

УДК 541.64:539.199

**СВЯЗЬ НИЗКОЧАСТОТНЫХ СКЕЛЕТНЫХ КОЛЕБАНИЙ  
В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ С РАВНОВЕСНОЙ  
ЖЕСТКОСТЬЮ МАКРОМОЛЕКУЛ**

*Берштейн В. А., Рыжов В. А., Ганичева С. И.,  
Гинзбург Л. И.*

Изучено влияние химических сшивок цепей на длинноволновые ИК-спектры на примере сополимеров стирола с дивинилбензолом и метилметакрилата с диметакрилатэтиленгликолем при широкой вариации концентрации второго сомономера (концентрации сшивок). В сшитых полимерах наблюдается уменьшение интенсивности низкочастотных колебательных движений цепей. Характер изменения полос поглощения 225 и 245 см<sup>-1</sup>, обусловленных скелетными колебаниями, показывает, что они непосредственно связаны с равновесной жесткостью макромолекул, а сегмент Куна отвечает характерной единице движения.

Деформационно-релаксационные свойства полимеров определяются прежде всего подвижностью молекулярных цепей и потенциальными барьерами межмолекулярных взаимодействий. Это показано, в частности, экспериментально в работах [1–4].

Наиболее прямым методом изучения динамики и взаимодействия молекул является длинноволновая ИК-спектроскопия в области ~30–300 см<sup>-1</sup> [5]. Анализ длинноволновых ИК-спектров ряда стеклообразных линейных полимеров показал, что полосы поглощения, наблюдаемые при  $\nu \leq 100$  см<sup>-1</sup>, характеризуют в основном крутильные колебания (либрацию) боковых групп, а в области ~150–300 см<sup>-1</sup> — скелетные (крутильно-деформационные) колебания участков основных цепей [6]. При этом между частотой таких скелетных колебаний  $\nu_{ск}$  и энергией когезии  $E_{ког}$  полимера обнаружена зависимость вида  $\nu_{ск} \sim E_{ког}^{1/2}$ , указывающая на важный вклад межмолекулярных взаимодействий в потенциальные барьеры низкочастотного движения цепей. По длинноволновому спектру можно судить о симбатном ослаблении межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий и увеличении интенсивности низкочастотных скелетных колебаний при нагревании полимера или при его предварительном деформировании; рост интенсивности (амплитуд, ангармонизма) колебаний находит выражение в увеличении поглощения в указанном диапазоне частот [7]. Амплитуды скелетных колебаний могут увеличиваться также вследствие «разрыхления» структуры при введении гибких и длинных химических сшивок [8].

Обсуждаемые скелетные колебания, несомненно, должны в значительной мере определять вероятность релаксационных перегруппировок, связанных с большими перемещениями участков цепей и требующими, в частности, преодоления барьеров внутреннего вращения. Действительно, предварительная деформация стеклообразного полимера приводит как к увеличению интенсивности скелетных колебаний, так и к «облегчению» процессов релаксации [7]. Вместе с тем при изучении молекулярных механизмов релаксационных переходов и деформации полимеров весьма актуален вопрос об экспериментальной оценке величин характерных единиц движения (участков макромолекул), а также о их природе.

Цель настоящей работы — экспериментальное определение характерного размера молекулярных единиц движения в полимерах, проявляющихся в низкочастотных скелетных колебаниях цепей. Исследовали изменения характера данных колебаний при введении в полимеры различного количества химических сшивок, в том числе коротких и жестких. По аналогии с известным влиянием сшивок на сегментальное движение, реализующееся

при  $T \geq T_c$ , предполагалось, что низкочастотное колебательное движение основной цепи будет резко ограничено в том случае, когда расстояние между спшивками окажется соизмеримо с характерным участком цепи, участвующим в этом движении, или меньше его.

Опыты проводили на двух системах – сополимерах стирола с дивинилбензолом (ДВБ) и метилметакрилата (ММА) с диметакрилатэтиленгликолем (ДМЭГ) при широкой вариации концентрации второго сомономера (частоты спшивок): 0,1, 1, 3, 6, 11, 14, 25, 42 и 82 мол.% для первой системы и 1, 3, 4, 5, 11, 33 и 100 мол.% – для второй. При этом ДВБ обеспечивал относительно жесткие спшивки ПС-цепей через бензольные кольца, а ДМЭГ, содержащий в олигомерном блоке два «шарнирных» атома кислорода, – более гибкие спшивки ПММА-цепей.

Сополимеры стирол – ДВБ получали полимеризацией в течение 12 ч при ступенчатом подъеме температуры от 120 до 200°. При концентрациях [ДВБ]=3, 6 и 11 мол.% во избежание получения неоднородного продукта [9] сополимеризацию проводили в присутствии 0,1% перекиси бензоила при 80–150°. Сополимеры MMA – ДМЭГ получали также полимеризацией в блоке при 70–120°.

Образцы для длинноволновых ИК-спектров размером 30×15 мм<sup>2</sup> и толщиной ~1 и 0,1 мм для стирольных и метилметакрилатных сополимеров соответственно изготавливали вырезкой из блока,шлифованием и механической полировкой. Спектры получали на дифракционном вакуумном спектрометре в области 30–300 см<sup>-1</sup>; условия съемки были те же, что и ранее [6].

Вариант сополимеризации в системах типа стирол – ДВБ и MMA – ДМЭГ предпочтителен при получении полимеров с дозированной степенью спшивания ввиду одинаковой реакционной способности взятых сомономеров. Это, конечно, не исключает определенную дисперсию расстояний между спшивками. Следует также учесть, что полимеризация на глубоких стадиях протекает здесь с автоторможением и может прекращаться по стерическим причинам при степени превращения <100% [10].

Ввиду этого расчетная степень спшивания, задаваемая концентрацией второго сомономера, может заметно отличаться от действительной. Последняя уточнялась пами путем контроля относительной концентрации непрореагировавших двойных связей (степени ненасыщенности) по ИК-спектрам – по оптической плотности полосы поглощения 1630–1640 см<sup>-1</sup>, отвечающей винильным группам. В сополимерах стирол – ДВБ остаточная ненасыщенность составляла 2–3% при небольших концентрациях ДВБ и 6–7% при его концентрациях 25–82 мол.%. В случае сополимеров MMA – ДМЭГ ([ДМЭГ]≤11 мол.%) картина была аналогичной, а при 33 и 100 мол.% остаточная ненасыщенность достигала 11 и 36% соответственно, т. е. образующиеся сетки имели значительную «дефектность».

Найденные с учетом этих контрольных измерений значения действительной степени спшивания представлены ниже как усредненные расстояния между спшивками  $N_{\text{сп}}$ , выраженные числом мономерных звеньев; этот параметр в наших опытах изменился от 0,1–1 до ~10<sup>2</sup>–10<sup>3</sup>.

На рис. 1 приведены длинноволновые ИК-спектры ПС, ПММА и некоторых из исследованных нами спицких сополимеров. По мере спшивания цепей спектры, как можно видеть, претерпевают существенные изменения.

Наиболее низкочастотные полосы поглощения с максимумами ~80 (рис. 1) и 95 см<sup>-1</sup> (рис. 2) связаны с проявлением либрации (крутильных колебаний) боковых групп – бензольных колец или эфирных групп [6, 11–13]. При высокой концентрации ДВБ в сополимере полоса 80 см<sup>-1</sup> испытывает сдвиг на 10 см<sup>-1</sup> к высоким частотам, что объясняется большей заторможенностью либрационного движения бензольных колец вследствие их химического связывания сразу с двумя основными цепями. Аналогичное изменение претерпевает, возможно, и полоса 95 см<sup>-1</sup> в сополимерах MMA – ДМЭГ, но в этом случае эффект маскируется большим перекрыванием этой полосы с возрастающим поглощением при 120–150 см<sup>-1</sup> (рис. 2).

Полоса поглощения 216 см<sup>-1</sup>, наиболее интенсивная на рис. 1, обусловлена деформационными колебаниями бензольного кольца [14]. Она остается в пределах погрешности опыта неизменной в относительно слабоспицких сополимерах стирол – ДВБ, но обнаруживает заметный рост интенсивности и сдвиг к 209 см<sup>-1</sup> при [ДВБ]>25 мол.% (рис. 1). Этот эффект связан с присутствием в сильноспицких сополимерах заметного количества непрореагировавших двойных связей, что подтверждается частотой 209 см<sup>-1</sup> в максимуме этой полосы для стирола [15], а также наблюдаемым уменьшением интенсивности полосы 209 см<sup>-1</sup> и ее сдвигом к 216 см<sup>-1</sup> после длительной обработки сополимеров при 160–180°, снижающей степень ненасыщенности.

Наибольший интерес для нашей задачи представляют изменения полос

поглощения при  $225\text{ см}^{-1}$  (ПММА) и  $245\text{ см}^{-1}$  (ПС). Первая из них, согласно работам [12, 16], отвечает неплоскостному деформационному колебанию основной цепи с участием внутренней моды эфирной группы. Расчеты [17], длинноволновые ИК-спектры модельных соединений [14] и спектры неупругого рассеяния нейтронов [18] показывают, что с колебательным движением основной цепи также может быть связано и поглощение при  $245\text{ см}^{-1}$  в спектре ПС.

Оказалось, что в спектрах сополимеров стирола с  $[ДВБ] \approx 6\text{ мол. \%}$  и более это поглощение уже не проявляется в виде отдельной полосы (рис. 1). Полоса  $225\text{ см}^{-1}$  в спектрах сополимеров ММА — ДМЭГ по мере

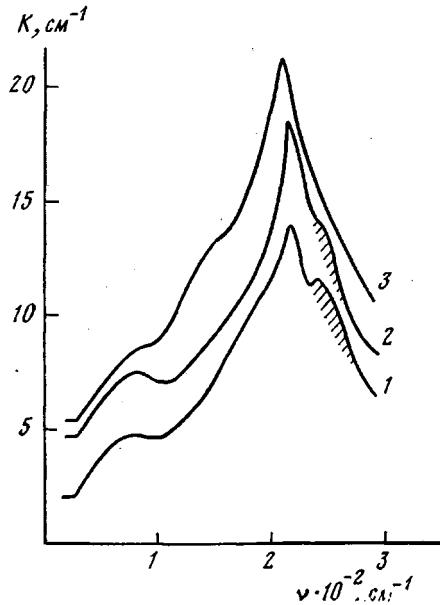


Рис. 1. Длинноволновые ИК-спектры ПС (1) и сополимеров стирола с 3 (2) и 25 мол. % ДВБ (3). Спектры 2 и 3 смещены по оси ординат на 2 и 4  $\text{см}^{-1}$  соответственно

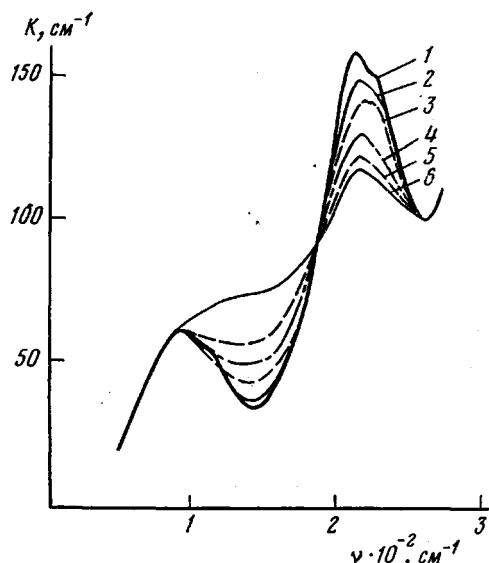


Рис. 2. Длинноволновые ИК-спектры ПММА (1) и сополимеров ММА с ДМЭГ (2-6) при концентрациях последнего 4 (2), 5 (3), 11 (4), 33 (5), и 100 мол. % (6)

увеличения концентрации второго сомономера уменьшается по интенсивности, особенно существенно при введении 5–11 мол. % ДМЭГ; рост концентраций ДМЭГ до 33–100 мол. % оказывает дополнительно слабое влияние на интенсивность этой полосы.

Указанные изменения полос, характеризующих низкочастотные колебания цепей при их спшивании, отражают, очевидно, уменьшение амплитуд этих колебаний и заселенности данного колебательного уровня. Эффект более четко выражен в случае сополимеров стирол — ДВБ, т. е. в присутствии «жестких» шивок. Сохранение полосы  $225\text{ см}^{-1}$  в спищих полимерах ММА — ДМЭГ, в том числе при  $[ДМЭГ]=100\text{ мол. \%}$  (рис. 2), обусловлено менее полным «подавлением» скелетных колебаний в этих системах с «шарнирными» кислородными атомами в шивках.

Отметим, наконец, увеличение поглощения в промежуточной области  $\sim 120$ – $150\text{ см}^{-1}$ , вызванное спшиванием макромолекул ПС и особенно ПММА (рис. 1 и 2). Эффект оказался наиболее существенным при  $[ДВБ] > 25\text{ мол. \%}$  и  $[ДМЭГ] = 33$ – $100\text{ мол. \%}$ .

Априори это поглощение можно отнести к колебаниям образующихся при спшивании поперечных мостиков, к либрации односторонне закрепленных молекул ДВБ и ДМЭГ («подвешенных» двойных связей [10], дефектов сетки) или к колебаниям основных цепей, не проявляющимся отдельной полосой в длинноволновых ИК-спектрах ПС и ПММА.

Анализ показывает, что мостики сетки не ответственны за поглощение в области  $\sim 150\text{ см}^{-1}$ . Так, например, при трехкратном изменении их кон-

центрации в сополимерах, содержащих 25 и 82 мол.% ДВБ или 11 и 33 мол.% ДМЭГ, указанное поглощение либо одинаково, либо изменяется мало.

Не обнаружено корреляции между интенсивностью поглощения при  $120\text{--}150\text{ cm}^{-1}$  и степенью ненасыщенности (концентрацией дефектов сетки). Маловероятно также, чтобы либрация не сильно различающихся боковых групп в сополимерах стирол – ДВБ (бензольного и винилбензольного колец) осуществлялась при различающихся вдвое частотах ( $80$  и  $150\text{ cm}^{-1}$ ). Лишь в случае сильнодефектной сетки из 100% ДМЭГ нельзя исключить вклад дефектов в появление «перегиба» при  $110\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2, кривая 6).

Вместе с тем расчеты и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в области  $\sim 100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$  лежит поглощение, отвечающее кру-

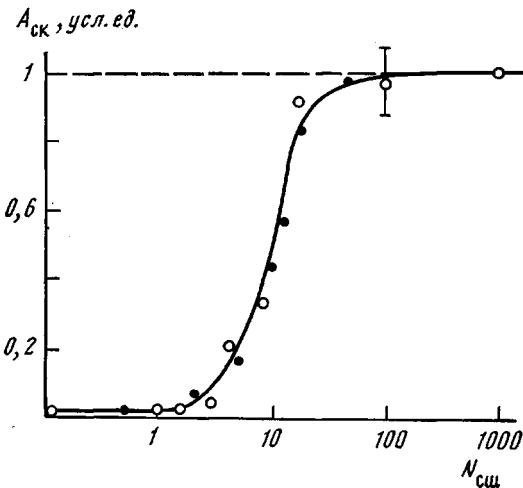


Рис. 3. Зависимость относительного изменения интенсивности  $A_{\text{ск}}$  полос скелетных колебаний  $245$  и  $225\text{ cm}^{-1}$  для исследованных сополимеров от усредненного расстояния между спшивками, выраженного числом мономерных звеньев  $N_{\text{csh}}$ . Светлые точки – сополимеры стирола с ДВБ, темные – сополимеры ММА с ДМЭГ

тильным колебаниям в основной цепи линейных полимеров [19–21]. Можно полагать, что спшивки, ограничивая низкочастотное колебательное движение участков основных цепей, допускают крутильные колебания звеньев с меньшей амплитудой перемещения. Понятно, что поглощение при  $\sim 150\text{ cm}^{-1}$  мало в случае малополярных и жестких ДВБ-спшивок и значительно в случае более гибких и полярных мостиков из ДМЭГ.

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость относительного изменения интенсивности  $A_{\text{ск}}$  полос скелетных колебаний  $245$  и  $225\text{ cm}^{-1}$  для исследованных спищих сополимеров от усредненного расстояния между спшивками, выраженного числом мономерных звеньев  $N_{\text{csh}}$ . Здесь  $N_{\text{csh}} \approx 0,1$  и  $0,5$  соответствует наиболее сильноспищим сеткам с концентрацией  $[\text{ДВБ}] = 82\text{ мол. \%}$  и  $[\text{ДМЭГ}] = 100\text{ мол. \%}$  (с учетом контролируемой «дефектности» сеток). Случай  $A_{\text{ск}} = 1$  отвечает разности между площадями указанных полос поглощения для исходного (линейного) полимера и сильноспищкой сетки. Так, на рис. 1 величине  $A_{\text{ск}} = 1$  соответствует заштрихованная площадь на спектре 1, а на рис. 2 – площадь между крайними спектрами 1 и 6 в области частот  $190\text{--}260\text{ cm}^{-1}$ . Значения  $A_{\text{ск}} < 1$  характеризуют степень снижения интенсивности полос  $245$  и  $225\text{ cm}^{-1}$  при разной степени спиивания цепей.

Из рис. 3 видно, что зависимость  $A_{\text{ск}}(N_{\text{csh}})$  имеет переходный участок от «нормальных» для ПС и ПММА интенсивностей рассматриваемых полос поглощения при  $N_{\text{csh}} \geq 15$  к предельному уменьшению их при  $N_{\text{csh}} \leq 5$ . Значительная ширина этого участка вызвана, очевидно, дисперсией расстояний между спшивками. Наиболее примечательно, что центр участка

приходится на значение  $N_{\text{сш}}=8-10$  мономерных звеньев, практически совпадающее с характерным размером элемента равновесной жесткости макромолекул — сегментом Куна  $N_k$ , равным для ПС и ПММА 6–8 звеньям основной цепи [22]. Следовательно, интенсивность низкочастотных скелетных колебаний макромолекул наиболее резко изменяется, когда расстояние между спшивками, оказывающими тормозящее влияние на колебания, становится соизмеримо с длиной сегмента Куна или меньше ее. Этот результат хорошо согласуется с анализом молекулярной динамики полимерной цепи со слабодеформируемой спшивкой, выполненным в работе [23], и позволяет полагать, что указанное колебательное движение непосредственно связано с равновесной жесткостью макромолекул; сегмент Куна отвечает тому характерному размеру участка цепи, движение которого проявляется в поглощении на полосах 225 и 245 см<sup>-1</sup>.

На основании сказанного выше естественно ожидать, что между ограниченными по амплитуде скелетными колебаниями участков цепей и вероятностью релаксационных перегруппировок существует определенная связь. Роль сегмента Куна, очевидно, проявляется в свойствах исследованных нами спицовых полимеров. Эта связь, действительно, намечается, что видно из анализа некоторых литературных данных. Так, сополимеры стирол — ДВБ при концентрациях [ДВБ] ≥ 10–25 вес. % ( $N_{\text{сш}} \approx 5-10$  звеньев) теряют способность к набуханию в растворителях [24], а их прочность при растяжении и ударе резко (почти на порядок) снижается [9]; последний эффект можно объяснить «подавлением» подвижности цепей и соответственно релаксации локальных перенапряжений у опасных дефектов. При введении в ПС в качестве квазихимических спшивок двойных водородных связей с энергией 38 кДж/моль (звеньев метакриловой кислоты) при достижении значения  $N_{\text{сш}} \approx N_k$  наблюдается значительное повышение  $T_c$ , ширины интервала стеклования, степени свернутости молекул [25].

Деформационные свойства сополимеров ММА — ДМЭГ при 110° резко изменяются, когда [ДМЭГ] ≥ 6,5–11 мол. % ( $N_{\text{сш}} \approx 5-8$  звеньев): на деформационных кривых при сжатии исчезают характерный «спад» напряжений и горизонтальное плато, а предельные деформации при растяжении уменьшаются от 100–150 до 10% [26]. В других опытах, выполненных на этих же системах [27], именно при [ДМЭГ] ≥ 20 вес. % (т. е. при  $N_{\text{сш}} \leq N_k$ ) резко замедлялся процесс «гибели» созданных облучением свободных радикалов, контролируемый подвижностью макромолекул, исчезала зависимость константы скорости этого процесса от приложенного давления. Сошлемся также на работу [4], в которой были приведены первые данные, указывающие на совпадение сегмента Куна с активационным объемом при деформации стеклообразных полимеров в характерных диапазонах температур.

В связи с изложенным выше заслуживает внимания и дальнейшего изучения связь между сегментом Куна (яской физической характеристикой равновесной жесткости индивидуальной макромолекулы) и характерными единицами движения в процессах деформации полимеров и в релаксационных переходах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 12, с. 2962.
- Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 3, с. 767.
- Анишук Т. А., Берштейн В. А., Гальперин В. М., Егоров В. М., Колесова Т. О., Лагунов В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 963.
- Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2246.
- Möller K. D., Rothschild W. G. Far-infrared spectroscopy. N. Y.: Wiley Intersci., 1971.
- Берштейн В. А., Рыжов В. А. Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 1, с. 162.
- Берштейн В. А., Егоров В. М., Рыжов В. А., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 5, с. 1611.
- Озерковский Б. В., Рошупкин В. П. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 2, с. 659.
- Boundy R., Boyer R., Stoesser S. Styrene, its polymers, copolymers and derivatives. N. Y.: Acad. Press, 1952.
- Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.

11. *Spells S. Y., Shepherd I. W., Wright C. Y.* Polymer, 1977, v. 18, № 19, p. 905.
12. Белопольская Т. В. Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 6, с. 1388.
13. *Kim Y. Y., McLeish Y., Hyde A. Y., Bailey R. T.* Chem. Phys. Letters, 1973, v. 22, № 2, p. 503.
14. *Jasse B., Monnerie L. J.* J. phys. D, 1975, v. 8, № 7, p. 863.
15. *Perrier-Datin A., Labas J. M.* J. chem. phys. et phys.-chim. biol., 1979, v. 76, № 10, p. 925.
16. *Manley R. T., Martin C. G.* Polymer, 1971, v. 12, № 9, p. 524.
17. Грибов Л. А., Кондратов О. Н., Котов А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1972, т. 17, вып. 6, с. 1074.
18. Файт К. Дж. В кн.: Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами/Под ред. Бучаченко А. Л. М.: Химия, 1980, с. 36.
19. *Szigeti B.* Proc. Roy. Soc., 1961, v. 264, № 1317, p. 212.
20. Станевич А. Е. В кн.: Оптика и спектроскопия. Молекулярная спектроскопия/Под ред. Фриша С. Э. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963.
21. *Todokoro H., Kobayashi M., Joshidome H., Tai K., Daisuke M.* J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 8, p. 3359.
22. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
23. Невелов Н. М., Даринский А. А., Готлиб Ю. А., Балабаев Н. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1761.
24. *Tsyurupa M. P., Belchich L. A., Davankov B. A., Shabaeva A. S., Moryakov V. S., Rozenberg G. I.* In: Abstr. of 12<sup>th</sup> Europ. Conf. on Macromolec. Phys. Leipzig, 1981, p. 252.
25. Берштейн В. А., Разгуляева Л. Г., Гальперин В. М., Егоров В. М., Колосова Т. О., Лагунов В. А., Синани А. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1885.
26. Белоконь З. С., Скоробогатова А. Е., Грибкова Н. Я., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2772.
27. *Szöcs F., Dusek K. J.* Macromolek. Sci. B, 1979, v. 16, № 3, p. 389.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
21.XII.1981

## RELATION OF LOW-FREQUENCY SKELETON VIBRATIONS IN GLASSY POLYMERS WITH EQUILIBRIUM RIGIDITY OF MACROMOLECULES

*Bershstein V. A., Ryzhov V. A., Ganicheva S. I., Ginzburg L. I.*

### Summary

The influence of chemical crosslinks of chains on the far-infrared spectra has been studied for copolymers of styrene with divinylbenzene and methyl methacrylate with dimethacrylate ethylene glycol for the wide ranging of the concentration of the second comonomer (concentration of crosslinks). In crosslinked polymers the decrease of intensity of low-frequency vibrational motions of chains is observed. The character of the change of 225 and 245  $\text{cm}^{-1}$  absorption bands related with skeleton vibrations points out their immediate relation with the equilibrium rigidity of macromolecules. The Kuhn segment corresponds to the characteristic motion unity.