

02

Изучение низкоэнергетических процессов в полиметилметакрилате и его короткоцепочечных олигомерах методом терагерцовой ИК и рамановской спектроскопии

© В.А. Рыжов

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 27.11.2018 г.

В окончательной редакции 02.09.2019 г.

Принята к публикации 03.09.19 г.

На основании данных низкочастотной (терагерцовой) ИК и рамановской спектроскопии установлено, что низкоэнергетические колебательные возбуждения в ПММА и его олигомерах со степенью полимеризации $n = 2, 7, 9$ и 50 обусловлены малоугловой коррелированной крутильно-колебательной динамикой, подготавливающей релаксационную подвижность макромолекул. Определен минимальный размер участка цепи („крутильно-колебательный сегмент“), спектр которого идентичен спектру высокомолекулярного полимера.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, низкоэнергетические колебательные возбуждения, релаксационная подвижность, олигомеры ПММА.

DOI: 10.21883/OS.2019.12.48682.340-18

Введение

Аморфные полимеры, как известно, в зависимости от температурно-временной шкалы, на которой они исследуются, обнаруживают вязкоупругие свойства, определяемые молекулярной подвижностью с очень разной динамикой. При низких температурах или на коротких временах, когда молекулярная подвижность в основном локализована, макроскопическое механическое и диэлектрическое поведение аморфных полимеров проявляется в виде так называемых вторичных релаксаций.

Несмотря на большое число исследований, опубликованных по обнаружению вторичных релаксаций, вопрос об их происхождении все еще остается дискуссионным. Чаще всего в настоящее время проявление молекулярной подвижности в застеклованных полимерах связывают с низкоэнергетическими возбуждениями типа: малоугловой либрации звеньев цепи или молекул [1]; коррелированными колебаниями, проявляющимися как бозонный пик (БП) в ИК и рамановских спектрах [2], переориентационными процессами, проявляющихся как быстрые релаксационные явления [3].

Природа БП в настоящее время широко обсуждается. Ряд авторов полагает, что появление дополнительных квазилокальных колебательных мод связано с существованием в неупорядоченных средах среднего порядка и когезионной неоднородности [4]. Другие относят их к коррелированным колебаниям: например, в кварце — крутильным колебаниям в цепочке из нескольких тетраэдров SiO_4 [5].

В предыдущей работе [6] нами на основании сравнительного изучения ИК и рамановских спектров эти низкоэнергетические возбуждения в пластифицированном

полиметилметакрилате (ПММА) были предположительно отнесены к либрационному движению в участках полимерной молекулы из нескольких мономерных звеньев. Целью настоящей работы является экспериментальная проверка этого предположения.

Методика

Образцы аморфного ПММА и его короткоцепочечных олигомеров со степенью полимеризации $n \cong 2, 7, 9$ и 50 синтезированы в ИХФ РАН методом каталитической передачи цепи на молекулу порфирина кобальта [7]. Все они, кроме димера, были приготовлены в виде пленок толщиной от 10 до $100 \mu\text{m}$ для записи ИК спектров и в виде параллелепипедов с полированными гранями для получения рамановских спектров. Димер помещали в кювету с окнами из поли-4-метил-1-пентена, прозрачного на низких частотах. Измерения проводились при двух температурах: комнатной и температуре жидкого азота.

ИК спектры регистрировали на двух спектрометрах: в области от 10 до 50 cm^{-1} на спектрометре ЛГУ [8], модернизированном с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации, а в диапазоне $50\text{--}130 \text{ cm}^{-1}$ с использованием прибора FIS-21 Hitachi. Разрешение равнялось $1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$. Погрешность определения положения максимума полос составляла $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$. Ошибка измерения коэффициента поглощения $k = \ln(J_0/J)/(t - t_0)$, где J_0 и J — пропускание образцов толщиной t_0 и t соответственно, составляла $5\text{--}10\%$.

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

линии 488 nm порядка 0.1 W. Спектральная ширина щели равнялась 2 cm^{-1} . Зарегистрированные спектры $I(\nu)$, усредненные по 10 сканированиям в области $5\text{--}130 \text{ cm}^{-1}$, нормировались с учетом спектральной функции прибора и частотного фактора рассеяния. Расчет низкочастотных рамановских спектров проводился путем преобразования полученных экспериментальных спектров по широко используемой формуле [9,10]:

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

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

Представление рамановского 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 оптических частотах коэффициент поглощения k пропорционален величине $\nu\epsilon''(\nu)$, спектру $I(\nu)/[N(\nu) + 1]$ отвечает и ИК спектр в координатах k/ν . Пересчитанные таким образом рамановские и ИК спектры могут быть корректно сопоставлены друг с другом.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рамановские и ИК спектры ПММА и его олигомеров в диапазоне $10\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ в координатах $I_R = I(\nu)/[N(\nu) + 1]$ и k/ν соответственно. Они имеют типичный для низкочастотных спектров линейных аморфных полимеров вид широкой асимметричной полосы с максимумом при $80\text{--}90 \text{ cm}^{-1}$ и изломом на частоте бозонного пика при $15\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$ [1].

Выполненные ранее исследования низкочастотных ИК спектров низкомолекулярных веществ и полимеров позволяют отнести рассматриваемую полосу к поглощению, обусловленному либрацией (вращательными колебаниями) мономерных звеньев в макромолекулах ПММА, т. е. к поглощению по механизму Поли [11].

К такому же движению следует отнести и обсуждаемую полосу в рамановском спектре ПММА, имеющую сопоставимый контур и близкое по частоте положение максимума [12].

Незначительное уширение полосы и сдвиг ее максимума в сторону низких частот в спектрах олигомеров, по-видимому, вызваны увеличением амплитуды и ангармоничности либрационных колебаний в низкомолекулярных аналогах ПММА.

Идентичность механизмов формирования полос в низкочастотных ИК и рамановских спектрах конденсированных сред подтверждается многочисленными данными [13]. В одной из наиболее распространенных моделей, применяемых в настоящее время для анализа поглощения по механизму Поли [14], либрационное движение молекулы с моментом инерции (I) совершается в пределах образованной ее ближайшим окружением потенциальной ямы, имеющей форму $U(\phi) = U_0 \sin^2 \pi\phi/2\xi$, с

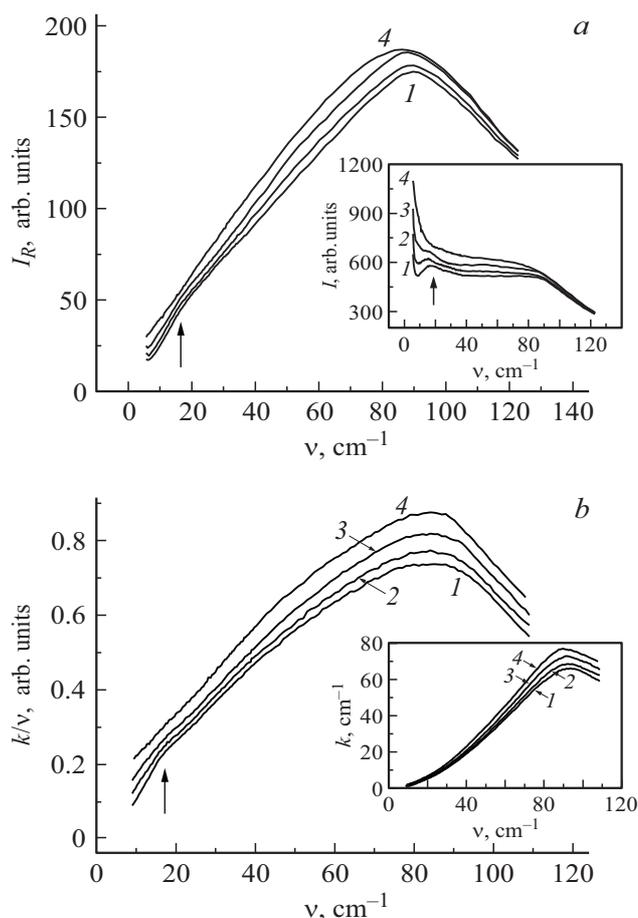


Рис. 1. Приведенные рамановские (а) и ИК спектры (б) в области $10\text{--}120 \text{ cm}^{-1}$ исходного ПММА (1) и его олигомеров с $n = 9$ (2), 7 (3) и 2 (4). На вставках представлены их экспериментальные рамановские и ИК спектры на тех же частотах. Стрелки показывают положение бозонного пика в спектрах.

круговой частотой

$$\omega = 2\pi c\nu_{\text{libr}} \cong \pi/\xi(U_0/2I)^{1/2}, \quad (1)$$

где U_0 — глубина ямы, ξ — ее полуугловая апертура (ширина на высоте, равной половине полного барьера), ϕ — амплитуда либрации.

Модель предсказывает положение максимума либрационной полосы в низкочастотных спектрах полярных и неполярных жидкостей. Найденные с ее помощью межмолекулярные барьеры либрационного движения соответствуют полученным другими методами [15].

Подобный подход для полимеров дает хорошее согласие с экспериментом при условии, что либрирующей единицей является мономерное звено макромолекулы. В таких расчетах принимается, что либратор имеет форму шара с моментом инерции $I = 2MR^2/5$, где M — его молекулярная масса, а R — эквивалентный радиус.

В случае ПММА оценка размеров либратора по $\nu_{\text{libr}} = 95 \text{ cm}^{-1}$ в выражении (1), исходящая из энергии

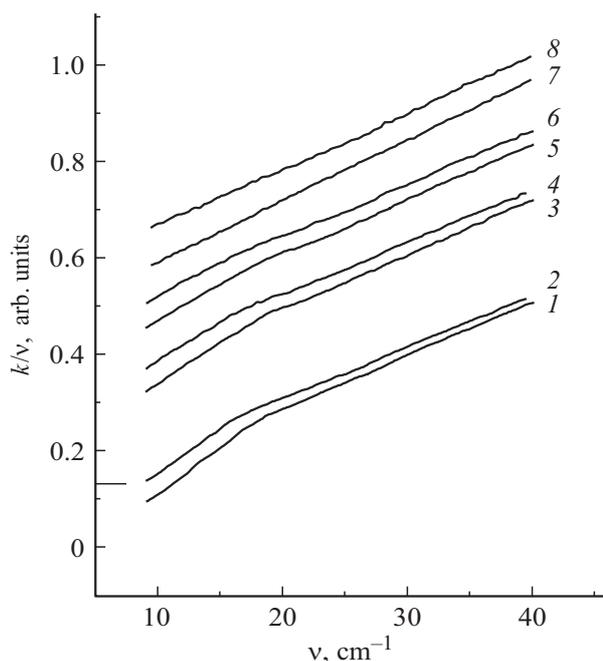


Рис. 2. Приведенные ИК спектры ПММА (1, 2), олигомеров с $n = 9$ (3, 4), 7 (5, 6) и 2 (7, 8) при $T = 90$ (1, 3, 5, 7) и 293 К (2, 4, 6, 8) в диапазоне $10\text{--}40\text{ cm}^{-1}$. Спектры олигомеров смещены по оси ординат.

активации δ -перехода [16] и наличия в макромолекулах ограниченных крутильных колебаний с амплитудой $10^\circ\text{--}15^\circ$ [17], дает величину $R = 0.25\text{ nm}$, что близко к ван-дер-ваальсову радиусу мономерного звена этого полимера.

Полученный результат является дополнительным аргументом в пользу отнесения полосы с максимумом при 95 cm^{-1} в низкочастотных рамановских и ИК спектрах ПММА и его олигомеров к либрационному движению мономерного звена макромолекулы.

Обратимся к другой особенности низкочастотных ИК и рамановских спектров ПММА и его олигомеров — перегибу на низкочастотном крыле изучаемой полосы. В исходном (экспериментальном) рамановском спектре ПММА частота максимума бозонного пика ν_{BP} имеет значение $16\text{--}18\text{ cm}^{-1}$ [9, 18]. После „приведения“ экспериментального спектра в координаты $I(\nu)/N(\nu) + 1$ бозонный пик трансформируется в перегиб на низкочастотном крыле полосы на той же частоте — ν_{BP} (рис. 1, а).

При сравнения приведенных рамановских спектров с приведенными в координаты $k(\nu)/\nu$ ИК спектрами (рис. 1, б) видно, что в перестроенных ИК спектрах ПММА на частоте бозонного пика $\nu_{BP} \cong 16\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ также наблюдается аналогичный перегиб.

С целью выяснения молекулярной природы перегиба на низкочастотном крыле либрационной полосы рассмотрим приведенные ИК и рамановские спектры ПММА и его олигомеров (рис. 1 и 2). Из них следует,

что с увеличением длины цепи перегиб на спектральной кривой смещается в сторону низких частот. Зависимость его положения — ν_{BP} от длины цепи олигомера, выраженной числом мономерных звеньев n , представлена на рис. 3. На эту же зависимость ложится и частота основного максимума полосы, обусловленной либрацией одного мономерного звена.

Это свидетельствует о том, что перегиб на низкочастотном крыле основной полосы тоже характеризует либрационное движение, которое, как показывает зависимость ν_{BP} от n , следует отнести к движению, в котором участвует несколько мономерных звеньев. График на рис. 3 позволяет оценить максимальное число звеньев цепи, вовлеченных в это коррелированное либрационное движение. В случае ПММА и его олигомеров оно не превышает 5–7 мономеров.

Длин L такого участка основной цепи можно также определить, используя следующее выражение [9]:

$$L \approx c_t(c\nu_{BP})^{-1}, \quad (2)$$

где c — скорость света в вакууме, c_t — „поперечная“ скорость звука (скорость сдвиговой волны). Для ПММА $c_t \cong 1.42\text{ km/s}$ [18]. Подставив в (2) это значение и значение частоты бозонного пика $\nu_{BP} = 17\text{ cm}^{-1}$, находим, что в ПММА $L \cong 3\text{ nm}$. Полученная величина отвечает длине участка полимерной цепи из шести мономерных звеньев и близка к размеру статистического сегмента Куна для ПММА [19]. Сегмент характеризует в данном случае динамическую взаимосвязь соседних звеньев в полимерной цепи.

Если в выражение (2) подставить значение частоты максимума либрационной полосы $\nu_{\text{libr}} = 95\text{ cm}^{-1}$, то найденное значение длины участка полимерной молекулы оказывается равным 0.5 nm , т.е. длине мономерного звена в ПММА.

Итак, широкая полоса в низкочастотных ИК и рамановских спектрах ПММА и его олигомеров с максимумом при 95 cm^{-1} характеризует крутильные колебания мономерного звена полимера, тогда как перегиб на ее

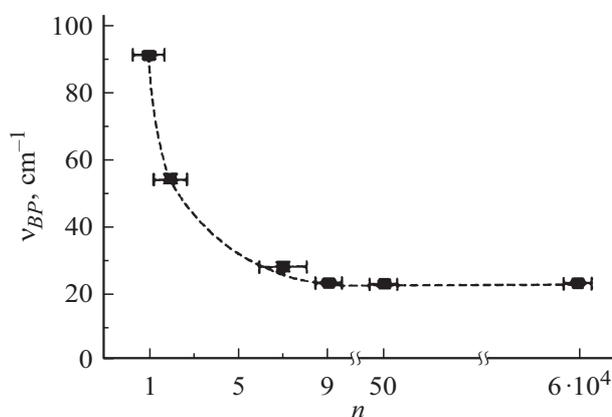


Рис. 3. Зависимость ν_{BP} от степени полимеризации, выраженной числом мономерных звеньев n .

низкочастотном крыле при $16\text{--}18\text{ cm}^{-1}$ обусловлен коррелированными крутильными колебаниями с участием нескольких мономерных звеньев.

Примечательно, что линейные размеры области коллективных колебательных возбуждений и в других стеклообразных полимерах сопоставимы с размерами их статистических сегментов. Так, из анализа рамановских спектров стеклообразного полистирола (ПС) и его олигомеров [20,21] следует, что размер указанной области здесь составляет 6–8 мономерных звеньев (статистический сегмент ПС равен 8 звеньям [19]). Для полибутадиена [21] и полипропиленгликоля [22] область коллективных колебательных возбуждений включает соответственно 11 и 7 мономерных звеньев, что также близко к величинам статистических сегментов для этих полимеров.

Существенно и то, что найденный из частоты ν_{BP} в низкочастотных ИК и рамановских спектрах линейный размер области коррелированных либрационных возбуждений близок к минимальному фрагменту полимерной цепи, необходимому для осуществления в ней поворотного-изомерного перехода. Движение участков такой длины, совершающееся в местах наименее плотной упаковки макромолекул, лежит в основе β -релаксации [19,23]. Оно является аналогом релаксации Джохари–Гольдштейна [24] в низкомолекулярных застеклованных жидкостях, которая заключается в переориентации молекулы под действием тепловых флуктуаций. При этом молекула преодолевает потенциальный барьер U_0 , сформированный ее ближайшим окружением.

β -переходу, как известно, предшествует универсальный γ -процесс [25]: малоугловые крутильные колебания — либрация молекул, которая, как уже отмечалось [1], обуславливает появление полосы Поли в низкочастотных ИК и рамановских спектрах конденсированных сред на частоте ν_{libr} . То есть по низкочастотным ИК и рамановским спектрам можно непосредственно определять как параметры либрационного движения, подготавливающего β -релаксацию, так и размеры участков полимерной цепи, вовлеченных в это движение при β -переходе.

Обратимся вновь к рис. 2. Из него видно, что интенсивность низкочастотного крыла либрационной полосы (в области частот, меньших ν_{BP}) растет при повышении температуры. Подобный эффект ранее наблюдался в рамановских спектрах стеклообразных твердых тел [9,26]. Согласно этим исследованиям, увеличение интенсивности ниже ν_{BP} обусловлено растущим с температурой вкладом β -процесса. Следовательно, частота перегиба в низкочастотных ИК и рамановских спектрах ПММА соответствует, кроме того, и границе перехода от резонансного типа поглощения к релаксационному, когда число звеньев, вовлеченных в либрационное движение, оказывается достаточным для конформационной перестройки в полимерной цепи.

Таким образом, анализ низкочастотных ИК и рамановских спектров ПММА и его олигомеров показал сле-

дующее. Изученная полоса поглощения по механизму Поли характеризует крутильные колебания (либрации) мономерных звеньев этих полимеров, обуславливающие универсальный γ -процесс (δ -переход в полимерной терминологии). Найденная по частоте перегиба на низкочастотном крыле этой полосы ν_{BP} максимальная длина корреляционного участка макромолекулы близка к размеру статистического сегмента, движение которого лежит в основе релаксационного β -перехода. Частоты ниже частоты бозонного пика ν_{BP} соответствуют релаксационной подвижности макромолекул, которая реализуется, когда число мономерных звеньев, вовлеченных в либрационное движение, становится достаточным для осуществления конформационного перехода в полимерной цепи.

Список литературы

- [1] *Bershtein V.A., Ryzhov V.A.* // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 114. P. 43.
- [2] *Рыжов В.А., Берштейн В.А.* // ФТТ. 2008. Т. 50. № 10. С. 1901; *Ryzhov V.A., Bershtein V.A.* // Phys. Solid State. 2008. V. 50. N 10. P 1985.
- [3] *Рыжов В.А.* // ФТТ. 2017. Т. 59. № 7. С. 1422; *Ryzhov V.A.* // Phys. Solid State. 2017. V. 59. N 7. P. 1450.
- [4] *Shuker R., Gammon R.W.* // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 222.
- [5] *Bembek S.D., Laird B.B.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 2340.
- [6] *Рыжов В.А.* Длинноволновые ИК спектры олигомеров поли- α -метилстирола, поликарбоната и полиметилметакрилата // Физико-химия полимеров. Тверь: Твер. гос. ун-т. 2003. В. 9. С. 37.
- [7] *Смирнов Б.З., Морозова И.С., Марченко А.П., Марквич М.А., Пуцаева Л.М., Ениколопан Р.С.* // ДАН СССР 1980. Т. 255. С. 608.
- [8] *Рыжов В.А., Тонков М.В.* Техника длинноволновой ИК спектроскопии // В сб. Молекулярная спектроскопия. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1973. В. 2. С. 108.
- [9] *Novikov V.N., Sokolov A.P., Stube B., Surovtsev N.V., Duval E., Mermet A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 1057.
- [10] *Caliskan G., Kisliuk A., Novikov V.N., Sokolov A.P.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 10189.
- [11] *Poley J.Ph.* // Appl. Sci. Res. Sec. B. 1955. V. 4. P. 337.
- [12] *Viras J.F., King T.A.* // Polymer. 1984. V. 25. P. 899.
- [13] *Либов В.С., Перова Т.С.* Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах // Тр. ГОИ. СПб.: Тип. ГОИ им. С.И. Вавилова. 1992. Т. 81. В. 215. С. 3–193.
- [14] *Larkin I.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V. 69. P. 1278.
- [15] *Evans M.W., Evans G.J., Coffey W.T., Gricolini P.* Molecular Dynamics and Theory of Band Spectra. NY.: Wiley-Interscience, 1982. 866 p.
- [16] *Рыжов В.А., Берштейн В.А.* // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. 31А. № 3. С. 451.
- [17] *Берштейн Т.М., Птицин О.Б.* // Конформации молекул. М.: Наука, 1964. С. 65.
- [18] *Sokolov A.P., Kisliuk A., Soltwisch M., Quitmann D.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 1540.

- [19] Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990. 255 с.
- [20] Spells R.J., Shepherd I.W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 1427.
- [21] Buchenau U., Pecharremann C., Zorn R., Frick B. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 659.
- [22] Bergman R., Svanberg C., Andersson D., Brodin A., Torell L.M. // J. Non-Cryst. Sol. 1998. V. 235–237. P. 225.
- [23] Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. 272 с.
- [24] Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 4245.
- [25] Reid C.J., Evans M.W. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 2576.
- [26] Surovtsev N.V., Wiedersich J.A., Novikov V.N., Rossler E., Sokolov A.P. // Phys. Rev. 1998. B58. P. 14888.