

## 02 Свободное вращение простых молекул и характеристические температуры в стеклообразных полимерах

© В.А. Рыжов

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

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.  
В окончательной редакции 16.08.2021 г.  
Принята к публикации 31.08.2021 г.

Получены и проанализированы чисто вращательные спектры молекул CO и HCl, добавленных в качестве зонда в полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ). Показано, что на форму полос этих спектров, отражающую степень возмущения вращательного движения, сильное влияние оказывает локальная динамика полимерной матрицы. По изменению интегральной интенсивности поглощения с температурой найдены температуры перехода от свободного вращения молекул CO и HCl к их либрации, а также температуры начала размораживания конформационной подвижности цепей макромолекул ПП и ПВХ.

**Ключевые слова:** вращательные ИК спектры, молекулярная динамика, полимеры,  $\beta$ -релаксация, стеклование.

DOI: 10.21883/OS.2021.12.51738.2487-21

### Введение

Автор посвящает статью профессору Михаилу Олеговичу Буланину, разработавшему новое направление молекулярной спектроскопии — трансляционную и вращательно-трансляционную спектроскопию простых молекул, методики которой [1,2] в настоящей работе были использованы применительно к полимерам.

В то время как основными формами движения простых молекул являются колебания, а также поступательное и вращательное движение молекул как целого характерной, весьма важной особенностью макромолекул является внутримолекулярное движение в форме переориентаций атомных групп и поворотных-изомерных переходов в полимерных цепях. Именно оно определяет физико-химические и физико-механические свойства полимеров, а во многих случаях и кинетические особенности реакций с участием макромолекул.

Эти обстоятельства выдвигают изучение механизмов внутримолекулярного движения в ряд актуальных проблем физики полимеров. Следствием этого является все увеличивающееся число экспериментальных работ и стремление к более полному исследованию спектра молекулярной подвижности в широком диапазоне частот  $10^{-2} - 10^{13}$  Hz с привлечением методов диэлектрической спектроскопии, спектров рассеяния нейтронов и света, а также радиоспектроскопии люминесцентных и парамагнитных „меток“, вводимых в макромолекулы [3].

Используется в подобных исследованиях и спектроскопия среднего ИК диапазона, в частности метод конформационных зондов [4], когда в полимер вводится низкомолекулярное соединение, имеющее стабильные конформации, различимые по ИК спектру. Поскольку

константа конформационного равновесия зависит от температуры, вид температурной зависимости соотношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос позволяет определять температуру замораживания конформационных переходов зонда. Сравнивая объем, необходимый для конформационного перестроения зонда, с размерами подвижного элемента свободного объема матрицы, можно судить о том, движение какого фрагмента макромолекулы замораживается при данной температуре.

В представленной работе для изучения молекулярной динамики и межмолекулярных взаимодействий в полимерах применяется спектроскопия в дальнем ИК диапазоне ( $10 - 300 \text{ cm}^{-1}$ ) и предложен метод, состоящий в использовании свободного вращения малых молекул, растворенных в полимере, позволяющий по степени заторможенности вращательного движения молекулы при ее переходе из газовой фазы в матрицу полимера получать информацию о релаксационной подвижности конкретных кинетических единиц самого полимера.

### Методика

ИК спектры регистрировали на двух спектрометрах: в области от 10 до  $100 \text{ cm}^{-1}$  на приборе, разработанном в Ленинградском государственном университете и модернизированном в ФТИ с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации, и от 100 до  $300 \text{ cm}^{-1}$  на спектрометре „Hitachi“ FIS-21 (Япония). Разрешение при отношении сигнала к шуму порядка 100 составляло  $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$ . Точность определения частоты максимума полосы составляла  $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$ . Погрешность измерения коэффициента поглощения  $k(\nu)$ , включая

экспериментальные погрешности, была не более 10%. Интегральная интенсивность зарегистрированных полос поглощения  $A(T)$  определялась измерением площадей между спектральной кривой и базовой линией. Оно выполнялось при цифровой обработке экспериментальных данных с погрешностью, не превышающей 1%. Объектами исследования служили полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ) с молекулярными массами в диапазоне  $(1-2) \cdot 10^5$ . Их пластины толщиной 400 и 200  $\mu\text{m}$  соответственно размещали в двух газовых кюветах с оптической длиной пути 10 см и окнами из поли-4метилпентена-1: внутри рабочей кюветы и снаружи кюветы сравнения для компенсации поглощения самих полимеров и неадсорбированного газа. Кюветы заполнялись очищенной от паров воды монооксидом углерода (СО) в опытах с ПП и хлористым водородом (НСl) в случае ПВХ до давлений 350–700 мм рт.ст. Число находящихся в контакте с газами поверхностей, через которые проходил световой пучок, было равно четырем.

Для достижения равновесия между газовой и растворенной фазой заполненная рабочая кювета выдерживалась перед съемкой около суток. Кювета сравнения также была заполнена газом, потому что, несмотря на небольшую длину пути кювет, в зарегистрированном нескомпенсированном спектре кроме полосы поглощения растворенного в полимере газа присутствовали и линии вращательного спектра газообразных СО и НСl.

При изменении давления газа интенсивность полосы менялась линейно, что указывает на отсутствие насыщения в использованном интервале давлений.

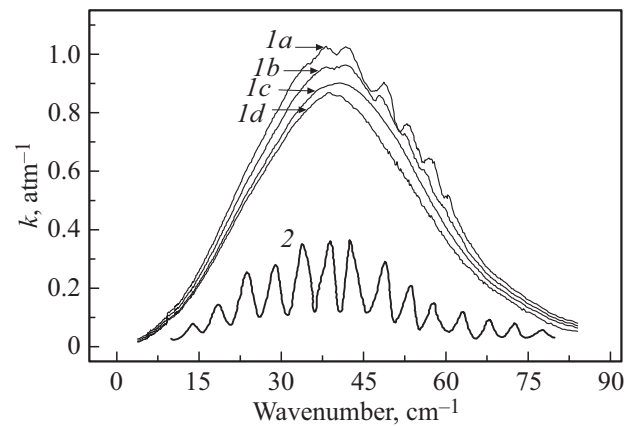
Регулировка температуры при измерении спектров в температурном интервале от комнатной до 90 К осуществлялась с точностью  $\pm 2^\circ$  изменением скорости потока холодного азота в теплообменнике, собранном на корпусе кюветы.

## Результаты и их обсуждение

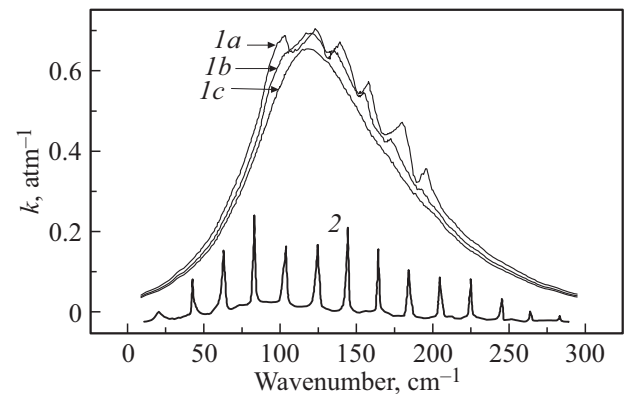
Приведенные к атмосферному давлению спектры СО и НСl, растворенных в полимере, для одной поверхности, выраженные как  $k(\nu) = (np^{-1}) \ln(I_0/I)$  (где  $n$  — число поверхностей,  $p$  — давление в атмосферах, а  $I_0$  и  $I$  — пропускание кювет сравнения и рабочей) представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно.

Здесь же в относительных единицах оптической плотности для сравнения представлены чисто вращательные спектры поглощения молекул СО и НСl в газовой фазе.

Видно, что частоты разрешенной структуры ДИК спектров СО и НСl, растворенных в полимере, совпадают с частотами линий вращательного спектра этих молекул в газовой фазе, а сама зарегистрированная полоса по форме и расположению напоминает вращательную ветвь с сильно размытой структурой. Эти остатки вращательной структуры в спектрах доказывают сохранение квантованного вращения части молекул СО



**Рис. 1.** Спектр поглощения монооксида углерода (СО). 1 — растворенной в ПП при 293 (1a), 260 (1b), 240 (1c) и 200 К (1d); 2 — в газовой фазе при 293 К (в отн. ед. оптической плотности).



**Рис. 2.** Спектр поглощения хлористого водорода (НСl). 1 — растворенной в ПВХ при 293 (1a), 220 (1b) и 185 К (1c); 2 — в газовой фазе при 293 К (в отн. ед. оптической плотности).

и НСl при переходе из газовой фазы в полимерную матрицу и подтверждают вращательно-либрационное происхождение представленных на рис. 1 и 2 полос. Значительная интенсивность этих полос указывает на большое количество внедрившихся в полимер молекул газа. Оценки, основанные на расчете интегральной интенсивности вращательного спектра, показывают, что одна поверхность полимера содержит несколько сотен молекулярных слоев с плотной упаковкой [2], т.е. газы действительно растворяются в полимерных пластинках, а не адсорбируются на их поверхности.

Полученные данные указывают на малую величину возмущения вращательного движения молекул СО и НСl в изученных полимерах при комнатной температуре. С понижением температуры контуры обнаруженных в настоящей работе полос претерпевают существенные изменения, обусловленные не только изменением межмолекулярных взаимодействий, но и молекулярной динамики молекул газа и макромолекул матрицы. Размы-

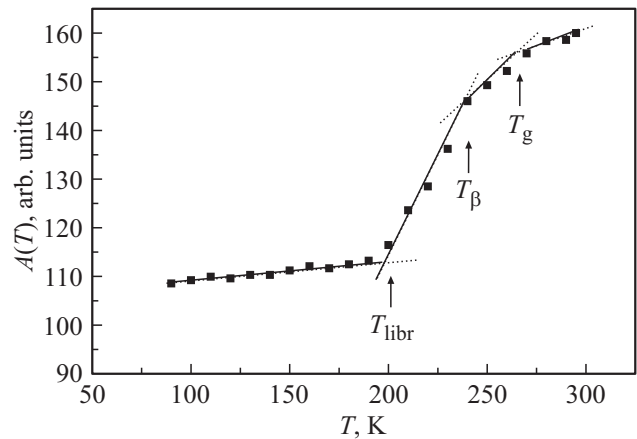
вается тонкая структура полосы, свидетельствующая о постепенном замедлении и, наконец, полном прекращении вращательного движения растворенных в полимере молекул газа при температурах ниже температуры стеклования  $T_g \approx 240$  К для СО и  $T_g \approx 190$  К для НСІ. При этих температурах существенно суженная полоса характеризует лишь ограниченные крутильные колебания (либрацию) растворенных в полимере молекул.

Графики рис. 3 и 4 показывают, как изменяется интегральная интенсивность полос с температурой. Видно, что зависимость  $A(T)$  не является монотонной, но свидетельствует о перестройках в системе „газ + полимер“ при определенных, связанных с релаксационными явлениями характеристических температурах. Действительно, метод широкодиапазонной ( $10^{-3}$ – $10^{12}$  Hz) диэлектрической спектроскопии [3,5] и другие спектроскопические методы (ДМС, ЯМР, ЭСХА) [6,7] фиксируют релаксационные переходы при 30, 120, 190 и 270 К в ПП и при 20–30, 145–170, 190–210 и  $\sim 270$  К в ПВХ.

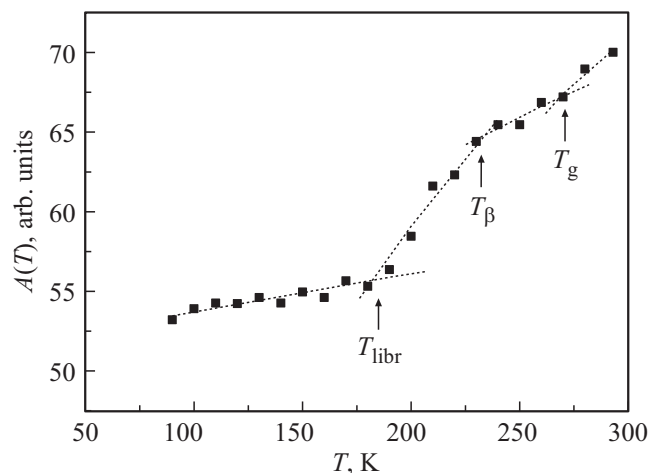
Для идентификации наблюдаемых переходов в нашем случае следует соотнести активационный объем растворенной молекулы (зонда) со свободным активационным объемом кинетической единицы, замороженной при температуре перехода. Последний при  $T < T_g$  является суммой свободного объема, обусловленного неравновесной структурой стеклообразной полимерной матрицы, и свободного объема, который формируется локальной подвижностью различных атомных групп и фрагментов полимерных цепей и, значит, определяется размерами этих фрагментов. Когда в охлаждаемой системе свободный объем (и размер) какого-либо фрагмента макромолекулы становится соизмеримым со свободным объемом (и размером) зонда, его подвижность оказывается ограниченной, приводя к температурно-индуцированным изменениям спектральных параметров полосы поглощения. Таким образом, зная объем зонда (здесь порядка 20 Å), можно определить молекулярную группу или фрагмент цепи, которые участвовали в релаксационном переходе при данной температуре.

График зависимости  $A(T)$  (рис. 4) фиксирует 3 таких перехода в ПВХ. Один из них при стекловании ( $T_g = 270$  К), другой при 220 К очевидно связан с локальной конформационной подвижностью цепей этого полимера: локальным  $\beta$ -переходом в местах менее плотной упаковки при  $T_\beta$ . Такой переход состоит в поворотном движении звеньев корреляционного участка цепи (статистического сегмента) при участии однобарьерного  $T \leftrightarrow G$ -перехода [8]. И, несмотря на то, что свободный объем нанополости, необходимой для  $\beta$ -релаксации ( $v_\beta \approx 1$  нм<sup>3</sup>) со статсегментом в качестве кинетической единицы движения, значительно превосходит ван-дер-ваальсов объем зонда в системе „ПВХ + НСІ“, тем не менее ее уменьшение при  $T_\beta$  заметно (рис. 2) затормаживает вращение молекул, растворенных в полимере.

В этой чувствительности вращательных спектров к влиянию межмолекулярных сил, определяемых электрическими и оптическими параметрами взаимодей-



**Рис. 3.** Температурная зависимость интегральной интенсивности вращательно-либрационной полосы поглощения в длинноволновом ИК спектре СО, растворенного в ПП. Стрелки отмечают положение температур стеклования ( $T_g$ ),  $\beta$ -перехода ( $T_\beta$ ) и перехода к либрации ( $T_{libr}$ ).



**Рис. 4.** Температурная зависимость интегральной интенсивности вращательно-либрационной полосы поглощения в длинноволновом ИК спектре НСІ, растворенного в ПВХ. Стрелки отмечают положение температур стеклования ( $T_g$ ),  $\beta$ -перехода ( $T_\beta$ ) и перехода к либрации ( $T_{libr}$ ).

ствующих молекул, и заключается главное преимущество предложенной в настоящей работе методики над методом колебательно-конформационных зондов. Газоподобное вращательное состояние молекулы (угловая скорость, продолжительность вращения и заселенность ее вращательного уровня) определяется не только размерами ( $r_{eff}$ ) молекулы, но также моментом инерции ( $I = Mr_{eff}^2$ ) и спецификой межмолекулярного взаимодействия, определяющего высоту барьера для вращения, которое в системе „ПВХ + НСІ“ можно квалифицировать как водородную связь [9].

Третий переход в системе „ПВХ + НСІ“ при  $T_{libr} \approx 190$  К, начиная с которой полоса поглощения полностью утрачивает свою дискретную структуру, без-

условно вызван тем, что при этой температуре кинетическая энергия вращения молекул  $\text{HCl}$  ( $kT = 127 \text{ cm}^{-1}$ ) становится сравнимой с потенциальным барьером, препятствующим ее вращению ( $W_0 = 120 \text{ cm}^{-1}$  [10]). И теперь из инерциального оно сводится главным образом к ограниченным качаниям (либрации) внутри квазистационарных потенциальных минимумов.

Поскольку тормозящий потенциал имеет ориентационную природу, т.е. зависит от ориентации молекул зонда по отношению к „стенкам“ матрицы, можно предположить, что переориентационное движение мономерных звеньев ПВХ к этому моменту еще не заморожено. Такие перескоки через барьер, очевидно, прекратятся при температуре  $\delta$ -перехода в ПВХ ( $T_\delta \sim 20\text{--}30 \text{ K}$  [6]), которая, к сожалению, лежит за пределами использованного температурного интервала.

Для другой изученной системы „ПП + CO“ зависимость  $A(T)$  (рис. 3) нарушает свой монотонный ход при 260, 240 и 200 К. Поскольку, как и в предыдущем случае, макромолекулы матрицы в этой системе не имеют крупных боковых заместителей в основной цепи, а приписываемые подвижности монозвеньев и  $\text{CH}_3$ -групп ПП, имеющих ван-дер-ваальсовы объемы, близки к таковым молекул аммиака,  $\delta$ -релаксация проявляется лишь при  $T_\delta \approx 30 \text{ K}$ , и можно полагать, что найденные характеристические температуры отражают релаксационные процессы, связанные с подвижностью одного или нескольких фрагментов (сегментов) основной цепи. Так, излом при  $T = 260 \text{ K}$  может быть связан со стеклованием ПП ( $T_g \approx -13^\circ\text{C}$ ), т.е. с  $\alpha$ -переходом, состоящим в межмолекулярно-кооперированном движении соседних кинетических единиц (сегментов), имеющих, согласно представлениям, развитым в [8], длину, близкую к стат-сегменту макромолекул ПП.

Как видно из рис. 1, молекулы оксида углерода в этих условиях еще сохраняют свое свободное вращение. Однако, начиная с температур, близких к  $T \approx 240 \text{ K}$ , вращательная структура ИК спектра системы „ПП + CO“ заметно размывается; происходит прогрессирующее исчезновение линий, отвечающих переходам с самых нижних вращательных уровней. Возможное объяснение наблюдаемых в спектрах изменений может быть связано с конденсацией молекул оксида ( $T_{\text{кр}} \sim -34^\circ\text{C}$ ), сопровождающейся переходом от незначительно возмущенного инерциального вращения молекул CO к их переориентации при помощи беспорядочных поворотов на небольшие углы (вращательная диффузия по Френкелю [11]). Дальнейшее понижение температуры приводит к заметному упрощению формы контура полосы поглощения. При  $T \approx 200 \text{ K}$  ее параметры уже полностью соответствуют параметрам либрационной полосы в спектре жидкого оксида углерода, контур которой на значительном протяжении удовлетворительно описывается дисперсионной кривой [12]. Такие изменения могут быть истолкованы как следствие смены вращательной диффузии ограниченными крутильными колебаниями молекул CO, растворенных в ПП. Вызваны они тем, что именно при

$T_\beta = 200 \text{ K}$  прекращаются конформационные перестроения в полимерной матрице, т.е. подавляется квази-независимое сегментальное движение макромолекул по механизму  $\beta$ -релаксации [8]. Иными словами, замораживается свободный объем, обеспечивающий поворотнo-изомерные переходы в макромолекулах за счет скручивания корреляционного участка (сегмента) цепи и/или накопления в нем крутильно-колебательных смещений. Ниже температуры  $T_\beta$  сегментальная конформационная подвижность в цепях полностью исчезает: сохраняются только малоамплитудные мелкоасштабные процессы, подобные ожидаемой в ПП при 30 К  $\delta$ -релаксации. Возможность конкретизации механизма этой релаксации в настоящей работе ограничена использованием жидкого азота в качестве хладагента, но можно ожидать еще одного резкого (за счет крыльев) уменьшения интегральной интенсивности полосы либрационного поглощения. В условиях, когда свободный объем, связанный с локальной подвижностью монозвена ПП, станет сравним с ван-дер-ваальсовым объемом молекулы CO, ее подвижность ограничится лишь пределами потенциальной ямы, сформированной ближайшим окружением.

## Заключение

В настоящей работе измерены и проанализированы длинноволновые ИК спектры молекул CO и HCl, добавленных в качестве зонда в ПП и ПВХ. Спектры имеют вид аномально широкой асимметричной полосы поглощения с положением максимума при  $\sim 40$  и  $125 \text{ cm}^{-1}$  для систем „ПП + CO“ и „ПВХ + HCl“ соответственно. Форма полос этих спектров отражает степень возмущения вращательного движения молекул CO и HCl при переходе от свободного вращения к вращательным колебаниям (либрации). По изменению интегральной интенсивности поглощения с температурой найдены температуры таких переходов.

Использованный метод изучения вращательного движения молекул, растворенных в полимерной матрице, позволяет, кроме того, установить природу релаксационных перестроений и конкретизировать на молекулярном уровне их механизмы. Такой подход представляет также интерес в теоретическом и прикладном плане. В теоретическом плане — так как, насколько нам известно, вращательное движение молекул газа в полимерах практически не изучено, а в прикладном — как метод изучения адсорбционных свойств и газопроницаемости полимерных материалов.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Буланин М.О. Индуцированные спектры поглощения атомов и молекул. Труды ГОИ, 1981. Т. 46. В. 180. С. 1.
- [2] Григорович Н.М., Тонков М.В. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. № 2. С. 194.
- [3] Lunkenheimer P., Loidl A. Broadband Dielectric Spectroscopy / Ed. by Kremer F., Schonhals A. Berlin: Springer, 2002. P. 739.
- [4] Ремизов А.Б., Камалова Д.И. // Высокомолекулярное соединение. 2007. Т. 49. № 5. С. 779.
- [5] Рыжов В.А. // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. № 6. С. 895; Ryzhov V.A. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. N 6. P. 979. doi 10.1134/S0030400X1912021X
- [6] Sauer O. // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1971. V. 2. P. 69.
- [7] Iring K.J. (ed.). Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods. London, U.K.: Wiley, 2001. P. 342.
- [8] Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 255 с.; Bershtein V.A., Egorov V.M. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. Chichester: Ellis Horwood, 1992. 255 p.
- [9] Chen J., Nie X.A., Jiang J.C., Zhou J.C. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017. V. 292. P. 012008.
- [10] Буланин М.О., Орлова Н.Д. Спектроскопия взаимодействующих молекул / Под ред. Буланина М.О. Л.: ЛГУ, 1970. С. 84.
- [11] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М., Л.: Изд. АН СССР, 1959. 463 с.
- [12] Herrebout W.A., Van der Veken B.J., Medina A., Calvo Hernández A., Bulanin M.O. // Molec. Phys. 1999. V. 96. P. 1115. doi 10.1080/00268979909483054