

Низкочастотные либрационные колебания, „бозонный пик“ и межцепные взаимодействия в стеклообразном полимере

© В.А. Рыжов, В.А. Берштейн

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2008 г.)

Получены и проанализированы ИК- и Раман-спектры пластифицированного полиметилметакрилата в области $10\text{--}120\text{ см}^{-1}$, где проявляются поглощение и рассеяние, обусловленные как индивидуальными ($85\text{--}90\text{ см}^{-1}$), так и коррелированными либрационными колебаниями ($15\text{--}20\text{ см}^{-1}$, „бозонный пик“), предшествующими проявлению релаксационной динамики. Показано, что присутствие в низкочастотных спектрах „бозонного пика“ как признака твердотельного поведения полимерного вещества обусловлено корреляцией либрационных колебаний не только внутри макромолекулы (на участке, соответствующем по длине сегменту Куна), но и в сегментах соседних цепей.

PACS: 61.41.+e, 78.30.-j

1. Введение

Низкочастотные колебательные возбуждения в гибкоцепных полимерах и других неупорядоченных системах активно излучаются с помощью Раман-, ИК- и нейтронной спектроскопии [1–4]. Особое внимание исследователей привлекает характерная полоса поглощения в области $10\text{--}50\text{ см}^{-1}$, вызванная такими возбуждениями и названная в Раман-спектрах „бозонным пиком“ (БП).

Проявление БП в спектрах жидкостей при их охлаждении считается первым признаком твердотельного поведения неупорядоченной системы. БП фиксируется еще до полного стеклования жидкости при характеристической температуре T_c в модели связанных мод [5] ($T_c > T_g$, где T_g — температура стеклования), которая для полимеров близка по величине к температуре перехода жидкость–жидкость $T_{ll} \approx 1.2T_g$ (по Бойеру [6]). По существу, T_c в линейных полимерах соответствует температуре перехода из вязкотекучего в высокоэластическое состояние.

Для объяснения природы БП предложен ряд моделей, связывающих его со структурными дефектами [7], фракталами [8] или локализованными возбуждениями в модели мягких потенциалов [9]. Имеются также модели, в которых ответственным за проявление БП предполагается существование в неупорядоченных средах среднего порядка и когезионной неоднородности. Идея Шукера и Гамона [10] о том, что низкочастотные колебательные возбуждения локализованы на нанонеоднородностях структуры, получила развитие в работах Мартина и Бренига [11], Дюваля [12] и Малиновского [13]. Согласно [11–13], динамический корреляционный размер L колеблющейся единицы, ответственной за БП в Раман-спектре,

$$L \approx c_t (c\nu_{BP})^{-1} \approx 1\text{--}5\text{ nm},$$

где c — скорость света в вакууме, c_t — „поперечная“ скорость звука (скорость сдвиговой волны), ν_{BP} — частота максимума БП.

В настоящее время представляется несомненным существование связи между коррелированными колебательными возбуждениями и релаксационной сегментальной динамикой в полимерах [2,14–17]. В предыдущей работе [18] нами были выполнены опыты методами длинноволновой ИК- (ДИК) и Раман-спектроскопии на образцах полиметилметакрилата (ПММА) с разной заданной длиной молекул (в основном олигомерах). Было показано, что положение БП в спектрах зависит от длины цепей и линейный размер области когерентности либрационных возбуждений в полимере сопоставим с величиной статистического сегмента Куна макромолекулы. Этот результат выявил важную роль внутримолекулярной коррелированности малоугловых либрационных возбуждений в полимере и указал на их генетическую связь с большеамплитудной (конформационной) сегментальной динамикой.

Действительно, экспериментально установлено [19,20], что при всех температурах, начиная с температуры β -перехода $T_\beta < T_g$, релаксационная динамика в гибкоцепных полимерах реализуется с участием конформационных переходов [21] и контролируется актами кинетического независимого (β -процесс) или межмолекулярно кооперированного (α -процесс вблизи T_g) сегментального движения; единицей движения при этом служит участок цепи, соизмеримый с сегментом Куна полимера. Этот сегмент с типичной для гибкоцепных полимеров длиной $2\text{--}3\text{ nm}$ характеризует в данном случае динамическую корреляцию соседних звеньев в макромолекуле. Релаксационная динамика в интервале стеклования и при температурах, недалеких от T_g , реализуется с вовлечением в акты движения (при низких частотах) $3\text{--}5$ примыкающих сегментов соседних цепей [19]. Поэтому поперечный размер кооперативно перестраиваемой области, как правило, также соизмерим с длиной статистического сегмента в гибкоцепных полимерах.

Вместе с тем внутримолекулярная динамическая корреляция сохраняется и при температурах выше T_c , т.е.

в расплаве полимера [19], однако БП проявляется в спектрах только при температурах $T < T_c$. Это дает основание предположить, что наряду с внутримолекулярной коррелированностью либрационных возбуждений важную роль в формировании низкочастотного колебательного спектра в области $10\text{--}50\text{ см}^{-1}$ может играть также межцепное взаимодействие. Иначе говоря, естественно предположить не одномерную, а трехмерную природу нанодоменов коррелированных возбуждений, определяющих проявление БП.

Целью настоящей работы являлась экспериментальная проверка этого предположения методами ДИК- и Раман-спектроскопии на аморфном ПММА, в разной мере пластифицированном дибутилфталатом (ДФБ). Молекулы последнего, „раздвигая“ цепи, уменьшают и даже полностью ликвидируют межцепные взаимодействия в ПММА. При этом ДФБ имеет примерно такой же параметр растворимости δ ($\delta = (E/V)^{1/2}$, где E — энергия когезии, V — мольный объем и E/V — плотность энергии когезии), что и ПММА. В результате пластификация приводит к снижению степени межцепной кооперативности движения полимерных сегментов (вплоть до потери кооперативности), но при этом квазинезависимое движение сегментов будет происходить в том же когезионном поле, что и в отсутствие пластификатора.

2. Методика

Пленочные образцы пластифицированного ПММА были приготовлены отливкой на стекло раствора полимера и ДФБ в смеси толуол-диоксан-дихлорэтан-ацетон. Использовался ПММА со среднечисловым молекулярным весом $M_n \approx 500000\text{ г/мол}$. Исследовались непластифицированный ПММА и его композиции с 9, 17 и 23 wt.% ДФБ. Их температуры стеклования, измеренные методом дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагревания 20 К/мин , равнялись соответственно 380, 345, 328 и 310 К. Для записи ДИК-спектров использовались образцы в виде пленок толщиной $100\text{--}200\text{ мкм}$, а для получения Раман-спектров — образцы тех же составов, изготовленные в виде параллелепипедов с полированными гранями размером $40 \times 10 \times 10\text{ мм}$. Все измерения проводились при 293 К.

ДИК-спектры регистрировали на двух спектрометрах: в области от 10 до 50 см^{-1} на спектрометре ЛГУ [22] и в диапазоне $50\text{--}120\text{ см}^{-1}$ с использованием прибора FIS-21 Hitachi. Разрешение равнялось $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Точность определения положения максимумов полос составляла $2\text{--}3\text{ см}^{-1}$. Ошибка измерения коэффициента поглощения $k = \ln(T^{-1})/d$ (где T — пропускание образца толщиной d) составляла 5–10%. Поглощение самим пластификатором не искажало ДИК-спектров, поскольку было пренебрежимо малым.

Раман-спектры записывались на двойном монохроматоре Ramalog-5 по 90° схеме рассеяния и были получены с помощью аргонового лазера с мощностью в

линии 488 нм порядка 0.1 Вт . Спектральная ширина щели равнялась 2 см^{-1} . Спектры интенсивности рассеяния $I(\nu)$, усредненные по десяти сканированиям в области $5\text{--}120\text{ см}^{-1}$, нормировались с учетом спектральной функции прибора. Расчет низкочастотных Раман-спектров, исходя из полученных экспериментальных спектров, проводился путем преобразования последних по формуле, широко используемой в литературе [23–25]:

$$I_R(\nu) = I(\nu)[1 - \exp(-\hbar\nu/k_B T)] = I(\nu)[N(\nu) + 1]^{-1},$$

где $N(\nu) = [\exp(\hbar\nu/k_B T) - 1]^{-1}$ — Бозе-фактор.

Представление Раман-спектра в координатах $I(\nu)/[N(\nu) + 1]$ имеет то преимущество, что позволяет существенно уменьшить вклады упругой (рэлеевской) и релаксационной компонент крыла рассеяния. Кроме того, пересчитанные спектры непосредственно сравнимы со спектрами диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$. Поскольку на высоких частотах коэффициент поглощения k пропорционален величине $\nu\epsilon''(\nu)$, спектру $I(\nu)/[N(\nu) + 1]$ отвечает и ДИК-спектр в координатах k/ν . Пересчитанные таким образом Раман- и ДИК-спектры могут быть корректно сопоставлены друг с другом.

3. Результаты и их обсуждение

Экспериментальные Раман- и ДИК-спектры пластифицированных и непластифицированного образцов ПММА представлены на рис. 1, а их приведенные спектры в координатах $I(\nu)/[N(\nu) + 1]$ и k/ν показаны на рис. 2.

Из рис. 1 видно, что экспериментальные Раман- и ДИК-спектры исходного ПММА во многом различаются. Общее же для них — это проявление широкой полосы с максимумом при $\sim 90\text{ см}^{-1}$. В Раман-спектре ПММА можно видеть также БП при $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ и резкий рост рассеяния при частотах менее 10 см^{-1} , обусловленный проявлением релаксационной составляющей спектра (β -релаксация [26]).

С пластификацией в Раман-спектре ПММА увеличивается именно релаксационная составляющая на частотах вблизи и в области БП. Рост концентрации ДФБ приводит к тому, что на спектральной кривой постепенно исчезает минимум, характеризующий переход от релаксационной составляющей спектра к колебательной (БП). В результате при 23 wt.% ДФБ в образце БП перестает проявляться.

В экспериментальных ДИК-спектрах БП не представлен отдельной полосой. Однако сравнение приведенных Раман- и ДИК-спектров исследованных образцов (рис. 2) указывает на близкое соответствие таких спектров в области $10\text{--}120\text{ см}^{-1}$. По положению и форме они имеют типичный для низкочастотных спектров линейных аморфных полимеров вид широкой асимметричной полосы с максимумом при $80\text{--}90\text{ см}^{-1}$ и перегибом (изломом) на частоте бозонного пика при $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$.

Рис. 2 показывает, что по мере пластификации основная полоса в низкочастотном спектре ПММА несколько

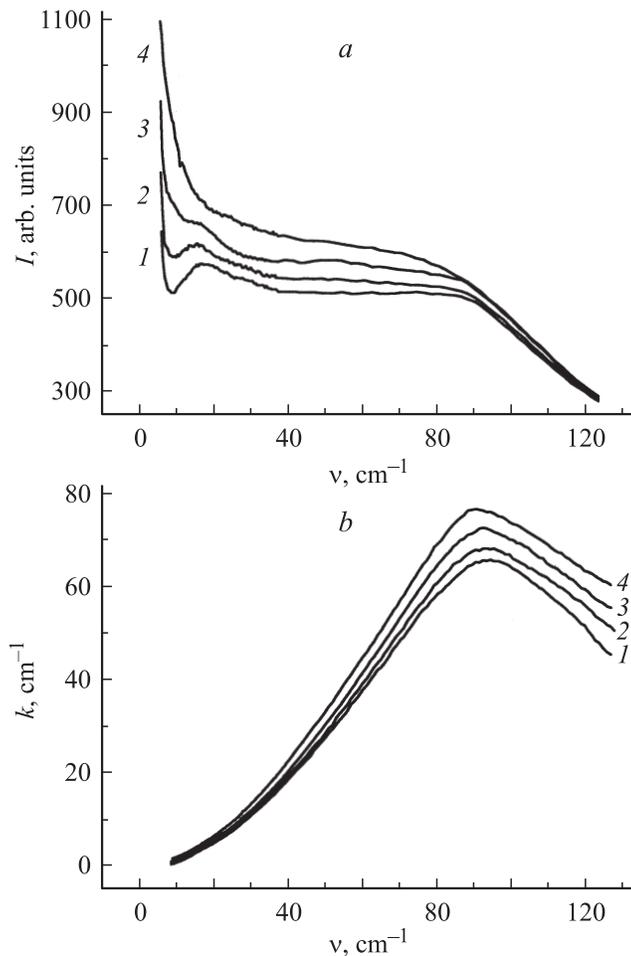


Рис. 1. Экспериментальные Раман- (*a*) и ДИК-спектры (*b*) в области $10\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ исходного ПММА (*1*) и ПММА, пластифицированного ДБФ (*2-4*), при 293 К. ПММА/ДБФ, wt.%: *2* — 91/9, *3* — 83/17, *4* — 77/23.

уширяется и возрастает по интенсивности, а также сдвигается на $5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ к низким частотам. Последнее обусловлено, очевидно, увеличением амплитуды и ангармоничности колебаний из-за ослабления межцепных взаимодействий. Особый интерес представляет практическое исчезновение перегиба в области БП ($15\text{--}20\text{ cm}^{-1}$) для пластифицированного ПММА с 23 wt.% ДБФ в приведенных Раман- и ДИК-спектрах (рис. 2).

Ранее было установлено, что основная полоса в ДИК-спектрах при частотах ниже 100 cm^{-1} относится к поглощению по механизму Поли, т. е. к малоугловым либрационным движениям (вращательным качаниям) молекул в случае низкомолекулярных веществ [27,28] или мономерных звеньев в макромолекулах [20,29,30]. К такому же движению относят и полосу при $80\text{--}90\text{ cm}^{-1}$ в Раман-спектре ПММА, имеющую сходный контур и близкое по частоте положение максимума [31].

С другой стороны, как отмечалось выше, положение перегиба на низкочастотном крыле либрационной полосы в Раман- и ДИК-спектрах ПММА зависит от

длины молекул. Опыты [18] показали, что этот перегиб находится на частоте БП при $15\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ лишь в том случае, если длина цепи превышает 2 nm. В молекулах меньшей длины БП смещается к более высоким частотам: например, при переходе от семимера к димеру этот сдвиг составлял $\sim 30\text{ cm}^{-1}$. Найденная зависимость положения перегиба спектральной кривой от длины цепи позволила связать поглощение и рассеяние на частоте БП с коррелированными либрациями звеньев на участке молекулярной цепи, сравнимом по длине со статистическим сегментом. Последний характеризует в данном случае динамическую взаимосвязь соседних звеньев в цепи и равен для ПММА шести мономерным звеньям [19].

Отсутствие перегиба на частоте БП, наблюдаемое в приведенных Раман- и ДИК-спектрах при введении 23 wt.% ДБФ в ПММА (рис. 2), дает, по нашему мнению, дополнительную информацию для понимания природы БП в полимерах, а именно подтверждает роль межцепных взаимодействий в проявлении БП.

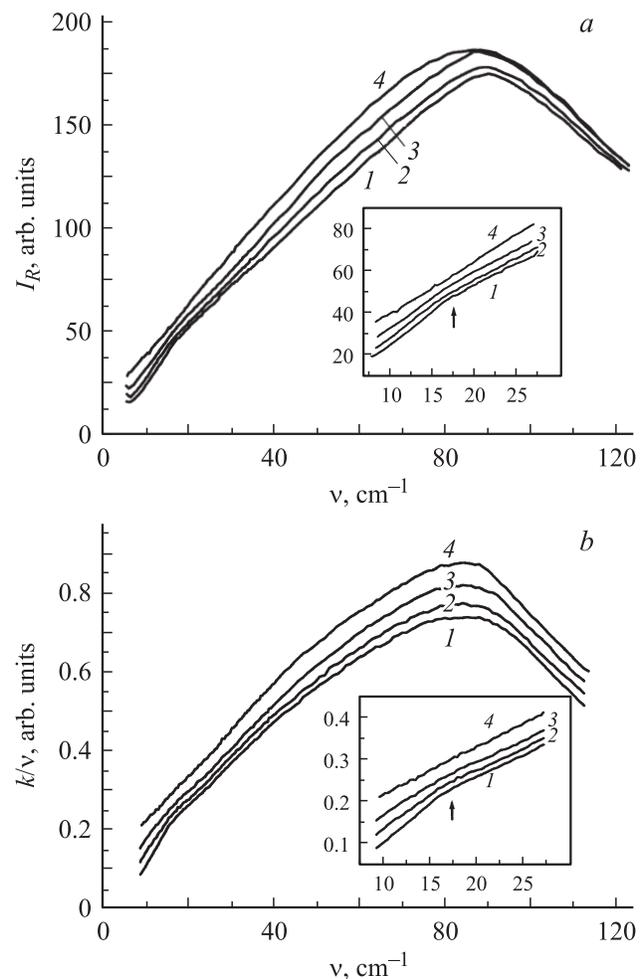


Рис. 2. Приведенные Раман- (*a*) и ДИК-спектры (*b*) в области $10\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ исходного (*1*) и пластифицированного (*2-4*) ПММА. Обозначение кривых то же, что на рис. 1. На вставках приведены начальные участки кривых в увеличенном масштабе, стрелки показывают положение бозонного пика в спектрах.

Следует отметить, что наблюдаемый эффект относится к системе с жидким пластификатором (для ДБФ $T_g = 190$ К) в отличие от предшествующих исследований на ПММА–ДБФ-системе, выполненных методами Раман-спектроскопии при 140 К [32] и нейтронной спектроскопии при 30 К [33], т.е. в условиях подавления сегментальной релаксационной динамики. В этих условиях твердотельный БП сохранялся и становился даже более выраженным. Действительно, коллективные (скоррелированные) колебательные возбуждения сохраняются в полимерной системе вплоть до гелиевых температур [12,23]. С ростом температуры их амплитуда увеличивается, и при определенных условиях они становятся непосредственными предшественниками возникновения актов сегментальной, релаксационной динамики.

В этом отношении интересно сопоставить изменения низкочастотного спектра либрационных возбуждений в ПММА с изменениями релаксационной динамики, вызванными повышением температуры или пластификацией.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и других методов экспериментально установлена общая природа перехода стеклования (α -перехода) и β -релаксации ($T_\beta < T_g$) как соответственно межмолекулярно-кооперированного и квазинеzависимого движения участков полимерных цепей, соизмеримых со статистическим сегментом [19]. Вблизи T_g параметр межцепной кооперативности сегментального движения при низких частотах $Z \approx Q_\alpha/Q_\beta \approx V_\alpha/V_\beta \approx 4 \pm 1$, где Q_α и Q_β — эффективные энергии активации этих процессов, а V_α и V_β — их активационные объемы.

Нагревание полимера выше T_g приводит к постепенному снижению кооперативности сегментального движения вследствие ослабления межмолекулярных контактов и увеличения свободного объема; начиная с температуры T_c релаксационная динамика реализуется как квазинеzависимое движение сегментов [19]. Подобная „раскооперация“ с падением масштаба акта движения при T_c в 3–4 раза предсказывается и в модели связанных мод теории стеклования [5,34].

Этот эффект может достигаться и иным путем — пластификацией полимеров [19,35]. В пределе пластификации, нарушающая межцепные взаимодействия, снижает T_g вплоть до температуры T_β , величину Q_α — до энергии активации β -перехода Q_β , активационный объем V_α — до объема статистического сегмента V_s . Показано [35], что в системе ПММА–ДБФ кооперативное движение сегментов полимера сменяется в переходе стеклования их квазинеzависимым движением ($Z \approx 1$) уже при содержании ДБФ ≈ 23 wt.% (рис. 3,а).

Для сравнения изменений, наблюдаемых в низкочастотных спектрах ПММА при повышении температуры или вследствие пластификации, воспользуемся критерием Соколова и др. [24], позволяющим оценить релаксационный вклад в Раман-спектр по величине отношения интенсивности на частоте БП к интенсивности в минимуме (≈ 10 см $^{-1}$) спектральной кривой: $R = I_{BP}/I_{\min}$.

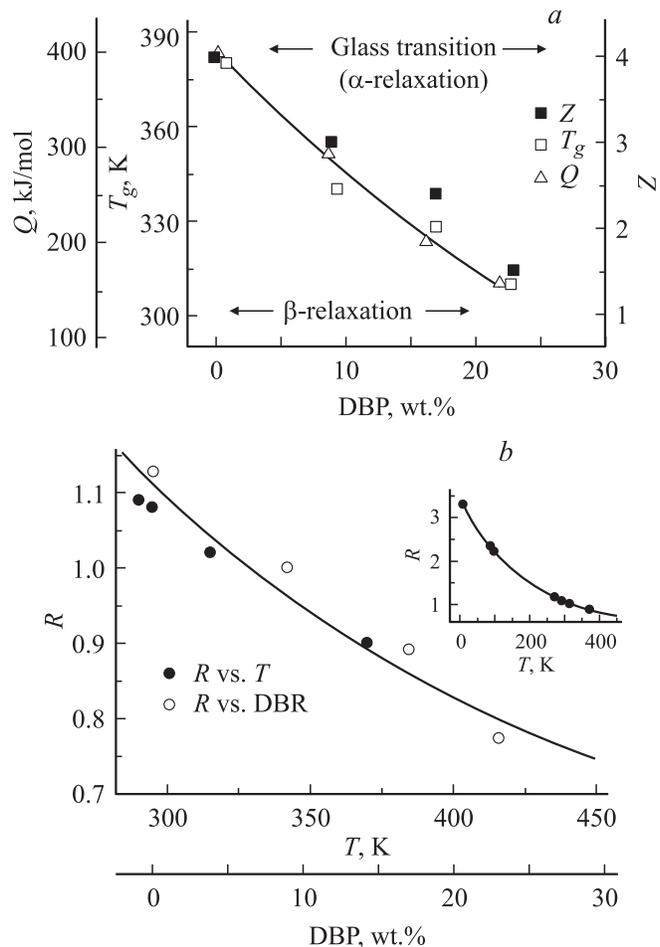


Рис. 3. Зависимости параметров T_g , Q и Z для пластифицированного ПММА от концентрации ДБФ (а) и зависимости параметра R от температуры (для исходного ПММА) (данные [23,36]) и от концентрации ДБФ в ПММА (б).

Это отношение оказалось связанным, в частности, с такой характеристикой, как скорость падения среднего времени релаксации $\langle \tau \rangle$ с ростом температуры — параметром $m = -d(\lg \langle \tau \rangle)/d(T_g/T)$. Чем больше параметр m , тем меньше величина R и существеннее релаксационный вклад в спектр. Фактически с температурой релаксационный вклад в спектр растет быстрее, чем колебательный, и при T_c он полностью перекрывает БП, свидетельствуя об окончательном переходе системы к жидкоподобному состоянию.

На рис. 3,б приведен график изменения параметра R с температурой для ПММА, построенный по данным работ [23,36]. В температурном интервале от 293 К до $T_g + (70-100^\circ)$ экспериментальные точки удовлетворительно описывались зависимостью параметра m от температуры с характерными для ПММА величинами в выражении для времени релаксации $\tau = \tau_0 \exp(B T_0)/(T - T_0)$: $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с, $T_0 \approx 285$ К, $T_g \approx 380$ К и коэффициентом $B \approx 4$ [37]. На этом же рисунке представлена зависимость параметра R , найденного из низкочастотных спектров пластифицированного

ПММА, в функции содержания пластификатора. Видно, что экспериментальные точки ложатся фактически на график изменения параметра R с температурой. При этом величина R , полученная из спектров образца с 23 wt.% ДБФ при 293 К, соответствует отношению $R = I_{BP}/I_{min}$ в спектрах непластифицированного ПММА при температуре ~ 420 К, близкой к температурам T_{II} (по Бойеру) и T_c в модели связанных мод, равной ~ 435 К для ПММА [38].

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе показана эквивалентность влияния пластификации и повышения температуры на Раман- и ДИК-спектры аморфного полимера в области $10\text{--}120\text{ см}^{-1}$, что позволяет проследить, как нарушение межцепных взаимодействий приводит к постепенному переходу от колебательного (либрационного) типа движения на частотах БП к релаксационной динамике β -процесса.

Анализ ДИК- и Раман-спектров, полученных в настоящей и предшествующих работах [17,18], подтверждает идею о том, что БП в полимерах определяется актами коррелированных либрационных возбуждений в нанобластях с повышенной когезией при внутримолекулярной (в масштабе куновского сегмента) и межцепной кооперации. Последнее подтверждается исчезновением характерного перегиба при $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$, отвечающего БП, в приведенных ДИК- и Раман-спектрах пластифицированного ПММА в условиях утраты полимером среднего порядка и стеклообразного состояния.

Список литературы

- [1] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. УФН **163**, 119 (1993).
- [2] G.P. Johari. J. Non-Cryst. Solids **307–310**, 114 (2002).
- [3] C.A. Angell. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 85 153 (2004).
- [4] A. Wypych, E. Duval, L. David, A. Mermet. Polymer **46**, 12 523 (2005).
- [5] W. Gotze, L. Sjogren. Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).
- [6] R.F. Boyer, R.L. Miller. Macromolecules **17**, 365 (1984).
- [7] S.R. Elliot. Europhys. Lett. **19**, 201 (1992).
- [8] В.А. Багрянский, В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, Л.М. Пушаев. ФТТ **30**, 2360 (1988).
- [9] U. Buchenau, Y.M. Galperin, V.I. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos, H.R. Schrober. Phys. Rev. B **46**, 2798 (1992).
- [10] R. Shuker, R.W. Gammon. Phys. Rev. Lett. **25**, 122 (1970).
- [11] A.J. Martin, W. Brenig. Phys. Status Solidi **64**, 163 (1974).
- [12] A. Mermet, N.V. Surovtsev, E. Duval, J. Jal, J. Dupuy-Philos, A. Dianous. Europhys. Lett. **36**, 277 (1996).
- [13] В.К. Малиновский. ФТТ **41**, 805 (1999).
- [14] V.N. Novikov. J. Non-Cryst. Solids **235–237**, 196 (1998).
- [15] H.R. Schober. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 52 659 (2004).
- [16] K.L. Ngai. J. Non-Cryst. Solids **353**, 4237 (2007).
- [17] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov, L.M. Egorova, E.V. Kober. 3rd Int. Meeting on relaxation in complex systems. Vigo, Spain (1997). P. VI-4.

- [18] В.А. Рыжов. ФТТ **44**, 2229 (2002).
- [19] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Химия, Л. (1990). 255 с. [V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential scanning calorimetry of polymers. Physics, chemistry, analysis, technology. Ellis Horwood, N. Y. (1994). 253 p.].
- [20] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. Adv. Pol. Sci. **114**, 43 (1994).
- [21] В.А. Рыжов, В.А. Берштейн. Высокомолекуляр. соединения А **31**, 2482 (1989).
- [22] В.А. Рыжов, М.В. Тонков. В сб.: Молекулярная спектроскопия / Под ред. М.О. Буланина. Изд-во ЛГУ, Л. (1973). С. 103.
- [23] V.N. Novikov, A.P. Sokolov, B. Stube, N.V. Surovtsev, E. Duval, A. Mermet. J. Chem. Phys. **107**, 1057 (1997).
- [24] A.P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, A. Kudlik, E. Rossler. J. Non-Cryst. Solids **172–174**, 139 (1994).
- [25] G. Caliskan, A. Kisliuk, V.N. Novikov, A.P. Sokolov. J. Chem. Phys. **114**, 10 189 (2001).
- [26] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. ФХС **22**, 204 (1996).
- [27] J.P. Poley. J. Appl. Sci. B **4**, 337 (1955).
- [28] M.W. Evans, G.J. Evans, W.T. Coffey, P. Gricolini. Molecular dynamics theory of band spectra. Wiley-Interscience, N. Y. (1982). 866 p.
- [29] G.W. Chantry, J.W. Fleming, E.A. Nicol, N.A. Willis, M.E.A. Cudby. Infrared Phys. **12**, 101 (1972).
- [30] В.А. Рыжов, В.А. Берштейн. Высокомолекуляр. соединения А **31**, 451 (1989).
- [31] F. Viras, T.A. King. Polymer **26**, 899 (1984).
- [32] E. Duval, M. Kozanecki, L. Saviot, L. David, S. Etienne, V.A. Berstein, V.A. Ryzhov. Europhys. Lett. **44**, 747 (1998).
- [33] L. Saviot, E. Duval, J.F. Jal, A.J. Dianoux, V.A. Bershtein, L. David, S. Etienne. Phil. Mag. B **82**, 533 (2002).
- [34] V.N. Novikov, A.P. Sokolov. Phys. Rev. E **67**, 031 507 (2003).
- [35] В.А. Берштейн, Л.М. Егорова, В.М. Егоров, А.Б. Синани. Высокомолекуляр. соединения А **31**, 2482 (1989).
- [36] N.V. Surovtsev, T. Achibat, E. Duval, A. Mermet, V.N. Novikov. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 8077 (1995).
- [37] R. Bohmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek. J. Chem. Phys. **99**, 4201 (1993).
- [38] S.N. Murthy. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **31**, 475 (1993).