

УДК 535.34

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2021 г. Д. И. Камалова¹, *, Л. Р. Абдразакова¹

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

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

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Методом ИК-фурье-спектроскопии проанализирована надмолекулярная структура смесей поливинилиденфторида и поливинилбутираля в различных процентных составах. Получены температурные зависимости интегральной интенсивности ИК-полос упорядоченности и разупорядоченности поливинилиденфторида в смесях с поливинилбутиралем. Наблюдаемые изломы на зависимостях “интенсивность-температура” для ИК-полосы упорядоченности характеризуют процесс стеклования в смесях.

DOI: 10.31857/S0367676521120085

ВВЕДЕНИЕ

Колебательная спектроскопия является одним из инструментов исследования надмолекулярной структуры твердого полимерного материала, обусловленной различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул. Надмолекулярная структура полимеров определяет их физические свойства, скорость и механизм физико-химических процессов. Структура полимеров может быть как полностью аморфной, так и кристаллической. В твердом полимере сосуществуют области с различной степенью упорядоченности. Полукристаллический полимер состоит из упорядоченной (кристаллической) и неупорядоченной (аморфной) фаз. Упорядоченные области полимера количественно характеризуются степенью кристалличности, представляющей собой долю полимера в закристаллизованном состоянии.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является полукристаллическим полимером и широко используется как основа полимерных смесей для изготовления бинарных мембранных материалов [1–6]. Смеси различных полимеров применяются для расширения характеристик полимерного материала, при этом существенное значение имеет степень совместимости полимерных компонентов друг с другом. Применяется несколько методов определения совместимости полимеров, но

наиболее часто используемым критерием совместимости полимеров считается наличие одной температуры стеклования у выбранных смесей, промежуточной между температурами стеклования двух полимерных компонентов. Другая картина наблюдается для смесей из полностью несовместимых полимеров, в которых происходит разделение на фазы [7]. Для таких смесей характерно проявление двух температур стеклования, каждая из которых соответствует температуре стеклования компонента. При частичной совместимости также проявляются две температуры стеклования, но по сравнению с температурами стеклования индивидуальных компонентов они смещены в сторону сближения температур стеклования. Таким образом, определение температуры стеклования позволяет охарактеризовать смесь как имеющую несколько фаз или как однофазную систему.

Следует отметить, что ИК-спектроскопия наряду с различными методами исследования широко используется для характеристики структуры кристаллизующихся полимеров. В частности, методами колебательной спектроскопии исследовали кристаллические модификации ПВДФ [8], его пористую структуру [9] и релаксационные переходы в самом ПВДФ [10].

Зависимость ИК-спектра от степени упорядоченности можно использовать для анализа темпе-

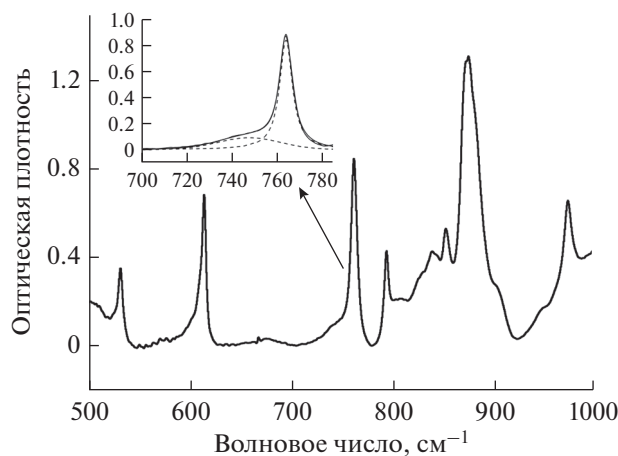


Рис. 1. Фрагмент ИК-фурье-спектра в области 500–1000 cm^{-1} ПВБ : ПВДФ смеси состава 40 : 60 при 300 К.

ратурных изменений надмолекулярной структуры полимерного материала [11]. Полосы, интенсивность которых возрастает с повышением степени упорядоченности, называют полосами кристалличности, а полосы, интенсивность которых при этом снижается, – полосами аморфности. С помощью регистрации температурных зависимостей интегральных интенсивностей структурно-чувствительных полос поглощения полукристаллического полимера можно наблюдать термические превращения, в частности процесс стеклования индивидуального полимера [11].

Особый практический интерес представляет наблюдение термических превращений в смесях полимеров, поскольку в настоящее время создание новых полимерных мембранных материалов идет по пути смешивания полимерных компонентов. Температурное поведение полимерных смесей дает ценную информацию о пригодности той или иной полимерной смеси для использования в мембранном материаловедении, например, для разделения горячих газовых смесей.

В настоящей работе предлагается для изучения температурных изменений надмолекулярной структуры бинарных смесей использовать ИК-спектроскопический анализ структурно-чувствительных полос поглощения полукристаллического полимера, входящего в состав изучаемой смеси в качестве основы. В данной статье представлены результаты ИК-спектроскопического изучения надмолекулярной структуры бинарных смесей на основе ПВДФ с добавлением поливинилбутираля (ПВБ) в качестве второго компонента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали порошкообразные ПВДФ и ПВБ (Butvar В-98) фирмы SigmaAldrich с молекулярной массой $M_w = 534000$ и $M_w = 40000$ – 70000 соответственно. Образцы полимерных смесей ПВБ : ПВДФ составов 20 : 80, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40 и 80 : 20 получали путем растворения полимеров в диметилацетамиде фирмы “Компонент реактив” с концентрацией полимера 10%. Полученные растворы смесей полимеров перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение одного часа при 100 оборотах в минуту. Затем отливали пленки на стеклянную подложку и выдерживали при 120°C в течение 1–1.5 ч в сушильном шкафу. После этого пленки отделяли от стекла и выдерживали в течение нескольких суток для полного удаления остатков растворителя. За отсутствием растворителя в пленках наблюдали по ИК-спектрам. Толщина пленок не превышала 0.05 мм.

Спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра Frontier фирмы Perkin Elmer в интервале температур от 100 до 480 К. Для температурных экспериментов использовали криостат фирмы Spescas, температуру варьировали с шагом 10 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики упорядоченного состояния ПВДФ в полимерных системах ПВДФ : ПВБ мы использовали структурно-чувствительные полосы поглощения ПВДФ. В качестве примера на рис. 1 представлен фрагмент ИК-фурье-спектра системы ПВБ : ПВДФ состава 40 : 60. Полосы поглощения дублета ПВДФ при 762 и 740 cm^{-1} были

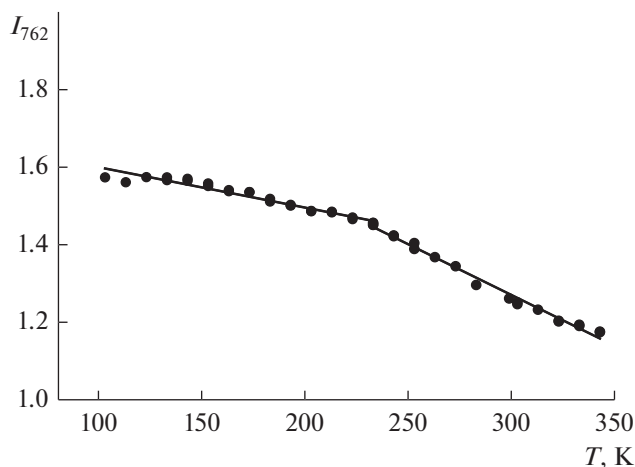


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности (I_{762}) полосы поглощения при 762 см^{-1} в спектре индивидуального ПВДФ.

выбраны в качестве аналитических полос и не налагались на полосы поглощения ПВБ. Согласно терминологии, предложенной в [11], полоса при 762 см^{-1} является полосой упорядоченности, а полоса при 740 см^{-1} – полосой разупорядоченности. Были получены температурные зависимости интегральных интенсивностей этих ИК-полос поглощения ПВДФ в смесях с ПВБ. Поскольку контуры аналитических полос поглощения в дублете перекрываются, то мы проводили разложение на составляющие всех температурных спектральных контуров для определения интегральных интенсивностей этих полос (рис. 1).

Вид температурных зависимостей интенсивности полосы поглощения при 762 см^{-1} позволил зарегистрировать термические превращения исследуемых полимерных смесей, различающихся степенью кристалличности. На рис. 2 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности этой полосы упорядоченности для чистого ПВДФ в интервале температур от 100 до 350 К. Наблюдается излом этой зависимости при температуре 230 К, которая совпадает с температурой стеклования индивидуального ПВДФ [10].

Используя этот подход, мы регистрировали температурное изменение интегральной интенсивности полосы 762 см^{-1} и для ПВДФ в смесях с ПВБ. Изломы на кривых “интенсивность–температура” были обнаружены для смесей ПВБ : ПВДФ с композициями 20 : 80, 40 : 60, 50 : 50 и 60 : 40 (рис. 3). Что касается смеси (80 : 20), то заметного излома на кривой температурной зависимости интенсивности полосы 762 см^{-1} не проявилось,

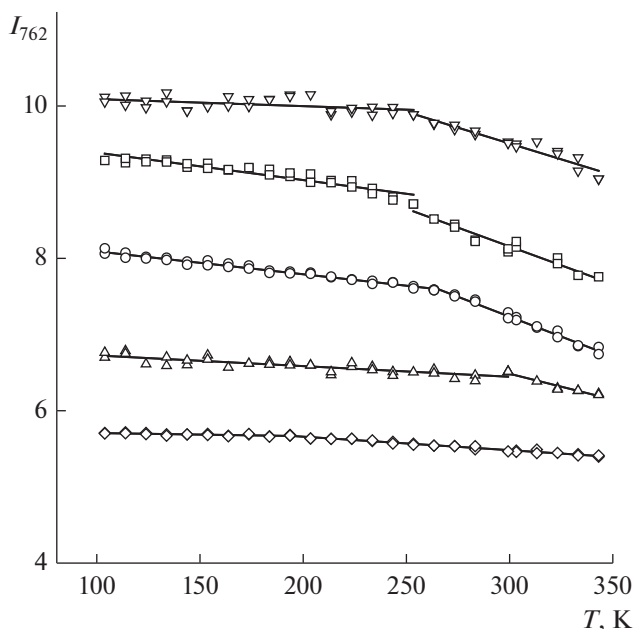


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности (I_{762}) полосы поглощения при 762 см^{-1} в спектре смесей ПВБ : ПВДФ различного процентного состава: 20 : 80 (∇); 40 : 60 (\square); 50 : 50 (\circ); 60 : 40 (\triangle); 80 : 20 (\diamond). Графики разнесены по оси ординат относительно друг друга для удобства визуального восприятия.

что, по-видимому, связано с большой процентной долей аморфной части в этой смеси.

На рис. 4 представлены зависимости интегральной интенсивности полосы разупорядоченности при 740 см^{-1} от температуры для смесей ПВБ : ПВДФ составов 20 : 80, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40 и 80 : 20. Заметных изломов на этих зависимостях не наблюдается, интенсивность этой полосы монотонно убывает с повышением температуры.

Изломы на кривых температурной зависимости интенсивности полосы упорядоченности при 762 см^{-1} позволили определить температуры термических превращений ПВДФ в исследуемых смесях с ПВБ. Для смеси (20 : 80) излом на кривой наблюдался при 250 К, для смеси (40 : 60) – в области 250 К, для смеси (50 : 50) – при 265 К, для смеси (60 : 40) – при 300 К. Температура термических превращений определена с точностью до 5 К. Поскольку для индивидуального ПВДФ наблюдаемое термическое изменение по температуре совпадает со стеклованием, то можно полагать, что в смесях ПВДФ с ПВБ изломы температурных зависимостей характеризуют процесс стеклования ПВДФ в смесях.

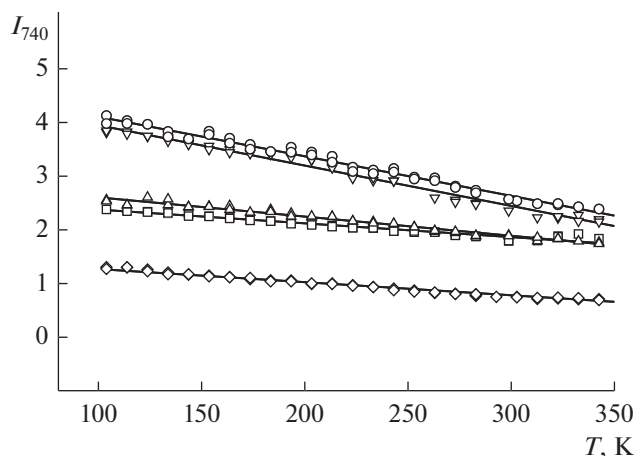


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности (I_{740}) полосы поглощения при 740 см^{-1} в спектре смесей ПВБ : ПВДФ различного процентного состава: 20 : 80 (∇); 40 : 60 (\square); 50 : 50 (\circ); 60 : 40 (\triangle); 80 : 20 (\diamond).

Пользуясь известным уравнением Фокса для предсказания температуры стеклования смесей полностью совместимых полимеров:

$$T_g^{-1} = \varphi_1 T_{g1}^{-1} + \varphi_2 T_{g2}^{-1},$$

где φ_1 и φ_2 — весовые доли компонентов, т.е. ПВДФ и ПВБ, T_{g1} и T_{g2} — температуры стеклования чистых компонентов, равные 235 и 330 К соответственно, мы расчетным путем оценили температуры стеклования изученных смесей при предположении полной совместимости компонент смеси. Они оказались равными 249 К для смеси ПВБ : ПВДФ (20 : 80), 266 К для смеси (40 : 60), 275 К для смеси (50 : 50) и 284 К для смеси (60 : 40). Сравнение с экспериментально полученными методами ИК-спектроскопии температурами стеклования показало, что для смеси ПВБ : ПВДФ (20 : 80) они совпали. Для смесей с добавлением ПВБ более 40% наблюдаются отклонения от предсказанных расчетных значений для полностью совместимых компонентов, что указывает на частичную совместимость этих компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью полос поглощения колебательных спектров физических смесей на основе ПВДФ изучались термические превращения в аморфной и кристаллической областях бинарных полимерных систем ПВДФ : ПВБ. Обнаружено, что температуры термических превращений в смесях отражаются в виде изломов на графиках зависимостей интегральных интенсивностей полос упорядоченности от температуры изучаемых смесей, в то время как для полос разупорядоченности заметных изломов не наблюдалось. Вид кривых “интенсивность—температура” позволил определить темпе-

ратуры стеклования ПВДФ в смесях с ПВБ. Совпадение полученных значений температур стеклования со значениями, предсказанными уравнением Фокса для полностью совместимых полимерных компонентов, свидетельствует о полной совместимости, в то время как положительные и отрицательные отклонения указывают на частичную совместимость компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu G., Tsen W.-C., Jang S.-C. et al. // J. Membr. Sci. 2019. V. 591. Art. No. 117321.
2. Saini B., Sinha M.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. Art. No. 50568.
3. Pal S., Mondal R., Chatterjee U. // Renew. Energy. 2021. V. 170. P. 974.
4. Maity B., Kanasan R.K.R., Rahman A. // Mater. Today. 2021. V. 41. P. 136.
5. Shah V., Wang B., Li K. // J. Membr. Sci. 2021. V. 618. Art. No. 118708.
6. Marbelia L., Bilad M.R., Vankelecon I.F.J. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 213. P. 276.
7. Ngai K.L., Valenty S., Capaccioli S. // J. Non-Cryst. Sol. 2021. V. 558. Art. No. 119573.
8. Boccaccio T, Bottino A., Capannelli G., Piaggio P. // J. Membr. Sci. 2002. V. 210. P. 315.
9. Dhevi D.M., Prabu A.A., Kim K.J. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 3619.
10. Камалова Д.И., Абдразакова Л.П. // 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.
11. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische untersuchungen an polymeren (Infrared spectroscopy of polymers). Berlin: Akademie, 1972.

IR-spectroscopy analysis of supramolecular structure of polyvinylidene-based polymer system

D. I. Kamalova^{a, *}, L. R. Abdrazakova^a

^a *Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia*

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

The supramolecular structure of the blends of polyvinylidene fluoride and polyvinyl butyral in various percentages has been analyzed by FTIR spectroscopy. The temperature dependencies of the integral intensity of the IR bands corresponding to ordered and disordered polyvinylidene fluoride in the blends with polyvinyl butyral are obtained. Breaks of the intensity-temperature dependencies for IR band of ordered of polyvinylidene fluoride characterize the glass transition in the blends.