

12,07,16

## Взаимосвязь между фазовыми и релаксационными переходами в частично кристаллических полимерах по данным дальней 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 15 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 23 декабря 2024 г.

Принята к публикации 25 декабря 2024 г.

Представлены и проанализированы ИК-спектры частично кристаллических полимеров полиакрилонитрила и политетрафторэтилена в области проявления спектра их кристаллических решеток ( $10\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ ) при температурах от 4.2 до 300 К. Повышенная чувствительность спектральных параметров полос этих спектров к кристаллическим эффектам позволяет проследить структурные реорганизации на молекулярном уровне. Особенно резко изменяется интенсивность, полуширины и положение максимума полос внешних трансляционных и вращательных мод при фазовых переходах, свидетельствуя о корреляции между фазовыми переходами и колебательными свойствами внешних мод решетки. Анализ этих изменений показывает, что при фазовом переходе от низкотемпературной структуры к более разупорядоченной высокотемпературной возникают условия для проявления релаксационных процессов в системе, свидетельствуя о взаимосвязи между фазовыми переходами и релаксационными процессами, состоящей в том, что первые зачастую предшествуют и являются ответственными за проявление вторых в аморфных областях полимера.

**Ключевые слова:** частично кристаллические полимеры ПАН и ПЭТФ, решеточные ИК-спектры, твердотельные фазовые переходы,  $\gamma$ - и  $\beta$ -релаксации, взаимосвязь между фазовыми переходами и релаксационными процессами.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59789.343

### 1. Введение

Изучение релаксационных процессов в полимерах вызывает неизменный научный и технический интерес. Практическая важность предмета очевидна из наблюдения того, что жесткость типичных термопластов может меняться в зависимости от температуры более чем на порядок между низкой температурой и температурами обычного их использования.

Такие изменения, как было установлено, происходят в определенных областях температуры, каждая из которых связана с возникновением различных типов молекулярных движений [1]. Причем в большинстве случаев конкретизированы молекулярные механизмы релаксационных переходов (единицы молекулярной подвижности, их размеры и амплитуды смещения и т.д.) [2]. Однако, какова важность полимерной молекулярной структуры, каково конкретное влияние молекулярной подвижности на механическое поведение и такие свойства, как старение или вязкость и их температурные зависимости — такое понимание еще не достигнуто.

Особенно это касается частично кристаллических полимеров, которые кроме аморфной фазы содержат различные типы кристаллических форм в зависимости от условий изготовления образца. То есть, кроме релаксационных переходов в них могут проявляться

еще и термически индуцированные фазовые переходы (ФП). Важность выяснения природы и специфики ФП, а также их связи с релаксационными переходами вполне очевидна. По сравнению с полностью аморфными полимерами полукристаллические из-за своей упорядоченной структуры имеют четко определенную температуру плавления, лучшую прочность, хорошую химическую стойкость и повышенную износостойкость.

В настоящее время для изучения структурных механизмов фазовых переходов в кристаллизующихся полимерах используются методы нейтронной и рентгеновской дифракции, рамановской и ЯМР спектроскопии [3,4], а также методы дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа [5]. Установлено, что, хотя природа ФП связана с конфигурационным возбуждением, тепловое движение атомов также дает существенный вклад в изменение энтропии при фазовом переходе. Температурная инициация ФП (твердофазного и/или типа порядок—беспорядок) происходит тогда, когда отношение амплитуды колебания атомов кристаллической решетки к среднему расстоянию между ними достигает определенной величины (примерно 10–15%). Иными словами ответственными за нестабильность структуры при фазовом переходе являются неустойчивые большеамплитудные моды решетки.

Колебательная динамика, а также статические колебательные свойства являются очень чувствительными индикаторами для определения фаз и ФП на молекулярном уровне. Такую информацию можно получить, изучая частоту, интенсивность и полуширину полос поглощения в инфракрасном диапазоне в зависимости от температуры и давления, причем низкочастотные полосы, связанные с модами кристаллической решетки обычно более чувствительными к ФП, чем высокочастотные полосы, обусловленные внутримолекулярными колебаниями.

Исследование низкочастотных молекулярных движений, связанных с межмолекулярными степенями свободы, такими как молекулярные переориентации и либрации (затрудненные вращения), в диапазоне частот около 0.1–10 THz дают ценную информацию о структурной динамике полимеров [6].

Целью настоящей работы являлось получение по данным дальней ИК (FIR)-спектроскопии информации о наличии кристаллической структуры в атактическом полиакрилонитриле (ПАН) и природе твердотельного ФП при  $\sim -108^\circ\text{C}$  [7,8], инициирующего проявление  $\gamma$ -релаксации в этом полимере. В случае высоко кристаллического политетрафторэтилена (ПТФЭ) нас интересовало происхождение твердотельного ФП при  $19^\circ\text{C}$  [9], приходящегося на температурный диапазон полезного пластического поведения этого пластика.

## 2. Методика

FIR-спектры регистрировали на однолучевых вакуумных спектрометрах с дифракционными решетками: от 10 до  $50\text{ cm}^{-1}$  — на приборе, разработанном в ЛГУ и модернизированном с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации, а от 50 до  $150\text{ cm}^{-1}$  на спектрометре „Hitachi“ FIS-21. Разрешение при отношении сигнала к шуму порядка 100 составляло  $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ . Точность определения частоты максимума полосы —  $0.1\text{--}0.5\text{ cm}^{-1}$ . Коэффициент поглощения  $k(\nu) = \ln(J_0/J)/(\nu - \nu_0)$ , где  $J_0$  и  $J$  — пропускание образцов толщиной  $t_0$  и  $t$  ( $t \gg t_0$ ), измерялся с погрешностью 5–10%. Для измерения спектров в температурном интервале от 155 до 300 К использовалась кювета-криостат с окнами из кристаллического кварца. Регулировка температуры в ней осуществлялась изменением скорости потока холодного азота в теплообменнике, собранном на корпусе кюветы. Теплоизоляция достигалась размещением кюветы в вакууме. Температура на образце измерялась термопарой медь–константан, ее стабильность была не ниже  $2^\circ\text{C}$ . В интервале от 50 до  $150\text{ cm}^{-1}$  для каждой температуры проводилось не менее трех параллельных измерений. Объектами исследования служили атактический полиакрилонитрил (ПАН) и ацетонитрил (АЦ), близкий по строению к мономеру ПАН: температура твердотельного перехода ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) в акрилонитриле  $\sim 175\text{ K}$  [10] и  $\sim 205\text{ K}$  [11] в ацетонитриле;

усредненный момент инерции молекулы акрилонитрила (АК)  $\sim 9.5 \cdot 10^{-39}\text{ g} \cdot \text{cm}^2$  и  $\sim 9 \cdot 10^{-39}\text{ g} \cdot \text{cm}^2$  молекулы ацетонитрила. Дипольные моменты ацетонитрила и акрилонитрила равны 4.1 и 4.0 D, соответственно. То есть интенсивности и положение максимумов либрационных полос в спектрах ПАН и АЦ будут практически одинаковыми (см. ниже).

## 3. Результаты и их обсуждение

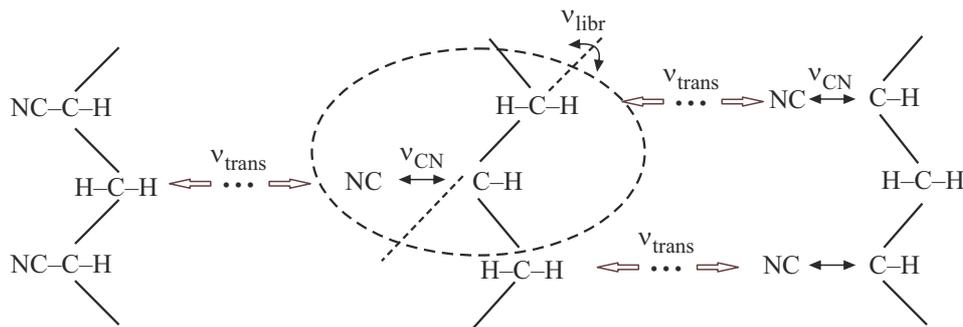
Атактический полиакрилонитрил (ПАН)  $(\text{CH}_2\text{--CH}(\text{CN}))_n$  — это универсальный полимер, используемый для производства разнообразной продукции, включая мембранные фильтры и волокна для текстильной промышленности.

Диэлектрические измерения обнаруживают три релаксационных перехода в аморфной фазе атактического полиакрилонитрила:  $\alpha$ -релаксацию в области  $130^\circ\text{C}$ , обусловленную сегментальной подвижностью цепей и ослаблением ван-дер-ваальсовых взаимодействий;  $\beta$ -релаксацию при  $\sim 100^\circ\text{C}$ , обусловленную локальной подвижностью участков цепей и ослаблением диполь-дипольных взаимодействий между полярными нитрильными группами цепей, и  $\gamma$ -релаксацию в области температур от  $-30$  до  $-100^\circ\text{C}$ , обусловленную малоугловыми крутильными колебаниями (либрацией) мономерных звеньев ПАН и ослаблением взаимодействий между диполями соседних по цепи  $\text{C}\equiv\text{N}$  групп [8,12].  $\gamma$ -релаксацию обнаруживают не только в аморфной фазе, но и в кристаллоподобных областях ПАН поэтому, основываясь на взаимосвязи между кристаллической и аморфной фазой, можно ожидать, что ее предшественником и инициатором является фазовый переход в кристаллической структуре этого полимера [13].

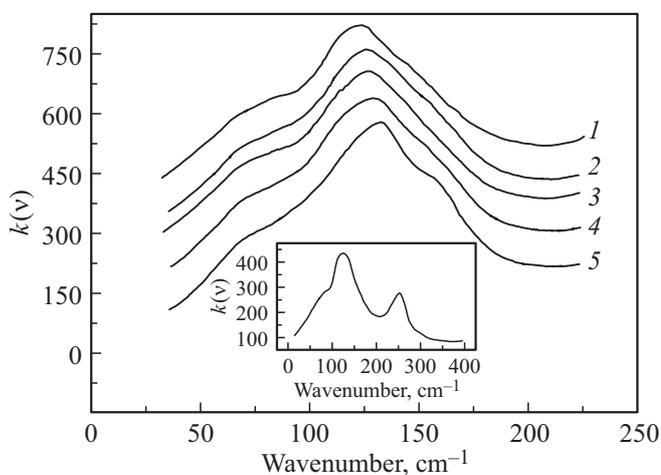
На рис. 1 представлена схема колебательного либрационного движения в цепи группы  $\text{CH}_2\text{--CH--CN}$  [14], т.е. монозвена ПАН, на межмолекулярных связях.

На рис. 2 показано, как в спектре ПАН изменяется с температурой контур полосы поглощения при  $\sim 127\text{ cm}^{-1}$ , которую относят к проявлению либрационного движения в цепи группы  $\text{CH}_2\text{--CH--CN}$  [14] на межмолекулярных связях (см. рис. 1). Полный (от 10 до  $400\text{ cm}^{-1}$ ) FIR -спектр ПАН при 295 К представлен на вставке рис. 2. В спектре кроме либрационного поглощения присутствует полоса при  $\sim 250\text{ cm}^{-1}$ , которая относится к внутримолекулярному колебанию монозвена ПАН, а именно к деформации  $\text{C--C--CN}$  группы [15].

Расположенная в области проявления решеточных колебаний мономера ПАН акрилонитрила (рис. 2), аномально широкая либрационная полоса при  $\sim 127\text{ cm}^{-1}$ , согласно [16], состоит из нескольких перекрывающихся полос, полуширина которых определяется временем жизни псевдорешеточного состояния, равного времени диэлектрической релаксации. Поэтому эту самую низкочастотную полосу в спектрах полимеров называют также полосой „жидкой решетки“ („liquid-lattice band“).



**Рис. 1.** Схема колебательного либрационного движения в цепи группы  $\text{CH}_2\text{-CH-CN}$  [14], т.е. монозвена ПАН, на межмолекулярных связях.



**Рис. 2.** Либрационная полоса в FIR-спектрах ПАН, полученных при разной температуре  $T$ , К: 1 — 295, 2 — 273, 3 — 245, 4 — 205 и 5 — 160. Для наглядности спектры 1–4 сдвинуты по ординате относительно спектра 5. На вставке — спектр ПАН в области  $10\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре.

Подобная полоса поглощения есть не только в спектрах полимеров, но и в спектрах жидкостей, стекол и других разупорядоченных телах [17,18]. Спектральные характеристики этого поглощения определяются такими молекулярными параметрами, как эффективный дипольный момент мономерного звена и его момент инерции, т.е. зависят от нехимических взаимодействий звена с окружением (энергии когезии) и строения звена. Примечательна близость высоты барьера для либрации монозвена к величине потенциального барьера смещения молекулярных единиц относительно соседей в конденсированной среде [19]. В полимерах этот барьер соответствует энергии активации низкотемпературной  $\gamma$ -релаксации, что позволяет отнести ее к либрационному движению звена [20]. Отнесение  $\gamma$ -релаксации к либрационному движению молекул в низкомолекулярных жидкостях обсуждается также в работе [21].

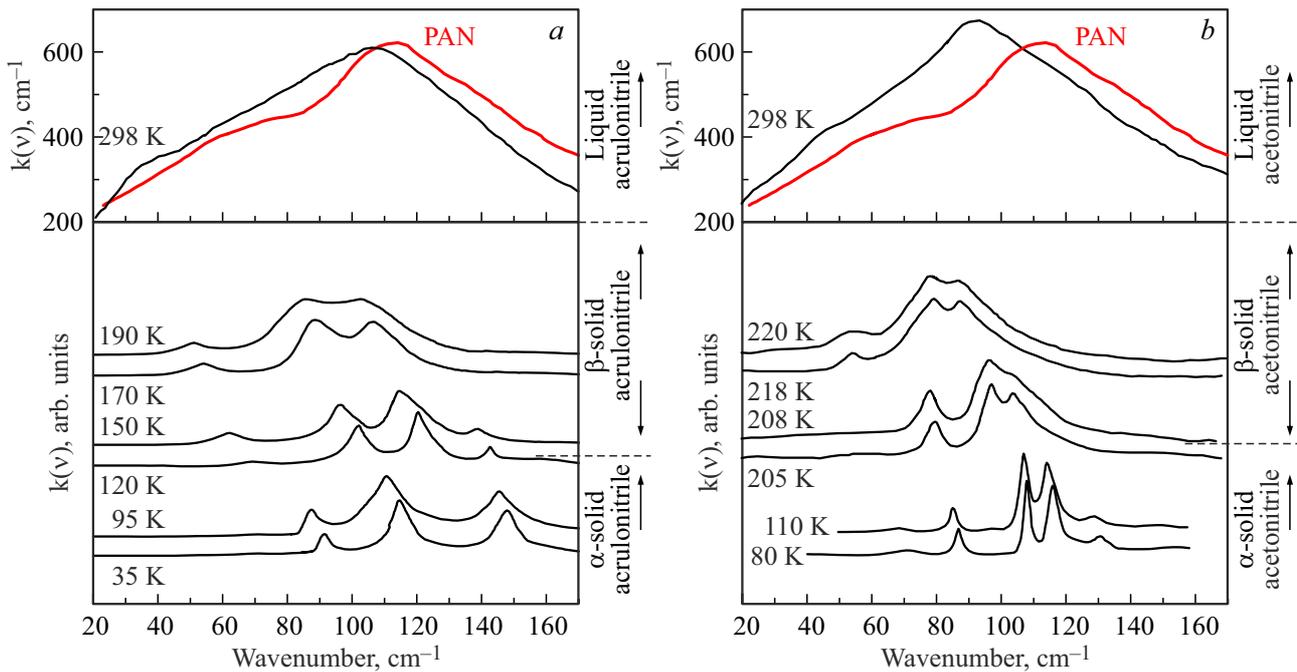
Из рис. 2 видно, что с понижением температуры либрационная полоса поглощения растет по интенсивности,

сужается и смещается к высоким частотам. Последнее связано, очевидно, с уменьшением амплитуды и ангармоничности либрационных колебаний из-за усиления межцепных взаимодействий. Особый интерес представляет появление добавочного пика (плеча) в области  $\sim 150\text{ cm}^{-1}$  при температуре ниже 160 К. В спектре ПАН в исследованном интервале температур подобное плечо есть в области  $80\text{ cm}^{-1}$ , которое мы относим к проявлению кристаллической структуры этого полимера. Такие особенности контура либрационной полосы типичны для FIR-спектров частично кристаллических полимеров: ПЭ [22], ПТФЭ [9] и ПП [23].

На рис. 3 представлены, кроме FIR-спектра ПАН при 298 К, спектры близких по своей химической структуре к структуре его мономерного звена ацетонитрила и акрилонитрила в области колебаний их кристаллических решеток в зависимости от температуры. Видно, что при температуре  $\sim 205\text{ K}$  в ацетонитриле и при  $\sim 175\text{ K}$  в акрилонитриле происходит фазовый переход резко (скачкообразно) и кардинально изменяющий их решеточный спектр: форму, полуширину и положение пиков, явно свидетельствующий о структурной реорганизации. Чтобы представить молекулярные механизмы и сценарии этих изменений, используем подробно изученные данные по спектру внешних мод молекулы АЦ [11,25].

Молекула АЦ, принадлежащая к точечной группе  $C_{3v}$  и кристаллизующаяся в симметрии  $P2_1/c$  ( $\beta$ -фаза) и  $Cmc2_1$  ( $\alpha$ -фаза) имеет внешние трансляционные и вращательные степени свободы:  $T_z(A_1)$ ,  $L_z(A_2)$ ,  $T_{xy}(E)$  и  $L_{xy}(E)$ . В FIR-спектре кристаллической решетки (рис. 3, а) они представлены трансляционными и либрационными модами:  $T_z(A_1)$  при  $118\text{ cm}^{-1}$ ,  $L_z(A_2)$  при  $135\text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{xy}(E)$  при  $107\text{ cm}^{-1}$  и  $L_{xy}(E)$  при  $86\text{ cm}^{-1}$ . В спектре кристаллической решетки акрилонитрила (рис. 2, б) трансляционные моды  $T_z(A_1)$  и  $T_{xy}(E)$  при  $\sim 118\text{ cm}^{-1}$ , а либрационные  $L_z(A_2)$  и  $L_{xy}(E)$  при  $145$  и  $90\text{ cm}^{-1}$ , соответственно.

Как видно из рис. 3 все эти формы внешних колебаний очень чувствительны к происходящим структурным перестроениям от жидкости к твердой  $\beta$ -фазе и от  $\beta$ -фазы



**Рис. 3.** FTIR-спектры в области колебаний кристаллической решетки 20–170  $\text{cm}^{-1}$ , полученные при разных температурах для акрилонитрила (a) [24] и ацетонитрила (b) [11]. Для сравнения на верхней панели также приведены FTIR-спектры ПАН при  $T = 298 \text{ K}$ .

к  $\alpha$ -фазе. Причем при температурах фазовых переходов спектральные параметры полос в представленных спектрах претерпевают явно прерывистые изменения, свидетельствуя о корреляции между фазовыми переходами и колебательной динамикой. Механизмы, лежащие в основе таких изменений, можно качественно понять, если предположить, что поведение колебательных степеней свободы при фазовых переходах связаны не только с изменением объема, но также с резким изменением энтропии.

Сильные диполь-дипольные взаимодействия, характерные для акрилонитрила и ацетонитрила, приводят к тому, что они имеют высоко ассоциированные структуры с димерами, образованными последовательным соединением молекул друг с другом в стабильной  $\alpha$ -фазе и параллельным их соединением в  $\beta$ - и жидкой фазах [26]. В первом случае ориентация постоянного дипольного момента димера приводит к структуре  $\alpha$ -фазы с макроскопической поляризацией вдоль кристаллографической оси в орторомбической элементарной ячейке симметрии  $Cmc2_1$ ; во втором, к структуре  $\beta$ -фазы с макроскопической поляризацией постоянного дипольного момента вдоль молекулярной оси в моноклинной элементарной ячейке симметрии  $P2_1/c$ , которая наклонена относительно кристаллографической оси [27,28]. То есть перестройка структуры  $\alpha$ -фазы в структуру  $\beta$ -фазы связана с переориентационным или либрационным движением димеров при температуре фазового перехода.

В низкотемпературном спектре кристаллической решетки АК и АЦ (см. рис. 3) это движение представлено

модой  $L_z(A_2)$  при 145  $\text{cm}^{-1}$  и 135  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. В спектрах жидкой фазы и полимера (ПАН) при 298 K эта степень свободы не проявляется отдельной полосой, а является частью anomalously широкой полосы поглощения по механизму Поли при  $\sim 127 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2), обусловленной малоугловыми крутильными колебаниями (либрацией) группы  $\text{CH}_2\text{—CH—CN}$  (мономерных звеньев ПАН) [14].

Эти высокочастотные малоугловые крутильные колебания молекулярных групп в общем случае, что уже отмечалось выше и в работах [16,17,21], определяют механизм  $\gamma$ -релаксации в низкомолекулярных жидкостях и полимерах. И ее проявление и инициация, как мы видим на примере частично кристаллического полимера, связаны с ФП в кристаллических структурах этого полимера.

Кратко сценарий развития этой связи представляется следующим: с повышением температуры амплитуда колебаний кристаллической решетки увеличивается, что видно по постепенному уширению и красному смещению полос в спектре из-за роста ангармонизма и расфазировки колебаний. Когда амплитуда наиболее неустойчивой моды, в данном случае моды  $L_z(A_2)$  либрации вокруг кристаллографической оси, достигает критической величины (по критерию Линдемана) происходит температурная инициация ФП (твердофазного или типа порядок–беспорядок). В перестроившейся в результате ФП системе либрационную степень свободы представляет мода  $L_{xy}(E)$  либрации вокруг молекулярной оси, которая наклонена относительно кристаллографической оси.

В спектре ПАН при температуре выше ФП эта мода кристаллической решетки представлена поглощением при  $\sim 127 \text{ см}^{-1}$ , обусловленным молекулярным крутильным колебанием (либрацией) мономерных звеньев ПАН в аморфных структурах полимера. В кристаллических областях полимера мода  $L_{xy}(E)$  представлена перегибом (плечом) при  $\sim 85 \text{ см}^{-1}$  на низкочастотном крыле полосы поглощения по механизму Поли; другая либрационная мода  $L_z(A_2)$ , как видно из рис. 2, проявляется плечом при  $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ , но только в низкотемпературных FIR-спектрах ПАН и лишь до температуры ФП при  $\sim 160 \text{ К}$ . Отметим, что подобный низкотемпературный твердотельный ФП, обусловленный неустойчивой либрационной модой, инициирующей переход от орторомбической (в данном случае) к моноклинной структуре, наблюдается и в других частично кристаллических полимерах, таких как ПЭ и ПТФЭ.

Твердотельный ФП от орторомбической к моноклинной структуре в ПЭ происходит при  $\sim 150 \text{ К}$ , выше которой, кроме того, что в рамановском спектре ПЭ перестает проявляться либрационная мода  $B_{3g}$  при  $108 \text{ см}^{-1}$ , в его аморфных структурах, подобно ПАН при  $\sim 165 \text{ К}$ , „размораживается“  $\gamma$ -процесс [29–31]. В ПТФЭ  $\gamma$ -процесс, обусловленный, как в ПЭ и ПАН, ограниченными крутильными колебаниями (либрацией) мономерных звеньев в аморфных областях этих полимеров [20], проявляется при  $\sim 163 \text{ К}$  [32].

Чтобы представить молекулярный механизм и сценарий его инициации рассмотрим, как и в случае ПАН, температурное поведение ИК-спектров в области внешних мод кристаллической решетки ПТФЭ (рис. 4). Как видно при повышении температуры в интервале от 4.2 до 130 К происходит лишь постепенное уширение и красное смещение полос, тогда как в спектре ПТФЭ при 195 К уже практически невозможно разрешить полосы в диапазоне  $40\text{--}60 \text{ см}^{-1}$  и отсутствуют полосы при  $\sim 70$  и  $84 \text{ см}^{-1}$ . Такое резкое изменение параметров спектра может быть связано только с ФП в ПТФЭ при температуре между 130 и 195 К. В работе [9] не приведен решеточный спектр ПТФЭ при температуре ФП, но установлено, что полосы в диапазоне  $40\text{--}60 \text{ см}^{-1}$  этого спектра становятся вновь разрешимыми при температуре ниже  $108^\circ\text{C}$  (165 К); отсутствие же, после ФП, в спектрах полос при  $\sim 70$  и  $84 \text{ см}^{-1}$  авторы объясняют уменьшением их интенсивности с температурой.

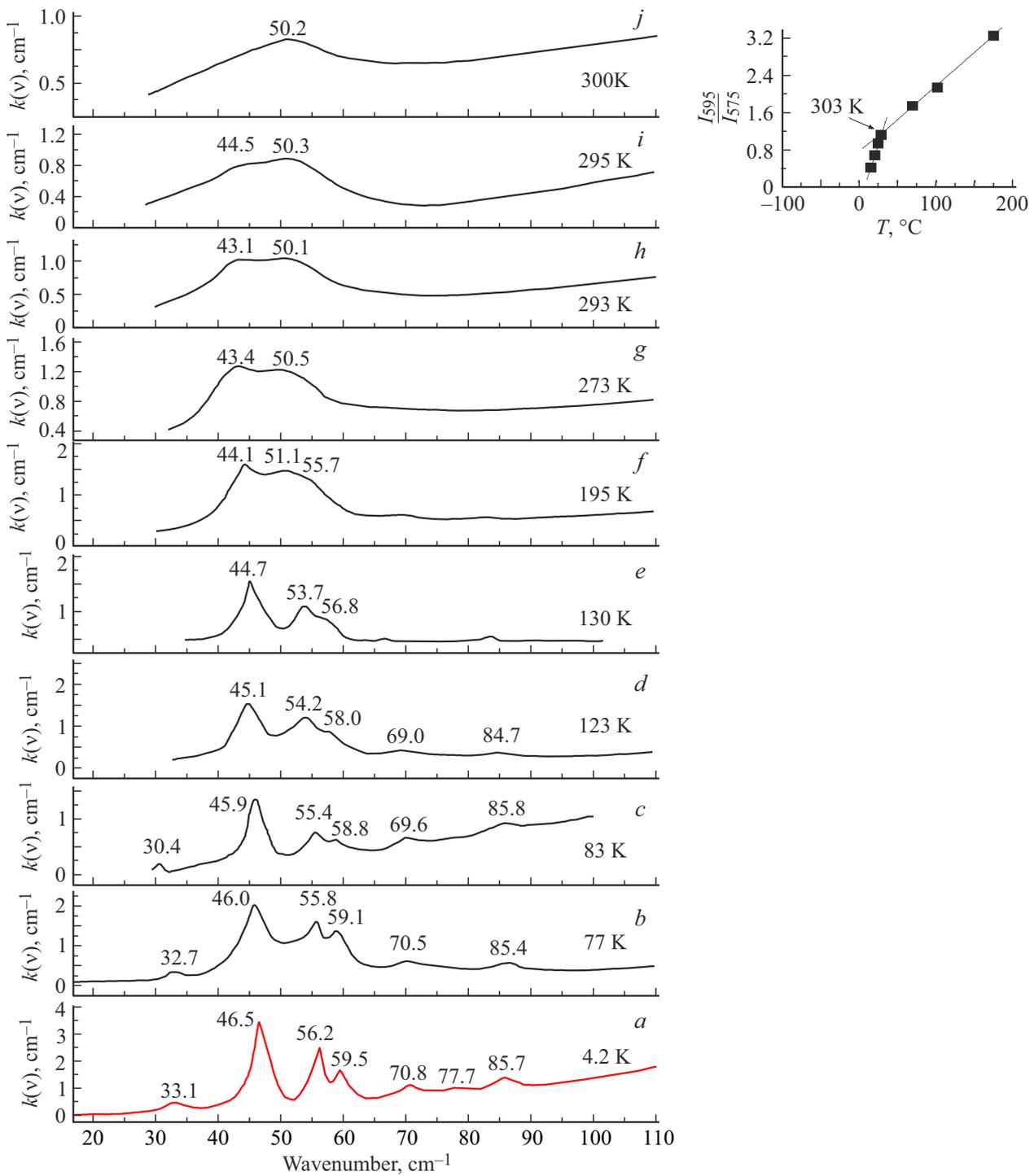
Отнесение полос в колебательном спектре ПТФЭ выполнено в работах [34,35,39] и основано на представлении, что элементарная ячейка ПТФЭ, при низких температурах принадлежащая к моноклинной кристаллической системе с пространственной группой  $P2_1$ , содержит 2 молекулярных сегмента. Для этой пространственной группы полное представление дает 5 активных в ИК решеточных мод:  $\Gamma = A_1 + 2A_2 + E_1 + E_2$ , где моды  $A_1$  и  $A_2$  соответствуют трансляционным модам  $T_z(A_1)$ ,  $T_z(A_2)$  и  $T_{xy}(E_1)$ , а моды  $E_1$  и  $E_2$  — вращательным (либрационным) модам  $L_z(A_2)$  и  $L_{xy}(E_2)$ . В спектре ПТФЭ при 90 К к трансляционным модам относятся

полосы при  $31.6$ ,  $45.8$  и  $70.2 \text{ см}^{-1}$ , соответственно, а к вращательным дублетная полоса при  $\sim 56 \text{ см}^{-1}$  и полоса при  $85.6 \text{ см}^{-1}$ . Последняя полоса, отсутствующая в спектрах ПТФЭ при температурах выше ФП, и представляет ту неустойчивую либрационную моду  $L_z(A_2)$ , которая инициирует низкотемпературный твердотельный переход. В перестроившейся в результате ФП системе либрационная степень свободы представлена модой  $L_{xy}(E_2)$  (полоса при  $\sim 56 \text{ см}^{-1}$ ). Теперь ограниченные крутильные колебания мономерных звеньев, которые характеризует полоса при  $\sim 56 \text{ см}^{-1}$  в спектрах ПТФЭ выше ФП, будут определять механизм  $\gamma$ -релаксации в аморфных областях этого полимера.

Молекулярная подвижность ПТФЭ подробно изучена [32,40,41]. Различные экспериментальные методы наблюдают в нем несколько мод молекулярного движения в виде релаксационных переходов при различных температурах: крутильно-колебательного движение отдельных  $\text{CF}_2$  групп, проявляющееся, как сказано, в виде  $\gamma$ -перехода при  $\sim -100^\circ\text{C}$ ; переориентационная (конформационная) подвижность макромолекул, проявляющееся, в виде т. н. „вторичной“  $\beta$ -релаксации при  $\sim 19^\circ\text{C}$  (названной также кристаллическим переходом, так как проявляется в кристаллических областях полимера) и сегментальная подвижность, которая размораживается в  $\alpha$ -переходе при температуре стеклования  $\sim 130^\circ\text{C}$  [42].

Рассмотренная выше взаимосвязь между твердотельным ФП и инициацией  $\gamma$ -релаксации в ПАН и ПТФЭ может быть прослежена и в случае  $\beta$ -релаксации, тем более что твердотельный ФП в ПТФЭ при  $19^\circ\text{C}$  (292 К) хорошо установлен. Было показано, что ниже  $19^\circ\text{C}$  повторяющееся звено полимерной цепи ПТФЭ состоит из 13  $\text{CF}_2$  групп в шести витках спирали; цепи образуют почти правильную триклинную кристаллическую структуру. После ФП при  $19^\circ\text{C}$  элементарная ячейка имеет гексагональную структуру; для поворота на  $180^\circ$  требуется 7 витков цепи и 15  $\text{CF}_2$  групп. Длина такого повторяющегося звена уже близка к размеру статистического сегмента ПТФЭ в 18  $\text{CF}_2$  групп. Выше  $19^\circ\text{C}$  в связи с увеличением амплитуды крутильно-колебательного движения происходит дальнейшее раскручивание спирали. И при вовлечении в это движение 18  $\text{CF}_2$  групп спираль получает возможность изменять свою конформацию, а статистический сегмент приобретает статус кинетической единицы в  $\beta$ -релаксации [2]. Этот переход при 303 К, в отличие от перехода при 292 К, является фазовым переходом II рода [5], его также называют переходом типа „ориентационного плавления“ так как он предшествует ориентационному разупорядочению кристаллической решетки.

Спектры решеточных колебаний ПТФЭ при температурах 0, 20, 22 и  $27^\circ\text{C}$  (см. рис. 4,  $g\text{--}j$ ) менее интенсивны, чем низкотемпературные и более сглажены. На них только одна аномально широкая дублетная полоса в интервале  $40\text{--}60 \text{ см}^{-1}$  с плохо разрешимой структурой. Однако можно видеть, что интенсивность ее низкочастотной компоненты, отвечающей трансляционной



**Рис. 4.** FIR-спектры в области колебаний кристаллической решетки ПЭТФ в зависимости от температуры, К: *a* — 4.2 [33], *b* — 77 [34], *c* — 83 [35], *d* — 123 К [9], *e* — 130 [36], *f* — 195 [34], *g* — 273 [34], *h* — 293 (эта работа), *i* — 295 К [33], *j* — 300 К [36]. На вставке показаны данные работ [37,38] о температурной зависимости соотношения интенсивностей полос 575 и 595  $\text{cm}^{-1}$  в рамановском спектре ПТФЭ.

моды  $T_z(A_2)$  уменьшается с температурой существенно, чем высокочастотной, отвечающей либрационной моде  $L_z(A_2)$ . В спектре ПТФЭ при температуре 27°С отдельным пиком представлено уже только либрационное движение  $\text{CF}_2$  групп. Особенно резко изменились

положение и, очевидно, полуширина низкочастотной компоненты: в интервале 0–20°С ее пик сместился на 0.3  $\text{cm}^{-1}$ , а в интервале 20–22°С на 1.1  $\text{cm}^{-1}$ . Теперь вместо дублета наблюдается anomalously широкая асимметричная полоса — так повлиял на спектр кри-

сталлической решетки ПТФЭ твердотельный ФП I рода при 19°C. Проследить влияние ФП II рода на решеточный спектр невозможно, так как он приводит к окончательному разупорядочению кристаллической решетки. Косвенные спектральные подтверждения общепринятого механизма этого ФП можно получить, используя данные работ [37,38], в которых исследовалась температурная зависимость полос 575 и 595  $\text{cm}^{-1}$  в рамановском спектре ПТФЭ.

Полосы 575 и 595  $\text{cm}^{-1}$  в рамановском спектре ПТФЭ относят к деформационным колебаниям  $\text{CF}_2$  групп, присоединенных к транс- и гош-последовательностям спирали, соответственно. График на вкладке к рис. 4 показывает, что соотношение интенсивностей этих полос резко изменяется в сторону увеличения гош-структур при  $T \simeq 303 \text{ K}$  в связи с началом конформационной подвижности в цепях после ФП II рода.

#### 4. Заключение

На основе представленных здесь результатов ИК-спектроскопии в области проявления колебаний кристаллической решетки частично кристаллических ПАН и ПТФЭ можно сделать следующие общие наблюдения. Во-первых, относительно корреляции между механизмами ФП и колебательными свойствами внешних мод кристаллической решетки, и во-вторых о взаимосвязи между фазовыми и релаксационными переходами, заключающейся в том, что первые зачастую предшествуют и являются ответственными за проявление вторых.

Существование определенных взаимосвязей между релаксационными переходами и переходами первого порядка в кристаллизующихся полимерах вполне доказанный факт. Тому есть множество примеров в литературе, из которых наиболее известным является то, что имеется постоянное соотношение между температурой стеклования и температурой кристаллизации. Основанием таких ассоциаций является наличие определенной взаимосвязи кристаллической фазы и аморфной, которая проявляет себя в том, что структурные изменения в кристаллических областях полимера сопровождаются изменениями в упаковке макромолекул в его аморфных областях [43].

Настоящее исследование иллюстрирует эту взаимосвязь, используя данные по температурной зависимости спектральных параметров полос внешних колебательных мод кристаллической решетки, которые особенно чувствительны к кристаллическим эффектам. Наиболее резко, даже скачкообразно, изменяется форма, интенсивность, полуширина и положение максимума полос вращательных и трансляционных мод при структурной реорганизации. Подобная модификация параметров наблюдается для вращательной (либрационной) моды  $L_z(A_2)$ , которая и инициирует низкотемпературные твердотельные ФП при  $\sim 165$  и  $\sim 163 \text{ K}$  в ПАН и ПЭТФ,

соответственно. Таким образом, молекулярный механизм, управляющий структурными перестройками при ФП, включает переориентационное или либрационное движение, относительно свободное при температуре выше ФП и замороженное ниже этой температуры.

Структурные преобразования при ФП способствуют дальнейшему увеличению либрационной степени свободы, приводящей к кардинальным изменениям ориентации дипольных моментов взаимодействующих молекул и, как мы видим из спектров, к усилению ориентационного беспорядка. Обусловленный ограниченными крутильными колебаниями (либрацией) мономерных звеньев ПАН и ПЭТФ  $\gamma$ -процесс проявляется в спектрах диэлектрических потерь как релаксационный переход при температурах  $\sim 170 \text{ K}$  [8] и  $165 \text{ K}$  [44], близких к низкотемпературным ФП в этих полимерах.

Взаимосвязь между фазовыми и релаксационными переходами, заключающейся в том, что ФП являются ответственными за проявление РП, прослеживается и в случае высокотемпературного твердотельного ФП в ПЭТФ при 19°C (292 K). При этой температуре упорядоченная триклинная структура элементарной ячейки кристаллической части ПЭТФ изменяется на гексагональную, обеспечивающую менее плотную упаковку молекул и их „раскручивание“ за счет термически активированных либрационных движений звеньев цепи. При вовлечении в это движение участка цепи длиной в статсегмент спиральная молекула ПЭТФ получает способность изменять свою конформацию, отвечающую включению механизма  $\beta$ -релаксации и началу локальной сегментальной подвижности. На полученном методом динамического механического анализа графике температурной эволюции динамических потерь  $\beta$ -переход проявляется в виде пика при 30°C (303 K) [32].

В целом представленные данные показывают, что низкочастотные ИК-спектры в области проявления колебаний кристаллических решеток частично кристаллических полимеров ( $10\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ ) при температурах от 4.2 до 300 K несут полезную информацию о природе фазовых и релаксационных переходов и их взаимосвязи на молекулярном уровне.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] K.L. Ngai. Relaxation and Diffusion in Complex Systems. Oxford Press, NY (2011). 835 p.
- [2] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Л (1990). 248 с.
- [3] P.J. Ratri, K. Tashiro. Polym. J. **45**, 1, 1107 (2013).
- [4] P.C. Берри, Б.М. Смирнов. УФН **175**, 4, 368 (2005).

- [5] В.М. Егоров, П.Н. Якушев. ФТТ **60**, 9, 1824 (2018).
- [6] У. Коффи, М. Ивенс, П. Григолини. Молекулярная диффузия и спектры. Наука, М (1987). 255 с.
- [7] D.I. Kamalova, A.B. Remizov, M.Kh. Salakhov. Asian J. Spectr. **11**, 3, 95 (2007).
- [8] N. Cohen, A. Greenbaum, Y. Feldman. eXPRESS Polym. Lett. **1**, 10, 704 (2007).
- [9] K.W. Jonson, J.F. Rabolt. J. Chem. Phys. **58**, 7, 4536 (1973).
- [10] R. Hodyss, T. Vu, M.L. Cable, M. Choukroun, M. Malaska, H.E. Maynard-Casely, EPSC Abstr. **13**, EPSC-DPS2019-1044-1 (2019).
- [11] H. Abramczyk, K. Paradowska-Moszkowska. Chem. Phys. **265**, 2, 177 (2001).
- [12] D. Sawai, T. Kanamoto, H. Yamazaki, R. Hisatani. Macromolecules **237**, 8, 2839 (2004).
- [13] Y. Wolanov, A.Y. Feldman, H. Harel, G. Marom. eXPRESS Polym. Lett. **3**, 7, 452 (200).
- [14] C.L. Liang, S. Krimm. J. Polym. Sci. **31**, 3, 513 (1958).
- [15] H. Tadokoro, S. Murahashi, R. Yamadera, T. Kamei. J. Polym. Sci. **1**, 3029 (1963).
- [16] G.W. Chantry, H.A. Gebbie. H. Nature **208**, 5008, 378 (1965).
- [17] G.W. Chantry. IEEE Trans. Microw. Theory Techn. **25**, 1, 6 (1977).
- [18] G.W. Chantry, J.W. Fleming. Infrared Phys. **12**, 2, 101 (1972).
- [19] S. Glaston, K. Laidler, G. Eyring. The Theory of Rate Processes. McGraw Hill, New York (1941). 611 p.
- [20] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. Adv. Polym. Sci. **14**, 43 (1994).
- [21] C.J. Reid, M.W. Evans. J. Chem. Phys. **76**, 5, 2576 (1982).
- [22] W.F. Frank, U. Leute, K.L. Infrared Millim. Wave **8**, 2, 51 (1983).
- [23] K.J. Ivin. Structural studies of macromolecules by spectroscopic methods. Wiley-Intersci. Publ., London (1976). 339 p.
- [24] C. Ennis, R. Auchetl, D.R.T. Appadoo, E.G. Robertson. Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 23593 (2018).  
<https://doi.org/10.1039/C8CP04219E>.
- [25] S. Zhang, H. Jia, M. Song, H. Shen, L. Dongfei, L. Haibo. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. **246**, 119065 (2021).
- [26] E. Knözinger, D. Leutloff. J. Chem. Phys. **74**, 5, 4812 (1981).  
<https://doi.org/10.1063/1.441760>.
- [27] W.E. Putnam, D.M. McEarchen Jr., J.E. Kilpatrick, J. Chem. Phys. **42**, 2, 749 (1965).
- [28] B.H. Torrie, B.M. Powell. Mol. Phys. **75**, 1, 613 (1992).
- [29] J. Barnes, B. Fanconi. J. Phys. Chem. Ref. Data **7**, 1309 (1978). <https://doi.org/10.1063/1.555586>.
- [30] W.F.X. Frank, H. Schmidt, B. Heise, G.W. Chantry, M.E.A. Cudby. Polymer. **22**, 17 (198).
- [31] D.H. Reneker, J. Mazur. Polymer. **25**, 1, 1549 (1984).
- [32] G. Calleja, A. Jourdan, B. Ameduri, J.-P. Habas. Eur. Polym. J. **49**, 8, 2214 (2013).
- [33] G. Brandli, A. Sievers. Phys. Rev. B **5**, 9, 3550 (1972).
- [34] G.W. Chantry, J.W. Fleming, E.A. Nicol, H.A. Willis, M.E.A. Cudby, F.J. Boerio. Polymer. **15**, 12, 69 (1974).
- [35] L. Piseri, F. Cabassi, G. Masetti. Chem. Phys. Lett. **33**, 2, 338 (1975).
- [36] G.W. Chantry, J. Fleming, E.A. Nicol, H.A. Willis, M.E.A. Cudby. Chem. Phys. Lett. **16**, 2, 141 (1972).
- [37] J.L. Koenig, F.J. Boerio. J. Chem. Phys. **50**, 7, 2823 (1969).
- [38] J.L. Koenig, F.J. Boerio. J. Chem. Phys. **52**, 8, 4170 (1970).
- [39] F.J. Boerio, J.L. Koenig. J. Chem. Phys. **54**, 3667 (1971).  
doi: 10.1063/1.1675411.
- [40] A. Oshima, S. Ikeda, T. Seguch, Y. Tabata. Radiat. Phys. Chem. **49**, 5, 581 (1997).
- [41] V.J. McBrierty. Comprehensive Polymer Science and Supplements **1**, 397 (1989).
- [42] E.R. Neagu, R.M. Neagu. J. Optoelectron. Adv. Mate. **8**, 3, 962 (2006).
- [43] N.S. Murthy, Z.-G. Wang, B.S. Hsiao. Macromolecules **32**, 17, 5594 (1999).
- [44] Л.А. Квачева, И.И. Перепечко. Акуст. Ж., **2**, 3, 400 (1965).

Редактор А.Н. Смирнов