

УДК 541.64:539.199

## ЛИБРАЦИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ $\delta$ -РЕЛАКСАЦИЯ

Рыжов В. А., Берштейн В. А.

На основе анализа длинноволновых ИК-спектров линейных полимеров, олигомеров и низкомолекулярных жидкостей сделаны оценки потенциальных барьеров ограниченных крутильных колебаний (либрации) мономерных звеньев, боковых групп и молекул жидкостей. Показана межмолекулярная (когезионная) природа крутильных колебаний в полимерах, их соответствие энергии активации низкотемпературной  $\delta$ -релаксации. Сделан вывод о том, что эта релаксация обусловлена либрацией атомной группы, близкой по размерам к мономерному звену макромолекулы.

Полимеры как тела с неупорядоченной структурой при низких температурах характеризуются избыточной теплоемкостью [1], которой в спектрах механической и диэлектрической релаксации отвечает проявление  $\delta$ -перехода [2, 3]. Предполагается, что основной вклад в движение здесь могут вносить различные низкоэнергетические процессы — изолированные колебательные моды, крутильные колебания боковых групп или концов молекул и т. д. Однако единая точка зрения на масштаб движения в  $\delta$ -релаксации отсутствует [4–6].

Наиболее прямая информация о крутильно-колебательной динамике атомных групп макромолекул и о связанных с ними высокочастотных релаксационных процессах в полимерах может быть получена из спектров субмиллиметрового и миллиметрового диапазонов [6–9]. Именно ниже  $\nu \leq 150$  см<sup>-1</sup> наблюдается поглощение, относящееся к проявлению внешних степеней свободы молекул в конденсированной среде [10, 11]. Так, общей особенностью длинноволновых ИК-спектров жидкостей и стеклообразных тел является присутствие в них аномально широкой полосы поглощения в области частот, характеризующих колебания кристаллической решетки. Эту полосу называют полосой «жидкой решетки», а также поглощением по механизму Поли, вызванным либрацией (ограниченными крутильными колебаниями, качаниями) дипольных молекул или полярных групп в ячейках, сформированных их ближайшими соседями [12–19].

В спектрах низкомолекулярных жидкостей поглощение по этому механизму изучено как в теоретическом плане [15, 17–19], так и экспериментально [15, 16]. Показано, что интенсивность полос пропорциональна  $\mu^2/I$ , а положение максимума поглощения  $\nu_{\text{либр}} \sim (Q_{\text{либр}}/I)^{1/2}$ , где  $\mu$  и  $I$  — дипольный момент и момент инерции либратора, а  $Q_{\text{либр}}$  — потенциальный барьер либрации.

Аналогичное поглощение наблюдалось в длинноволновых ИК-спектрах полимеров в ряде работ, в том числе авторами настоящего исследования (таблица). Отмечалось «генетическое» сходство поглощения в области 20–130 см<sup>-1</sup> в спектрах простых жидкостей и полимеров [13, 20, 21]. В работе [22] приводятся предварительные данные, указывающие на связь поглощения Поли в полимерах с низкотемпературной  $\delta$ -релаксацией.

Цель настоящей работы — получение дальнейшей информации о масштабе либрационного движения в макромолекулах, исходя из молекулярных характеристик объектов и их длинноволновых ИК-спектров, изме-

Параметры либрационного движения и низкотемпературной б-релаксации в полимерах и низкомолекулярных жидкостях

Образец, №	Вещество	Либрационное движение						Параметры б-релаксации		
		$\nu_{\text{либр}}, \text{см}^{-1}$	$\phi, \text{град}$	$I \cdot 10^{40}, \text{г} \cdot \text{см}^2$		$Q_{\text{либр}}, \text{кДж/моль}$		$E_K$ [27, 28]	$Q_\delta, \text{кДж}$	$T_\delta, \text{К}$
				боковые группы	мономерные звенья (или молекулы)	боковые группы	мономерные звенья (или молекулы)			
1	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	27	35	—	715	—	9	9,5	—	35 *
2	$\text{C}_6\text{H}_6$	75	25	—	340	—	14	11	—	44 *
3	$\text{CHCl}_3$	35	30	—	525	—	7	8	—	30 *
4	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}_3$	23	35	—	520	—	5	9	—	33 *
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	44	30	—	570	—	13	14	—	55 *
6	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	45	28	—	390	—	10	12	—	47 *
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	36	30	—	950	—	13	14,5	—	57 *
8	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	78	48	—	50	—	9	9	—	33 *
9	ПЭ	100 [20]	20 [25]	—	76	—	2,7	2,6	2,2	40 (1 Гц) [2], 10 *
10	ПП	50	15 [25]	—	155	—	1,2	4,5	5	10–15 (1 кГц) [3], 18 *
		100 [20]					4,8			
11	ПЭО	105 [36]	15 [25]	—	140	—	4,4	3,2	—	13 *
12	ПВХ	86 [13]	15 [25]	52	210	2,5	5	6	5	18 (1 кГц) [29], 23 *
13	ПС	80 [13]	15 [25]	345	590	7	11	12	9	45 (1 кГц) [8], 48 *
14	Полихлорстиrol	45 [13]	15 [25]	600	950	7	12	14	12	50 (1 Гц) [3], 51 *
15	ПММА	95 [13]	15 [25]	288	528	8	14	11	10	45 (300 Гц) [8], 44 *
16	ПМА	83 [35]	15 [25]	190	400	4	8	8	—	32 *
17	ПВА	86 [21]	15 [25]	190	400	4	9	10	—	40 *
18	ПАН	127 [13]	15 [25]	55	203	3	10	11	—	44 *
19	ПВФ	88 [13]	15 [25]	—	138	—	3	5	—	20 *
20	ПТФЭ	52 [33]	15 [25]	—	372	—	3,2	2,5	—	10 *
21	Полипентрафторстиrol	40 [9]	15 [25]	1240	1600	7	9	10–16	—	62 *
22	ПДМС	45 [23]	15 [25]	—	500	—	3,5	5	5,5 [31]	23 *
23	Поли- $\alpha$ -метилстиrol	80	15 [25]	345	815	10	16	15	10	35 (1 кГц) (30), 60 *

Примечание. Значения  $Q_\delta$  определены по экспериментальным величинам  $T_\delta$  из аррениусовского соотношения  $\tilde{\nu} = 10^{10} \exp(-Q/RT)$  при  $\tilde{\nu} = 1$  Гц. Температуры  $T^*$  прогнозируются, исходя из найденного соответствия  $Q_\delta \approx E_K/3$ .

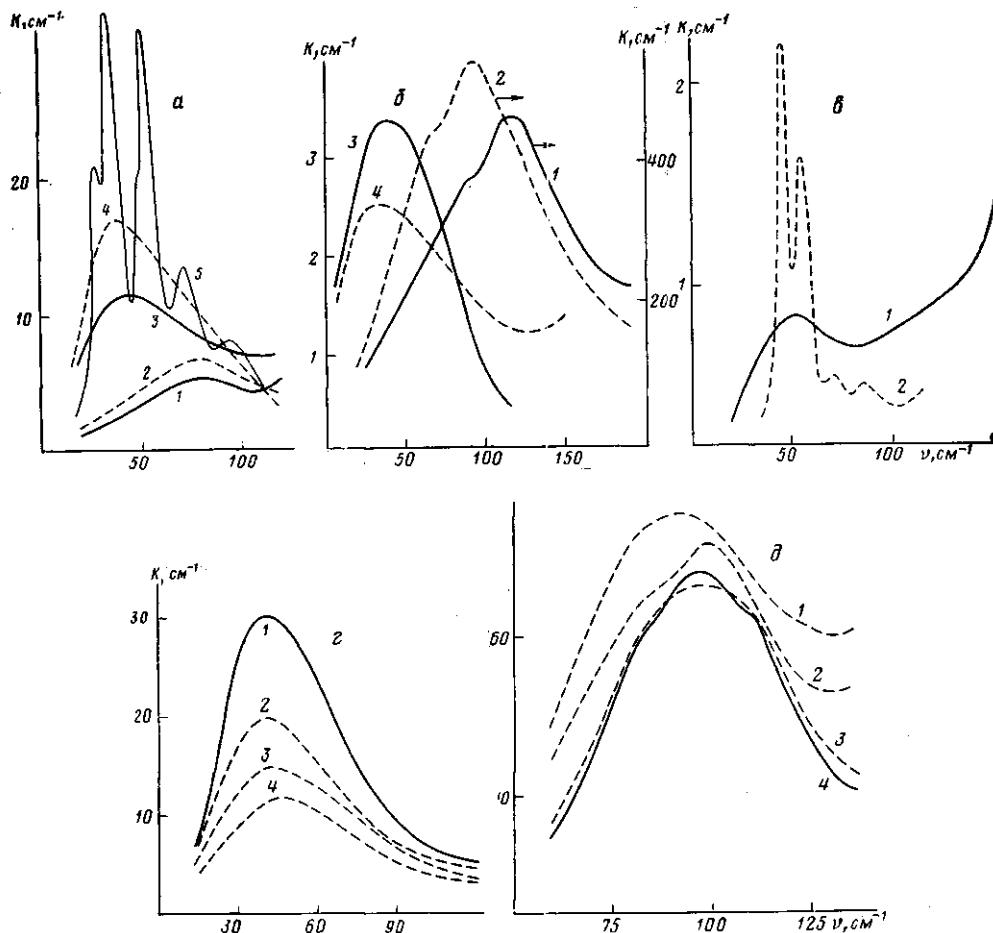


Рис. 1. Длинноволновые ИК-спектры [9, 13, 23, 33] (сплошные линии) и низкомолекулярных веществ [14, 15, 34] (штриховые): а: 1 – ПС; 2 – бензол, 298 К; 3 – полихлорстирол; 4 – хлорбензоль, 298 К; 5 – кристаллический хлорбензоль 134 К; б: 1 – ПАН; 2 – акрилонитрил, 298 К; 3 – полипентафтобензоль; 4 – пентафтобензоль, 298 К; г: 1 – ПТФЭ, 298 К; 2 – ПТФЭ (степень кристалличности ~90%), 123 К; ε – полидиметилсилоксаны со средним числом звеньев  $n=10^3$  (1), 50 (2), 2 (3) и 1 (4) при 298 К; δ – ПММА со средним числом звеньев  $n=2$  (1), 7–8 (2), 50 (3) и  $10^3$  (4) при 80 К

ренных в работе или взятых из литературы. Анализировалась большая группа линейных полимеров и олигомеров, а также низкомолекулярных жидкостей. Существо подхода состояло в оценке потенциальных барьеров  $Q_{\text{либр}}$  для мономерных звеньев и боковых групп и их сопоставлении с известными значениями энергии когезии  $E_k$  и энергиями активации  $\delta$ -перехода  $Q_\delta$ . Длинноволновые ИК-спектры измеряли по той же методике, что и ранее [13].

На рис. 1 приведено несколько длинноволновых ИК-спектров в области 20–150 см<sup>-1</sup> для полимеров и олигомеров, а также для низкомолекулярных веществ, соответствующих по химическому строению мономерному звену или массивной боковой группе полимера. Видно, что спектры молекулярных кристаллов с узкими полосами решеточных колебаний вырождаются при аморфизации образца в широкую полосу поглощения по механизму Поли. По спектральным параметрам (интенсивности и положению максимума) это поглощение в полимерах, действительно весьма сходно с поглощением в жидкостях, имеющих строение, близкое к строению мономерного звена или его боковой группы; максимум поглощения заметно смещен к высоким частотам только в случае высокополярного ПАН. Практически одинаковый характер поглощения при  $\nu < 130$  см<sup>-1</sup> наблюдается у олигометакрилатов с числом звеньев  $n=2$ , 7 и 50, а также

у ПММА. В случае коротких олигомеров максимум поглощения несколько смещен к низким частотам. Аналогичная картина имела место в работе [23] для олигодиметилсилоксанов с  $n=1, 2, 50$  и ПДМС.

Данное соответствие является указанием на общность молекулярной природы обсуждаемого поглощения в низкомолекулярных жидкостях, полимерах и олигомерах и позволяет рассматривать его на основе представлений, развитых для интерпретации поглощения по механизму Поли в конденсированных средах. Естественно предположить, что в случае полимеров масштаб либратора должен ограничиваться боковой группой или мономерным звеном цепи, а потенциальные барьеры, тормозящие их свободное вращение, формируются прежде всего нехимическими взаимодействиями с окружением.

Для оценки потенциальных барьеров либрации из длинноволновых ИК-спектров нами была использована одна из наиболее простых моделей молекулярного движения, применяемых в настоящее время для анализа поглощения по механизму Поли — модель ограниченных ротаторов или либрации молекулы в потенциальной яме Бро — Дармона [17, 18]. Согласно этой модели, либрационное движение полярной молекулы с моментом инерции  $I$  совершается в пределах образованной ее ближайшим окружением потенциальной ямы, имеющей форму  $U(\varphi) = U_0 \sin^2 \frac{\pi\varphi}{2\eta}$ , где  $U_0$  — глубина ямы,  $\eta$  — ее полуугловая апертура (ширина на высоте, равной половине полного барьера) и  $\varphi$  — угол либрации (амплитуда ограниченных качаний). Движение совершается с круговой частотой  $\omega =$

$$= 2\pi c v_{\text{либр}} = \frac{\pi}{\eta} (U_0/2I)^{1/2}. \quad \text{Полагая } U(\varphi) = Q_{\text{либр}}, \text{ при малых углах либрации } \varphi, \text{ когда } \sin \varphi \approx \varphi, \text{ получаем следующую формулу для расчета } Q_{\text{либр}} : v_{\text{либр}} \approx \frac{1}{c \pi \eta} (Q_{\text{либр}}/2I)^{1/2}.$$

Отметим, что модель Бро — Дармона для полярных жидкостей дает хорошее согласие с экспериментом, а рассчитанные с ее помощью барьеры либрационного движения молекул  $Q_{\text{либр}}$  близки к полученным другими методами [17, 19].

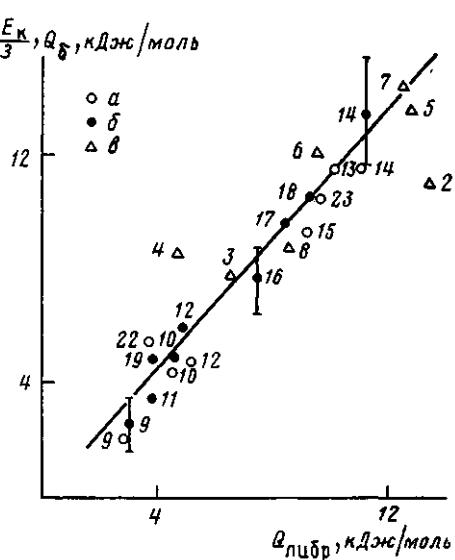
Анализ выполнялся исходя из длинноволновых ИК-спектров ряда полимеров и простых жидкостей. Рассмотренные полимеры имели разное строение: они либо не содержали боковых групп в макромолекулах, либо имели небольшие или массивные боковые группы. Расчет производился в двух вариантах: в предположении о либрации боковой группы и при рассмотрении в качестве либратора мономерного звена как целого. При расчете условно принимали шаровой ван-дер-ваальсовый объем либратора и определяли  $I = \frac{2}{5} M R_{\text{экв}}^2$ , где  $M$  — его молекулярная масса, а  $R_{\text{экв}}$  — эквивалентный радиус. Угол либрации  $\varphi$  может быть взят, исходя из теоретических представлений и расчетов [25, 26], свидетельствующих о наличии в макромолекулах ограниченных крутильных колебаний атомных групп с амплитудой  $10-15^\circ$ . Эта величина и принималась для всех рассмотренных полимеров. Углы либрации для молекул жидкостей приводятся в литературе [19, 24].

В таблице даны результаты расчета по длинноволновым ИК-спектрам значений  $Q_{\text{либр}}$ , которые сопоставляются с энергией когезии (величины взяты из работ [27, 28]) и найденными в литературе для восьми полимеров значениями энергии активации низкотемпературного  $\delta$ -перехода  $Q_\delta$  [2, 3, 8, 29–31].

Видно, что удовлетворительное соответствие  $Q_{\text{либр}} \approx Q_\delta$  наблюдается при условии, что  $Q_{\text{либр}}$  рассчитано на мономерное звено полимера. Если же предположить, что  $v_{\text{либр}}$  отвечает движению боковых групп, то барьеры  $Q_{\text{либр}}$  оказываются в основном несколько ниже  $Q_\delta$ . Это свидетельствует о том, что низкотемпературная  $\delta$ -релаксация в полимерах отвечает малоугловым крутильным колебаниям мономерного звена как целого. Разумеется, в случае макромолекул с массивными боковыми группами отделить либрацию боковой группы от либрации звена затруднительно.

Примечательной оказалась и обнаружившаяся близость величины

Рис. 2. Взаимосвязь энергии активации  $\delta$ -перехода  $Q_\delta$  (a), величины  $E_k/3$  для полимеров (б) и жидкостей (в) с потенциальными барьерами либрационного движения мономерного звена полимера или молекул жидкости  $Q_{\text{либр}}$ . Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице



$Q_{\text{либр}}$  к  $E_k/3$ ; она указывает на межмолекулярную природу барьера либрации.

Малый вклад в  $Q_{\text{либр}}$  барьера внутреннего вращения вокруг связи С—С, соединяющей звенья в углерод-углеродной цепи, не является неожиданным. Оценка его по формуле [5, 25]  $Q(\varphi) = \frac{Q_{\text{C-C}}}{2} (1 - \cos 3\varphi)$

показывает, что при  $Q_{\text{C-C}} \approx 12$  кДж/моль и  $\varphi = 15^\circ$  он равняется всего  $\sim 2$  кДж/моль, что в большинстве случаев значительно меньше  $Q_{\text{либр}}$ . Этим, очевидно, объясняется и примерное совпадение частот максимумов либрационного поглощения в длинноволновых ИК-спектрах полимеров и жидкостей, соответствующих по строению мономерному звену; отношение  $Q_{\text{либр}} \approx E_k/3$  оказывается справедливым и для простых жидкостей (таблица). Отметим, что величина  $E_k/3$  отвечает межмолекулярному потенциальному барьеру смещения молекулярных единиц в конденсированной системе относительно соседей [32].

Взаимосвязь рассмотренных параметров  $Q_{\text{либр}}$ ,  $E_k/3$  и  $Q_\delta$  иллюстрирует рис. 2. Он подтверждает отнесение низкотемпературной  $\delta$ -релаксации в полимерах к малоугловым высокочастотным крутильным колебаниям (либрации) молекулярной единицы, близкой по размеру к звену макромолекулы.

В таблице приводятся температуры перехода  $T_\delta$ , как экспериментальные, так и расчетные, полученные по аррениусовскому соотношению  $v \approx 10^{13} \exp(-Q/RT)$  при  $v \approx 1$  Гц и  $Q = E_k/3$ . Найденные значения  $T_\delta$  лежат в интервале  $\sim 20$ – $70$  К, т. е. попадают в характерный диапазон избыточной, сверхдебаевской теплоемкости и  $\delta$ -релаксации.

Показывая взаимосвязь  $\delta$ -релаксации с либрационным движением в макромолекулях, отметим следующие моменты.

Во-первых, аналогичная связь прослеживается и для низкомолекулярных жидкостей. Применительно к ним возможность получения из длинноволнового ИК-поглощения по механизму Поли сведений о релаксации, обусловленной либрационным движением молекул, обсуждается в работах [37, 38]. Рассчитанные нами из указанных ИК-спектров жидкостей параметры этой релаксации подтверждают ее соответствие  $\delta$ -релаксации в полимерах. Во-вторых, в случае полимеров с усложненным строением или повышенной длиной повторяющегося звена сделанное в данной работе отнесение  $\delta$ -релаксации может потребовать корректировки. Например, для поликарбонатов с длинными алкильными радикалами соотношение  $Q_{\text{либр}} \approx E_k/3$  оказалось справедливо лишь для части монозвена до кислородного «шарнира», без бокового алкильного радика-

ла [22]; это, очевидно, и есть либратор. Движение же радикала определяет специфическую  $\gamma$ -релаксацию в этих полимерах [4].

Заметим также, что  $\delta$ -релаксацию иногда в полимерах связывают с вращением боковой метильной группы. Действительно, в полимерах, содержащих эту группу, фиксируют максимумы диэлектрических потерь при низких температурах, например, в ПВА — при 10 К и 1 Гц [5] и в ПММА — при 10–20 К и 300 Гц [8]. Как видно из таблицы, эти температуры лежат несколько ниже области проявления обсуждаемой здесь релаксации, обусловленной либрационным движением в данных полимерах.

Таким образом, поглощение по механизму Поли в длинноволновых ИК-спектрах полимеров в общем случае определяет механизм  $\delta$ -релаксации как малоугловых высокочастотных крутильных колебаний молекулярных групп, близких по размерам к мономерным звеньям макромолекул.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К. Термодинамика полимеров. М., 1982. 280 с.
2. Hedvig P. Dielectric Properties of Polymers. N. Y., 1987. 485 p.
3. Sauer O. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1974. V. 2. P. 69.
4. Heijboer J. // Physics of Non-Crystalline Solids. Amsterdam, 1965. P. 231.
5. Cowie J. M. G. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1980. V. 18. № 4. P. 568.
6. Bur A. J. // Polymer. 1985. V. 26. № 6. P. 963.
7. Amrhein E. M. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1972. V. 196. P. 179.
8. Miller S., Tomazawa M., McCrone R. K. // Amorphous Materials. N. Y., 1972. P. 89.
9. North A. M. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1975. № 50. P. 345.
10. Möller K. D., Rothchild W. G. Far Infrared Spectroscopy. N. Y., 1971. 797 p.
11. Chantry G. W. // Infrared and Millimeter Waves. V. 8. N. Y., 1982. P. 3.
12. Chantry G. W., Fleming L. W., Smith P. M., Cudby M., Willis H. A. Chem. Phys. Letters. 1971. V. 10. № 4. P. 473.
13. Bershtein V. A., Ryzhov V. A. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1984. V. 23. № 2. P. 271.
14. Hill N. E., Vaughan W. E., Price A. H., Davies M. Dielectric Properties and Molecular Behaviour. Amsterdam, 1969. 461 p.
15. Evans M. W., Evans G. J., Coffey W. T., Gricolini P. Molecular Dynamics and Theory of Band Spectra. N. Y., 1982. 830 p.
16. Jain S. R., Walker S. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 19. P. 2942.
17. Larkin I. W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V. 69. № 6. P. 1278.
18. Darmon I., Brot G. // Molec. Cryst. 1967. V. 2. № 1. P. 36.
19. Колмаков Ю. П., Гайдук В. Н. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 305.
20. Chantry G. W., Chamberlain J. // Polymer Sci.: A Material Science Handbook. Amsterdam, 1972. P. 1330.
21. Chantry G. W., Fleming J. W., Nicol E. A. // Infrared Phys. 1972. V. 12. № 2. P. 401.
22. Берштейн В. А., Рыжов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 890.
23. Arning H. J., Dorfmüller Th. // Infrared Phys. 1984. V. 24. № 2/3. P. 221.
24. Higasi K., Minami R., Takahashi H., Ohio A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V. 69. № 11. P. 1579.
25. Волькенштейн М. В. Конформационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1959. 466 с.
26. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформация макромолекул. М., 1964. 391 с.
27. Van Krevelen D. W. Properties of Polymer: Correlation with Chemical Structure. Amsterdam; London, 1972. 414 p.
28. Аскадский А. А., Колмакова М. К., Тагор А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
29. Hayler L., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 11. P. 4336.
30. Irvine J. D., Work K. N. // Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 1. P. 175.
31. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., 1968. С. 342.
32. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948. 584 с.
33. Chantry G. W., Fleming J. W., Nicol E. A., Willis H. A., Cudby M. E., Boerio F. J. // Polymer. 1974. V. 15. № 1. P. 69.
34. Bossis G. Physica A. 1982. V. 110. № 4. P. 408.
35. Белопольская Т. В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. № 6. С. 1388.
36. Рошупкин В. П., Любовский Р. Б., Кочервинский В. В., Рошупкина О. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2505.
37. Reid C. J., Evans M. W. // J. Chem. Phys. 1982. V. 72. № 5. P. 2576.
38. Colin J., Reid C. J., Evans M. W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. V. 75. № 9. P. 1218.

**LIBRATIONAL MOTION IN MACROMOLECULES  
AND LOW-TEMPERATURE  $\delta$ -RELAXATION**

Ryzhov V. A., Bershtein V. A.

**S u m m a r y**

The potential barriers of limited torsion vibrations (libration) of monomer units, side groups and liquids molecules have been evaluated basing on analysis of long-wave IR-spectra of linear polymers, oligomers and low-molecular liquids. The intermolecular (cohesion) nature of torsion vibrations in polymers and their correspondence to the energy of activation of low-temperature  $\delta$ -relaxation were shown. This relaxation was concluded to be a result of libration of the atom group of the size close to the monomer unit of a macromolecule.