

УДК 535.34

ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ В ИЗУЧЕНИИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2020 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 15.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Изучена конформационная динамика в поливинилиденфториде методом ИК-спектроскопии конформационных зондов. Объяснена природа релаксационных переходов, проявляющихся при температурах 180 и 230 К. Показана возможность молекулярного локального движения типа “коленчатый вал”. Температуры переходов, полученные методом конформационных зондов, сопоставлены с температурами релаксационных переходов, обнаруженными другими методами исследования.

DOI: 10.31857/S0367676520120157

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы применения мембранных технологий определяются созданием новых полимерных мембран с заданными свойствами. Это приводит к необходимости исследования внутренней структуры полимера, изучения динамических процессов, происходящих в макромолекулах, определения свободного объема полимера и распределения свободного объема по размерам его элементов. Изучение взаимосвязи структуры и транспортных свойств является ключевым моментом при создании новых перспективных мембранных материалов.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является перспективным мембранным материалом и привлекает внимание исследователей благодаря своей отличной химической стойкости, физической и термической стабильности, высокой прочности и хорошим формообразующим свойствам [1–3]. ПВДФ входит в состав полимерных смесей для изготовления разделительных мембран [4–9].

Возможность практического использования мембранных полимерных материалов определяется в значительной степени релаксационными свойствами материалов, связанными с локальной динамикой макромолекул, которая делает возможным селективное разделение смеси молекул диффузантов. Локальной молекулярной подвижностью называют подвижность отдельных кинетических единиц макромолекулы, обусловленную внутренним вращением или поворотами вокруг простых химических связей. Каждый вид молекулярной подвижности в полимере замора-

живается при вполне определенной температуре, которая определяется химическим строением и структурными особенностями материала. Эти температуры отражают релаксационные процессы, происходящие в полимере.

В данной работе методом конформационных зондов изучались релаксационные переходы и локальная динамика ПВДФ. Метод основан на изучении конформационной динамики низкомолекулярного конформационно-неоднородного соединения в исследуемом полимере с помощью ИК-фурье-спектроскопии [10, 11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали порошкообразный ПВДФ фирмы SigmaAldrich с молекулярной массой $M_w = 534000$. Структурная формула мономерного звена полимера имеет вид: $[-CH_2-CF_2-]$. Для получения пленок порошкообразный ПВДФ растворяли в N,N-диметилацетамиде фирмы “Компонент реактив” при концентрации полимера 23 мас. %. Полученную смесь выдерживали при 90°C в течение 5 ч и отливали пленки на стеклянную подложку. Затем пленки отделяли от стекла, отмывали в дистиллированной воде и высушивали при температуре 40°C в течение суток для полного удаления остатков растворителя. За концентрацией зонда и растворителя в пленках наблюдали по ИК-спектрам.

ПВДФ относится к полукристаллическим полимерам. Это означает наличие и кристаллической, и аморфной областей в полимере. На рис. 1

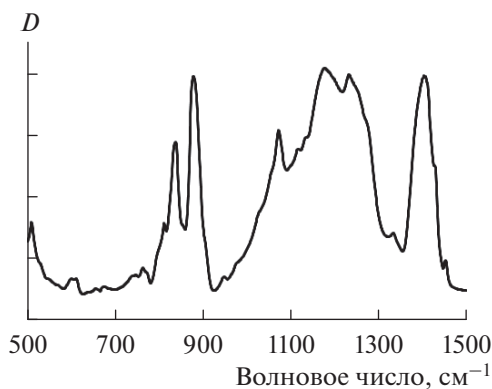


Рис. 1. ИК-фурье-спектр пленки поливинилиденфторида, полученной из раствора в N,N-диметилацетамиде.

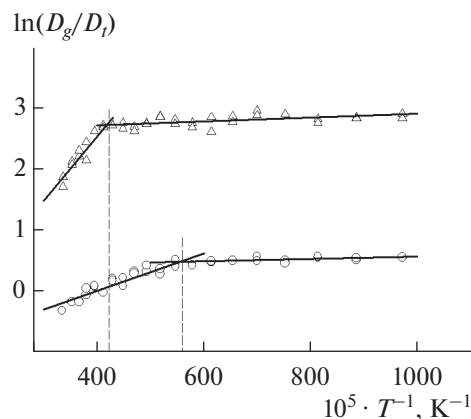


Рис. 2. Зависимости $\ln(D_g/D_t) = f(1/T)$ для 1,2-дихлорэтана (о) и 1,1,2,2-тетрахлорэтана (Δ) в ПВДФ.

представлен ИК-фурье-спектр пленки исследованного образца ПВДФ. В области волновых чисел ниже 1000 см^{-1} наблюдаются следующие полосы упорядоченности: 980, 855, 840, 798, 762, 612, 530 и 509 см^{-1} , которые относятся к α и β кристаллическим фазам [12]. Слабые полосы аморфности при 905, 740 и 600 см^{-1} свидетельствуют о наличии аморфных областей в полимере [13].

В качестве конформационно-неоднородных низкомолекулярных соединений вводили в полимер 1,2-дихлорэтан (фирма Acros) и 1,1,2,2-тетрахлорэтан (фирма Fluka). Для этого пленки ПВДФ помещали в пары этих соединений. Концентрацию зонда и толщину поглощающего слоя пленок определяли по ИК-спектрам с использованием закона Ламберта-Бугера-Бера. Необходимые коэффициенты поглощения находили из ИК-спектров растворов зонда (или полимера) в растворителях, имеющих диэлектрические проницаемости, близкие к диэлектрическим проницаемостям полимеров. Концентрация зондов в полимерах составляла не более 3 мас. %.

Инфракрасные спектры регистрировали на фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Для изучения влияния температуры на конформационную динамику в области $300\text{--}100 \text{ К}$ использовали криостат фирмы Sreacas, охлаждаемый жидким азотом. Температуру измеряли с точностью $\pm 1 \text{ К}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По ИК-фурье-спектрам исследовали температурные зависимости конформационных равновесий молекул 1,2-дихлорэтана и 1,1,2,2-тетрахлорэтана, внедренных в пленки ПВДФ. Для этого регистрировали ИК-спектры 1,2-дихлорэтана в ПВДФ и 1,1,2,2-тетрахлорэтана в ПВДФ при разных температурах в диапазоне от 300 до 100 К и определяли оптические плотности конформаци-

онно-чувствительных полос поглощения этих низкомолекулярных этаноподобных соединений в ПВДФ. На рис. 2 представлены полученные зависимости $\ln(D_g/D_t) = f(1/T)$, где D_g и D_t — оптические плотности ИК-полос поглощения *транс* и *гауз* конформаций. По этим зависимостям определили температуры замораживания конформационных равновесий 1,2-дихлорэтана в ПВДФ и 1,1,2,2-тетрахлорэтана в ПВДФ, которые оказались равными 180 ± 7 и $230 \pm 10 \text{ К}$ соответственно. При этих температурах происходит замораживание конформационных равновесий этих молекул зондов в ПВДФ, что связано с прекращением такого локального движения полимерной цепи, для которого требуется свободный объем, близкий к объему конформационно-подвижного фрагмента молекул зонда.

Что касается замораживания конформационной подвижности 1,2-дихлорэтана в ПВДФ при температуре 180 К, можно заключить, что при этой температуре происходит релаксационный переход, связанный с подвижностью фрагмента макромолекулы ПВДФ, который имеет активационный объем, близкий к объему вращающегося фрагмента 1,2-дихлорэтана, равному 24 \AA^3 . Таким фрагментом макромолекулы является группа CF_2 с ван-дер-ваальсовым объемом, равным 27 \AA^3 , то есть возможны торсионные колебания группы CF_2 с изменениями торсионных углов при поворотах (внутреннем вращении) вокруг С—С связей. Активационные объемы фрагментов молекул оценивали по аддитивной схеме с использованием инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов атомов [14].

При температуре 230 К замораживается конформационная подвижность 1,1,2,2-тетрахлорэтана, имеющего объем подвижного фрагмента, равный 42 \AA^3 . Близким объемом обладает фрагмент $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]$ макромолекулы ПВДФ с объемом, равным 44 \AA^3 . Можно считать, что локаль-

ная подвижность этого фрагмента осуществляется по механизму типа “коленчатый вал” подобно локальным движениям типа “коленчатый вал” для линейных полимеров поливинилхлорид и полиакрилонитрил, изученных нами ранее [15]. На рис. 3 показана схема расположения атомов при локальном молекулярном движении типа “коленчатый вал” для фрагмента макромолекулы, содержащего шесть атомов углерода ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$). Возможны повороты фрагмента ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) вокруг неподвижных связей С–С на угол 120° , требующие наличие свободного объема, приблизительно равного 44 \AA^3 .

Такой механизм локальной подвижности возможен лишь в аморфных областях частично кристаллических полимеров, каким является ПВДФ. Это связано с тем, что движение типа “коленчатый вал” возможно только относительно двух коллинеарных связей. Это условие не выполняется в кристаллических областях, где последовательности метиленовых групп образуют в основном плоскую *транс* конформацию (*транс*-зигзаг) [13].

Сравним полученные методом конформационных зондов температуры замораживания локальной подвижности ПВДФ с температурами релаксационных переходов, определенными другими методами исследования (табл. 1). В [16] исследовались релаксационные процессы в ПВДФ методом дифференциальной сканирующей калориметрии, и были обнаружены релаксационные переходы при температурах 173 и 233 К, которые связываются авторами с γ -релаксацией и стеклованием соответственно. Однако авторами работы [16] не рассматривались конкретные фрагменты макромолекулы, ответственные за релаксационный переход. В [17] методом диэлектрической релаксации установлен β -переход, связанный авторами с конформационными перестановками по-

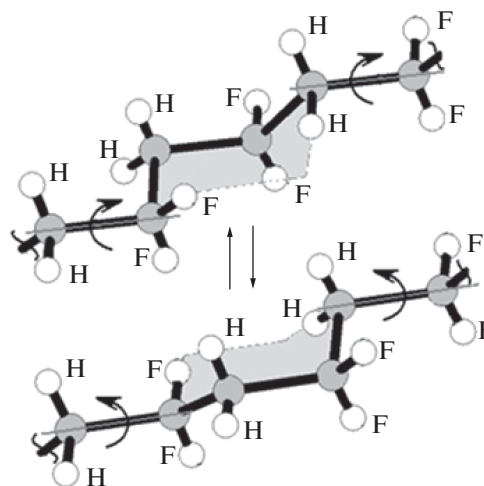


Рис. 3. Конформационная динамика типа “коленчатый вал”. Серые кружки соответствуют атомам углерода.

лимерной цепи в аморфной фазе, но не указано, какие релаксаторы задействованы в этих перестановках. С кооперативным сегментальным движением основной цепи в аморфных областях связывается релаксационный переход при 238 К, обнаруженный в работе [18] методом механической релаксации.

Как видно из табл. 1, температуры, полученные методом конформационных зондов, близки к температурам релаксационных переходов, установленным другими методами исследования. Таким образом, температуры замораживания конформационных переходов молекул зондов являются характеристикой релаксационных переходов в ПВДФ. Что касается отнесения температур типам локальной подвижности макромолекулы, то метод конформационных зондов в отличие от вы-

Таблица 1. Низкотемпературные релаксационные переходы ПВДФ

T_{rel} , К	Метод исследования	Отнесение к типам подвижности	Ссылка
173	Дифференциальная сканирующая калориметрия	Локальные движения сегментов цепи в аморфной фазе (γ -релаксация)	[16]
180	Конформационные зонды	Торсионные колебания групп CF_2 с изменениями торсионных углов при поворотах вокруг С–С связей	Данная работа
230	Диэлектрическая релаксация	Конформационные перестановки полимерной цепи в аморфной фазе (β -релаксация)	[17]
230	Конформационные зонды	Подвижность двух мономерных звеньев типа “коленчатый вал”	Данная работа
233	Дифференциальная сканирующая калориметрия	Переход, связанный со стеклованием	[16]
238	Механическая релаксация	Кооперативное сегментальное движение основной цепи в аморфных областях	[18]

шеописанных методов позволил установить природу релаксационных переходов ПВДФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена конформационная динамика в ПВДФ методом ИК-спектроскопии конформационных зондов. Получены температуры замораживания конформационных равновесий 1,2-дихлорэтана в ПВДФ и 1,1,2,2-тетрахлорэтана в ПВДФ. Показано, что релаксационные переходы, проявляющиеся при температурах 180 и 230 К, относятся к замораживанию локальной подвижности групп CF_2 и подвижности типа “коленчатый вал”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fu Liu, Hashim N.A., Yutie Liu et al.* // J. Membr. Sci. 2011. V. 375. P. 1.
2. *Mi-mi Tao, Fu Liu, Birong Ma, Li-xin Xue* // Desalination. 2013. V. 316. P. 137.
3. *Mishra S., Singh A.K., Singh J.K.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 593. Art. № 117422.
4. *Bahavan Palani P., Sainul Abidin K., Kannan R., Rajashabala S.* // Inter. J. Nanosci. 2017. V. 16. Art. № 1760042.
5. *Zhang M., Sheng J., Yin X. et al.* // Macromol. Mater. Eng. 2017. V. 302. Art. № 1600272.
6. *Park H.M., Oh H., Jee K.Y., Lee Y.T.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 246. P. 116860.
7. *Pramono E., Alfiansyah R., Ahdiat M. et al.* // Mater. Res. Exp. 2019. V. 6. P. 105376.
8. *Ahmad N.A., Leo C.P., Ahmad A.L., Nur Izwanne M.* // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 212. P. 941.
9. *Li N., Xiao C., An S., Hu X.* // Desalination. 2010. V. 250. P. 530.
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.
11. *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.
12. *Mohammadi B., Yousefi A.A., Bellah S.M.* // Polym. Testing. 2007. V. 26. P. 42.
13. *Дехант И.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
14. *Аскадский А.А., Хохлов А.Р.* Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 384 с.
15. *Kamalova D.I., Kolyadko I.M., Remizov A.B.* // Rus. J. Phys. Chem. 2009. V. 83. P. 2278.
16. *Gasmi A., Gouasmia M., Etienne S.* // Sol. St. Phenom. 2006. V. 115. P. 151.
17. *Sencadas V., Lanceros-Méndez S., Sabater i Serra R. et al.* // Eur. Phys. J. E. 2012. V. 35. Art. № 41.
18. *Mano J.F., Sencadas V., Mello Costa A., Lanceros-Méndez S.* // Mater. Sci. Engin. A. 2004. V. 370. P. 336.