

УДК 535.34

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛОС В ИК-СПЕКТРАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2022 г. Д. И. Камалова<sup>1</sup>\*, О. А. Кочурова<sup>1</sup>, М. Э. Сибгатуллин<sup>1, 2</sup>

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

<sup>2</sup>Государственное научное бюджетное учреждение “Академия наук Республики Татарстан”, Казань, Россия

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

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

Изучено температурное поведение ИК полос поглощения полукристаллического поливинилхлорида. Получены температурные зависимости спектральных характеристик структурно-чувствительных полос поглощения ПВХ в широком диапазоне температур от 100 до 500 К. Для интерпретации колебательных полос, относящихся к аморфной и кристаллической областям ПВХ, а также для оценки степени кристалличности использовано разложение сложного спектрального контура на составляющие.

DOI: 10.31857/S0367676522120146

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своей невысокой стоимости, механической прочности, химической стабильности и другим физико-химическим свойствам поливинилхлорид (ПВХ) находит широкое применение в производстве ультрафильтрационных мембран, в частности композитных мембран [1–5]. Следует отметить, что гидрофобная природа ПВХ всегда приводит к сильному загрязнению мембраны и ограничивает ее применение. Производство полимерных мембран может быть улучшено путем смешивания разных полимеров, имеющих подходящие свойства. Добавление к гидрофобному ПВХ гидрофильного полимера позволяет наделить его гидрофильными свойствами, которые уменьшают скорость загрязнения мембраны [6, 7].

На разделительные свойства мембранных материалов влияет структура полимеров с точки зрения их кристалличности. В самом простом случае полимер состоит из упорядоченной (кристаллической) и неупорядоченной (аморфной) областей. ПВХ относится к полукристаллическим полимерам со степенью кристалличности, которая зависит от регулярности строения и условий кристаллизации. Кристаллическая и аморфная области в образце ПВХ характеризуются наличием специфических полос поглощения в ИК-спектре, которые претерпевают изменения при вариации температуры. При этом увеличение и уменьшение интенсивностей полос спектра про-

исходит по-разному. Для корректной интерпретации экспериментальных спектроскопических данных необходим анализ связи колебательного спектра с исследуемой структурой частично кристаллического полимера. Имеется большое количество работ по изучению физической структуры ПВХ методом ИК-спектроскопии, в частности монография [8]. Однако авторы работ по изучению связи температурных изменений структуры полимера и его спектра либо не выполняют разложение сложных контуров на составляющие в области структурно-чувствительных полос поглощения ПВХ (например, [9]), либо проводят разложение на составляющие, но не анализируют температурное поведение составляющих [10].

В настоящей работе проанализировано влияние температуры на спектральные характеристики структурно-чувствительных ИК-полос поглощения полимерных пленок из ПВХ в широком интервале температур с использованием разложения сложного контура на составляющие. Это позволяет характеризовать степень упорядоченности и разупорядоченности образца пленки ПВХ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали порошкообразный ПВХ фирмы SigmaAldrich с молекулярной массой  $M_w = 80000$  и  $M_n = 47000$ . Структурная формула ПВХ приведена на рис. 1.

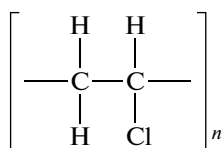


Рис. 1. Структурная формула поливинилхлорида (ПВХ).

Образцы полимерных пленок получали путем растворения полимера в тетрагидрофуране. Затем отливали пленки на подложке из КВг и выдерживали при температуре 100°C в течение 4 ч в сушильном шкафу. Отсутствие растворителя в пленках проверяли по ИК-спектрам, а именно, по отсутствию полосы поглощения при 1066 см<sup>-1</sup>, относящейся к растворителю. Толщина пленок составляла 0.04 мм.

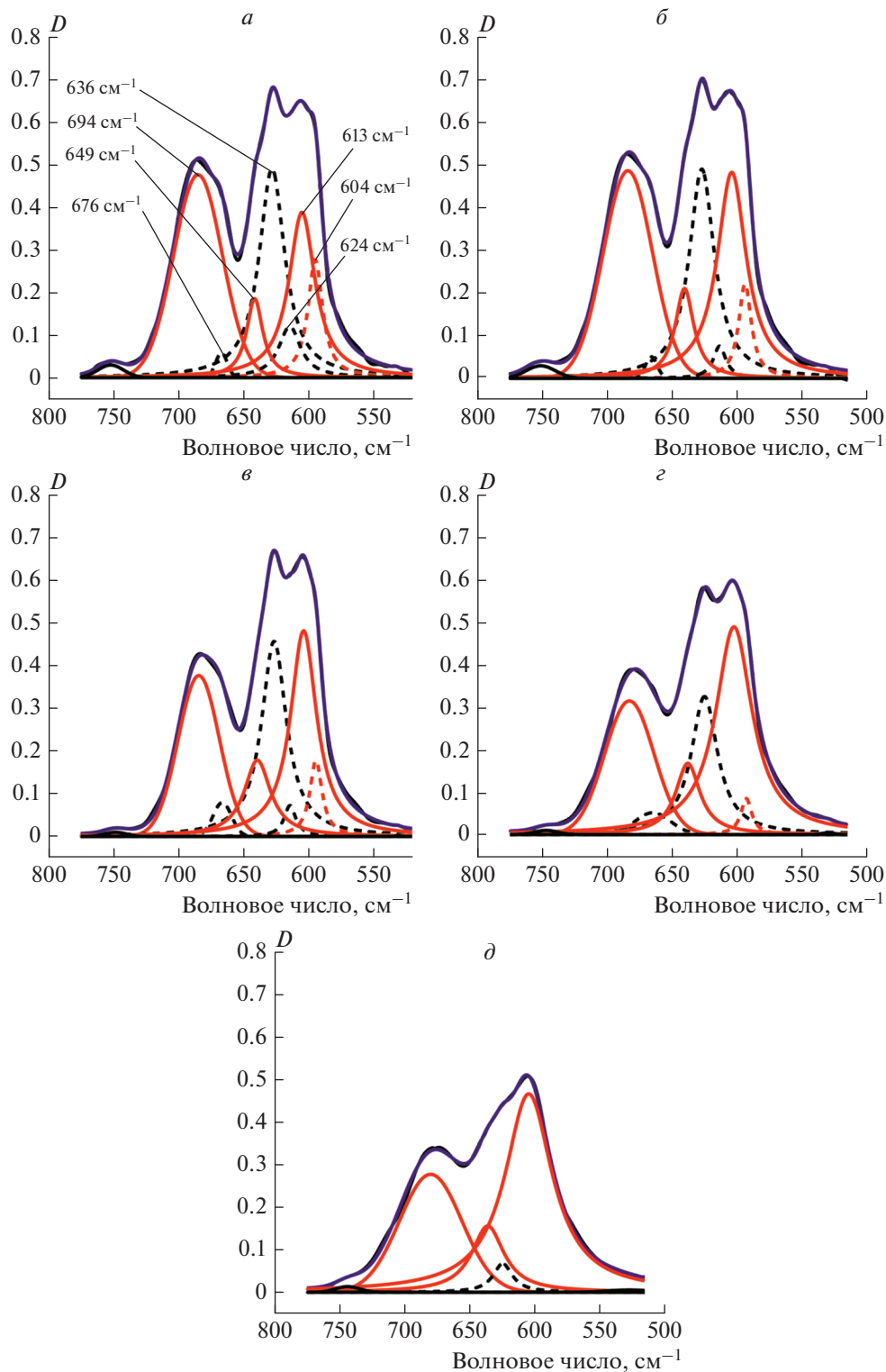
Спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра Frontier фирмы Perkin Elmer в интервале температур от 100 до 500 К. Для температурных экспериментов использовали криостат фирмы Sreacas, температуру варьировали с шагом 10 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее подходящей для анализа влияния температуры на структуру ПВХ является спектральная область 500–800 см<sup>-1</sup>. В качестве примера на рис. 2 представлены фрагменты ИК-фурье-спектра при пяти значениях температуры: 113, 203, 303, 403 и 503 К. Наблюдается значительное перераспределение интенсивностей полос поглощения, относящихся к С–С1 колебаниям, при изменении температуры. Поскольку в этой спектральной области полосы поглощения сильно перекрываются, то потребовалось разложение сложных спектральных контуров на составляющие. Задача разложения сложного спектрального контура на составляющие относится к классу обратных некорректных задач. Математическое решение подобной задачи возможно при применении априорной информации, которая уменьшает некорректность. В данной работе в качестве априорной информации было использовано количество спектральных контуров и положения их максимумов. Учет данной информации позволил провести разложение экспериментального контура на элементарные составляющие наиболее оптимальным образом с применением метода наименьших квадратов, что позволяет говорить об однозначности разложения с учетом полноты примененной априорной информации. Положения максимумов и количество полос определили с применением второй производной и выявили девять полос поглощения: 758, 694, 676, 649, 636, 624, 613, 604 и 540 см<sup>-1</sup>.

При разложения контура на элементарные составляющие принималось во внимание качество восстановления контура при различных комбинациях гауссовых и лоренцевых компонентов. Это было необходимо ввиду того, что исследуемый спектральный контур является сложным по форме и состоит из большого числа элементарных контуров. Была подобрана наиболее оптимальная комбинация гауссовых и лоренцевых элементарных контуров. Свидетельством достижения наилучшей комбинации гауссовых и лоренцевых составляющих является практически точное совпадение исходного экспериментального и восстановленного контуров, которое было устойчивым как для спектров в низкотемпературной, так и высокотемпературной областях (рис. 2). В результате наилучшее совпадение экспериментального и рассчитанного сложных контуров достигнуто при аппроксимации лоренцевыми контурами спектральных компонент с максимумами 604, 613, 624, 636 и 649 см<sup>-1</sup>, а компоненты 694 и 676 см<sup>-1</sup> описаны контурами Гаусса. Такая математическая обработка была выполнена для всех спектров, полученных при разных температурах. Результат обработки для спектров при пяти температурах представлен на рис. 2. Составляющие 758 и 540 см<sup>-1</sup> учитывали при разложении, хотя их вклад в крылья рассматриваемого контура весьма мал.

Были исследованы температурные зависимости спектральных характеристик компонентов контура в области 600–700 см<sup>-1</sup>. На рис. 3а и 3б представлены температурные зависимости оптической плотности в максимуме  $D_{\text{макс}}$  и интегральные значения оптической плотности  $D_{\text{инт}}$  полос поглощения при 636 и 604 см<sup>-1</sup>, которые согласно [8] являются полосами упорядоченности ПВХ. Сравнивая зависимости, представленные на рис. 3а и 3б, видим, что характер зависимостей оптических плотностей в максимуме и интегральной оптической плотности от температуры одинаков. Кроме того, обнаруживается сходное поведение оптических плотностей обеих полос поглощения между собой при изменении температуры. Как видно из рис. 3, для обеих зависимостей наблюдается слабое изменение оптической плотности при повышении температуры пленок ПВХ вплоть до 360 К, где имеет место излом, после чего резко падает при температуре выше 450 К. Ранее в [11] было показано, что вид температурных зависимостей интегральных интенсивностей полос упорядоченности полукристаллического полимера поливинилиденфторида позволил зарегистрировать термические превращения, в частности, процесс стеклования. Сравнивая температуру, соответствующую излому на зависимостях (рис. 3), с температурой стеклования ПВХ, рав-

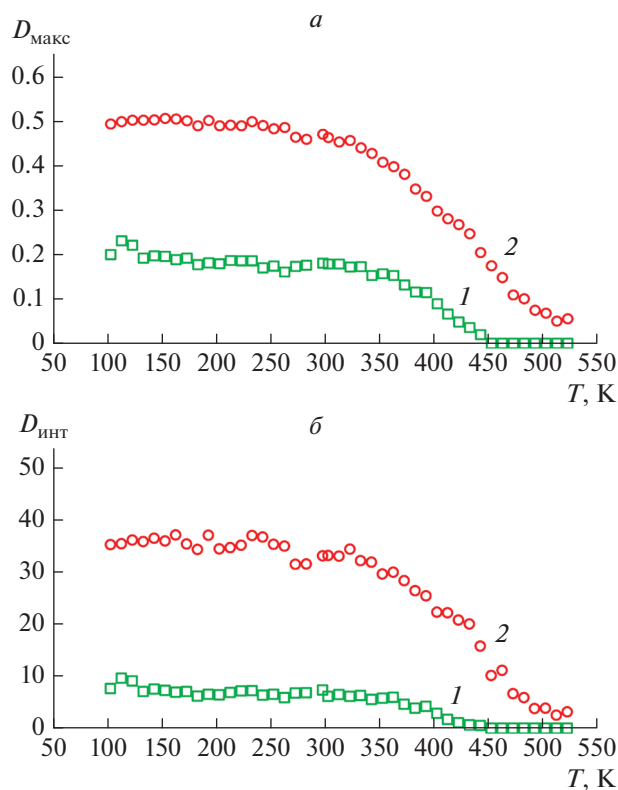


**Рис. 2.** Фрагменты ИК-фурье-спектров ПВХ в области 500–800 см<sup>-1</sup> при 503 (а), 403 (б), 303 (в), 203 (г) и 113 К (д) и результаты разложения на составляющие.

ной 360 К [12], можно полагать, что этот температурный переход соответствует стеклованию ПВХ.

На рис. 4а и 4б показаны зависимости от температуры оптической плотности полос поглоще-

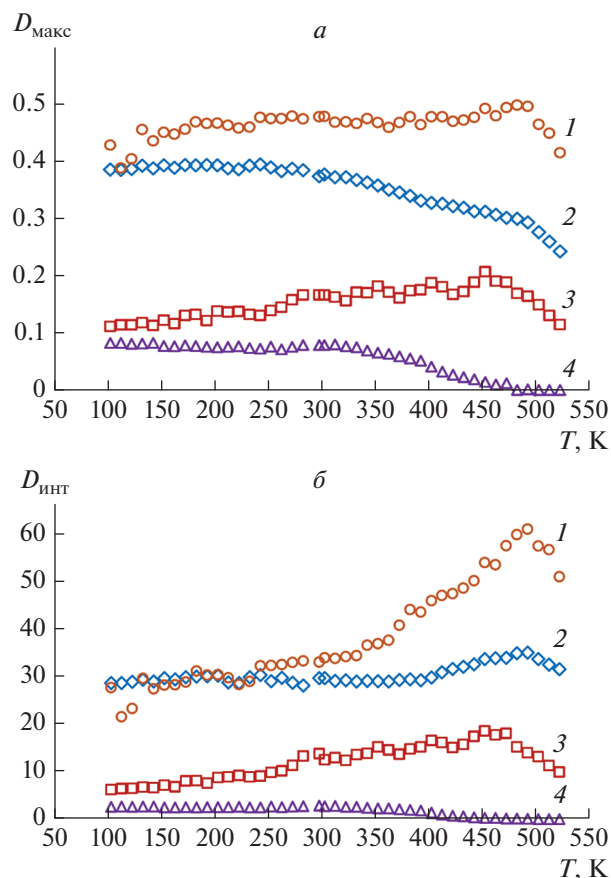
ния 694, 676, 649 и 613 см<sup>-1</sup>. Спектральная компонента 624 см<sup>-1</sup> мала по интенсивности и практически не меняется с температурой. Из рисунка также видно, что при температуре выше 500 К ин-



**Рис. 3.** Температурные зависимости оптической плотности в максимуме (а) и интегральной (б) оптической плотности полос поглощения 604 (1) и 636 (2)  $\text{см}^{-1}$  для ПВХ в диапазоне температур 100–500 К.

тенсивности полос поглощения ПВХ резко уменьшаются, что связано с процессом разрушения, изученным детально в [13].

Анализируя температурные зависимости оптической плотности в максимуме и интегральной оптической плотности (рис. 4а и 4б), видим, что характер этих зависимостей одинаков для полос поглощения 649 и 676  $\text{см}^{-1}$  и отличается для полос 694 и 613  $\text{см}^{-1}$ . Оптическая плотность в максимуме полосы 613  $\text{см}^{-1}$  слабо растет с температурой в интервале вплоть до 500 К, в то время как интегральная оптическая плотность заметно увеличивается. Оптическая плотность в максимуме полосы 694  $\text{см}^{-1}$  падает с температурой, а интегральная оптическая плотность растет, что сопровождается увеличением полуширины этой спектральной составляющей. Что касается слабой по интенсивности полосы поглощения 676  $\text{см}^{-1}$ , то она по интенсивности падает с повышением температуры и не может быть отнесена к аморфной области. Интенсивность компоненты 649  $\text{см}^{-1}$  увеличивается при увеличении температуры. Увеличение интегральной оптической плотности полос поглощения 694, 649 и 613  $\text{см}^{-1}$  с повышением



**Рис. 4.** Температурные зависимости оптической плотности в максимуме (а) и интегральной (б) оптической плотности полос поглощения 613 (1), 694 (2), 649 (3) и 676 (4)  $\text{см}^{-1}$  для ПВХ в диапазоне температур 100–500 К.

температуры подтверждает их отнесение к полосам неупорядоченности, то есть к аморфной фазе.

Корректное отнесение полос поглощения полукристаллического полимера к аморфной фазе позволяет оценить концентрацию аморфной и кристаллической частей полукристаллического полимера. Если предположить, что в расплаве полимера концентрация аморфной части полимера равна единице, то при температуре ниже температуры плавления доля аморфной части полимера ( $c_{\text{ам}}$ ) равна отношению оптических плотностей полосы неупорядоченности при измеряемой температуре и при температуре плавления, тогда доля кристаллической части при данной температуре составляет  $(1 - c_{\text{ам}})$  [14]. Из рис. 4а и 4б видно, что характер температурного поведения интегральных интенсивностей полос поглощения 613 и 649  $\text{см}^{-1}$  практически одинаков, что позволяет эти две полосы использовать для оценки степени кристалличности исследуемых ПВХ пленок. Необходимые значения интегральных оптических

плотностей этих полос неупорядоченности были взяты при 303 К и для расплава при температуре 453 К, которая, как видно из рис. 3, соответствует расплавленному образцу. Доля аморфной части полимера, определенная по полосам 613 и 649 см<sup>-1</sup>, составляет 0.68 и 0.67 соответственно. Следовательно, степень кристалличности исследуемого образца пленки ПВХ оценивается как 32.5%. Таким образом, метод ИК-фурье-спектроскопии с использованием математической обработки сложных спектральных контуров, состоящих из девяти составляющих, позволил провести корректный анализ влияния температуры на надмолекулярную структуру полукристаллического полимерного материала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние температуры на структурно-чувствительные полосы поглощения ИК-фурье-спектра, характеризующие упорядоченное и разупорядоченное состояния образца пленки ПВХ. Выполнено разложение сложных спектральных контуров в области 500–800 см<sup>-1</sup> для различных температур в интервале от 100 до 500 К с шагом 10 К. Получены температурные зависимости спектральных характеристик полос поглощения, относящихся к аморфной и кристаллической фазам ПВХ, и проанализированы термические превращения в структуре ПВХ в диапазоне от 100 до 500 К. Использование полос разупорядоченности позволило оценить степень аморфности и кристалличности исследуемого полимерного образца.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yong M., Zhang Y., Sun S., Liu W.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 575. P. 50.
2. *Peng G., Yaoqin W., Changmei S. et al.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 642. Art. No. 119993.
3. *Zhang C., Mu Y., Zhang W. et al.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 596. Art. No. 117724.
4. *El-Gamal S., Elsayed M.* // Polymer. 2020. V. 206. Art. No. 122911.
5. *Gomaa E., Ali E.H.* // Mod. Chem. Appl. 2019. V. 7. No. 2. Art. No. 269.
6. *Chi L., Wang J., Chu T. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. Art. No. 28038.
7. *Pardeshi P.M., Mungray A.K., Mungray A.A.* // Desalination. 2017. V. 421. P. 149.
8. *Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R.* Ultraspektroskopische untersuchungen an polymeren (Infrared spectroscopy of polymers). Berlin: Akademie, 1972.
9. *Глазковский Ю.В., Згаевский В.Э., Ручинский С.П., Бакарджиев Н.М.* // Высокомолекул. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1472.
10. *Третинников О.Н., Жбанков П.Г.* // Высокомолекул. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 805.
11. *Камалова Д.И., Абдразакова Л.Р.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1711; *Kamalova D.I., Abdrazakova L.R.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1363.
12. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
13. *Beltran M., Marcilla A.* // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. No. 7. P. 1135.
14. *Макаревич Н.И.* // ЖПС. 1965. Т. 2. № 4. С. 341.

## Temperature dependences of structure-sensitive bands in the IR spectra of polyvinyl chloride

D. I. Kamalova<sup>a, \*</sup>, O. A. Kochurova<sup>a</sup>, M. E. Sibgatullin<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

<sup>b</sup> Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, 420111 Russia

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

The temperature behavior of the IR absorption band of semi-crystalline polyvinyl chloride (PVC) is studied. The temperature dependencies of the spectral characteristics of structure-sensitive absorption bands of PVC in the temperature range from 100 to 500 K are obtained. To interpret the vibrational bands which are associated with the amorphous and crystalline regions of PVC, as well as to estimate the degree of crystallinity, deconvolution of the complex spectral contour is used.