12,07

Локальная и сегментальная динамики в модифицированном полистироле, содержащим атомы хлора и брома

© В.М. Егоров, В.А. Рыжов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

Поступила в Редакцию 28 марта 2025 г.
В окончательной редакции 2 апреля 2025 г.
Принята к публикации 5 апреля 2025 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измерена удельная теплоемкость полистирола и его модификаций, полученных замещением атомов водорода в бензольном кольце метильными группами и атомами хлора и брома. Диапазон исследованных температур 300−520 K. Обнаружено, что температура стеклования зависит от характера замещений. Методом длинноволновой ИК-спектроскопии измерено смещение по частоте и изменение амплитуды колебаний либрационной полосы. Установлена корреляция между изменениями энергии активации сегментального движения и потенциальными барьерами либрации. Обсуждается влияние замещений на кооперативный характер сегментального движения при расстекловании исследованных полимеров. Оценена избыточная конформационная энтропия в полимерах ниже температуры стеклования.

Ключевые слова: молекулярная динамика, теплоемкость, ИК спектры, полистирол и его модификации.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60559.61-25

1. Введение

Свойства полимерных материалов в значительной степени определяются молекулярной подвижностью — крутильно-колебательными и большеамплитудными поворотными движениями атомных групп различных размеров, обнаруживаемыми и исследуемыми различными методами. Особое значение имеют движения сегментов цепей, сопровождающиеся поворотно-изомерными переходами, т. е. конформационная подвижность в блоке полимеров. Ниже температуры стеклования (расстекловывания) конформационная подвижность происходит в небольших участках полимерных молекул, сопоставимых по размеру с размером статистического сегмента (сегмента Куна) и содержащих несколько мономерных звеньев полимерной цепи. Выше температуры стеклования размораживается кооперативная конформационная подвижность, связанная с коррелированным движением этих сегментов. Проявление и сочетание этих форм молекулярных движений в условиях присущей разным полимерам широкой вариации особенностей их молекулярной и надмолекулярной структуры определяет сложность анализа и описания теплофизических характеристик полимеров, в частности, теплоемкости.

Потенциальные барьеры или энергии активации конформационной подвижности определяются когезионными силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ) и поворотно-изомерными барьерами, определяющими гибкость полимерной цепи. В свою очередь когезионные силы являются препятствием для проявления подвижности в более мелкомасштабных частях макромолекул полимера — отдельных мономерных звеньев, которая реализуется в виде так называемых крутильных колебаний. Изучению молекулярных механизмов сегментальной динамики посвящено большое число теоретических и экспериментальных исследований, приведших к пониманию природы основных и вторичных релаксационных процессов в полимерах [1,2]. В то же время вопросы, касающиеся более локальной, мелкомасштабной (в пределах мономерного звена) подвижности и ее взаимосвязи с сегментальной динамикой, нуждаются в дальнейшем выяснении. Основной задачей настоящей работы являлось выяснение влияния тонкой вариации структуры бензольного кольца на температурную зависимость теплоемкости полистирола.

2. Эксперимент

В настоящей работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и длинноволновой ИК спектроскопии в терагерцовом ($< 100\,\mathrm{cm}^{-1}$) диапазоне на модельном ряде полимеров на основе полистирола (ПС) изучались сегментальная динамика кооперативного процесса стеклования и подвижность мономерного звена с модифицированными боковыми группами. Модификация ПС (образец № 1) осуществлялась путем замещения метильными группами (образец № 2) и/или атомами хлора (образец № 3) и брома (образец № 4) атомов водорода в бензольных кольцах боковых групп макромолекул полимера [3].

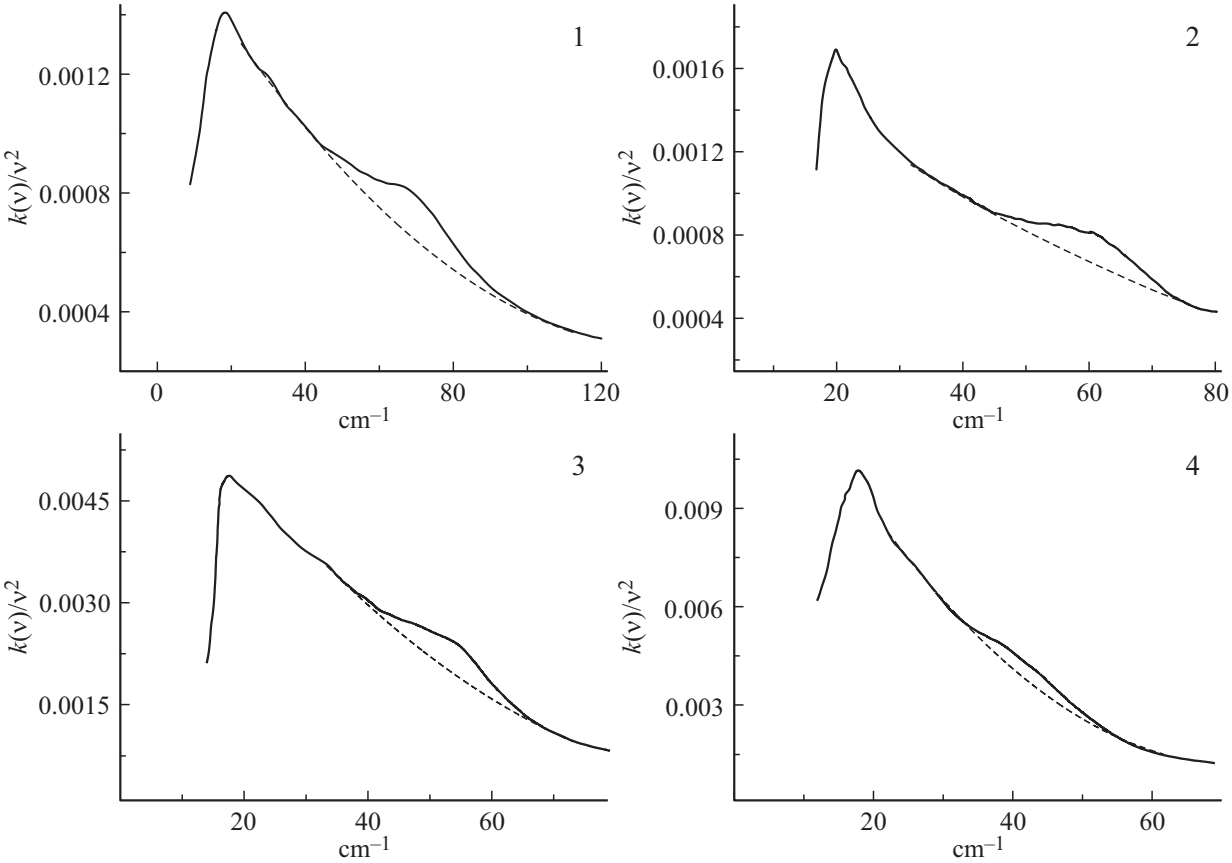

Рис. 1. Спектры ПС (*1*) и модификаций полистирола: *2* — поли (2,5-диметил-стирол), *3* — поли (4-хлор-2,5-диметил-стирол), *4* — поли (4-бром-2,5-диметил-стирол).

3. Результаты

3.1. ИК спектры

На рис. 1 представлены спектры поглощения изученных образцов в диапазоне ($< 100\,\mathrm{cm}^{-1}$). На спектрах наблюдаются пики с максимальными значениями в диапазоне $15-20\,\mathrm{cm}^{-1}$ и ниспадающим широким плечом в сторону уменьшения частоты. На ниспадающем плече наблюдаются аномалии в диапазоне $50-80\,\mathrm{cm}^{-1}$, связанные с проявлением крутильных колебаний ароматического кольца в отдельных мономерных звеньях (так называемая „microscopic peak“ — либрационная полоса, поглощение в которой происходит по так называемому „механизму Поли“ [4], и является основной составляющей ИК спектров полимеров в диапазоне ниже $150\,\mathrm{cm}^{-1}$). Выделение этой полосы производилось по разности между экспериментальной зависимостью $k(\nu)/\nu^2 = F\,(\mathrm{cm}^{-1})$, изображенной на рис. 1, и „базовой“ линией $F_0\,(\mathrm{cm}^{-1})$, изображенной на том же рисунке в виде прерывистой линии. „Базовая“ линия строилась по принципу наилучшего совпадения с зависимостью $k(\nu)/\nu^2 = F\,(\mathrm{cm}^{-1})$ вне аномалии на ниспадающем плече. Оказалось, что наилучшее совпадение наблюдается в том случае, когда „базовая“ линия аналитически представляется многочленом $F_0\,(\mathrm{cm}^{-1}) = \mathrm{A} + \mathrm{B}\nu + \mathrm{C}\nu^2$, где A, B и C постоянные, вариацией которых достигалось наилучшее совпадение с экспериментальной зависимостью вне аномалии. Выделенные таким образом „либрационные“ полосы изображены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что введение заместителей в бензольное кольцо вызывает сдвиг полос только в одну сторону — в сторону больших длин волн (меньших частот).

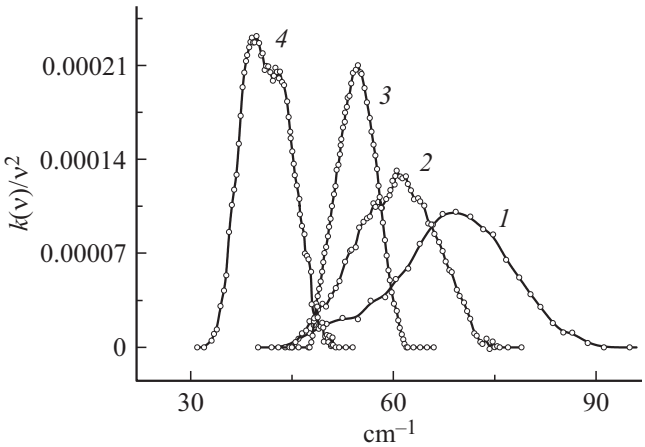

Рис. 2. Выделенные „аномалии“ на спектрах, изображенных на рис. 1. Обозначния — см. рис. 1.

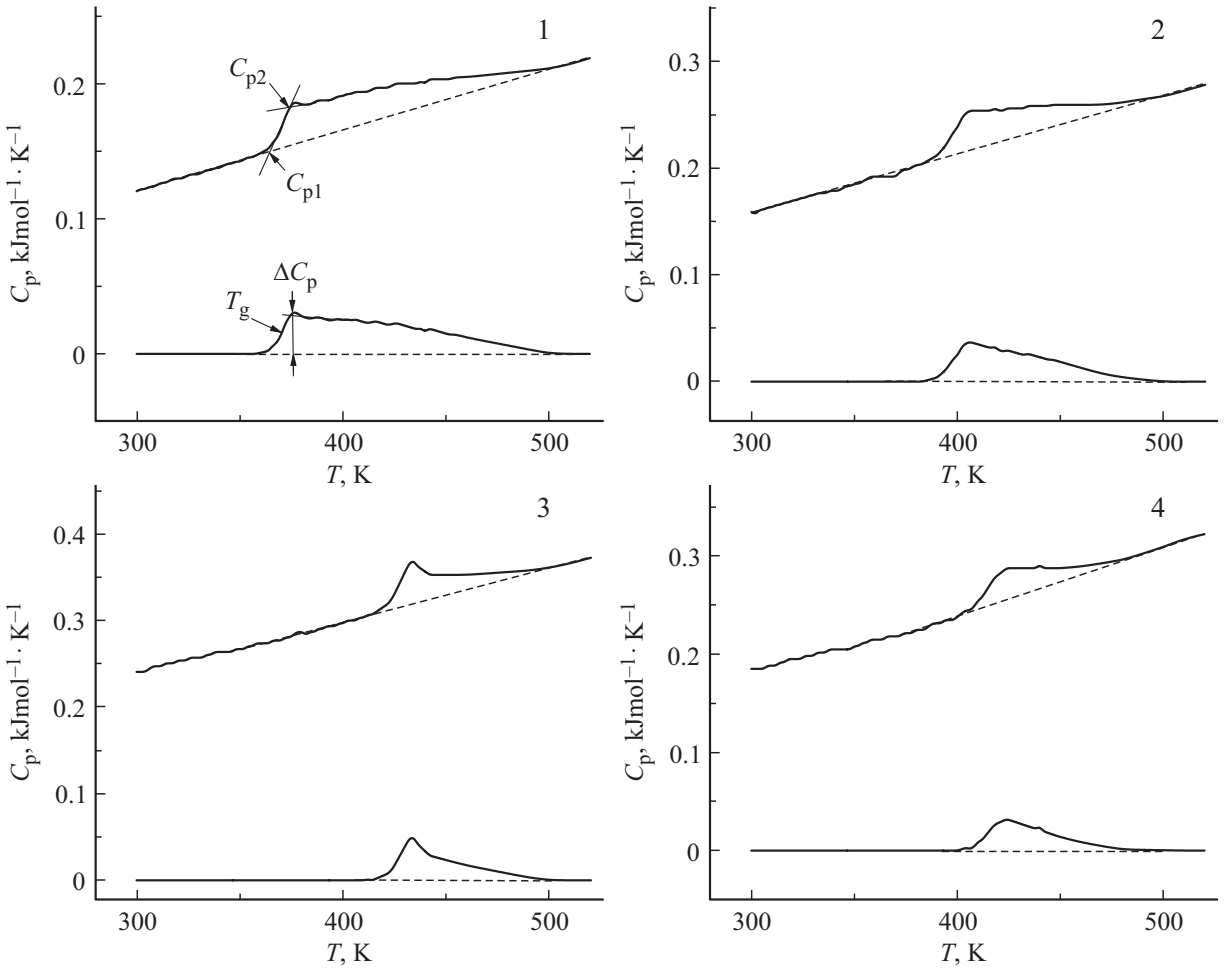

Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ и ступенек расстеклования $\Delta C_p(T)$ образцов 1–4 (соответственно, рис. 1–4).

Наряду со сдвигом полос наблюдается изменение их амплитуды, причем по сравнению с ПС также в одну сторону — увеличения.

3.2. ДСК

Кооперативная конформационная подвижность, связанная с коррелированным движением сегментов макромолекул, исследовалась калориметрическим методом путем анализа температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$. На рис. 3 приведены эти зависимости, полученные методом ДСК при скорости сканирования $V = 10$ K/min для образцов ПС и модификаций.

Результаты представлены в единицах kJ/mol · K, где „моль“ отвечает молекулярной массе (ММ) мономерного звена полимера. Видно, что зависимости однотипны по характеру. От 300 до $\sim 350-400$ K имеет место сравнительно пологое монотонное, близкое к линейному нарастание C_p с увеличением температуры. В этом температурном диапазоне кооперативное сегментальное движение не проявляется, поскольку в этой области температур сегментальная динамика связана с движением, подчиняющимся аррениусовскому соотношению, т. е. движению независимых друг от друга сегментов [1,5]. Затем у каждого образца при своей температуре T_g происходит сравнительно резкий скачок теплоемкости, что соответствует переходу полимера в расстеклованное состояние. На каждом рисунке в его нижней части приведены скачки теплоемкости ΔC_p, которые выглядят как ступеньки, характерные для зависимостей $C_p(T)$ при переходе полимера в высокоэластическое расстеклованное состояние. Обозначения C_{p1}, C_{p2}, введенные на рис. 1.1, соответствуют точкам на зависимости $C_p(T)$, по которым определялись значения теплоемкости до $C_p(T < T_g)$ и после $C_p(T > T_g)$ скачка ΔC_p. Цифровые значения перечисленных выше параметров ММ, C_{p1}, C_{p2}, T_g (температуры, отвечающей середине скачка) и ΔC_p приведены в таблице 1.

4. Обсуждение

Расчет потенциальных барьеров либрации на основе полученных экспериментальных данных проводился по модели Бро–Дармона при рассмотрении в качестве либратора мономерного звена полимерной цепи как

Таблица 1. Взаимосвязь термодинамических параметров ступеньки теплоемкости и избыточной конфигурационной энтропии в ПС и его модификациях. Обозначения параметров приведены в разделе 4 и на рис. 3.1; номера полимеров указаны в разделе 2.

Sample	MM	T_g	C_{p1}	C_{p2}	ΔC_p	δT	ω_s	ω_0	N	n_s	ΔS_0
		K	kJ/mol · K	kJ/mol · K	kJ/mol · K	K	nm^3	nm^3			kJ/mol · K
1	104	372	0.15	0.18	0.032	8.5	3.40	0.085	39	3.6	0.00031
2	132	398	0.21	0.25	0.047	9.5	2.26	0.115	20	2.5	0.00128
3	166	427	0.31	0.36	0.054	11.0	1.44	0.135	11	1.4	0.00258
4	211	415	0.24	0.28	0.041	14.5	1.05	0.138	9	1.1	0.00312

целого [6,7]. Результаты расчета барьеров либрации боковых групп в макромолекулах ПС и его модификациях Q_{libr} приведены в табл. 2, где они сравниваются с взятыми из [8] энергиями когезии боковых групп этих же полимеров.

У полимеров отсутствует связь между энергией активации сегментального движения Q_β и энергией когезии E_{coh}, отнесенной к молю мономерных звеньев. Вместе с тем, если условно рассматривать линейный полимер состоящим из квазимолекул — статистических сегментов как кинетических единиц, то согласно [5], справедливой оказывается зависимость вида:

$$Q_\beta \approx (0.3 \pm 0.05)E_{\text{coh}}\text{S} + \text{B}, \qquad (1)$$

где Q_β выражена в kcal/mol$_c$ на 1 моль кинетических единиц (сегментов). В полистироле статистический сегмент состоит из 8 мономерных звеньев, т. е. S = 8. Относительно небольшое слагаемое B $\approx$ 3 kcal/mol$_c$, соответствует барьеру внутреннего вращения для поворотов вокруг связей C−C в гибкой цепи виниловых полимеров, т. н. гош-транс (G−T) переходу в акте β-релаксации.

В табл. 2 приведены данные по расчету высоты барьера Q_β для локального сегментального движения по соотношению (1) а также величины Q_β/S, показывающие долю активационного барьера сегментального движения, приходящуюся на одно мономерное звено, т. е. величину Q_β, приходящуюся уже на моль мономерных звеньев. Последнюю можно сравнить с величиной барьера либрации боковых групп, поскольку Q_{libr} является одним из слагаемых, образующих барьер сегментального движения. Помимо либрационного барьера в формировании барьера сегментального движения участвуют барьеры внутреннего вращения, межмолекулярное взаимодействия между группами C−H основной цепи полимера. Однако, сравнение величин Q_β/S и Q_{libr} показывает, что последние составляют основную долю в формировании барьера сегментального движения.

Таблица 2. Взаимосвязь потенциальных барьеров либрации и параметров локальной сегментальной подвижности в ПС и его модификациях. Номера полимеров указаны в разделе 2

Sample	Q_{libr}	E_{coh}	Q_β	Q_β/S
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol$_c$	kcal/mol
1	2.18	8.64	23.7	2.9
2	2.44	10.60	28.4	3.5
3	3.18	13.10	34.4	4.3
4	2.64	14.40	37.5	4.7

Калориметрические данные, как это следует из рис. 3, показывают, что замещения в бензольном кольце вызывают сдвиг температуры расстекловывания в сторону более высоких значений по сравнению с исходным ПС. Это объясняется тем, что активационные барьеры происходящих при расстекловывании элементарных актов сегментального движения, обусловленные межмолекулярным или когезионным взаимодействием, возрастают в образцах модифицированного ПС (см. табл. 2).

Скачки теплоемкости ΔC_p представляют собой проявление так называемой конформационной теплоемкости, связанной с размораживанием кооперативного сегментального движения. В каждом акте такого движения участвует несколько сегментов соседних полимерных цепей. Согласно современной терминологии число таких сегментов n_s связывают с понятием „степень“ кооперативности.

Масштаб или „степень“ кооперативного движения n_s вблизи температуры стеклования T_g можно оценить по объему вещества ω, участвующего в акте такого движения. Величина ω рассчитывалась по следующему соотношению:

$$\omega = kT_g^2\Delta C_p^{-1}/\rho(\delta T)^2,$$

где

$$\Delta C_p^{-1} = \Delta C_p/(C_{p2} \cdot C_{p1});$$

$C_p(T < T_g)$ и $C_p(T > T_g)$ — теплоемкости до и после скачка ΔC_p при T_g, ρ — плотность, а $\delta T = \Delta T_g/2$ — полуширина интервала стеклования [9]. Далее, поскольку $\omega = n_s \cdot \omega_s$, можно определить искомое значение n_s.

Результаты расчета, приведенные в табл. 1, показывают, что введение заместителей в бензольное кольцо вызывает не только повышение температуры стеклования T_g, но и уменьшает объем вещества ω, участвующего в акте такого движения. „Степень“ кооперативности при этом уменьшается от величины $n_s = 3.6$, оцененной для ПС, до $n_s = 1.1$, рассчитанной для модификации ПС с Br. Следует отметить, что величина $n_s = 3.6$

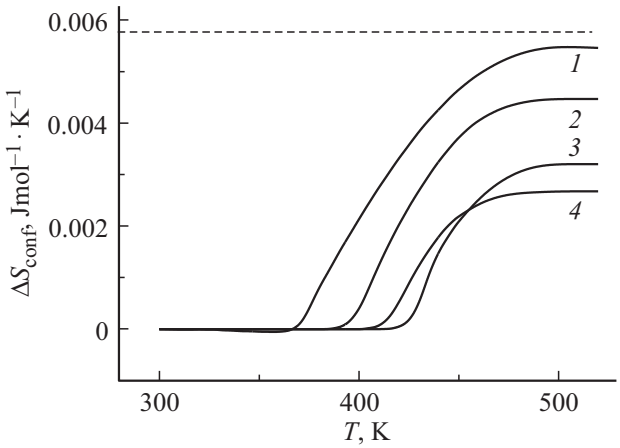

Рис. 4. Определение конформационной энтропии $\Delta S_{\mathrm{conf}}(T)$ по данным ДСК, изображенным на рис. 3. Обозначения — см. рис. 1.

близка к отношению активационных объемов кооперативного и независимого (аррениусовского) сегментального движения, т.е. отношению $\omega/\omega_{\mathrm{s}}$, составляющего $\approx 4 \pm 1$ и полученного из спектров внутреннего трения образцов, подвергнутых в ходе испытаний статическим напряжениям сдвига [5]. Уменьшение показателя степени кооперативности n_{s} для модификаций вплоть до величины, близкой единице для модификации ПС с Br, т.е. до показателя, характеризующего аррениусовское сегментальное движение, указывает на поэтапное в ряду исследованных модификаций вырождение кооперативного сегментального движения.

Подобный эффект наблюдается при пластификации полимеров, при которой введение пластификатора значительно увеличивает избыточную конфигурационную энтропию (ΔS_0) в твердом состоянии полимера, т.е. при температурах ниже температуры стеклования. В этом случае степень кооперативности уменьшается и приближается к значению, соответствующего независимому (не кооперативному) аррениусовскому механизму сегментального движения.

Оценить избыточную конфигурационную энтропию в нашем случае возможно по разности между максимумом конфигурационной энтропии $\Delta S_{\max}$ и конфигурационной энтропией $\Delta S_{\mathrm{conf}}(T)$. Последняя является функцией температуры и рассчитывается по площади ступеньки стеклования при нагревании выше температуры стеклования по соотношению $\Delta S_{\mathrm{conf}}(T) = \int \Delta C_{\mathrm{p}} d(\ln T)$. Максимумом конфигурационной энтропии $\Delta S_{\max}$, который достигается при температурах выше температуры плавления для кристаллических полимеров или температуры перехода аморфного полимера в „истинно“ жидкое состояние, равен т.н. энтропии смешения, величина которой составляет $S_{\max} = R \ln 2$ в расчете на моль сегментов цепи полимера.

Калориметрические данные, полученные в настоящей работе, позволяют рассчитать функцию $\Delta S_{\mathrm{conf}}(T)$ по кривым, изображенным на рис. 3 в нижней части каждого рисунка. На рис. 4 представлены такие расчеты. На этом же рисунке пунктирной линией обозначено предельное значение конфигурационной энтропии, т.е. $\Delta S_{\max}$. Таким образом искомая величина ΔS_0 будет определяться соотношением $S_0 = R \ln 2 - \int C_{\mathrm{p}} d(\ln T)$.

Численные значения ΔS_0, рассчитанные по этому соотношению и представленные в табл. 1, показывают, что поэтапное вырождение кооперативного сегментального движения в ряду исследованных модификаций полистирола обусловлено ростом избыточной конфигурационной энтропии (ΔS_0) в твердом состоянии полимера, т.е. при температурах ниже температуры стеклования. Можно предположить, что обнаруженный эффект связан с тем, что модифицирование кольца замещениями приводит не только к изменениям в электронной структуре бензольного кольца, влияющими на изменение взаимодействия сегмента с его окружением, но и действием некоего стерического фактора. Последний может быть обусловлен увеличением объема звена (которое примерно пропорционально увеличению массы звена), что само по себе приводит к затруднению подвижности за счет стерических препятствий даже без учета изменения взаимодействий атомов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K.L. Ngai. Relaxation Diffusion in Complex Systems. Oxford University Press: New York (2011), p. 835.
[2] Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. Физическая кинетика макромолекул. Изд. „Химия“, Ленинград, 1986, с. 272.
[3] А.Ф. Докукина, М.М. Котон. Высокомол. соед., **1**, 1129 (1959).
[4] P. Lunkenheimer, A. Loidl. Phys. Rev. Lett. **91**, 20 (2003).
[5] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology. Ellis Horwood. N. Y. (1994), p. 253.
[6] W.T. Coffey, G.P. Johary, Ya.P. Kalmykov, S.V. Titov. J. Phys. Condens. Matter. **15**, 152961 (2003). DOI: 10.1088/0953-8984/15/19/301; C. Brot, I. Darmon. Molec. Phys. **21**, 785 (1971). DOI: 10.1080/00268977100101941
[7] В.А. Рыжов. Оптика спектроск., **129**, 292 (2021). DOI: http://dx.doi.org/10.21883/OS.2021.03.50655.264-20
[8] D.W. Van Crevelen. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Combinations. 3rd ed. Amsterdam and London: Elsevier, 1990, p. 414; Д.В. Ван Кревелен. Свойства и химическое строение полимеров. М: Химия, 1976, с. 414.
[9] E. Donth. J.Non-Crys.Solids, **53**, 325 (1982).

Редактор К.В. Емцев