

УДК 535.34

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕ

© 2019 г. Д. И. Камалова¹, *, Л. Р. Абдразакова¹

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

*E-mail: dina.kamalova@kpfu.ru

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 20.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

С использованием ИК-фурье-спектроскопии исследовано распределение свободного объема в полимерной матрице поливинилбутираля (ПВБ), пластифицированного полиэтиленгликолем ПЭГ400. С помощью набора конформационно-неоднородных зондов определены эффективные размеры подвижных элементов свободного объема в системах ПВБ/ПЭГ400 составов 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 и 50 : 50. Показано влияние процентного состава смеси на распределение свободного объема в ней.

DOI: 10.1134/S0367676519120093

ВВЕДЕНИЕ

Обычно о распределении свободного объема в полимере говорят при обсуждении влияния свободного объема на локальную подвижность и транспортные характеристики (проницаемость, диффузию и растворимость по отношению к различным газам) полимерных материалов газоразделительных мембран, в которых, как правило, применяются непористые (плотные) полимеры [1]. Вместе с тем для газоразделения могут применяться и пористые полимерные материалы. В них разделение газов происходит благодаря наличию подвижных и неподвижных элементов свободного объема (ЭСО), которые значительно меньше пор [2]. Неподвижные ЭСО обусловлены неравновесной структурой стеклообразной полимерной матрицы, а подвижные ЭСО – локальной подвижностью фрагментов полимерной цепи. Вследствие гибкости полимерных цепей для макромолекул характерны различные виды локальной подвижности. В отличие от сегментальной подвижности полимерных цепей, которая имеет место при температурах выше температуры стеклования, наличие локальной молекулярной подвижности стеклообразной полимерной матрицы обуславливает вторичные релаксационные переходы, проявляющиеся при температурах ниже температуры стеклования. С понижением температуры каждый вид молекулярного движения в полимерах замораживается при вполне определенной температуре. Эта температура является типичной для каждого полимера и определя-

ется химическим строением, а также структурой материала. От типов молекулярного движения существенным образом зависят механические, тепловые, диэлектрические и диффузионные свойства полимеров. Молекулярная подвижность в полимерах тесно связана с распределением свободного объема в них и определяет процесс диффузии малых молекул в полимере. В основе молекулярно-кинетического рассмотрения диффузии малых молекул в полимере лежит предположение о том, что диффузионный перенос осуществляется в результате последовательных скачков диффундирующих молекул из одного положения равновесия в другое. При этом необходимо образование вблизи диффундирующей молекулы микрополости нужного размера и обмен местами с другими микрополостями. Исследования, направленные на изучение наноструктуры свободного объема, способствуют выработке современных фундаментальных представлений о распределении свободного объема и его роли в формировании физических свойств полимерных мембранных материалов, в том числе ионной проводимости полиэлектrolитов.

Как известно, ионная проводимость полимерного электролита осуществляется через систему пор и каналов [3]. При рассмотрении каналов, по нашему мнению, следует использовать представление о подвижных и неподвижных ЭСО. Применение метода конформационных зондов [2] позволяет определить средние размеры подвижных ЭСО. Применительно к ионообменным мембра-

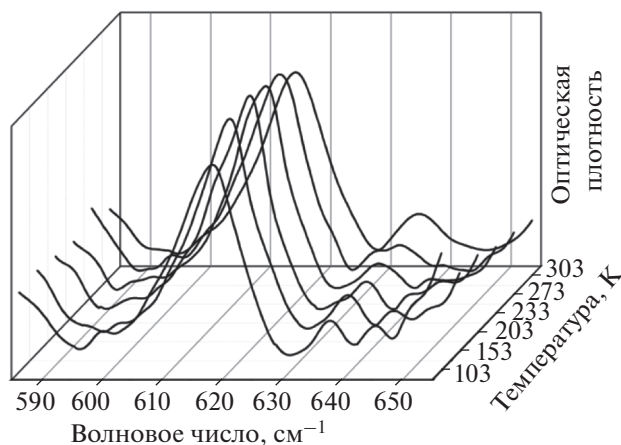


Рис. 1. ИК-фурье-спектры зонда ТБЭ в ПВБ/ПЭГ400 состава 80 : 20 при разных температурах.

нам эти размеры можно отнести к диаметрам каналов, через которые осуществляется транспорт ионов в твердых полимерных электролитах.

Пластификация полимерных материалов позволяет повысить гибкость полимерных цепей и тем самым увеличить свободный объем полимера [4–7]. Ранее в [8] была изучена локальная молекулярная динамика в матрице пластифицированного ПВБ и определены температуры вторичных релаксационных переходов в ней через температуры замораживания конформационной подвижности молекул зондов. Целью настоящей работы является изучение распределения свободного объема с помощью ИК-фурье-спектроскопии конформационных зондов в системах ПВБ/ПЭГ400 с различным процентным составом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПВБ (Butvar В-98) и ПЭГ400 фирмы Sigma-Aldrich. Смеси ПВБ/ПЭГ400 получали методом физического смешивания с использованием хлороформа в качестве растворителя. Полученный раствор наносили на пластины КВг. Пленки высушивали при комнатной температуре в течение нескольких суток для того, чтобы растворитель полностью испарился. Отсутствие растворителя в образцах фиксировали по ИК-спектрам. Исследовали смеси с процентным содержанием пластификатора ПЭГ400, равным 20, 30, 40 и 50 мас. %. Толщина пленок составляла 0.03–0.07 мм.

В качестве конформационно-неоднородных зондов применяли 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ), 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ) и 1,2-дипарабромфенилэтан (ДПБФЭ) с ван-дерваальсовыми объемами вращающихся фрагментов молекул, равными 24, 42, 57 и 108 Å³ соответственно. В смесь полимеров вводили зонды ДХЭ,

ТХЭ и ТБЭ из газообразной фазы. Зонд ДПБФЭ вводился в полимерную матрицу путем растворения зонда и смеси в хлороформе с последующим выпариванием растворителя. Концентрация зондов составляла 1–3 мас. %. За концентрацией зонда и растворителя в пленках наблюдали по ИК-фурье-спектрам, которые регистрировались на фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в интервале температур 300–100 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения эффективных размеров подвижных ЭСО в пластифицированном ПВБ использовали ИК-спектроскопический метод конформационно-неоднородных зондов [2]. Конформационное поведение молекул зондов, введенных в смеси ПВБ/ПЭГ400, исследовали по ИК-фурье-спектрам при разных температурах в диапазоне от 300 до 100 К. В качестве примера на рис. 1 представлены ИК-фурье-спектры зонда ТБЭ в системе ПВБ/ПЭГ400 состава 80 : 20 при нескольких температурах. Если в системе происходят конформационные превращения, то при изменении температуры наблюдается перераспределение оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения 616 и 638 см⁻¹, относящихся к транс (*t*) и гош (*g*) конформациям молекулы зонда ТБЭ. Если же конформационные переходы заморожены, то отношение оптических плотностей этих полос не меняется с температурой. Следует отметить, что используемые в работе конформационно-неоднородные низкомолекулярные соединения являются этаноподобными соединениями и могут находиться в двух конформациях (транс и гош), возникающих в результате внутреннего вращения вокруг связи С–С.

Таким образом, зависимости логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных ИК-полос поглощения от обратной температуры позволяют определить температуры замораживания T_f конформационных переходов зондов в исследованных системах. При температурах ниже T_f константа конформационного равновесия молекул зондов, равная отношению концентраций транс- и гош-конформаций, остается неизменной при изменении температуры и, следовательно, не меняется отношение оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения. На рис. 2 в качестве такой зависимости представлен график для системы ПВБ/ПЭГ400 состава 60 : 40 с зондом ТБЭ, состоящий из двух пересекающихся прямых, причем абсцисса точки их пересечения дает температуру T_f . Были определены температуры замораживания конформационной динамики молекул всех используемых зондов в системах ПВБ/ПЭГ400 составов 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 и 50 : 50

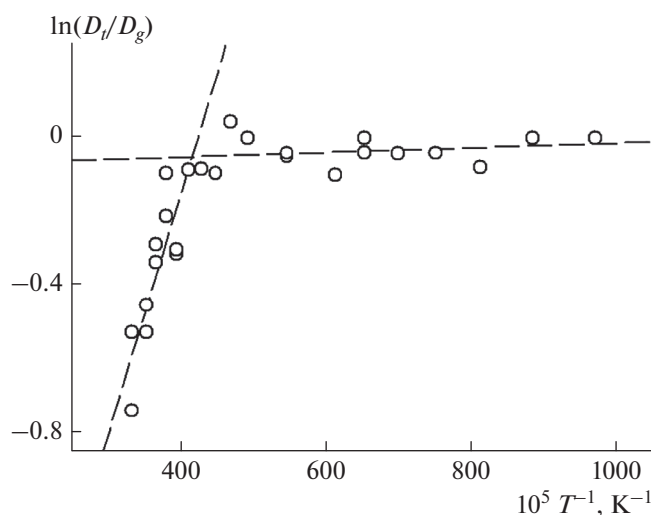


Рис. 2. Зависимость логарифма отношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос поглощения $\ln(D_i/D_g)$ от обратной температуры для зонда ТБЭ в ПВБ/ПЭГ400 состава 60 : 40.

(см. табл. 1). Для составов 80 : 20, 70 : 30 и 60 : 40 температуры T_f оказались ниже соответствующих температур стеклования пластифицированного ПВБ, вычисленных по формуле Келли и Бюхе [9] и равных 292, 277, 261 и 250 К соответственно. Для системы ПВБ/ПЭГ400 состава 50 : 50 значения T_f близки к температуре стеклования T_g смесей, что указывает на замораживание конформационных переходов молекул зондов в такой системе как в низкомолекулярной стеклующейся жидкости, в которой замораживание происходит при T_g .

Поскольку замораживание конформационной подвижности молекул зонда означает, что вблизи введенной молекулы отсутствует полость, размер которой допускает конформационный переход, то, используя корреляции между температурами T_f и ван-дер-ваальсовыми объемами вращающихся фрагментов молекул зондов, мы можем определить эффективные размеры подвижных ЭСО в полимерной матрице. Мы оценили эти объемы в изу-

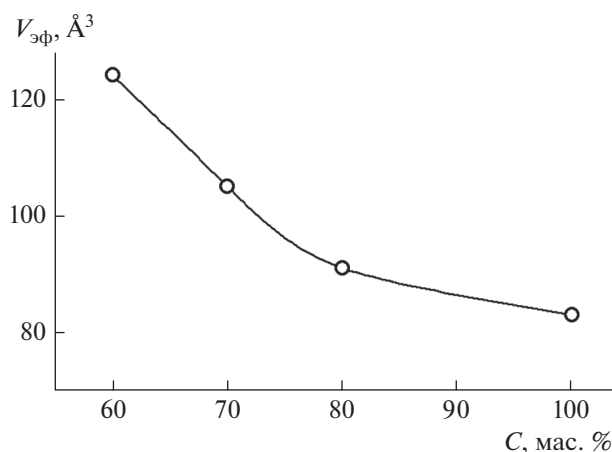


Рис. 3. Эффективные размеры подвижных элементов свободного объема в смесях ПВБ/ПЭГ400 при 265 К в зависимости от процентного состава смесей.

ченных системах ПВБ/ПЭГ400 для $T \leq T_g$ (то есть, когда эти системы находятся в стеклообразном состоянии), а именно, при температуре 265 К, которая близка к наименьшей температуре стеклования для систем с процентным содержанием ПВБ и ПЭГ400, равным 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40. На рис. 3 представлены данные по эффективным размерам подвижных ЭСО в ПВБ/ПЭГ400 в зависимости от процентного состава. На этом же рисунке приведено значение эффективного размера подвижных ЭСО в непластифицированном ПВБ, равное 87 \AA^3 при температуре 265 К. Для определения размеров подвижных ЭСО в чистом (непластифицированном) ПВБ мы воспользовались корреляцией между ван-дер-ваальсовыми объемами вращающихся фрагментов молекул зондов и T_f из [10]. Как видно на рис. 3, с увеличением содержания в ПВБ пластификатора ПЭГ400 наблюдается увеличение эффективных размеров ЭСО, а именно, при добавлении ПЭГ400 к ПВБ в количестве 40 мас. % объем подвижных ЭСО увеличивается на 40 \AA^3 , что должно способствовать улучшению ионной проводимости полимерного электролита, использующего смеси ПВБ/ПЭГ.

Таблица 1. Температуры замораживания конформационных переходов молекул зондов T_f (К) в смесях ПВБ/ПЭГ400

ПВБ/ПЭГ400	T_g	ДХЭ	ТХЭ	ТБЭ	ДПБФЭ
80 : 20	292	160 ± 10	170 ± 5	250 ± 10	250 ± 10
70 : 30	277	190 ± 15	180 ± 10	230 ± 10	254 ± 15
60 : 40	261	237 ± 7	233 ± 10	245 ± 10	258 ± 10
50 : 50	250	250 ± 10	245 ± 10	246 ± 7	255 ± 10

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано распределение свободного объема в ПВБ, пластифицированном ПЭГ400. С помощью набора конформационно-неоднородных зондов определены эффективные размеры подвижных элементов свободного объема в бинарных системах ПВБ/ПЭГ400 составов 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50. При этом использован подход, основанный на определении температур вторичных релаксационных переходов в полимерных системах. Показано, на какую величину в зависимости от содержания ПЭГ400 в ПВБ увеличиваются эффективные размеры подвижных элементов свободного объема, способствующих ионному транспорту в твердых полимерных электролитах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
2. *Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х.* Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров. М.: Физматкнига, 2008. 160 с.
3. *Ярославцев А.Б.* Мембраны и мембранные технологии. М.: Мир, 2013. 612 с.
4. *Lin H., Wagner E., Freeman B. et al.* // *Science*. 2006. V. 311. P. 639.
5. *Borek J., Osoba W.* // *J. Polym. Sci. B*. 1996. V. 34. P. 1903.
6. *Forsyth M., Meakin P., MacFarlane D.R. et al.* // *J. Phys. Cond. Matt.* 1995. V. 7. P. 7601.
7. *Scholes C.A., Kanehashi S.* // *Membranes*. 2019. V. 9. P. 41.
8. *Камалова Д.И., Абдразакова Л.Р., Наумова С.Н.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 1. С. 133; *Kamalova D.I., Abdrazakova L.R., Naumova S.N.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. № 3. P. 360.
9. *Kelly F.N., Bueche F.J.* // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 50. P. 549.
10. *Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х.* Мембранные полимерные материалы и локальная молекулярная динамика. Казань: Изд-во "Фэн" АН РТ, 2017. 144 с.