

УДК 535.34

АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2024 г. Д. И. Камалова¹, *, О. А. Кочурова¹

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

*E-mail: Dina.Kamalova@kpfu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

С использованием метода ИК-спектроскопии дан анализ локальной подвижности макромолекулы поливинилпирролидона. Определена температура замораживания локальной молекулярной подвижности и установлен тип релаксатора. Обнаружен вторичный релаксационный переход в поливинилпирролидоне при температуре 235 К.

Ключевые слова: ИК-фурье спектроскопия, локальная молекулярная подвижность, поливинилпирролидон

DOI: 10.31857/S0367676524120091, **EDN:** EWOFXX

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилпирролидон (ПВП) широко используется при производстве разделительных мембран в качестве полимерной добавки с целью модификации морфологии гидрофобных мембран. Например, его применяли для регулирования гидрофильности и кристалличности мембран на основе поливинилиденфторида [1]. ПВП вводили в различных концентрациях при изготовлении высокоэффективных тонкопленочных композитных мембран [2, 3]. При разработке тонких мембран с высокой электрической проводимостью использовали смесь ПВП с полиэфирсульфоном [4]. ПВП применяли в качестве добавки при производстве разделительных мембран с супергидрофильностью и сверхсмачиваемостью для очистки загрязненной нефтью воды [5]. Другим направлением применения является синтез гидрофильного сополимера с ПВП для очистки промышленных сточных вод [6]. Кроме того, этот полимер имеет важное применение в фармацевтической и биомедицинской областях [7, 8], а также обладает хорошими электрическими свойствами для использования в топливных элементах [9, 10]. ПВП использовался при создании электропроводящих композитов на основе хитозана и графена [11], при получении мембран в качестве регулятора пористости [12]. Поскольку пленки из чистого ПВП легко растворяются в воде и становятся хрупкими при старении полимера, то комбинирование ПВП с другими полимерами позволяет уменьшить растворимость в воде и модифицировать поверхностные и механические свойства.

ПВП является инертным, нетоксичным, аморфным полимером, имеет высокую гидрофильность и биосовместимость. Он обладает высокой температурой стеклования ($T_g = 435$ К [13]) из-за присутствия достаточно большого пирролидонового цикла с карбонильной группой, благодаря которой образуются различные комплексы с неорганическими солями [14].

Локальная молекулярная динамика полимеров представляет большой практический и теоретический интерес, так как от типов молекулярного движения, которые имеют место в полимере, существенным образом зависят его механические, тепловые, электрические, оптические и диффузионные свойства. В макромолекуле возможны различные виды локальной подвижности. С понижением температуры каждый вид молекулярного движения в полимерах замораживается при вполне определенной температуре. Эта температура является типичной для каждого полимера и определяется химическим строением и структурными особенностями материала. Релаксационные свойства полимера определяются суммой всех типов движения молекулярных групп, фрагментов цепей и макромолекул. Разложив релаксационный процесс на совокупность этих движений, мы получим представление о так называемом релаксационном спектре полимера.

Следует отметить, что литературные данные по релаксационным процессам ПВП относятся в большей степени к водным растворам ПВП [15, 16, 17]. Литературные данные для индивидуального ПВП весьма скудны и ограничиваются α -релаксацией.

Тем не менее, поскольку ПВП, как было сказано выше, широко применяется в качестве компоненты смешанных мембранных материалов, то представляется необходимым изучение низкотемпературных релаксационных процессов в ПВП. Данная статья посвящена изучению локальной молекулярной подвижности и релаксационного поведения макромолекулы ПВП методом ИК-фурье-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПВП с молекулярной массой $M = 40\,000$ г·моль⁻¹ фирмы Sigma-Aldrich, а также 1,2-дифенилэтан фирмы Acros. Пленки ПВП готовили методом полива на пластину KBr раствора порошкового ПВП в хлороформе, с последующим удалением растворителя при прогревании до 80°C в течение 16 ч. Толщина приготовленных пленок измерялась с помощью механического микрометра с точностью ± 0.01 мм и составляла 40 мкм.

Для получения полимерных образцов с 1,2-дифенилэтаном готовили смесь из порошкообразных ПВП и 1,2-дифенилэтана с хлороформом. Концентрация 1,2-дифенилэтана в ПВП составляла 4 масс.%. Полученный раствор выдерживали в течение суток и наносили на пластину из KBr. Полученные образцы высушивали при температуре 80°C для удаления растворителя.

Инфракрасные спектры исследуемых образцов регистрировали на фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в интервале 400–4000 см⁻¹. Для выполнения исследований, связанных с изучением воздействия температуры на конформационную динамику в интервале от 300 до 100 К, использовали криостат фирмы Sreac, охлаждаемый жидким азотом. Измерение температуры производилось с точностью до 1 К.

ИК-спектр нарушенного полного внутреннего отражения порошкообразного ПВП, предварительно высушенного при температуре 373 К в течение 7 часов, представлен на рис. 1. Выделим наиболее интенсивные полосы поглощения в спектре ПВП. Полоса поглощения при 1648 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям С=О связи, присутствующей в пирролидоновом кольце. Валентные колебания СН и СН₂ групп локализованы на волновых числах 2887, 2924 и 2951 см⁻¹. Широкая полоса поглощения, центрированная на 3416 см⁻¹, соответствует валентным колебаниям О-Н группы молекулы воды, связанной водородной связью с С=О группой пирролидонового кольца. Это подтверждает высокое сродство ПВП с молекулами воды из воздуха, и, следовательно, экстремально высокую гидрофильность ПВП. Пик при 1230 см⁻¹ соответствует С-Н валентному колебанию, полосы 1286, 1270 см⁻¹ указывают на деформационные колебания С-Н, а полосы при 1423 и 1171 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям СН₂ группы.

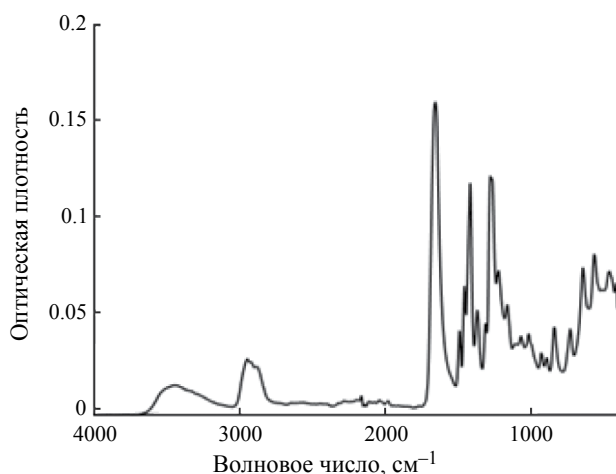


Рис. 1. ИК-фурье-спектр нарушенного полного внутреннего отражения поливинилпирролидона в области 4000–400 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена структурная формула мономерного звена ПВП. Как видно из рисунка, возможным типом локальной подвижности макромолекулы ПВП можно рассматривать повороты пирролидоновых групп относительно связи С-Н на небольшие углы. Поскольку в макромолекуле локальная подвижность связана с внутренним вращением фрагмента молекулы, то можно изучать этот тип подвижности с помощью низкомолекулярных соединений, обладающих собственным внутренним вращением [18, 19].

Чтобы подобрать низкомолекулярное соединение с конформационно-подвижным фрагментом, близким по объему к объему релаксатора, мы сначала оценили по аддитивной схеме [20] ван-дер-ваальсов объем пирролидонового фрагмента в ПВП. Этот объем составляет 74 Å³. В качестве такого соединения использовали 1,2-дифенилэтан. Методом ИК-фурье-спектроскопии изучали конформационное поведение 1,2-дифенилэтана в образцах ПВП. Объем вращающегося фрагмента 1,2-дифенилэтана оценивается нами как 86 Å³. Изучение конформационной динамики 1,2-дифенилэтана в ПВП позволяет

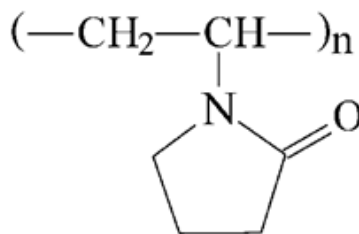


Рис. 2. Структурная формула мономерного звена поливинилпирролидона.

анализировать характер релаксационного процесса в ПВП.

Были зарегистрированы ИК-фурье-спектры образцов в температурном диапазоне от 300 до 100 К. Будучи этаноподобным соединением, 1,2-дифенилэтан имеет транс и гош конформации. В качестве аналитических конформационно-чувствительных полос поглощения были выбраны полосы при 504 (гош) и 520 (транс) см^{-1} [18]. На рис. 3 показаны ИК-фурье-спектры 1,2-дифенилэтана в ПВП при температурах 297, 233 и 173 К. С понижением температуры наблюдали изменение отношения интенсивностей полос поглощения, относящихся к разным конформациям. На рис. 4 изображен график зависимости от обратной температуры логарифма отношения интегральных оптических плотностей ИК-полос поглощения конформаций для 1,2-дифенилэтана в ПВП. Представленные на рис. 3 ИК-фурье-спектры соответствуют температурам, которые

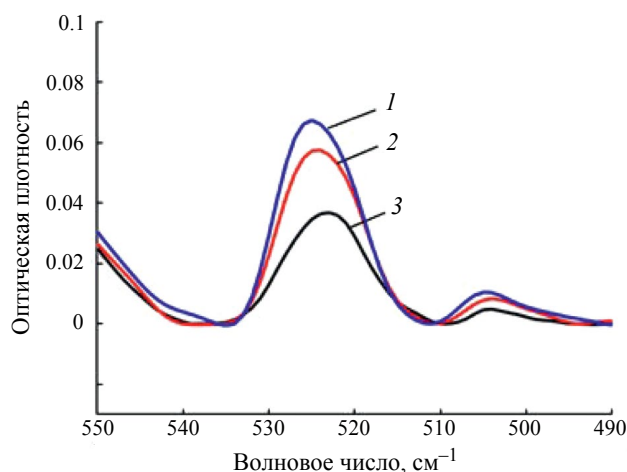


Рис. 3. ИК-фурье-спектры поливинилпирролидона с добавлением 1,2-дифенилэтана при температурах: 173 (1), 233 (2) и 297 К (3).

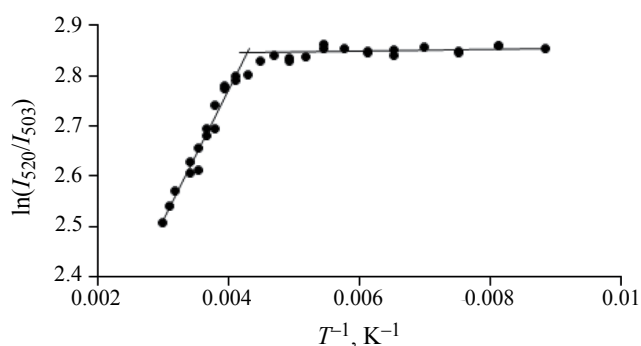


Рис. 4. Зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения от обратной температуры для 1,2-дифенилэтана в поливинилпирролидоне.

отвечают точкам на левой и правой ветвях графика, а также точке пересечения этих ветвей (рис. 4). Эта зависимость позволила определить температуру, ниже которой конформационное равновесие молекул заморожено, т. е. конформационные переходы прекращаются. При температурах ниже температуры замораживания график зависимости параллелен оси абсцисс, то есть отношение интенсивностей конформационно-чувствительных полос не меняется и, следовательно, отношение концентраций конформаций не меняется. Поскольку в полимерах характер локальной подвижности представляет собой повороты фрагментов макромолекулы на некоторые углы вокруг одинарных связей, то полученные температуры отражают замораживание подвижности фрагментов самой макромолекулы. Подвижность таких фрагментов (релаксаторов) макромолекулы замораживается при температурах ниже температуры стеклования и отражает вторичные релаксационные переходы в полимере.

Полученная температура замораживания конформационных переходов 1,2-дифенилэтана в ПВП оказалась равной 235 К. Следует заметить, что она значительно ниже температуры стеклования ПВП и отражает вторичный релаксационный переход в ПВП, связанный с релаксатором типа пирролидоновой группы. Таким образом, характер локальной подвижности в ПВП представляет собой повороты пирролидонового кольца на некоторые углы вокруг связей C-N.

Следует отметить, что локальные движения пирролидонового кольца изучались для сополимера винилпирролидона с бутилакрилатом в работе [21] методами механической и диэлектрической релаксации, и такая подвижность была отнесена к β -релаксации. Соответствующая температура перехода для этого сополимера при 10^4 Гц равна приблизительно 230 К [21]. Кроме того, в работе [22] методом диэлектрической релаксации на частоте 500 Гц продемонстрирован β -переход для образца ПВП, содержащего 0.05 масс.% воды, при температуре 217 К, но без отнесения к типам молекулярной подвижности.

Как было сказано выше, ПВП является аморфным полимером со сверхвысокой гидрофильностью, которая обусловлена наличием сильных водородных связей между карбонильной группой и О-Н группой. В [23] предполагается, что в водном растворе ПВП одна молекула воды присоединена к одной C=O группе ПВП, так как энергия водородной связи между C=O группой и молекулой воды выше, чем энергия связи между молекулами воды.

Поскольку имеются водородные связи пирролидоновых групп ПВП с молекулами атмосферной воды, следует иметь в виду возможность локальных движений пирролидонового кольца вокруг связей C-N с учетом молекул воды. Можно полагать, что взаимодействие пирролидонового кольца с молекулой

воды приведет к уменьшению угла поворота кольца вокруг этой связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК-фурье-спектроскопии проанализирована локальная подвижность макромолекулы ПВП. Исследована температурная зависимость конформационного поведения низкомолекулярного конформационно-неоднородного соединения в ПВП в диапазоне температур 300—100 К. Результаты показали наличие низкотемпературного релаксационного процесса в ПВП с температурой перехода, равной 235 К. Установлен тип релаксатора в ПВП, соответствующий этой температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J., Li J., Chen Q. *et al.* // J. Membrane Sci. 2024. V. 695. Art. No. 122389.
2. Jiang Y., Zhao P., Xu S. *et al.* // Desalination. 2024. V. 585. Art. No. 117753.
3. Кононова С.В., Губанова Г.Н., Ромашкова К.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 2016. Т. 58. № 3. С. 282.
4. Aili D., Kraglund M.R., Tavacoli J. *et al.* // J. Membrane Sci. 2020. V. 598. Art. No. 117674.
5. Udomsin J., Prasannan A., Wang C.-F. *et al.* // J. Membrane Sci. 2021. V. 636. Art. No. 119568.
6. Wang C., Song X., Liu Y., Zhang C. // J. Membrane Sci. 2021. V. 229. Art. No. 123965.
7. Luo Y., Hong Y., Shen L. *et al.* // AAPS Pharm. Sci. Tech. 2021. V. 22. Art. No. 34.
8. Liu X., Xu Y., Wu Z., Chen H. // Macromol. Biosci. 2013. V. 13. No. 2. Art. No. 147.
9. Lu W., Shi. D., Zhang H., Li X. // J. Membrane Sci. 2021. V. 620. Art. No. 118947.
10. Lv B., Yin H., Huang Z. *et al.* // J. Membrane Sci. 2022. V. 653. Art. No. 120512.
11. Холхоев Б.Ч., Буинов А.С., Бальжинов С.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 2017. Т. 59. № 2. С. 174.
12. Behboudi A., Ghiasi S., Mohammadi T., Ulbricht M. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 270. Art. No. 118801.
13. Turner D.T. // Polymer. 1985. V. 26. P. 757.
14. Wu H.-D., Wu I.-D., Chang F.-C. // Polymer. 2001. V. 42. P. 555.
15. Cervený S., Alegría A., Colmenero J. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. Art. No. 044901.
16. Shinyashiki N., Miyara M., Nakano S. *et al.* // J. Molec. Liquids. 2013. V. 181. P. 110.
17. Röwekamp L., Moch K., Seren M. *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. V. 26. Art. No. 13219.
18. Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х. Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров. М.: Физматкнига, 2008. 160 с.
19. Камалова Д.И., Абдразакова Л.Р. // 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.
20. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 384 с.
21. Redondo-Foj B., Carsí M., Ortiz-Serna P. *et al.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2013. V. 46. Art. No. 295304.
22. Duddu S.P., Sokoloski T.D. // J. Pharm. Sci. 1995. V. 84. No. 6. P. 773.
23. Ozaki K., Nakada M., Kunisu M. *et al.* // J. Molec. Liquids. 2024. V. 403. Art. No. 124822.

Analysis of local mobility of polyvinylpyrrolidone macromolecule

D. I. Kamalova¹, *, O. A. Kochurova¹

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: Dina.Kamalova@kpfu.ru

An analysis of local mobility of macromolecule of polyvinylpyrrolidone is carried out by use of IR spectroscopy. The freezing temperature of local molecular mobility is determined and the type of relaxator is established. The secondary relaxation transition of polyvinylpyrrolidone is detected at the temperature of 235 K.

Keywords: FTIR spectra, local molecular mobility, polyvinylpyrrolidone