

УДК 535.34

## ТЕМПЕРАТУРЫ ВТОРИЧНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

*Л.Р. Абдразакова, Д.И. Камалова*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

### Аннотация

Конформационно-неоднородные зонды применены для изучения влияния сверхкритической CO<sub>2</sub>-обработки на локальную молекулярную подвижность смесей поливинилбутирала и полиэтиленгликоля составов 80:20, 60:40, 40:60 и 20:80. Определены температуры вторичных релаксационных переходов в смесях поливинилбутирала и полиэтиленгликоля после обработки сверхкритическим диоксидом углерода.

**Ключевые слова:** сверхкритический диоксид углерода, вторичные релаксационные переходы, смеси полимеров

### Введение

Одним из методов регулирования свойств полимерных материалов (пористости структуры, морфологии, кристалличности и других характеристик) является использование полимерных смесей, в частности бинарных [1]. Последние несколько десятилетий широко изучаются различные смеси индивидуальных полимеров, поскольку из них могут быть изготовлены материалы различного назначения, в том числе материалы для разделительных мембран. Представляет интерес использование бинарных смесей поливинилбутирала с другими полимерами, что позволяет получать разделительные мембраны с новыми эксплуатационными свойствами [2]. Например, в [3] исследовался поливинилбутираль в сочетании с поливинилиденфторидом для создания ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран.

Говоря о смесях двух полимеров, следует отметить, что пленки из двух взаимосмешивающихся или совместимых полимеров оптически прозрачны и механически прочны, в то время как подобные изделия из несовместимых полимеров обычно являются мутными и непрозрачными. Однако наиболее однозначным критерием совместимости полимеров является наличие у смеси одной температуры стеклования, промежуточной между температурами стеклования двух полимерных компонентов [1]. Если разрешающая способность используемого метода определения температуры стеклования достаточно высока, то наличие одной температуры стеклования указывает на гомогенность смеси. В этом случае окружение каждого звена в макромолекулах гомополимеров приблизительно такое же, как и в макромолекулах сополимера, имеющих различные звенья той же самой цепи. Противоположная картина наблюдается для смесей из полностью несовместимых полимеров, в которых происходит разделение на фазы.

При температурах ниже температуры стеклования в полимерах проявляются вторичные релаксационные переходы, которые характеризуют локальную молекулярную подвижность полимерных цепей. Метод ИК-фурье-спектроскопии конформационных зондов позволяет определить температуру релаксационных переходов и отнести их к определённым релаксаторам конкретного индивидуального полимера. В настоящей работе мы использовали конформационные зонды для изучения релаксационных переходов в бинарных смесях полимеров, применяя к ним подход, отработанный в [4] для индивидуальных полимеров.

Одним из перспективных направлений развития современной технологии синтеза и переработки полимеров является использование сверхкритических флюидов вместо традиционно применяемых органических растворителей [5]. При получении и модификации полимерных материалов в качестве сверхкритического флюида в основном используется диоксид углерода. Это экологически безопасное, нетоксичное и дешёвое соединение, которое легко удаляется из материала по завершении процесса. Его свойства можно варьировать в широких пределах, меняя температуру и давление. Диоксид углерода обладает способностью сравнительно легко проникать внутрь и пластифицировать многие полимерные материалы [5]. Насыщенный двуокисью углерода полимер обычно характеризуется повышенной подвижностью сегментов и цепей, а также увеличенным расстоянием между ними. Помимо этого способность сверхкритического диоксида углерода ( $\text{СК-СО}_2$ ) легко проникать в толщу полимера в сочетании с высокой растворяющей способностью позволяет использовать его для удаления из полимера остатков растворителя, мономеров и низкомолекулярных олигомеров и других примесей.

Ранее в работах [6, 7] нами изучалось влияние  $\text{СК-СО}_2$ -обработки на локальную молекулярную динамику в пористых полимерах: полисульфоне, поликарбонате и поливинилбутирале. Было показано, что эта обработка приводит к набуханию полисульфона и поликарбоната и увеличению эффективных размеров подвижных элементов свободного объема в этих полимерах, в то время как для поливинилбутирала этого не наблюдалось.

Цель настоящей работы – ИК-спектроскопическое исследование локальной молекулярной динамики бинарных смесей полимеров поливинилбутирала (ПВБ) и высокомолекулярного полиэтиленгликоля (ПЭГ) до и после обработки сверхкритическим диоксидом углерода.

## 1. Экспериментальная часть

Полимеры ПВБ и ПЭГ произведены фирмой Sigma-Aldrich. Используемый в работе ПЭГ имеет молекулярную массу 10000 и является частично кристаллическим. В качестве конформационно-неоднородных зондов использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ); 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ) и 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ), которые находятся в двух конформациях (транс- и гаус-) в жидкостях и растворах. Объёмы конформационно-подвижных фрагментов молекул зондов составляют 24, 42 и 57  $\text{Å}^3$  соответственно.

В качестве аналитических были выбраны следующие конформационно-чувствительные полосы поглощения: 655 и 710  $\text{см}^{-1}$  для ДХЭ; 545 и 756  $\text{см}^{-1}$  для ТХЭ; 616, 638 и 585  $\text{см}^{-1}$  для ТБЭ. Используемые полосы поглощения зонда попадали в области прозрачности компонентов бинарной смеси полимеров. Если же имело место наложение аналитических полос поглощения зонда и полимеров, то предварительно проводилось вычитание спектра смеси из спектра системы зонд – полимерная смесь.

Смеси ПВБ/ПЭГ составов 80:20, 60:40, 40:60 и 20:80 готовили путем растворения ПВБ и ПЭГ в хлороформе. Полученный раствор наносили на пластины

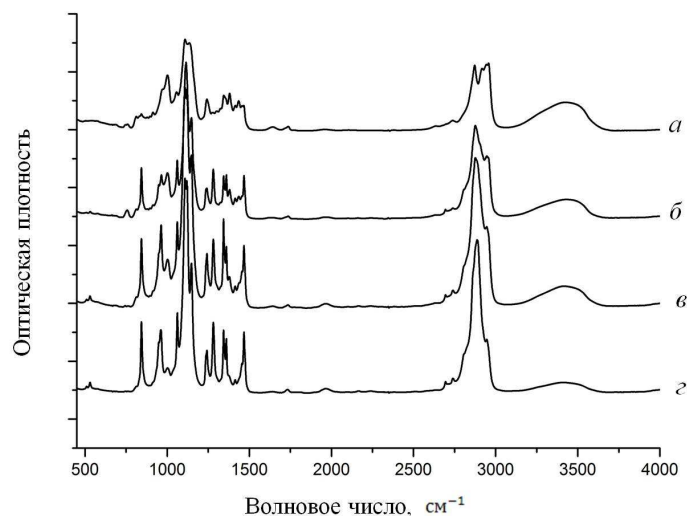


Рис. 1. ИК-фурье-спектры полимерных смесей ПВБ и ПЭГ до СК-СО<sub>2</sub>-обработки для составов: 80:20 (а), 60:40 (б), 40:60 (в) и 20:80 (г) при комнатной температуре

КВг. Пленки высушивали при комнатной температуре в течение несколько суток для того, чтобы растворитель полностью испарился. Отсутствие растворителя в образцах фиксировали по ИК-спектрам. Зонды ДХЭ, ТХЭ и ТБЭ вводили в смесь из газобразной фазы. Концентрация зондов составляла 1–3 мас. %.

Обработка полимерных смесей диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии выполнялась при температуре 60 °С и давлении 400 бар в течение 4 ч. СК-СО<sub>2</sub>-обработка образцов осуществлялась с использованием сверхкритической флюидной экстракционной установки циркуляционного типа и ячейки фазового равновесия высокого давления. Конструкция основных узлов этой установки подробно описана в [5]. Для низкотемпературных экспериментов использовали криостат фирмы Spacac, охлаждаемый жидким азотом. Температуру варьировали от 300 до 100 К с шагом 10 К. Спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра Frontier фирмы Perkin Elmer.

## 2. Результаты и обсуждение

Первым этапом исследования было сравнение ИК-фурье-спектров исследованных смесей полимеров до и после обработки СК-СО<sub>2</sub>, которое показало отсутствие изменений в них (рис. 1 и 2). Следовательно, обработка не изменила химическую структуру полимерных систем.

Затем были получены ИК-фурье-спектры конформационных зондов ДХЭ, ТХЭ и ТБЭ в смесях полимеров ПВБ и ПЭГ составов 80:20, 60:40, 40:60 и 20:80 мас. % при разных температурах в диапазоне от 300 до 100 К до и после СК-СО<sub>2</sub>-обработки. На рис. 3 представлены ИК-фурье-спектры системы: смесь полимеров ПВБ и ПЭГ (80:20) с зондом ТХЭ при трех различных температурах после СК-СО<sub>2</sub>-обработки. Из спектров видно изменение интенсивностей конформационно-чувствительных аналитических полос поглощения (гош- и транс-формы) зонда с понижением температуры. Аналогичные спектры были получены для всех систем ПВБ/ПЭГ с остальными зондами.

Температурные зависимости логарифма отношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос  $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}})$  зондов в смесях полимеров показали наличие замораживания конформационных равновесий молекул зондов в

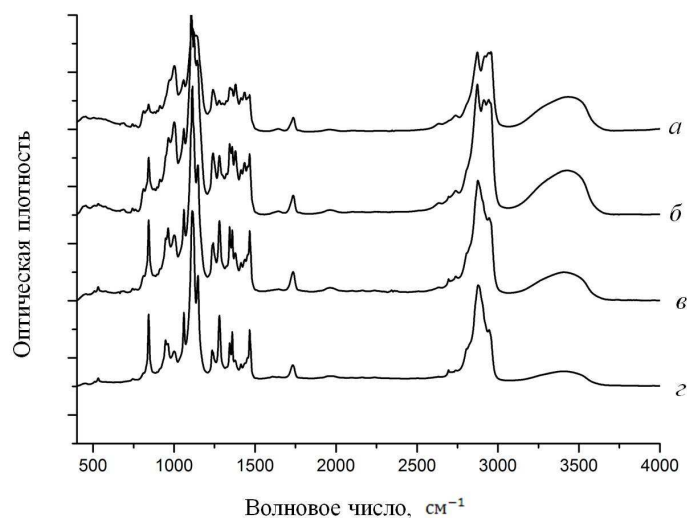


Рис. 2. ИК-фурье-спектры полимерных смесей ПВБ и ПЭГ после СК-СО<sub>2</sub>-обработки для составов: 80:20 (*a*), 60:40 (*b*), 40:60 (*c*) и 20:80 (*d*) при комнатной температуре

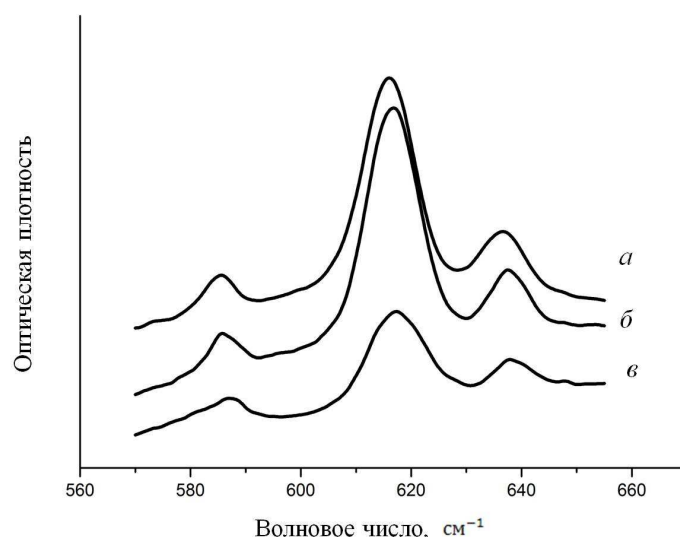


Рис. 3. Фрагменты ИК-фурье-спектра зонда ТБЭ в смеси ПВБ + ПЭГ (80:20) после СК-СО<sub>2</sub>-обработки при температурах 298 К (*a*), 201 К (*b*) и 103 К (*c*)

исследуемом диапазоне температур. Эти зависимости для всех исследованных зондов в смесях состоят из двух ветвей, которые пересекаются при температуре  $T_f$  замораживания конформационного равновесия зонда в смеси полимеров. На рис. 4–6 представлены графики зависимости  $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}})$  от обратной температуры для зондов в смесях после СК-СО<sub>2</sub>-обработки. Для удобства анализа графики разнесены по оси ординат относительно друг друга. По этим зависимостям определены температуры замораживания конформационной подвижности молекул зондов в смесях ПВБ/ПЭГ (см. табл. 1).

Вообще говоря, замораживание конформационной подвижности зонда связано со средним размером полости в исследуемой полимерной среде, который близок

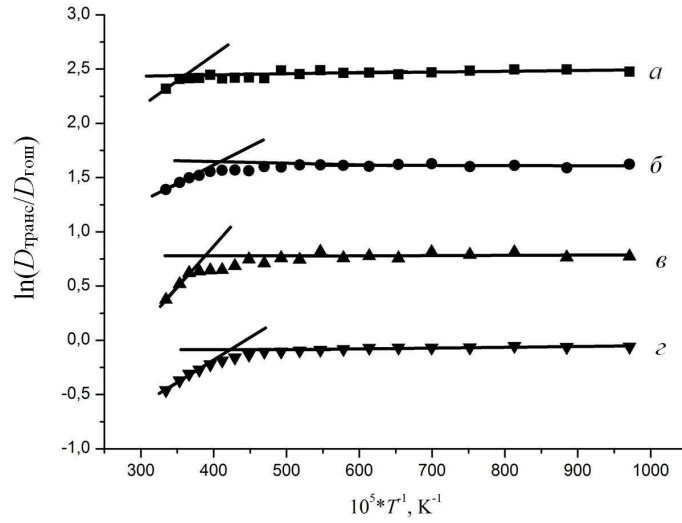


Рис. 4. Зависимость  $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}})$  от  $1/T$  для зонда ДХЭ в смесях ПВБ + ПЭГ после СК-СО<sub>2</sub>-обработки для составов: 80:20 (а), 60:40 (б), 40:60 (в) и 20:80 (г)

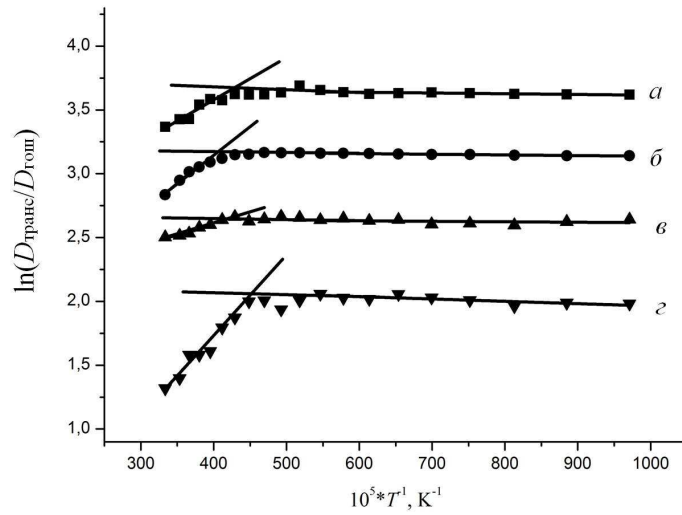


Рис. 5. Зависимость  $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}})$  от  $1/T$  для зонда ТХЭ в смесях ПВБ + ПЭГ после СК-СО<sub>2</sub>-обработки для составов: 80:20 (а), 60:40 (б), 40:60 (в) и 20:80 (г)

к размеру вращающегося фрагмента зонда. Как было показано в [4] для индивидуальных полимеров, в этом случае температуры замораживания  $T_f$  отражают вторичные релаксационные переходы, проявляющиеся при температурах ниже температуры стеклования полимерной матрицы. Для индивидуального ПВБ температуры  $T_f$  были получены в [7] и сопоставлены с релаксационными переходами. Показано, что температуры  $T_f$  характеризуют релаксационные переходы, связанные с внутренним вращением боковых групп  $C_2H_5$  и  $C_3H_7$ . Что касается вторичных релаксационных переходов в ПЭГ, можно полагать, что в ПЭГ имеется локальная подвижность типа «коленчатый вал» аналогично макромолекуле поливинилхлорида [8], мономерное звено которой не содержит боковых групп. Такой механизм вероятен еще и потому, что в коленчатом валу ПЭГ осью вращения

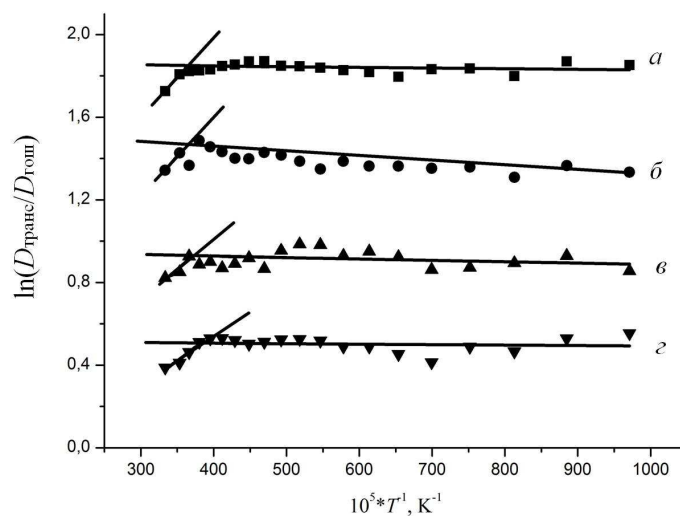


Рис. 6. Зависимость  $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{рот}})$  от  $1/T$  для зонда ТБЭ в смесях ПВБ+ПЭГ после СК-СО<sub>2</sub>-обработки для составов: 80:20 (а), 60:40 (б), 40:60 (в) и 20:80 (г)

Табл. 1

Температуры  $T_f$  замораживания конформационных переходов молекул зондов в смесях ПВБ и ПЭГ после СК-СО<sub>2</sub>-обработки

ПВБ/ПЭГ	ДХЭ		ТХЭ		ТБЭ	
	до СО <sub>2</sub>	после СО <sub>2</sub>	до СО <sub>2</sub>	после СО <sub>2</sub>	до СО <sub>2</sub>	после СО <sub>2</sub>
80:20	195 ± 10	205 ± 15	230 ± 10	240 ± 10	240 ± 10	240 ± 20
60:40	210 ± 10	215 ± 5	235 ± 10	240 ± 5	240 ± 5	240 ± 15
40:60	205 ± 10	230 ± 10	225 ± 5	245 ± 10	240 ± 10	240 ± 15
20:80	200 ± 10	220 ± 7	235 ± 15	220 ± 10	250 ± 10	255 ± 10

является связь С–О, где атом кислорода не содержит заместителей, тормозящих вращение. Рассмотренный механизм локальной подвижности возможен лишь в аморфных полимерах или аморфных областях частично кристаллических полимеров, что связано с тем, что движение типа «коленчатый вал» происходит только относительно двух коллинеарных связей. Таким образом, в ПВБ релаксаторами являются группы С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub> и С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub> с объемами 27 и 44 Å<sup>3</sup> соответственно, а для ПЭГ объемы фрагментов полимерной цепи двух типов «коленчатый вал», содержащих атомы СН<sub>2</sub>–СН<sub>2</sub>–О и СН<sub>2</sub>–СН<sub>2</sub>–О–СН<sub>2</sub>, составляют 44 и 64 Å<sup>3</sup> соответственно. Применяя такой подход к смесям полимеров, можно полагать, что и в смесях ПВБ/ПЭГ имеются релаксаторы с объемами подвижных групп, близкими к 27, 44 и 64 Å<sup>3</sup>.

Зависимости логарифма отношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос поглощения молекул зондов в смеси ПВБ/ПЭГ (рис. 4–6) отражают замораживание конформационной подвижности молекул зондов и соответствующих фрагментов цепей макромолекул после обработки сверхкритическим диоксидом углерода, то есть отражают релаксационные процессы в смеси ПВБ/ПЭГ после СК-СО<sub>2</sub>-обработки. Сравнивая значения температур  $T_f$  для изученных смесей полимеров до и после обработки, видно, что значительных изменений температур замораживания вторичных релаксационных процессов не наблюдается, а значит, средние эффективные размеры полости в смеси полимеров существенно не изменяются. Этому способствует также высокая степень кристалличности вы-

сокомолекулярного ПЭГ, входящего в состав исследуемых смесей в качестве компонента, и жесткий каркас полимерной матрицы смеси с ПЭГ препятствует разбуханию при СК-СО<sub>2</sub>-обработке.

Авторы выражают благодарность профессору Казанского национального исследовательского технологического университета Ф.М. Гумерова за проведение обработки полимерных пленок сверхкритическим диоксидом углерода.

#### Литература

1. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. Т. 1. – М.: Мир, 1981. – 550 с.
2. Zhang P.Y., Wang Y.L., Xu Z.L., Yang H. Preparation of poly (vinylbutyral) hollow fiber ultrafiltration membrane via wet-spinning method using PVP as additive // Desalination. – 2011. – V. 278, No 1–3. – P. 186–193. – doi: 10.1016/j.desal.2011.05.026.
3. Yan L., Wang J. Development of new polymer membrane – PVB/PVDF blended membrane // Desalination. – 2011. – V. 281. – P. 455–461. – doi: 10.1016/j.desal.2011.08.024.
4. Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х. Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров. – М.: Физматкнига, 2008. – 160 с.
5. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. . Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. – Казань: ФЭН, 2007. – 336 с.
6. Камалова Д.И., Шаймухаметова Э.Р., Салахов М.Х. Сочетание метода конформационных зондов и генетического алгоритма для анализа вторичных релаксационных переходов поливинилбутирала // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2013. – Т. 155, кн. 1.– С. 78–84.
7. Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Шаймухаметова Э.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. Влияние сверхкритического диоксида углерода на вторичные релаксационные переходы в полисульфоне и поликарбонате: метод конформационных зондов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2013. – Т. 8, № 2. – С. 4–10.
8. Kamalova D.I., Kolyadko I.M., Remizov A.B. A study of local crankshaft-type mobility in vitreous polyvinyl chloride and polyacrylonitrile by the method of conformational probes // Russ. J. Phys. Chem. – 2009. – V. 83, No 13. – P. 2278–2282. – doi: 10.1134/S0036024409130160.

Поступила в редакцию  
27.11.17

---

**Камалова Дина Илевна**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и нанофотоники

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [Dina.Kamalova@kpfu.ru](mailto:Dina.Kamalova@kpfu.ru)

**Абдразакова Лейсан Рустемовна**, аспирант кафедры оптики и нанофотоники

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [leysan342@gmail.com](mailto:leysan342@gmail.com)

**Temperatures of Secondary Relaxation Transitions of Binary  
Polymer Blends Processed by Supercritical Carbon Dioxide***L.R. Abdrazakova\**, *D.I. Kamalova\*\***Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*E-mail: *\*Dina.Kamalova@kpfu.ru, \*\*leysan342@gmail.com*

Received November 27, 2017

**Abstract**

We have used FTIR spectroscopy of conformationally inhomogeneous probes to study the influence of supercritical carbon dioxide on the local molecular dynamics in the blends of polyvinyl butyral and polyethylene glycol with the following compositions: 80:20, 60:40, 40:60, and 20:80. The temperatures of secondary relaxation transitions in these blends after the processing by supercritical carbon dioxide have been determined.

**Keywords:** supercritical carbon dioxide, secondary relaxation transitions, polymer blend

**Acknowledgments.** We are grateful to Professor F.M. Gumerov (Kazan National Research Technological University) for processing of polymer blends by supercritical carbon dioxide.

**Figure Captions**

Fig. 1. FTIR spectra of the polymer PVB and PEG blends before sc-CO<sub>2</sub> processing for the following compositions: 80:20 (*a*), 60:40 (*b*), 40:60 (*c*), and 20:80 (*d*) at room temperature.

Fig. 2. FTIR spectra of the polymer PVB and PEG blends after sc-CO<sub>2</sub> processing for the following compositions: 80:20 (*a*), 60:40 (*b*), 40:60 (*c*), and 20:80 (*d*) at room temperature.

Fig. 3. FTIR spectrum fragments of the TBE probe in PVB + PEG mixture (80:20) after sc-CO<sub>2</sub> processing at the following temperatures: 298 K (*a*), 201 K (*b*), and 103 K (*c*).

Fig. 4.  $\ln(D_{\text{trans}}/D_{\text{gauche}})$  dependence on  $1/T$  for the EDC probe in PVB + PEG mixtures after sc-CO<sub>2</sub> processing for the following compositions: 80:20 (*a*), 60:40 (*b*), 40:60 (*c*), and 20:80 (*d*).

Fig. 5.  $\ln(D_{\text{trans}}/D_{\text{gauche}})$  dependence on  $1/T$  for the TCE probe in PVB + PEG mixtures after sc-CO<sub>2</sub> processing for the following compositions: 80:20 (*a*), 60:40 (*b*), 40:60 (*c*), and 20:80 (*d*).

Fig. 6.  $\ln(D_{\text{trans}}/D_{\text{gauche}})$  dependence on  $1/T$  for the TBE probe in PVB + PEG mixtures after sc-CO<sub>2</sub> processing for the following compositions: 80:20 (*a*), 60:40 (*b*), 40:60 (*c*), and 20:80 (*d*).

**References**

1. Paul D.R., Newman S. *Polymer Blends*. Vol. 1. New York, San Francisco, London, Acad. Press, 1978. 501 p.
2. Zhang P.Y., Wang Y.L., Xu Z.L., Yang H. Preparation of poly (vinyl butyral) hollow fiber ultrafiltration membrane via wet-spinning method using PVP as additive. *Desalination*, 2011, vol. 278, nos. 1–3, pp. 186–193. doi: 10.1016/j.desal.2011.05.026.



3. Yan L., Wang J. Development of new polymer membrane – PVB/PVDF blended membrane. *Desalination*, 2011, vol. 281, pp. 455–461. doi: 10.1016/j.desal.2011.08.024.
4. Kamalova D.I., Remizov A.B., Salakhov M.Kh. *Konformatsionnye zondy v izuchenii lokal'noi podvizhnosti polimerov* [Conformational Probes in the Study of Local Mobility of Polymers]. Moscow, Fizmatkniga, 2008. 160 p. (In Russian)
5. Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I. *Sub- i sverkhkriticheskie flyuidy v protsessakh pererabotki polimerov* [Sub- and Supercritical Fluids in Polymer Processing]. Kazan, FEN, 2007. 336 p. (In Russian)
6. Kamalova D.I., Shaimukhametova E.R., Salakhov M.Kh. Combination of the method of conformational probes and the genetic algorithm for analysis of secondary relaxation transitions in polyvinylbutyral. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya fiziko-Matematicheskie Nauki*, 2013, vol. 155, no. 1, pp. 78–84. (In Russian)
7. Kamalova D.I., Remizov A.B., Shaimukhametova E.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R. The effect of supercritical carbon dioxide on secondary relaxation transitions in polysulfone and polycarbonate: The method of conformational probes. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 7, no. 8, pp. 950–954. doi: 10.1134/S1990793113080046.
8. Kamalova D.I., Kolyadko I.M., Remizov A.B. A study of local crankshaft-type mobility in vitreous polyvinyl chloride and polyacrylonitrile by the method of conformational probes. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 83, no. 13, pp. 2278–2282. doi: 10.1134/S0036024409130160.

---

*Для цитирования:* Абдразакова Л.Р., Камалова Д.И. Температуры вторичных релаксационных переходов бинарных полимерных смесей после обработки сверхкритическим диоксидом углерода // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2018. – Т. 160, кн. 1. – С. 42–50.

*For citation:* Abdrazakova L.R., Kamalova D.I. Temperatures of secondary relaxation transitions of binary polymer blends processed by supercritical carbon dioxide. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*, 2018, vol. 160, no. 1, pp. 42–50. (In Russian)