

УДК 538.9
AGRIS J15

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/107/05>

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, ДЕГРАДИРОВАННОГО В РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ

©*Кузнецов С. М.*, ORCID: 0000-0002-8378-7085, SPIN-код: 5144-7999, канд. физ.-мат. наук,
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, kuznetsovsm@kapella.gpi.ru

RAMAN ANALYSIS OF POLYVINYL CHLORIDE DEGRADED UNDER DIFFERENT TEMPERATURE CONDITIONS

©*Kuznetsov S.*, ORCID: 0000-0002-8378-7085, SPIN-code: 5144-7999, Ph.D.,
Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia, kuznetsovsm@kapella.gpi.ru

Аннотация. В данной работе применялся метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света для исследования изменения состава поливинилхлорида (ПВХ) при его деградации. Традиционно такие изменения анализируются оптически в связи с тем, что при деградации в структуре ПВХ образуются полиеновые последовательности разной длины, которые меняют многие свойства материала, в том числе оптические. Выбранный в работе метод спектроскопии КР отличается высокой точностью и скоростью анализа, а также возможностью диагностировать наличие полиенов в крайне малых концентрациях. В качестве образцов исследования использовались недеградированные пленки ПВХ а также пленки, деградированные в различных температурных режимах. Показано, что по спектрам КР образцов можно судить и о длине образованных полиенов, и о распределении их по длинам. Установлено, что распределение полиенов по длинам зависит от условий термической деградации образцов.

Abstract. In this work, the Raman spectroscopy method was used to study changes in the composition of polyvinyl chloride (PVC) during its degradation. Traditionally, such changes are analyzed optically due to the fact that during degradation, polyene sequences of different lengths are formed in the PVC structure, which change many properties of the material, including optical ones. The Raman spectroscopy method chosen in this work is characterized by high accuracy and speed of analysis, as well as the ability to diagnose the presence of polyenes in extremely low concentrations. Undegraded PVC films and films degraded in various temperature regimes are used as study samples. It is shown that the Raman spectra of the samples can be used to analyze both the length of the formed polyenes and their length distribution. It is found that the length distribution of polyenes depends on the conditions of thermal degradation of the samples.

Ключевые слова: поливинилхлорид, спектроскопия комбинационного рассеяния света, деградация, полиен.

Keywords: polyvinyl chloride, Raman spectroscopy, degradation, polyene.

Поливинилхлорид (ПВХ) по объёму производства занимает третье место среди пластиков, а функциональные материалы на его основе применяются почти во всех сферах

жизни человека, например, в упаковке товаров, в качестве изоляции электрических кабелей, полимерной матрицы для оптических сенсоров, в медицине и авиационной промышленности, при производстве наноалмазов [1-6].

При различных внешних воздействиях в макромолекулах ПВХ между атомами углерода возникают последовательности сопряжённых двойных связи $(-C=C-)_{n}$. Эти последовательности называются полиенами. Даже при малом содержании они способны сильно изменять механические, электрические, оптические и другие свойства ПВХ. Один из наиболее распространённых методов определения степени деструкции ПВХ – анализ изменения его цвета. Такая оценка довольно грубая, поэтому в данной работе предлагается использовать с этой целью спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) света. При записи спектров КР с использованием любой длины волны возбуждающего излучения из видимого диапазона происходит резонансное усиление интенсивности линий КР полиенов, поэтому становится возможным зарегистрировать присутствие полиенов в экстремально малых концентрациях до 0,0001% [7, 8].

В результате внешнего воздействия на ПВХ в его спектре КР появляются две резонансно-усиленные полосы, относящиеся к валентным колебаниям сопряжённых одинарных C–C и двойных C=C углеродных связей полиенов, положения максимумов которых зависит от количества C=C связей, то есть, от длины полиенов. Подавляющее число исследований деградированного ПВХ ограничиваются только анализом положений максимумов этих полос. Однако при этом необходимо также анализировать зависимость частоты валентного колебания C–C связей в полиенах от длины полиена и профиль спектральных полос, относящихся к колебаниям C–C и C=C связей [9, 10].

Для полиенов известно [7], что частота $\nu_{C=C}$ валентных колебаний C=C связей связана с их длиной n следующим образом:

$$\nu_{C=C} = 1461 + 151,2 \cdot \exp[-0,07808 \cdot n]. \quad (1)$$

В данной работе было проведено исследование спектров КР (в частности, полос валентных колебаний C=C связей) ПВХ, деградированного в разных температурных режимах.

Материал и методы исследования

В работе исследовались плёнки ПВХ (полученные растворением порошка ПВХ чистотой 99 % (Sigma Aldrich, США) в тетрагидрофуране (ТГФ)) в недеградированной форме, а также термодegradированные при 65°C в течение 10 и 30 минут, при 110°C в течение 3, 6 и 9 минут.

Спектры КР регистрировались с использованием двойного монохроматора U1000 (Jobin Yvon, Франция) с двумя плоскими голографическими дифракционными решетками (1800 штрихов/мм) и фотоэлектронного умножителя с охлаждением на элементах Пельтье, работающего в режиме счёта фотонов.

Возбуждающим источником являлся полупроводниковый лазер Sapphire SF 532 (Coherent Inc., Калифорния, США) с оптической накачкой, излучающий линию с шириной менее 1,5 МГц ($\sim 10^{-4}$ см⁻¹). Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 532,0$ нм, мощность на поверхности образцов составляла 80 мВт. Спектральное разрешение было оценено как 5 см⁻¹.

Регистрация спектров проводилась в геометрии рассеяния под углом 90°.

В спектральную полосу с максимумом около 913 см⁻¹ вносят вклад молекулы ТГФ, оставшиеся в образцах ПВХ после изготовления плёнок [11]. Полосы с максимумами около 637, 689 и 1430 см⁻¹ относятся к колебаниям молекул ПВХ [12, 13]. Профили и положение

максимумов этих полос не зависели от способа деградации образцов. Это говорит о том, что заметных изменений в конформационном и конфигурационном составе молекул ПВХ при его деградации не наблюдалось, что подтверждается данными в работе “Raman Spectroscopy Evaluation of Polyvinylchloride Structure” [12].

Результаты и обсуждение

На Рисунке показано сравнение спектров КР термодеградированного и недеградированного ПВХ. Все спектры, представленные на Рисунке, нормированы на пиковую интенсивность полосы с максимумом около 637 см^{-1} .

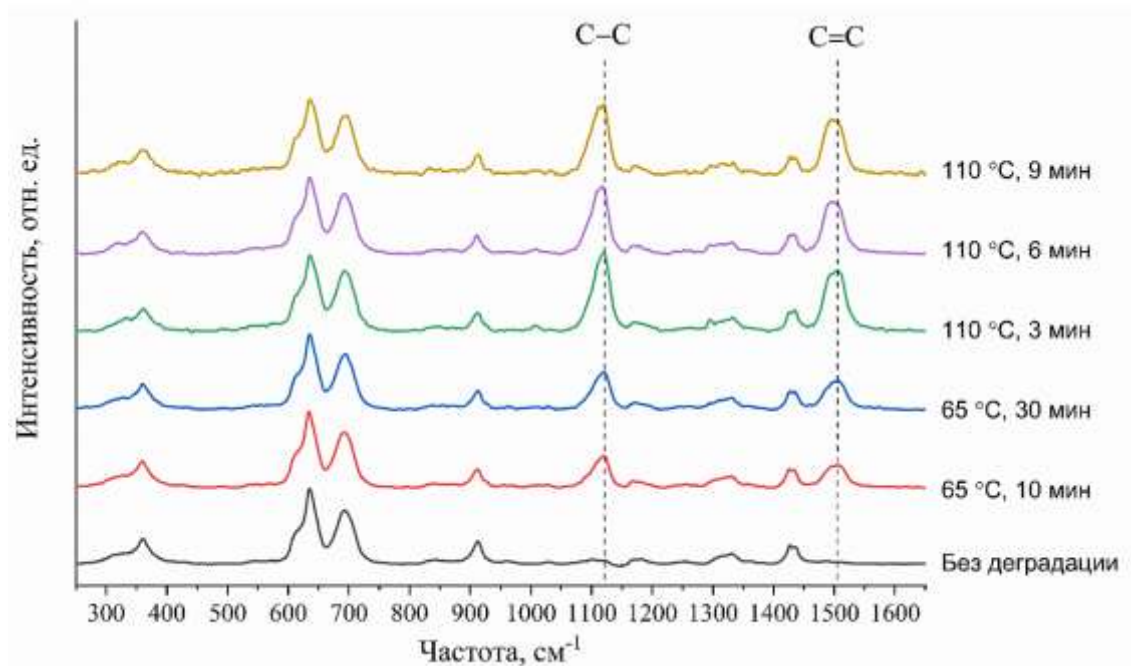


Рисунок. Спектры КР термодеградированного и недеградированного ПВХ, зарегистрированные при $\lambda_{\text{возб}} = 532,0\text{ нм}$. Условия деградации представлены на графике. Вертикальными линиями отмечены полосы, относящиеся к валентным колебаниям полиенов

В спектрах термодеградированного ПВХ, в отличие от недеградированного, наблюдаются дополнительные полосы в областях валентных колебаний C–C (полоса около 1100 см^{-1}) и C=C связей (полоса около 1500 см^{-1}). Наличие этих полос говорит об образовании полиенов в структуре ПВХ в процессе деградации [11, 13-18]. Основные различия между спектрами КР плёнок ПВХ, деградированных в разных температурных режимах, выражаются в изменении профиля этих полос, что связано с разным распределением полиенов по длинам.

В частности, из Рисунка видно, что максимум полосы около 1500 см^{-1} при увеличении температуры и времени деградации смещается в сторону меньших частот. Это связано с тем, что эта полоса имеет асимметричный профиль в результате перекрытия компонент отдельных полиеновых последовательностей разных длин.

Для анализа профиля полосы около 1500 см^{-1} была проведена её декомпозиция с использованием взвешенной суммы функций Гаусса и Лоренца. К частотам, на которых находились максимумы компонент декомпозиции, была применена формула (1) для расчёта длины полиенов, чьи колебания вносят вклад в эту полосу. Было установлено, что для

исследуемых образцов деградированного ПВХ в спектральную полосу валентных колебаний C=C связей вносят вклад колебания полиенов длиной $n = 15-25$.

Интегральная интенсивность каждой отдельной компоненты декомпозиции пропорциональна вкладу в суммарный спектр и, следовательно, содержанию полиенов соответствующей длины. Таким образом, при деградации при 65°C и при 110°C в течение 3 минут в образцах образовалось больше всего полиенов с длиной $n = 19$. А при увеличении температуры и времени деградации ПВХ происходит изменение распределения полиенов по длинам (Рисунок). В частности, поскольку максимум полосы около 1500 см⁻¹ при этом смещается в сторону меньших частот, то это говорит об увеличении содержания в образцах более длинных полиенов.

Заключение

В работе проведено исследование полос валентных колебаний C=C связей в спектрах КР недеградированного ПВХ и ПВХ, деградированного в разных температурных режимах. Установлено, что в эту полосу в спектрах КР исследованных образцов, зарегистрированных при длине волны возбуждающего излучения 532 нм, вносят вклад колебания полиенов длиной $n = 15-25$. Обнаружено, что при увеличении температуры и времени деградации происходит изменение формы этой полосы, а именно смещение её максимума в сторону меньших частот. Это связано с тем, что при таких изменениях температурного режима деградации в образцах ПВХ увеличивается содержание полиеновых последовательностей длиной $n > 19$.

Список литературы:

1. Kondrin M. V., Zibrov I. P., Lyapin S. G., Grigoriev Y. V., Khmel'nitskiy R. A., Ekimov E. A. A New Pressure-induced Mechanism of Polyvinyl Chloride Pyrolysis with Formation of Nanodiamonds // ChemNanoMat. 2021. V. 7. №1. P. 17–26. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000504>
2. Kosińska A., Jagielski J., Wilczopolska M., Bieliński D. M., Okraska M., Jóźwik I., Kurpaska, Nowakowska-Langier K. Study of the electrical properties of ion irradiated polymer materials // Surf. Coatings Technol. Elsevier, 2020. V. 388. №January. P. 125562. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125562>
3. Ludwig V., Da Costa Ludwig Z. M., Rodrigues M. M., Anjos V., Costa C. B., Sant'Anna das Dores D. R., da Silva V. R., Soares F. Analysis by Raman and infrared spectroscopy combined with theoretical studies on the identification of plasticizer in PVC films // Vib. Spectrosc. Elsevier. 2018. V. 98. №July. P. 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.08.004>
4. Saleh S. M., Alminderej F.M., Ali R., Abdallah O.I. Optical sensor film for metribuzin pesticide detection // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B. V. 2020. V. 229. P. 117971. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117971>
5. Al Salloum H., Saunier J., Tfayli A., Yagoubi N. Studying DEHP migration in plasticized PVC used for blood bags by coupling Raman confocal microscopy to UV spectroscopy. // Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V. 2016. V. 61. P. 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.008>
6. Yousif E., Hasan A. Photostabilization of poly(vinyl chloride) – Still on the run. // J. Taibah Univ. Sci. Taibah University. 2015. V. 9. №4. P. 421–448. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.09.007>
7. Hillemans J. P., Colemonts C. M., Meier R. J., Kip B. J. An in situ Raman spectroscopic study of the degradation of PVC // Polym. Degrad. Stab. 1993. V. 42. №3. P. 323–333. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90228-B](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90228-B)

8. Dong J., Fredericks P.M., George G.A. Studies of the structure and thermal degradation of poly(vinyl chloride)-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends by using Raman and FTIR emission spectroscopy. // *Polym. Degrad. Stab.* 1997. V. 58. №1–2. P. 159–169. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(97\)00040-2](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00040-2)
9. Gerrard D. L., Maddams W. F. Resonance Raman Spectrum of Degraded Poly (vinyl chloride). 3. Background Studies // *Macromolecules.* 1981. V. 14. №5. P. 1356–1362. <https://doi.org/10.1021/ma50006a041>
10. Bradley J. W., Dix L. R., Gardiner D. J., Dixon N. M., Gerrard D. L. The origin of bandshapes and intensities of polyene resonance Raman bands from degraded polyurethane foam-backed poly(vinyl chloride) sheet at different excitation wavelengths // *Polymer (Guildf).* 1996. V. 37. №2. P. 205–211. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81089-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81089-5).
11. Ellahi S., Hester R. E., Williams K. P. Waveguide resonance Raman spectroscopy of degraded PVC // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1995. V. 51. №4. P. 549–553. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)01261-E](https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)01261-E).
12. Prokhorov K. A., Aleksandrova D. A., Sagitova E. A., Nikolaeva G. Y., Vlasova T. V., Pashinin P. P., Jones C. A., Shilton S. J. Raman Spectroscopy Evaluation of Polyvinylchloride Structure. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 691. №1. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/691/1/012001>
13. Voyiatzis G. A., Andrikopoulos K. S., Papatheodorou G. N., Kamitsos E. I., Chryssikos G. D., Kapoutsis J. A., Anastasiadis S. H., Fytas G. Polarized resonance Raman and FTIR reflectance spectroscopic investigation of the molecular orientation in industrial poly(vinyl chloride) specimens // *Macromolecules.* 2000. V. 33. №15. P. 5613–5623. <https://doi.org/10.1021/ma991772m>
14. Gilbert M., Ho K. C., Hitt D. J., Vrsaljko D. Assessment of PVC stabilisation using hydrotalcites – Raman spectroscopy and other techniques // *Polym. Degrad. Stab.* Moscow: Elsevier B.V. 2013. V. 98. №8. P. 1537–1547. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.005>
15. Allan J. R., Baillie G. M., Gerrard D. L., Birnie J. Resonance Raman spectroscopy in the determination of the polyene sequence length and the amount of dehydrochlorination of a poly(vinyl chloride) sample containing nickel(II) maleate // *Anal. Chim. Acta.* 1990. V. 240. №1. P. 97–99. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)82698-7](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)82698-7)
16. Kip B. J., Meier R. J., van Aaken M., Williams K. P., Gerrard D. L. Considerations for Raman Spectroscopic Determination of Polyene Length Distribution in Degraded Poly(vinyl chloride) // *Macromolecules.* 1992. V. 25. №17. P. 4290–4296. <https://doi.org/10.1021/ma00043a008>
17. Gerrard D. L., Maddams W. F. The Resonance Raman Spectrum of Thermally Degraded Poly(vinyl chloride) // *Macromolecules.* 1975. V. 8. №1. P. 54–58. <https://doi.org/10.1021/ma60043a012>
18. Kumagai H., Tashiro T., Kobayashi T. Formation of conjugated carbon bonds on poly (vinyl chloride) films by microwave-discharge oxygen-plasma treatments // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 96. №. 2. P. 589–594. <https://doi.org/10.1002/app.21487>

References:

1. Kondrin, M. V., Zibrov, I. P., Lyapin, S. G., Grigoriev, Y. V., Khmel'nitskiy, R. A., & Ekimov, E. A. (2021). A New Pressure-induced Mechanism of Polyvinyl Chloride Pyrolysis with Formation of Nanodiamonds. *ChemNanoMat*, 7(1), 17–26. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000504>
2. Kosińska, A., Jagielski, J., Wilczopolska, M., Bieliński, D. M., Okraska, M., Józwick, I., & Nowakowska-Langier, K. (2020). Study of the electrical properties of ion irradiated polymer

materials. *Surface and Coatings Technology*, 388, 125562.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125562>

3. Ludwig, V., Ludwig, Z. M. D. C., Rodrigues, M. M., Anjos, V., Costa, C. B., das Dores, D. R. S. A., ... & Soares, F. (2018). Analysis by Raman and infrared spectroscopy combined with theoretical studies on the identification of plasticizer in PVC films. *Vibrational Spectroscopy*, 98, 134-138. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.08.004>

4. Saleh, S. M., Alminderej, F. M., Ali, R., & Abdallah, O. I. (2020). Optical sensor film for metribuzin pesticide detection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117971. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117971>

5. Al Salloum, H., Saunier, J., Tfayli, A., & Yagoubi, N. (2016). Studying DEHP migration in plasticized PVC used for blood bags by coupling Raman confocal microscopy to UV spectroscopy. *Materials Science and Engineering: C*, 61, 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.008>

6. Yousif, E., & Hasan, A. (2015). Photostabilization of poly (vinyl chloride)—Still on the run. *Journal of Taibah University for Science*, 9(4), 421-448. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.09.007>

7. Hillemans, J. P., Colemonts, C. M., Meier, R. J., & Kip, B. J. (1993). An in situ Raman spectroscopic study of the degradation of PVC. *Polymer degradation and stability*, 42(3), 323-333. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90228-B](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90228-B)

8. Dong, J., Fredericks, P. M., & George, G. A. (1997). Studies of the structure and thermal degradation of poly (vinyl chloride)—Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) blends by using Raman and FTIR emission spectroscopy. *Polymer degradation and stability*, 58(1-2), 159-169. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(97\)00040-2](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00040-2)

9. Gerrard, D. L., & Maddams, W. F. (1981). Resonance Raman spectrum of degraded poly (vinyl chloride). 3. Background studies. *Macromolecules*, 14(5), 1356-1362. <https://doi.org/10.1021/ma50006a041>

10. Bradley, J. W., Dix, L. R., Gardiner, D. J., Dixon, N. M., & Gerrard, D. L. (1996). The origin of bandshapes and intensities of polyene resonance Raman bands from degraded polyurethane foam-backed poly (vinyl chloride) sheet at different excitation wavelengths. *Polymer*, 37(2), 205-211. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81089-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81089-5)

11. Ellahi, S., Hester, R. E., & Williams, K. P. J. (1995). Waveguide resonance Raman spectroscopy of degraded PVC. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51(4), 549-553. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)01261-E](https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)01261-E)

12. Prokhorov, K. A., Aleksandrova, D. A., Sagitova, E. A., Nikolaeva, G. Y., Vlasova, T. V., Pashinin, P. P., ... & Shilton, S. J. (2016, February). Raman spectroscopy evaluation of polyvinylchloride structure. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 691, No. 1, p. 012001). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/691/1/012001>

13. Voyiatzis, G. A., Andrikopoulos, K. S., Papatheodorou, G. N., Kamitsos, E. I., Chryssikos, G. D., Kapoutsis, J. A., ... & Fytas, G. (2000). Polarized resonance Raman and FTIR reflectance spectroscopic investigation of the molecular orientation in industrial poly (vinyl chloride) specimens. *Macromolecules*, 33(15), 5613-5623. <https://doi.org/10.1021/ma991772m>

14. Gilbert, M., Ho, K. C., Hitt, D. J., & Vrsaljko, D. (2013). Assessment of PVC stabilisation using hydrotalcites—Raman spectroscopy and other techniques. *Polymer degradation and stability*, 98(8), 1537-1547. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.005>

15. Allan, J. R., Baillie, G. M., Gerrard, D. L., & Birnie, J. (1990). Resonance Raman spectroscopy in the determination of the polyene sequence length and the amount of dehydrochlorination of a poly (vinyl chloride) sample containing nickel (II) maleate. *Vibrational spectroscopy*, 1(1), 97-99. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)82698-7](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)82698-7)

16. Kip, B. J., Van Aaken, S. M., Meier, R. J., Williams, K. P., & Gerrard, D. L. (1992). Considerations for Raman spectroscopic determination of polyene length distribution in degraded poly (vinyl chloride). *Macromolecules*, 25(17), 4290-4296. <https://doi.org/10.1021/ma00043a008>

17. Gerrard, D. L., & Maddams, W. F. (1975). The Resonance Raman Spectrum of Thermally Degraded Poly (vinyl chloride). *Macromolecules*, 8(1), 54-58. <https://doi.org/10.1021/ma60043a012>

18. Kumagai, H., Tashiro, T., & Kobayashi, T. (2005). Formation of conjugated carbon bonds on poly (vinyl chloride) films by microwave-discharge oxygen-plasma treatments. *Journal of applied polymer science*, 96(2), 589-594. <https://doi.org/10.1002/app.21487>

Работа поступила
в редакцию 16.09.2024 г.

Принята к публикации
21.09.2024 г.

Ссылка для цитирования:

Кузнецов С. М. Анализ спектров комбинационного рассеяния света поливинилхлорида, деградированного в разных температурных режимах // Бюллетень науки и практики. 2024. Т. 10. №10. С. 42-48. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/107/05>

Cite as (APA):

Kuznetsov, S. (2024). Raman Analysis of Polyvinyl Chloride Degraded under Different Temperature Conditions. *Bulletin of Science and Practice*, 10(10), 42-48. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/107/05>