

УДК 541.64:536.4:539.199

**НИЗКОЧАСТОТНЫЕ СКЕЛЕТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ,  
КОНФОРМАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ  
ТЕМПЕРАТУРЫ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Рыжов В. А., Берштейн В. А.

Получены длинноволновые ИК-спектры ПВХ, ПММА и ПАН ( $30-300 \text{ см}^{-1}$ ) в диапазоне температур  $85 \text{ K} - T_c$ . Показано, что проявление дублетной структуры полосы крутильно-деформационных колебаний отражает конформационное равновесие в полимерах. По изменению характера дублета найдены температуры начала размораживания конформационной подвижности цепей  $T^* < T_c$ , сопоставимые по физическому смыслу с температурой  $T_2$  в термодинамической теории стеклования Гиббса — Ди Марцио. Обсуждается также близость  $T^*$  и константы  $T_0$  в уравнении Фалчера — Фогеля — Таммана, а также температуры релаксационного  $\beta$ -перехода  $T_\beta$ , измеренной при низких частотах.

Среди различных форм теплового движения в макромолекулах особое значение имеют поворотно-изомерные переходы [1]. Размораживание конформационной (сегментальной) подвижности цепей в полимерах обычно связывают с температурой стеклования  $T_c$  ( $\alpha$ -переход). Однако ряд данных свидетельствует о том, что локально подвижность начинает проявляться уже в области температуры  $\beta$ -перехода ( $T_\beta < T_c$ ), и позволяет выдвинуть представление о единстве  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов как межмолекулярно кооперированного и кинетически независимого соответственно движения участков цепей, близких по величине к статистическому сегменту [2–4].

Традиционно анализ конформационного состава макромолекул ведется с помощью молекулярной спектроскопии на полосах поглощения, лежащих в средней ИК-области, и основывается на чувствительности ряда внутримолекулярных колебаний к поворотно-изомерному состоянию макромолекулы. Конформационные перестройки в полимерах фиксировали при температурах  $T \geq T_c$  [5, 6] или наблюдали как следствие деформации [7, 8]. При изучении температурных зависимостей спектров ниже  $T_c$  наблюдали их немонотонность, что трактовали как следствие изменения молекулярных взаимодействий и подвижности [9–11].

Для изучения конформационной подвижности макромолекул особый интерес имеет спектроскопия низкочастотного диапазона ( $\nu < 300 \text{ см}^{-1}$ ): в него попадают полосы поглощения, отвечающие крутильно-колебательному движению в участках цепей, близких по величине к статистическому сегменту; частотное положение этих полос зависит от энергии когезии  $E_k$  [12, 13]. Данные работ [14, 15] позволяют предположить их конформационную чувствительность.

В настоящей работе были получены длинноволновые ИК-спектры (ДИК) трех полимеров при  $\nu \approx 30-300 \text{ см}^{-1}$  в широком диапазоне температур и найдены температуры начала конформационных перестроек в изученных полимерах.

Опыты проводили на пленках ПММА, ПВХ и ПАН толщиной 40–120 мкм, полученных прессованием при  $150^\circ$  или из раствора в ДМФА (ПАН), выдержанных в течение 3–5 ч при  $T = T_c + 10^\circ$ . Использовали спектрометр «FIS-21 Hitachi», кювету-криостат с окнами из ПЭ и микроприставку для работы с образцами диаметром 6 мм. ДИК-спектры получали при температурах от 85 К до  $T_c$ -ступенчатым нагреванием образцов с шагом  $10-20^\circ$ ; точность поддержания температуры  $\pm 2^\circ$ . При-

записи соблюдали условия, необходимые для корректной регистрации ДИК-спектров; при этом спектральная ширина щели не превышала  $1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$ . Ошибка в оценке положения максимумов полос составила  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ ; коэффициент поглощения  $K = (\ln I_0/I)/(l-l_0) \text{ см}^{-1}$ , где  $l$  и  $l_0 \approx (0,1\text{--}0,5)l$  — толщина рабочего и вспомогательного образцов;  $I$  и  $I_0$  — их пропускание (определяли с точностью 10–15%);  $K_{v_1}/K_{v_2}$  — изменение с температурой отношения интенсивностей в дублете полосы скелетных крутильно-деформационных колебаний определяли с точностью 2–3%. Введение в спектры поправки на выпущенное излучение по методу [16] практически не изменило отношения  $K_{v_1}/K_{v_2}$  в исследованном диапазоне частот и температур.

На рис. 1, *a*–*в* приведены спектры ПВХ, ПММА и ПАН при 85 и  $293 \pm 3$  или 318 К, на вставках более детально показаны изменения полосы низкочастотных скелетных колебаний с повышением температуры.

Полосы поглощения с максимумами при  $86 \text{ см}^{-1}$  в ПВХ,  $127 \text{ см}^{-1}$  в ПАН и  $95 \text{ см}^{-1}$  в ПММА при комнатной температуре относятся к крутильным колебаниям (либрации) мономерного звена как целого, а поглощение при  $65 \text{ см}^{-1}$  в ПВХ связано с диполь-дипольными взаимодействиями [13]. Видно, что уменьшение температуры до 85 К приводит к обычному для ДИК-спектров увеличению пиковых интенсивностей, небольшому высокочастотному сдвигу и сужению либрационных полос. Снижение интенсивности полосы  $86 \text{ см}^{-1}$  в ПВХ, вероятно, связано с уменьшением вклада низкочастотного крыла соседней полосы, с которой она перекрываетяется.

Контуры интересующих нас полос скелетных крутильно-деформационных колебаний включают составляющие с максимумами  $v_1$  и  $v_2$ , равными при комнатной температуре  $185$  и  $195 \text{ см}^{-1}$  в ПВХ,  $240$  и  $257 \text{ см}^{-1}$  в ПАН,  $220$  и  $230 \text{ см}^{-1}$  в ПММА. Проявление этих дублетов обусловлено наличием поворотных изомеров в основной цепи. Это подтверждает, например, оценка разности энергий поворотных изомеров  $\Delta E = E_g - E_t$  по формуле [1]

$$\Delta E = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_{v_2}(T_2)}{K_{v_1}(T_2)} \cdot \frac{K_{v_1}(T_1)}{K_{v_2}(T_1)},$$

где  $K_{v_1}$  и  $K_{v_2}$  — интенсивности полос менее и более устойчивого изомеров в дублете, измеренные при двух температурах ( $T_1 > T_2$ ). Определение  $\Delta E$ , сделанное в диапазонах достаточно резкого изменения параметра отношение  $K_{v_1}/K_{v_2}$  с температурой, дает значения того же порядка, что и приводимые в литературе величины для изученных полимеров  $\Delta E \approx 5\text{--}9 \text{ кДж/моль}$  [17]. Кроме того, мы провели оценку  $\Delta E$  как разности вычисленных (как в работе [12]) по частотам максимумов в дублетах соответствующих им потенциальных барьеров движения, что дало значения  $E_{v_2} - E_{v_1} = 8 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ , также практически совпадающие с указанными выше величинами  $\Delta E$ .

Проявление конформационного строения цепи в полосах крутильно-деформационных колебаний обусловлено взаимосвязью последних с конформационными переходами. Рассматриваемое движение, как известно, представляет собой малые крутильные колебания около положения равновесия в потенциальной яме, принадлежащей при низкой температуре наиболее устойчивому конформеру. С повышением температуры растет амплитуда этих колебаний, происходит последовательное возбуждение крутильных состояний. Это приводит к преодолению барьеров внутреннего вращения и заселению потенциальной ямы, отвечающей высокоэнергетическому, менее устойчивому конформеру. При достаточной заселенности соответствующих уровней на полосе скелетных крутильно-деформационных колебаний появляется дополнительное поглощение — низкочастотная компонента обсуждаемого дублета<sup>1</sup>.

Картина перераспределения интенсивности на полосе скелетных колебаний при повышении температуры в пользу более низкочастотной компоненты показана на вставках к рис. 1, *a*–*в*. Рис. 2 показывает, как при этом:

<sup>1</sup> Обусловленная переходами с более высоких энергетических уровней, эта низкочастотная компонента в определенном смысле является примером так называемой горячей полосы [14].

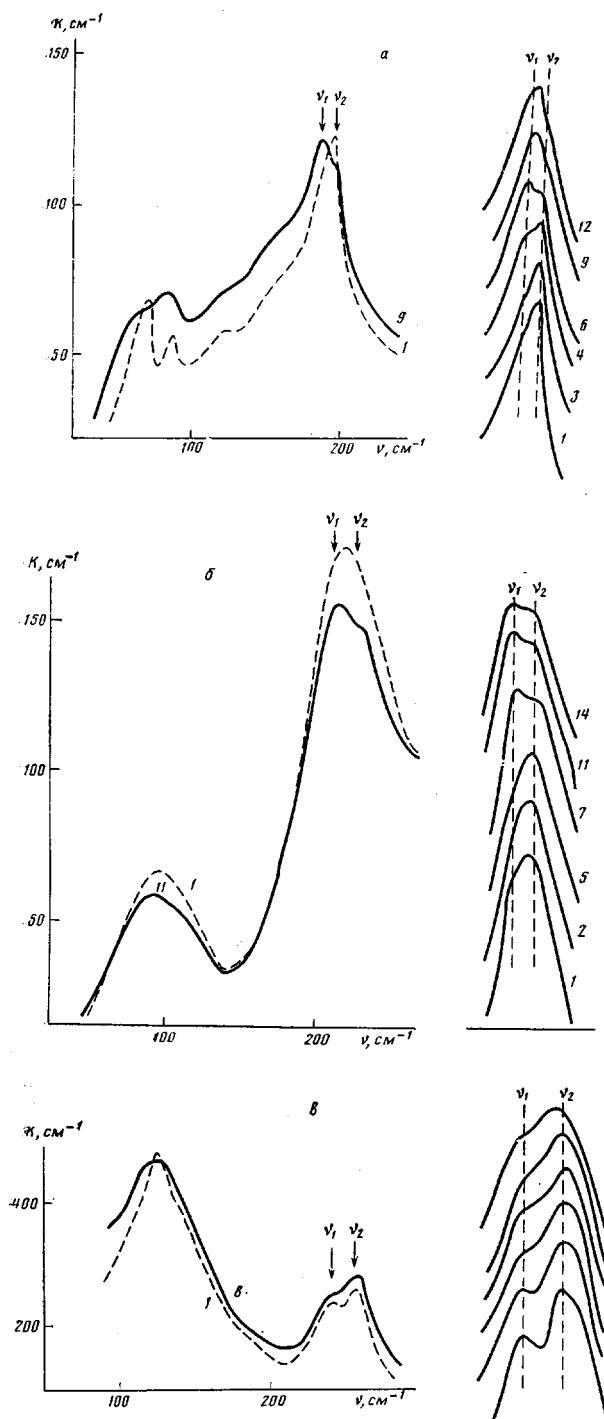


Рис. 1. Длинноволновые ИК-спектры ПВХ (а), ПММА (б) и ПАН (в) при 85 (1), 153 (2), 205 (3), 235 (4), 250 (5), 270 (6), 273 (7), 295 (8), 298 (9), 313 (10), 318 (11), 328 (12), 343 (13), 345 (14), 353 (15) и 373 К (16). Справа показана увеличенная часть ИК-спектра при разных температурах

изменяется отношение коэффициентов поглощения<sup>2</sup>  $K_{v_1}/K_{v_2}$ . Для исследованных полимеров наблюдается качественно сходная картина: до определенных температур параметр  $K_{v_1}/K_{v_2}$  сохраняется неизменным, а затем

<sup>2</sup> Корректная количественная обработка данных требует предварительного разделения дублета на составляющие, однако ввиду неизученности формы полос данного поглощения сделать это в настоящее время не представляется возможным.

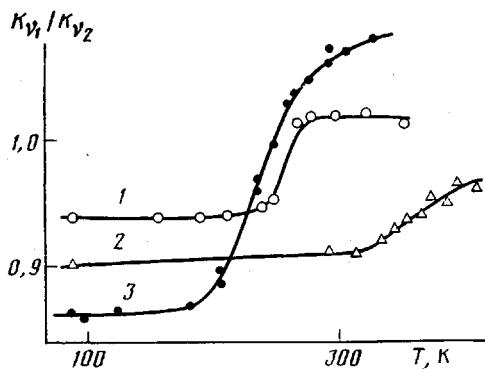


Рис. 2

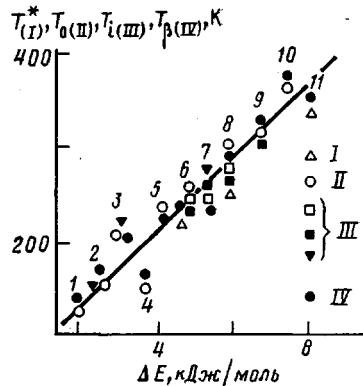


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости отношения интенсивностей  $K_{\nu_1}/K_{\nu_2}$  в дублете полосы крутых скелетных колебаний для ПММА (1), ПАН (2) и ПВХ (3)Рис. 3. Связь характеристических температур в стеклообразных полимерах с разностью энергий поворотных изомеров. Значения  $T_i$  взяты из работ [24–26]. 1 – ПДМС, 2 – ПЭ, 3 – ПП, 4 – СКИ, 5 – ПВА, 6 – ПВХ, 7 – ПЭГФ, 8 – ПММА, 9 – ПС, 10 – поли- $\alpha$ -метилстирол, 11 – ПАН

начинает возрастать за счет увеличения интенсивности низкочастотной компоненты; в случае ПММА это изменение при  $T \geq 270$  К стабилизируется. Рост данного параметра (т. е. нарушение конформационного равновесия в системе и начало конформационной подвижности) наблюдается при  $T \approx 220$  К в ПВХ, 250 К в ПММА и 330 К в ПАН, что значительно меньше их температур стеклования, равных соответственно  $\sim 350$ , 380 и 390 К при частоте  $\omega \approx 1$  Гц.

При обсуждении приведенных результатов привлечем к рассмотрению, помимо значений  $T^*$ , релаксационную температуру  $T_2$  и две характеристические температуры –  $T_2$  в теории стеклования Гиббса – Ди Марцио [18] и константу  $T_0$  эмпирического уравнения Фалчера – Фогеля – Таммана, описывающего вязкость полимеров в широком диапазоне температур (или времена релаксации при  $T > T_c$ ),  $\eta = A \exp(B/(T - T_0))$  [19].

Согласно теории [18],  $T_2 < T_c$  отвечает фазовому переходу второго рода и пределу экспериментально наблюдаемых значений  $T_c$ , который может быть достигнут только в условиях бесконечно медленного охлаждения. При этом ожидается зависимость  $T_2$  от энергии межмолекулярных взаимодействий (энергии когезии  $E_k$ ) и разности энергий поворотных изомеров  $\Delta E$  (термодинамической жесткости цепи). При  $T \leq T_2$  конфигурационная энтропия  $\Delta S_k = 0$  и конформационные изменения должны отсутствовать. По оценкам работы [20], отношение  $T_2/T_c \approx 0,7–0,8$ .

Температуре  $T_0$  обычно придается тот же смысл, что и температуре  $T_2$  [19, 21–23]. Также предполагается, что при охлаждении до  $T = T_0$   $\Delta S_k = 0$ , причем обращается в нуль флуктуационный свободный объем и бесконечно возрастает вязкость полимера. По оценкам работы [23], отношение  $T_0/T_c \approx K^*$ , где  $K^*$  – коэффициент молекулярной упаковки, равный 0,7. Помимо предполагаемой зависимости от величины  $\Delta E$  имеются расчеты, свидетельствующие о связи  $T_0$  с энергией когезии статистического (термодинамического) сегмента цепи [22].

Дискуссии о существовании температуры  $T_2$  и возможности ее экспериментального обнаружения продолжаются до сих пор. Основное возражение здесь сводится к мнениям о несовместимости фазового перехода второго рода как предела для  $T_c$  с явно кинетическим характером  $\alpha$ -перехода стеклования и о прекращении конформационной подвижности цепей уже при охлаждении полимера до  $T_c$ .

Последнее соображение не согласуется с данными рис. 2. Кроме того, важно, что с некоторых температур  $T_c$ , найденных экспериментально и весьма близких по величине к  $T^*$ , наблюдаются также рост тепловых флуктуаций плотности [24]; начало трансляционного движения участков цепей величиной в несколько звеньев, обнаруживаемое по низкочастотным

спектрам комбинационного рассеяния [25], и резкое увеличение амплитуд колебаний звеньев в ориентированных полимерах (по данным ЯМР) и торможение подвижности под действием механической нагрузки, позволившее авторам предположить, что изменение конформации макромолекул становится возможным начиная с  $T_c$  [26].

Температура релаксационного  $\beta$ -перехода, как показывает опыт, в диапазоне частот  $\omega \approx 10^{-3} - 10^{10}$  Гц зависит от временного фактора. Из аппениусовского соотношения  $\omega \approx 10^{13} \exp(-Q/RT)$  следует, что  $T_\beta(K) \approx Q_\beta$  ( $\text{кДж}/\text{моль}$ ) / ( $0,25 - 0,019 \lg \omega$ ), где энергия активации этого перехода для линейных нежесткоцепных полимеров [2, 3]  $Q_\beta \approx (0,3 \pm 0,05) E_\kappa s + B^*$ . Здесь  $E_\kappa$  — энергия когезии в расчете на мономерное звено;  $s$  — число звеньев в статистическом сегменте;  $B^*$  — барьер внутреннего вращения, равный  $\sim 5 - 15$  кДж/моль. Следовательно, величина  $T_\beta$  также определяется термодинамической жесткостью цепи и связана с потенциальными барьерами как внутримолекулярных, так и межцепных взаимодействий. Кроме того, анализ и экспериментальные данные [27] указывают на возможность конформационных перестроек, начиная с  $T_\beta$ . Во многих случаях при низких частотах  $T_\beta/T_c \approx 0,7 - 0,8$  [28].

Рис. 3 иллюстрирует довольно близкое соответствие  $T_\alpha$  [29] и  $T_\beta$  (при частотах  $\omega \approx 10^{-2} - 1$  Гц [3]) найденной в данной работе температуре  $T^*$  и близкой к ней температуре  $T_i$  [24–26], а также их связь с разностью энергий поворотных изомеров  $\Delta E$  для ряда полимеров. Видно, что в первом приближении все температуры ложатся на единую зависимость, при этом значения температуры  $T^*$  оказываются наименьшими.

Связь величины  $\Delta E$ , определяющей термодинамически равновесное состояние цепи, с  $T_\alpha$  понятна. В то же время кинетику, релаксационные явления, включая  $\beta$ -переход, контролируют полные потенциальные барьеры, преодолеваемые при сегментальном движении, и пропорциональность  $T_\beta$  величине  $\Delta E$  кажется на первый взгляд неожиданной. Однако резкой границы между термодинамикой и кинетикой макромолекул нет: термодинамические характеристики, определяющие, в частности, способность макромолекул изменять свою конформацию, также связаны с высотами полных потенциальных барьеров, а значит, и с кинетическими свойствами [1]. Так, средний косинус угла заторможенного вращения, задающий размер статистического сегмента (меру термодинамической гибкости цепи), согласно поворотно-изомерному подходу, для гибких макромолекул равен  $\overline{\cos \varphi} = 1 - e^{-\Delta E/kT} / 1 + 2e^{-\Delta E/kT}$  [1]. С другой стороны, по Бреслеру — Френкелю [30],  $\overline{\cos \varphi} = \operatorname{cth} \left( \frac{E_0}{2kT} \right) - \frac{2kT}{E_0}$ , где  $E_0$  — полный барьер поворотно-изомерного перехода. Простое сопоставление этих выражений свидетельствует о связи между размером статистического сегмента, высотой полного потенциального барьера и  $\Delta E$ . Эти же параметры плюс энергетические барьеры межцепных взаимодействий, как мы видели, определяют и температуру  $\beta$ -перехода.

В итоге выявляется тесное соответствие между равновесными и релаксационными свойствами макромолекул, обусловленными поворотно-изомерными переходами. Генетическое родство указанных характеристических температур, в том числе  $T^*$  и  $T_\beta$ , как нам представляется, состоит в следующем:  $T^*$  — это температура, начиная с которой скоррелированные крутильные колебания участков цепи достигают амплитуд, достаточных для поворотно-изомерных переходов, и тем самым локально «размораживается» сегментальное движение, имеющее уже временный, релаксационный характер  $\beta$ -перехода, в котором корреляционный участок основной цепи, близкий к статистическому сегменту, приобретает статус кинетической единицы.

Статистическое движение для  $\beta$ -перехода реализуется в местах пониженной локальной плотности [2, 3, 31, 32]; с ростом температуры  $T > T_\beta$  оно утрачивает свой локальный характер, превращаясь в кооперативное движение сегментов вблизи  $T_c$  (в  $\alpha$ -переходе) [4]. Ввиду этого значение  $T_\beta$ , измеренное при низких частотах, и особенно температуры  $T^*$ ,  $T_i$

и  $T_0$  определяют температурную границу начала сегментального движения, и это не противоречит подходу Гиббса — Ди Марцио к температуре  $T_2$  как к пределу для температуры стеклования, ниже которого прекращается конформационная подвижность цепей и  $\Delta S_c = 0$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л., 1959. С. 102, 173.
2. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3, С. 627.
3. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2448.
4. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомол. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2459.
5. Рощупкин В. П., Любовский Р. Б., Кочервинский В. В., Рощупкина О. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2505.
6. Koenig J., Antoon M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. № 8. P. 1379.
7. Никитин В. Н., Волькенштейн М. В., Волчек Б. З. // Журн. техн. физики. 1955. Т. 25, № 14. С. 2486.
8. Novak I. I., Berggren B. I., Петрова С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 5. С. 403.
9. Журков С. Н., Левин Б. Я. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 67. № 1. С. 89.
10. Hannon M., Koenig J. // J. Polymer Sci. A. 1969. V. 7, № 6, P. 1085.
11. Берштейн В. А., Петкевич М. З., Разгуляева Л. Г., Степанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2681.
12. Берштейн В. А., Рыжов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 890.
13. Bershtein V. A., Ryzhov V. A. // J. Macromolec. Sci. Phys. B. 1984. V. 23. № 2. P. 271.
14. Chantry G. W., Fleming J. W., Cook R. Y., Moss D. G., Nicol E. A. // Infrared Phys. 1973. V. 13. № 3. P. 157.
15. Белопольская Т. В. Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 26. № 3. С. 476.
16. Тонков М. В. // Спектроскопия взаимодействующих молекул. Л., 1970. С. 6.
17. O'Reilly J. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4043.
18. Gibbs J., Di Marzio E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 3. P. 373.
19. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., С. 125.
20. Adams G., Gibbs J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
21. Миллер А. А. // Физическая химия полимеров за рубежом. М., 1970. С. 141.
22. Berry G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 550.
23. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. 255 с.
24. Fischer E. Proc. 4th Intern. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids. Aedermannsdorf, 1977. P. 34.
25. Wendorff J. Proc. 4th Intern. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids. Aedermannsdorf, 1977. P. 94.
26. Egorov E. A., Zhizhenkov V. V. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1089.
27. Bershtein V. A., Pertsev N. A. // Acta Polymerica. 1984. B. 35. N. 9. S. 575.
28. Boyer R. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 996.
29. Привалко В. П. Справочник по физической химии полимеров. Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев, 1984. Т. 2. С. 277.
30. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.-Л., 1965. С. 81.
31. Ростиашвили В. Г., Нехода А. Р., Иржак В. И. Флуктуационная теория релаксационных и динамических свойств аморфных полимеров в области стеклования. Черноголовка, 1985. 24 с.
32. Johari G. // Ann. N. Y. Acad. Sci., 1976. V. 279. P. 117.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
11.III.1986

## LOW-FREQUENCY SKELETON VIBRATIONS, CONFORMATIONAL MOBILITY AND CHARACTERISTIC TEMPERATURES IN GLASSY POLYMERS

Ryzhov V. A., Bershtein V. A.

### Summary

The long-wave IR-spectra ( $30-300 \text{ cm}^{-1}$ ) of PVC, PMMA and PAN have been obtained in the temperature range from 86 K to  $T_g$ . The doublet structure of the torsion-deformation vibrations band is shown to be related with conformational equilibrium in polymers. From the change of the doublet character the temperatures of beginning of defreezing of conformational mobility of chains  $T^* < T_g$  are found comparable in physical sense with  $T_2$  temperature in the Gibbs-Di Marcio thermodynamic theory of glass transition. The analogy of  $T^*$  with  $T_0$  constant in the Fulcher-Fogel-Tamman equation and with  $T_\beta$  temperature of the relaxational  $\beta$ -transition measured at low frequencies is discussed.