

УДК 541.64:543.422.4

© 1990 В. А. Рыжов, В. А. Берштейн, А. Б. Синани

ДЛИНОВОЛНОВЫЕ ИК-СПЕКТРЫ И γ -РЕЛАКСАЦИЯ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Сопоставлены параметры длинноволновых ИК-спектров нескольких олигомеров, линейных и дозированно сшитых полимеров с параметрами механической γ -релаксации. Поглощение при $\sim 120-170$ см $^{-1}$ в исследованных объектах может быть использовано для расшифровки молекулярного механизма γ -релаксации. За исключением некоторых специфических случаев, этот переход в гибкоцепных стеклообразных полимерах обусловлен ограниченными крутильными колебаниями в участках основной цепи, значительно меньших статистического сегмента.

В гибкоцепных стеклообразных полимерах часто наблюдают релаксационные явления в области температур 80–170 К (1 Гц), промежуточные по отношению к β -переходу ($T < T_c$ -релаксации) и низкотемпературному δ -переходу [1–4]. Это γ -переход¹, проявляющийся по-разному – в виде отдельного релаксационного пика, размытого низкотемпературного крыла β -пика или перегиба на этом крыле.

Существуют разные точки зрения на происхождение γ -релаксации. В нескольких случаях молекулярное отнесение перехода доказано однозначно. Это, во-первых, конформационный переход типа «кресло – кресло» в циклогексильном кольце полициклогексилметакрилата [6, 7], других циклогексилсодержащих полимерах [2], самом циклогексане [6], проявляющийся в виде узкого релаксационного пика при 190 ± 10 К (1 Гц). Во-вторых, это независимое от основной цепи движение длинных алкильных боковых групп при $\sim 100-120$ К в полиалкилметакрилатах и других полимерах [2, 6]. Данный переход может проявляться и как следствие движения присутствующих в полимере полярных примесей [3, 7]. Это случаи специфической γ -релаксации.

Существуют и предположительные отнесения γ -перехода более общего характера – к колебаниям боковых групп любого строения или концов цепей [2–4, 8], крутильным колебаниям в коротких участках цепей в пределах потенциальных ям, без преодоления барьеров внутреннего вращения [9]. Первое из объяснений представляется маловероятным, поскольку роль концевых групп в высокомолекулярных полимерах становится при сохранении γ -перехода пренебрежимой, а крутильным колебаниям боковых групп в общем случае отвечают, как правило, значительно более низкие потенциальные барьеры, чем энергия активации Q_γ [10]. Как отмечается в недавних обзорах [2, 3], до сих пор нет экспериментально доказанного объяснения механизма γ -релаксации в линейных полимерах как общего явления.

Ранее в работах [11, 12], а затем и нами в работе [13] было показано, что в ряде случаев информация о молекулярных единицах движения, участвующих в релаксационных переходах, может быть получена на основании длинноволновых инфракрасных (ДИК) спектров полимеров. Известно, что в этот спектральный диапазон помимо внутри- и межмолекулярных колебательно-трансляционных мод попадает поглощение, обус-

¹ В случае ПЭ и других высококристаллических полимеров этим термином нередко обозначают ближайший к температуре стеклования переход (в ПЭ при 140–170 К), соответствующий β -переходу в аморфных и низкокристаллических полимерах [5].

ловленое крутильными колебаниями различных по масштабу атомных групп. Так, в интервале $20\text{--}130 \text{ см}^{-1}$ лежит поглощение, отвечающее малоугловой (15°) либрации (крутильным колебаниям) атомных групп, близких по величине к мономерному звену макромолекулы; они определяют релаксационный δ -переход при $20\text{--}70 \text{ К}$ (1 Гц) [10, 13]. Несколько выше по частоте в ДИК-спектрах полимеров лежит поглощение, обусловленное коррелированными крутильными колебаниями звеньев. В частности, область $200\text{--}260 \text{ см}^{-1}$, как показано в работах [14, 15], связана с крутильно-колебательным движением в участках основной цепи, близких по величине к статистическому сегменту; она может быть использована для охарактеризации β -релаксации [16] и оценки начала соответствующей ей конформационной подвижности цепи ($T-G$ -переходы) [17].

Цель данной работы — изучение природы γ -релаксации в полимерах также с помощью ДИК-спектров. Исходное предположение состояло в следующем: помимо рассмотренных выше скоррелированных крутильных колебаний, обуславливающих конформационную подвижность основной цепи, в ней возможны акты крутильных колебаний, охватывающие более одного звена, но не ведущие к преодолению барьеров внутреннего вращения. Их роль должна возрастать в тех случаях, когда затруднено или вообще не может реализоваться движение сегментов, например вследствие сшивания цепей при расстоянии между сшивками $N_c < S$ (S — количество звеньев в статистическом сегменте) или для олигомеров со средней длиной цепи $n \ll S$. Такие крутильные колебания в цепях, по-видимому, и могут определять релаксацию в промежуточной (между T_g и T_β) области температур, т. е. γ -релаксацию в гибкоцепных полимерах как достаточно общее явление.

Для проверки этой гипотезы были рассмотрены ДИК-спектры ($30\text{--}300 \text{ см}^{-1}$) двух рядов олигомеров: ПММА, поли- α -метилстиrolа (ПМС), ПС, а также дозированно сшитых ПС и ПММА. Характеристики спектров сопоставлялись с параметрами γ -релаксации.

Использовали² ряды ПМС со средней степенью полимеризации $n \approx 4, 7, 14$ и 10^4 и ПММА с $n \approx 2, 7, 9, 50$ и 10^3 . Спектры получали по методике работы [17] в области $T \approx 80 \text{ К} \ll T_c$. Сшитые полимеры получали путем сополимеризации в системах стирол — дивинилбензол и ММА — диметакрилатэтиленгликоль (ДМЭГ) при широкой вариации концентрации второго (сшивющего) сомономера — от ~ 1 до $80\text{--}100 \text{ мол. \%}$. Условия сополимеризации, составы, ДИК-спектры сшитых полимеров приведены в основном в работе [18]. Уточнение по ИК-спектрам значений действительной степени сшивания позволило оценить среднее количество звеньев между сшивками N_c .

Для ПММА и сшитых систем ММА — ДМЭГ одновременно по затуханию крутильных колебаний при частоте $\sim 1 \text{ Гц}$ были получены также спектры внутреннего трения в диапазоне температур $\sim 100\text{--}450 \text{ К}$. Концентрация ДМЭГ в образцах равнялась $\sim 1, 3, 4, 5, 11, 33$ и 100 мол. \% ; с учетом контролируемой дефектности образующихся сеток (неполноты сшивания) это соответствовало $N_c \approx 60, 20, 12, 10, 7, 2$ и ~ 1 мономерному звену. Температуры T_g и энергии активации Q_1 для ПС и ПМС были взяты из литературы.

При анализе результатов следует учитывать, что приводимые значения n и N_c являлись усредненными при существенной дисперсии этих величин [19].

На рис. 1 и 2 приведены ДИК-спектры ПМС, ПММА и их олигомеров, а также один спектр сшитого полимера. Проанализируем поглощение в области частот $\sim 100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$, которое в рассматриваемых спектрах является промежуточным по частоте между поглощением, обусловленным либрацией, и поглощением, связанным с коррелированным крутильно-колебательным движением в основной цепи. Видно, что полосы поглощения при промежуточных частотах становятся отчетливо выраженными в спектрах олигомеров и сшитого полимера.

В ряду ПМС с переходом от полимера к олигомерам и укорачиванием молекул последних возникает и растет по интенсивности полоса поглощения при $\sim 120\text{--}150 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Аналогичные изменения наблюдаются в промежуточной области частот в ДИК-спектрах олигомеров ПММА и при

² Авторы благодарят А. Ф. Подольского и Э. С. Ганкину (ИВС АН СССР) за предоставление олигометилстиролов и В. П. Рощупкина (ИХФ АН СССР) за предоставление олигометакрилатов.

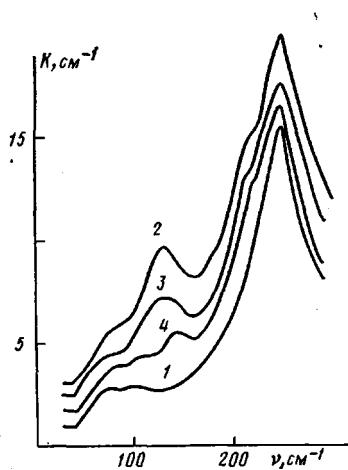


Рис. 1

Рис. 1. Длинноволновые ИК-спектры ПМС (1) и его олигомеров с $n=4$ (2), 7 (3) и 14 звеньев (4) при 298 К. Спектры 2–4 смешены по ординате

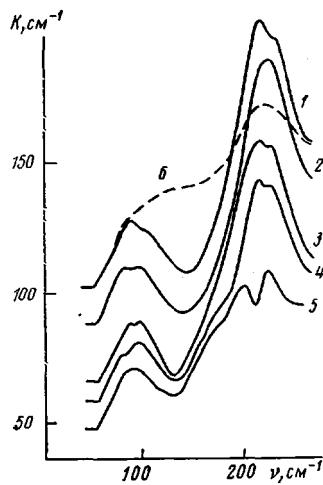


Рис. 2

Рис. 2. Длинноволновые ИК-спектры ПММА (1) при 298 К и его олигомеров с $n=50$ (2), 9 (3), 7 (4) и 2 звена (5) при 80 К и спектр ПДМЭГ (спицтого ПММА) (6) при 298 К. Спектры 1–4 и 6 смешены по ординате

его сшивании (рис. 2). ДИК-спектры ПММА и его 50-мера практически одинаковы, но уже для 9-мера характерен рост поглощения при $140-180 \text{ cm}^{-1}$, а у 7-мера и димера отчетливо проявляется полоса поглощения при $140-160 \text{ cm}^{-1}$; в спектре димера имеется также полоса при 190 cm^{-1} . Новая полоса при $150\pm20 \text{ cm}^{-1}$ растет в спектре ПММА и по мере увеличения степени сшивания его макромолекул. На рис. 2 в качестве примера приводится спектр спицтого ПММА с $N_c \approx 1$. Следует отметить, что возрастание поглощения в обсуждаемом промежуточном интервале частот наблюдалось ранее и при сшивании макромолекул ПС [14].

Априори это поглощение можно было бы объяснить помимо крутых колебаний фрагментов цепей также иной причиной — проявлением колебаний концевых групп олигомеров или узлов сетки в случае спицтых систем. Однако анализ не подтверждает этого предположения, поскольку проявление промежуточного поглощения имеет место при совершенно разных по химическому строению предполагаемых осцилляторах. Так, олигометилметакрилаты были получены методом каталитической передачи цепи на молекулу порфирина кобальта и содержали на концах молекул винильные группы [20]. Молекулы олигомеров α -метилстирола, полученные путем металлоорганического синтеза, имели на концах изопропилбензольные группы, практически соответствующие повторяющемуся звену. Принципиально различались узлы в сетках типа ММА—ДМЭГ и на основе со-полимеров стирола с дивинилбензолом: помимо разного химического строения первые характеризуются достаточно гибкими (содержат шарнирные атомы кислорода) поперечными мостиками, а во вторых мостиком служит жесткое бензольное кольцо. Поэтому маловероятно, чтобы столь разные атомные группы поглощали в одном и том же спектральном диапазоне. В пользу этого утверждения свидетельствовало и отсутствие корреляции между интенсивностью новой полосы промежуточного поглощения и концентрациями концевых групп или узлов сеток. Из анализа следует также, что наблюдаемый эффект появления промежуточной полосы поглощения не связан с колебаниями в поперечных мостиках и в дефектах сетки [18].

Таким образом, для обсуждения остается только исходная гипотеза о происхождении данного поглощения³. Если она верна, то поглощение при

³ Кроме крутых скелетных колебаний в диапазоне частот $100-200 \text{ cm}^{-1}$ попадают также колебания водородных связей и отдельных тяжелых атомов, которые в исследуемых системах отсутствуют.

промежуточных частотах $\nu_{\text{пп}}$ в спицтых полимерах и олигомерах обусловлено движением в коротких ($N_{\text{пп}} \ll S$ звеньев) фрагментах цепей. Оценим потенциальные барьеры такого движения $Q_{\text{пп}}$ и величину $N_{\text{пп}}$.

Согласно методике, предложенной в работах [13, 16], величина $Q_{\text{пп}}$ может быть определена по соотношению частот скелетных крутильных колебаний $\nu_{\text{ск}}$ и $\nu_{\text{пп}}$: $Q_{\text{пп}} = Q_{\text{ск}}(\nu_{\text{пп}}/\nu_{\text{ск}})^2$, где $Q_{\text{ск}} \approx Q_{\beta} \approx Q_n S + Q_0$ и включает либрационные барьеры Q_n S звеньев корреляционного участка и барьер внутреннего вращения Q_0 вокруг связи С–С, равный 15 кДж/моль. Соответственно $Q_{\text{пп}} = Q_n N_{\text{пп}} + Q_0$, откуда $N_{\text{пп}} = \frac{Q_{\text{пп}} - Q_0}{Q_n}$

Вычисленные таким образом значения $Q_{\text{пп}}$ для исследованных олигомеров и полимеров приведены в таблице. Их сопоставление с энергиями активации γ -перехода Q_γ показывает, что во всех случаях, как и предполагалось, для полос поглощения при $\nu_{\text{пп}} \approx 140 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ $Q_{\text{пп}} \approx Q_\gamma$. Оценка $N_{\text{пп}}$ показывает, что в акте крутильно-колебательного движения здесь участвуют два соседних мономерных звена. Следовательно, при нарушении (подавлении) сегментального движения в основной цепи важную роль начинают играть ограниченные скелетные крутильные колебания, которые и определяют γ -релаксацию.

Другим подтверждением этого вывода является симбатный характер изменений в ДИК-спектрах олигометакрилатов и образцов спицтого ПММА и в спектрах внутреннего трения последних. С ростом степени спшивания молекул ПММА одновременно отмечается повышение поглощения при 120 – 150 см^{-1} и его уменьшение при 225 – 230 см^{-1} ; такая же «перекачка» наблюдается по мере укорачивания цепей ПММА и при переходе к олигомерам с $n \approx 2$ и 7 поглощение при 120 – 150 см^{-1} проявляется в виде отдельной полосы (рис. 2). На рис. 3 приведены некоторые из полученных температурных зависимостей модуля потерь. Видно, что по мере спшивания цепей ПММА постепенно снижается высота релаксационного β -пика ($T_\beta \approx 300 \text{ K}$), вырождается кооперативный α -переход стеклования ($T_c \approx 400 \text{ K}$), связанный с межмолекулярно коррелированным движением таких же сегментов [21, 22], и возрастает интенсивность γ -релаксации ($T_\gamma \approx 170 \text{ K}$).

Выше отмечался рост поглощения в промежуточной области ДИК-спектра ПС при его химическом спшивании. В этом случае также растут механические потери в ПС при 140 – 160 K , т. е. в области γ -релаксации [23]; то же наблюдали при радиационном спшивании ПС [24].

На рис. 4 показаны изменения интенсивности ДИК поглощения и релаксационных характеристик в зависимости от среднего расстояния между спицками N_c или средней длины молекул олигомеров n . Картина качественно одинакова: именно в тех случаях, когда значения N_c или n снижаются до величин, близких к длине статистического сегмента (в ПММА $S \approx 6$), наблюдается значительное уменьшение интенсивностей β -релаксации и поглощения при 225 – 230 см^{-1} и одновременно возрастание интенсивности γ -релаксации и поглощения при 140 – 160 см^{-1} .

Наконец, в пользу рассматриваемого представления о γ -релаксации свидетельствуют и оценки сдвиговых активационных объемов v_a переходов в ПММА: в случае β -перехода $v_a \approx 900 \text{ \AA}^3$, что соответствует объему ~ 6

Сопоставление характеристик высокочастотного крутильно-колебательного движения основной цепи и γ -релаксации в стеклообразных полимерах

Полимер	Состояние	Q_n , кДж/моль	$\nu_{\text{ск}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{пп}}$, см^{-1}	$Q_{\text{пп}}$		$T_\gamma, \text{ K}$ ($\sim 1 \text{ Гц}$)
					кДж/моль		
ПММА	Спицтый	14	225	140–160	28–42	43 [27]	170
	Олигомер	14	225–230	160–190	42–56		
ПМС ПС	Спицтый	13	245	120–150	32±7	35 [2]	140
		11	245	140	28±5	33 [28]	132

Примечание. Значения Q_n и $\nu_{\text{ск}}$ взяты из работ [10, 16].

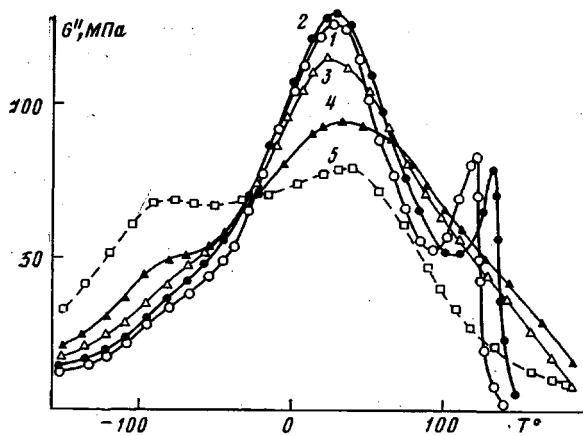


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости модуля механических потерь ПММА (1) и сополимеров ММА – ДМЭГ при концентрации ДМЭГ в них 5 (2), 10 (3), 50 (4) и 100 мол.% (5)

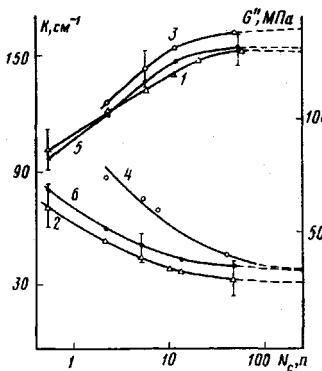


Рис. 4

Рис. 4. Изменения интенсивности ДИК-поглощения в сополимерах ММА – ДМЭГ при 225 (1) и 140 ± 20 см^{-1} (2), олигомерах ПММА при 225 (3) и $160 - 190$ см^{-1} (4) в зависимости от среднего расстояния между сшивками N_c или средней длины олигомеров n ; показано также изменение интенсивности механической релаксации (модуля потерь) в области β - (5) и γ -переходов (6) в сополимерах ММА – ДМЭГ в зависимости от N_c

звеньев [25], а при температурах γ -релаксации $v_a \approx 400 - 500 \text{ \AA}^3$, что близко к объему 2–3 звеньев [26].

С рассматриваемой точки зрения проявление γ -релаксации, по-видимому, может быть вызвано и присутствием в полимере прочных межмолекулярных мостиков, создаваемых водородными связями. Например, γ -переход в ПА и ПУ при $120 - 160$ К связывают с крутильно-колебательным движением полиметиленовых последовательностей в несколько CH_2 -групп, расположенных между амидными группами [2]. Мостики из водородных связей, очевидно, могут создаваться и сорбированной водой, также приводящей к росту γ -релаксации в ПММА [27]. Приведенные данные свидетельствуют в пользу исходной гипотезы о возможности достаточно общего механизма γ -релаксации в гибкоцепных стеклообразных полимерах как крутильных колебаний в коротких участках основной цепи.

Таким образом, метод ДИК-спектроскопии позволил конкретизировать механизмы молекулярных движений, ответственных за δ - [10], β - [16] и γ -переходы в полимерах и установить их связь с основными молекулярными характеристиками – строением мономерного звена, энергией когезии и термодинамической жесткостью макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sauer O. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1971. V. 2. P. 68.
2. Cowie J. M. G. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1980. V. 18. P. 568.
3. Kolaric J. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 46. P. 119.
4. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. С. 87.
5. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 770.
6. Heijboer J. // Physics of Non-Crystalline Solids. Amsterdam, 1965. P. 231.
7. Heijboer J. // Proc. 4th Intern. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids. Aedermannsdorf, 1977. P. 517.
8. Boyer R. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 996.
9. Hayakawa K., Wada J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2119.
10. Рыжов В. А., Берштейн В. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 451.
11. Amrhein E. M. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1972. V. 196. P. 179.
12. North A. M. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1975. № 50. P. 345.

13. Берштейн В. А., Рыжов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 890.
14. Bershtein V. A., Ryzhov V. A. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1984. V. 23. № 2. P. 271.
15. Берштейн В. А., Рыжов В. А. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 1. С. 162.
16. Рыжов В. А., Берштейн В. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 458.
17. Рыжов В. А., Берштейн В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1852.
18. Берштейн В. А., Рыжов В. А., Ганичева С. И., Гинзбург Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1389.
19. Смирнов Б. Р., Плотников В. Д., Озерковский Б. В., Рошупкин В. П., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 23. № 11. С. 2588.
20. Озерковский Б. В., Рошупкин В. П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 157.
21. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 289. № 3. С. 627.
22. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
23. Aras L., Baysal B. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 8. P. 1453.
24. Baccaredda M., Butta E., Frosini V. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 10. № 2. P. 399.
25. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2272.
26. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. // Механика композитных материалов. 1981. № 1. С. 9.
27. Desando M. A., Kashem M. A., Siddiqui M. A., Walken S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1984. V. 80. № 3. P. 747.
28. Jano O., Wada J. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 3. P. 669.

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

Поступила в редакцию
25.07.88

V. A. Ryzhov, V. A. Bershtein, A. B. Sinau

**LONG-WAVE IR-SPECTRA AND γ -RELAXATION
IN GLASSY POLYMERS**

S u m m a r y

Parameters of long-wave IR-spectra of several oligomers, linear and moderately crosslinked polymers with parameters of mechanical γ -relaxation are compared. Absorption at ~ 120 - 170 cm^{-1} in samples under study can be used to elucidate the molecular mechanism of γ -relaxation. Except some special cases this transition in flexible glassy polymers is a result of limited torsion vibrations in fragments in the backbone being essentially shorter than the statistical segment.