

Изучение быстрых релаксаций в стеклообразном полимере методом длинноволновой ИК-спектроскопии

© В.А. Рыжов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2016 г.)

Изучена температурная зависимость длинноволновых ИК-спектров стеклообразного полимера полиметилметакрилата в диапазоне $\nu = 10\text{--}130\text{ см}^{-1}$ при температурах от 90 до 420 К. Их анализ позволил обнаружить поглощение, соответствующее двум быстрым релаксационным процессам: 1) 180° поворотам ОСО-плоскости боковых групп; 2) переориентации звеньев основной цепи. Найдены энергии активации этих процессов.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44609.440

1. Введение

Разработке молекулярных механизмов сегментальной динамики в полимерах посвящено большое число теоретических и экспериментальных исследований, приведших к пониманию природы основных релаксационных переходов. В то же время вопросы, касающиеся более локальной, мелкомасштабной (в пределах боковой группы или звена цепи) подвижности, нуждаются в дальнейшем выяснении, тем более что макро- и микродинамика в полимерах тесно взаимосвязаны. Отметим, что основной метод исследования локальной динамики полимерных молекул — молекулярно-динамическое моделирование — хотя и является весьма информативным, все же определяет не все детали динамики.

Сравнительно недавно к исследованию процессов более быстрых, чем сегментальные перегруппировки в макромолекулах, стала привлекаться рамановская спектроскопия, показавшая возможность единообразного описания как индивидуальной, так и коллективной подвижности молекул [1]. Важным явилось установление того факта, что в рамановских спектрах полимеров в диапазоне 0.03–3 THz ($\sim 1\text{--}100\text{ см}^{-1}$) проявляются как крутильное колебание отдельных звеньев (либрационная полоса), так и их коллективное движение („бозонный“ пик), а также релаксационная составляющая („ β -fast“ потери) на частотах квазиупругого рассеяния [2,3].

Природа быстрых молекулярных процессов, наблюдаемых в низкочастотных спектрах, в настоящее время активно обсуждается в литературе, в том числе на основе данных, полученных методом длинноволновой ИК (FIR)-спектроскопии, позволяющей конкретизировать их механизмы [4,5]. В модели связанных мод теории стеклования эти процессы относят к проявлению β -релаксации, предшествующей релаксации структурной [6]. Рассматривается и вклад элементарных процессов типа локальных конформационных переориентаций в основной цепи и боковых группах [7]. Подобная неоднозначность

отнесения быстрых процессов в полимерах объясняется тем, что зачастую оно ведется с использованием феноменологических представлений, основанных на таких усредненных характеристиках вещества, как свободный объем, коэффициенты вязкости, диффузии и т.п.

Более уверенно конкретизировать механизмы молекулярных движений, ответственных за пикосекундную динамику молекул, позволяют молекулярно-кинетические теории, основанные на представлениях о генетической связи колебательных и релаксационных форм движения [8]. Примером такого подхода может служить работа [9], в которой было установлено, что релаксационная составляющая на частотах квазиупругого рассеяния в рамановских спектрах полистирола и поликарбоната, измеренных в интервале 3–1000 GHz при температурах ниже температуры стеклования, обусловлена температурно-активированными переходами через барьер высотой $\sim 500\text{ К}$ [10].

Возможность определить величину энергии активации быстрых перегруппировок в полиметилметакрилате (PMMA) на основе изменений спектральных параметров низкочастотного поглощения с температурой использовалась и в настоящей работе для выяснения природы релаксационного вклада в FIR-спектры этого полимера.

2. Методика

Опыты проводились на пленках блочного атактического полиметилметакрилата среднечисловым молекулярным весом $M_n \approx 500\,000\text{ g/mol}$ и толщиной $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$, полученных прессованием при 150°C и выдержкой в течение 3–5 h при 110°C . FIR-спектры регистрировались на двух спектрометрах: в диапазоне $10\text{--}50\text{ см}^{-1}$ на спектрометре ЛГУ [11], модернизированном с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации; в диапазоне $50\text{--}150\text{ см}^{-1}$ на спектрометре FIS-21 Hitachi. Спектры записывались с разрешением $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$

при отношении сигнал/шум порядка 100. Погрешность измерения частоты составляла $2\text{--}3\text{ см}^{-1}$, погрешность измерения коэффициента поглощения $k = (t)^{-1} \ln(I_0/I)$ (где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через образец толщиной t излучения соответственно) составляла $5\text{--}10\%$. Для измерения спектров в температурном интервале от 90 до 273 К использовалась кювета-криостат с окнами из кристаллического кварца. FIR-спектры в интервале от комнатной температуры до $\sim 413\text{ К}$ получали, используя термостатированную кювету с сапфировыми окнами. Теплоизоляция в обоих случаях достигалась размещением кювет в вакууме. Температура образца измерялась термопарой медь—константан, ее стабильность была не ниже $\pm 2^\circ\text{C}$. В интервале от 10 до 50 см^{-1} для каждой температуры проводилось до пяти параллельных измерений.

3. Результаты и их обсуждение

FIR-спектры PMMA представлены на рис. 1 в виде зависимости k/ν от ν . Представление FIR-спектров в таких координатах позволяет сравнивать их с рамановскими спектрами, приведенными в координатах $I(\nu)/(N+1)$, где $I(\nu)$ — измеренная интенсивность рассеяния, а $N+1$ — Бозе-фактор.

Как и приведенные рамановские спектры PMMA, зарегистрированные в области $5\text{--}150\text{ см}^{-1}$ для разных температур [12], приведенные FIR-спектры PMMA имеют интенсивную полосу при $\sim 90\text{ см}^{-1}$ с особенностью на частотах, близких к положению бозонного пика (BP) в рамановских спектрах.

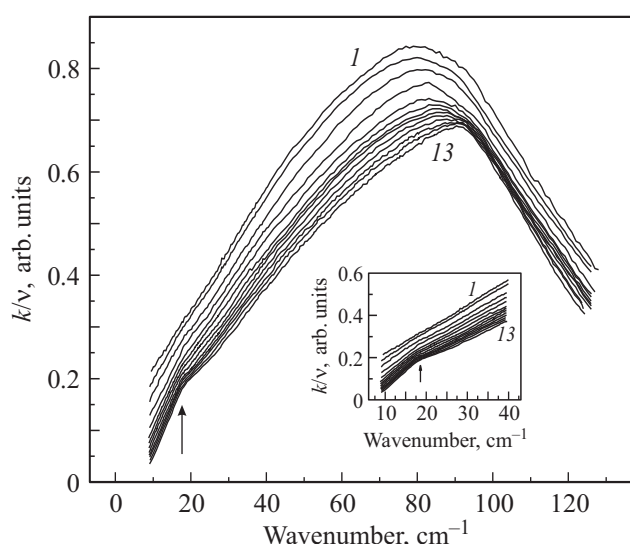


Рис. 1. Приведенные FIR-спектры ПММА в области $10\text{--}130\text{ см}^{-1}$ при различных температурах. $T, \text{ К}$: 1 — 420, 2 — 403, 3 — 368, 4 — 333, 5 — 293, 6 — 273, 7 — 253, 8 — 233, 9 — 193, 10 — 173, 11 — 153, 12 — 123, 13 — 90. На вставке показаны начальные участки кривых в увеличенном масштабе, стрелки отмечают положение бозонного пика в спектрах.

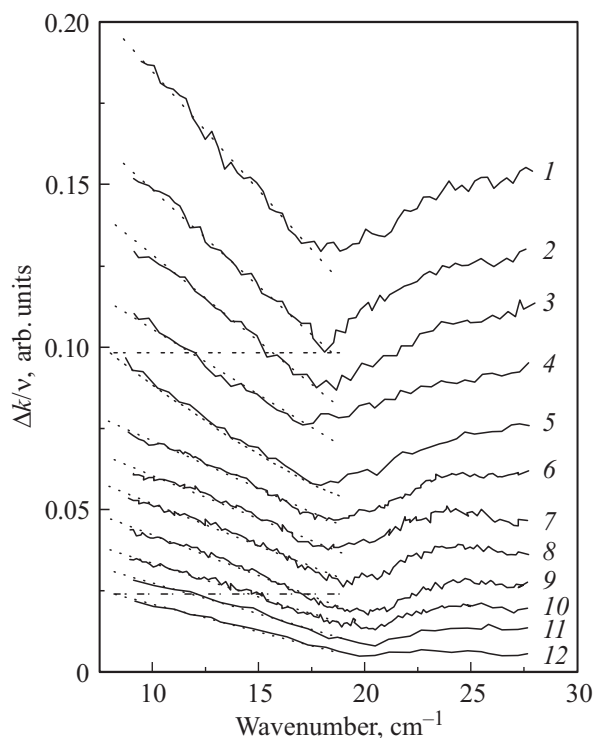


Рис. 2. Спектры, полученные вычитанием из FIR-спектров PMMA при температурах от 420 до 123 К спектра PMMA при 90 К. Обозначения те же, что на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что по мере повышения температуры полоса поглощения при $\sim 90\text{ см}^{-1}$ несколько уширяется и ее интенсивность растет, а максимум сдвигается на $3\text{--}5\text{ см}^{-1}$ к низким частотам. Последнее обусловлено, очевидно, увеличением амплитуды и ангармоничности колебаний из-за ослабления межмолекулярных взаимодействий. Особый интерес представляет рост интенсивности ее длинноволнового крыла на частотах ниже BP, что свидетельствует об увеличении релаксационной составляющей спектра [12]. Динамику роста интенсивности длинноволнового крыла полосы иллюстрирует рис. 2, на котором приведены разностные спектры, полученные вычитанием из них спектра PMMA при 90 К, представляющего собой, как это следует из работы [12], в основном чисто колебательный вклад.

Как видно из зависимости интенсивности разностного спектра от температуры (рис. 3), рост поглощения в области $8\text{--}20\text{ см}^{-1}$ не является монотонным. В ней явно прослеживаются две стадии: „низкотемпературная“ (от 90 до $\sim 260\text{ К}$, и более резкая „высокотемпературная“ (от ~ 260 до 420 К). Поскольку температура, с которой начинается конформационная подвижность в PMMA, близка к 260 К [13], это позволяет предположить, что резкий рост интенсивности разностного спектра обусловлен именно таким процессом.

Чтобы подтвердить это предположение, оценим высоту потенциального барьера „высокотемпературного“ релаксационного процесса, используя имеющиеся экспе-

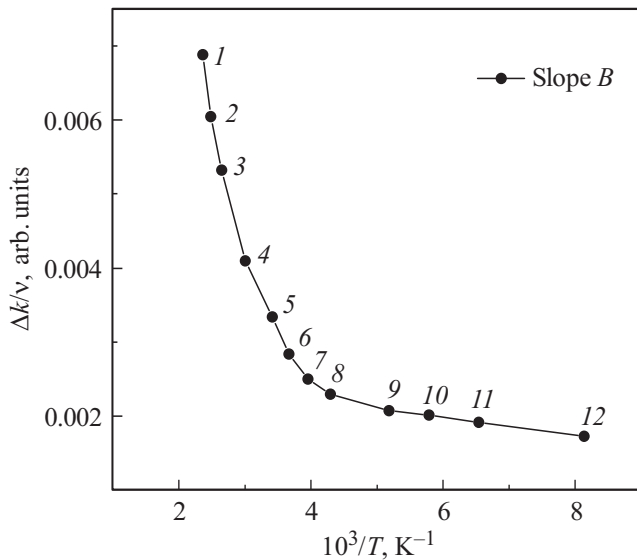


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности FIR-спектров РММА в области 8–20 см⁻¹. Обозначения те же, что на рис. 1.

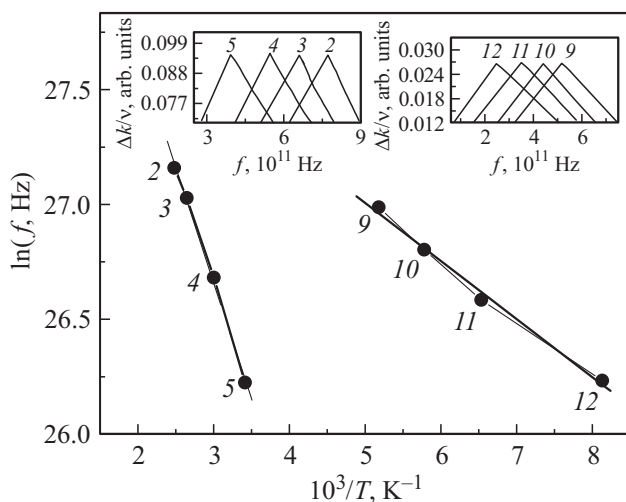


Рис. 4. Зависимости частотного положения „высокотемпературных“ (2–5) и „низкотемпературных“ (9–12) релаксационных потерь от температуры. На вставках схематически показано смещение пика этих потерь с температурой. Обозначения те же, что на рис. 1.

риментальные данные по его температурному смещению. Например, так, как это делается в методике динамического механического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии или при диэлектрических измерениях, когда энергию активации релаксационного процесса определяют по линейной зависимости смещения частоты релаксационного пика f с температурой $\ln f(1/T)$ и формуле $E = -Rd(\ln f)/d(1/T)$, где R — универсальная газовая постоянная, а $f = cv$ (c — скорость света в вакууме).

Поскольку на высоких частотах релаксационный пик с температурой сдвигается параллельно самому себе, сохраняя амплитуду и полуширину [14], построение такой зависимости можно проводить не только по положению максимума. В нашем случае пик релаксационных потерь не попадает в исследованный интервал длин волн, поэтому смещение его частоты определялось по смещению низкочастотного крыла разностного спектра при вариации температуры. На рис. 2 изменение положения низкочастотного крыла при $\Delta k/v = 0.09$ для „высокотемпературного“ и при $\Delta k/v = 0.02$ для „низкотемпературного“ релаксационных процессов показаны горизонтальными штриховыми линиями.

Полученные таким образом зависимости $\ln f(1/T)$ представлены на рис. 4 (вставки иллюстрируют смещение „пиков“ выделенных релаксационных процессов). По наклону этих зависимостей (B) и формуле $E = -8.3B$ (J/mol) были определены энергии активации „низкотемпературного“ и „высокотемпературного“ процессов, составившие ~ 2 и 8 kJ/mol соответственно.

Энергия активации первого из них близка к энергии активации быстрой релаксации в поливинилацетате (1.9 kJ/mol), отнесенной к 180° поворотам ОСО-группы [15]. Барьер второго быстрого процесса соответствует разности энергий поворотных изомеров в РММА, а то, что он начинает проявляться при температуре появления конформационной подвижности в РММА, позволяет считать его высокочастотным аналогом β -релаксации в этом полимере.

4. Заключение

Таким образом, проведенное в работе изучение FIR-спектров поглощения полиметилметакрилата в диапазоне $\nu = 10\text{--}130$ см⁻¹ при температурах от 90 до 420 К, показало, что они содержат информацию не только о локальной колебательной подвижности мономерных звеньев этого стеклообразного полимера, но и о том, что начиная с температуры β -перехода $T \approx 260$ К в РММА реализуется релаксационная динамика.

По линейной зависимости частотного положения релаксационных потерь с температурой найдены энергии активации двух быстрых релаксационных процессов в этом стеклообразном полимере: 180° поворотов ОСО-плоскости боковых групп и конформационной переориентации мономерных звеньев.

Список литературы

- [1] У. Коффи, М. Ивенс, П. Григолини. Молекулярная диффузия и спектры. Наука, М. (1987). 397 с.
- [2] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. ФХС **22**, 204 (1996).
- [3] G.P. Johari. J. Non-Cryst. Solids. **307–310**, 114 (2002).
- [4] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. Adv. Polym. Sci. **114**, 43 (1994).
- [5] В.А. Рыжов. ФТТ **44**, 2229 (2002).
- [6] W. Götze, L. Sjogren. Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).

- [7] T. Kanaya, K. Kaji. *Adv. Polym. Sci.* **154**, 87 (2001).
- [8] Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. *Физическая кинетика макромолекул. Химия, Л.* (1986). 272 с.
- [9] N.V. Surovtsev, J.A. Wiedersich, V.N. Novikov, E. Rossler, A.P. Sokolov. *Phys. Rev. B* **58**, 14888 (1998).
- [10] K.S. Gilroy, W.A. Phillips. *Phil. Mag.* **43**, 735 (1981).
- [11] В.А. Рыжов, М.В. Тонков. В сб.: *Молекулярная спектроскопия / Под ред. М.О. Буланина. Изд-во ЛГУ, Л.* (1973). С. 103.
- [12] N.V. Surovtsev, T. Achibat, E. Duval, A. Mermet, V.N. Novikov. *J. Phys: Condens. Matter.* **7**, 8077 (1997).
- [13] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия. Химия, Л.* (1990). 255 р.
- [14] H.Z. Cummins, G. Li, Y.H. Hwang, G.Q. Shen, W.M. Du, J. Hernandez, N.J. Tao. *Z. Phys. B* **103**, 501 (1997).
- [15] C. Zhang, V. Arrighi, S. Gagliardi, I.J. McEwen, J. Tanchanich, M.T.F. Telling, J.-M. Zanotti. *Chem. Phys.* **328**, 53 (2006).