang. *J. Macromol. Sci. Part B*, **61** (1), 92 (2022). DOI: 10.1080/00222348.2021.1971370
- [13] J. Zhu, R. Balieu, H. Wang. *Road Mater. Pav. Design.*, **22** (4), 757 (2021). DOI: 10.1080/14680629.2019.1645725
- [14] D.W. van Krevelen. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions* (Elsevier, Amsterdam, 2009).
- [15] А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. *Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров* (Физматлит, М., 2001).
- [16] Д.И. Камалова, О.А. Кочурова, М.Э. Сибгатуллин. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **86** (12), 1731 (2022). DOI: 10.31857/S0367676522120146 [D.I. Kamalova, O.A. Kochurova, M.E. Sibgatullin. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **86** (12), 1473 (2022). DOI: 10.3103/S1062873822120127].