

УДК 541.64:539.199

РОЛЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ В ИНИЦИРОВАНИИ “ГЛАВНЫХ” РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ

© 1994 г. В. И. Веттегрен*, С. В. Бронников**, И. И. Иброгимов*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 24.11.93 г.

При помощи ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния найдены значения характеристических температур T_1 и T_b , при которых статистика определенных мод фундаментальных колебаний молекул полимеров изменяется от квантовой (Бозе-Эйнштейна) до классической (Больцмана). Обнаружено, что $T_1 \approx T_\beta$ и $T_b \approx T_\alpha$, где T_β и T_α – температуры “главных” (β и α) релаксационных переходов, соответственно. Полученный результат объяснен резким увеличением способности колебаний передавать энергию термическим флуктуациям при температурах T_1 и T_b .

Известно, что механические, тепловые, электрические и другие свойства полимеров претерпевают значительные изменения в окрестности температур “главных” (β и α) релаксационных переходов T_β и T_α , природа которых в последние годы интенсивно изучается [1-9].

Настоящая работа преследует цель обратить внимание на роль статистики фундаментальных колебаний макромолекул в появлении β - и α -переходов. В ней показано, что предельные значения T_β и T_α (при $\dot{T} \rightarrow 0$ и $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$) заданы характеристическими температурами T_1 и T_b , при которых статистика определенных мод колебаний изменяется от квантовой (Бозе-Эйнштейна) до классической (Больцмана).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значения T_1 и T_b определяли из температурных зависимостей частоты $v_i(T)$ максимума полос регулярности в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния полимеров, полученных на приборах DS-403G, “Specord IR-75” и “Ramalog-5”. Исследовали полимеры промышленного производства: ПЭ, ПП, ПА-6, ПА-610, ПЭТФ и ПВС в виде пленок. Условия записи спектров и методика прецизионных измерений их смещения при изменении температуры или нагружении указаны в работах [10 - 12]. Использовали полосы регулярности, частоты максимума которых при комнатной температуре составляют: 1130 (ПЭ), 1170 (ПП), 930 (ПА-6), 940 (ПА-610), 976 (ПЭТФ) и 1146 см⁻¹ (ПВС). Отобранные полосы нечувствительны к изменению межмолекулярного взаимодействия. Их смещение, обусловленное не-

упругими столкновениями фононов, не превышает 0.1 - 0.2 см⁻¹ [10, 13].

Значения T_β и T_α определяли из температурных зависимостей скорости звука [14] с использованием установки на основе прибора УК-10ПМ, генерирующего УЗ-колебания с частотой 100 кГц. Измерения проводили в интервале от 100 К до температуры плавления. Исследовали образцы указанных выше полимеров, а также ПОМ, ПЭО, ПАН и ПТФЭ в виде пленок, предварительно ориентированных (с целью “подавления” вторичных релаксационных переходов) на устройстве, описанном в работе [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные зависимости частоты v_i полос регулярности от температуры. Видно, что с повышением температуры частота полос уменьшается. Ранее [10, 13] смещение частоты полос было объяснено тепловым расширением контурной длины участков макромолекул, имеющих вид регулярно построенных спиралей. Величина v_i при температуре T связана с расширением контурной длины ϵ уравнением

$$v_i(T) = v_i(0) - G_i v_i(0) \epsilon, \quad (1)$$

где $v_i(0)$ – значение v_i при $T \rightarrow 0$, а G_i – параметр Грюнайзена i -го нормального колебания. Дифференцируя уравнение (1) по температуре, найдем величину коэффициента теплового расширения ϵ контурной длины спиралей

$$\epsilon(T) = \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = -\frac{\partial v_i(T)}{G_i v_i(0) \partial T} \quad (2)$$

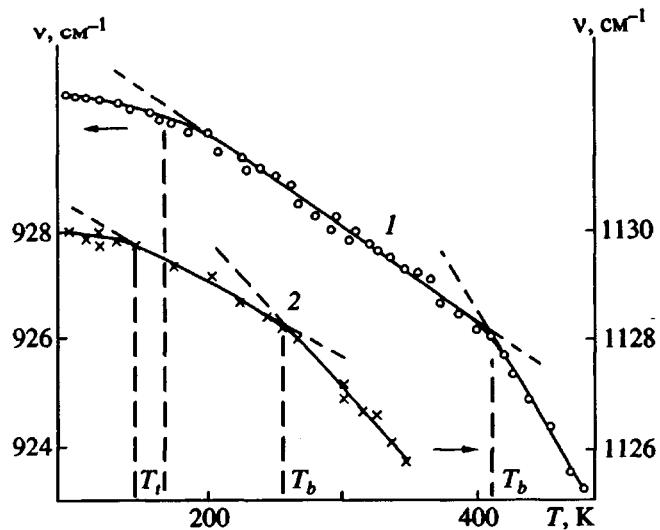


Рис. 1. Температурные зависимости частот полос регулярности для ПА-6 (1) и ПЭ (2).

Типичные зависимости $e(T)$, полученные путем дифференцирования зависимости $\nu_i(T)$, приведены на рис. 2.

Из рис. 1 и 2 видно, что зависимости $\nu_i(T)$ и $e(T)$ можно условно разделить на три участка: $T < T_i$, $T_i < T < T_b$ и $T > T_b$. В пределах первого из них ($T < T_i$) ν_i слабо зависит от температуры, а $e \approx 0$. В окрестности характеристической температуры T_i наклон зависимости $\nu_i(T)$ и величина e быстро увеличиваются и далее, в интервале $T_i < T < T_b$, не меняются. При приближении к характеристической температуре T_b наклон зависимости $\nu_i(T)$ и e вновь резко увеличиваются, а в области $T > T_b$ остаются постоянными. Значения характеристических температур T_i и T_b для исследованных по-

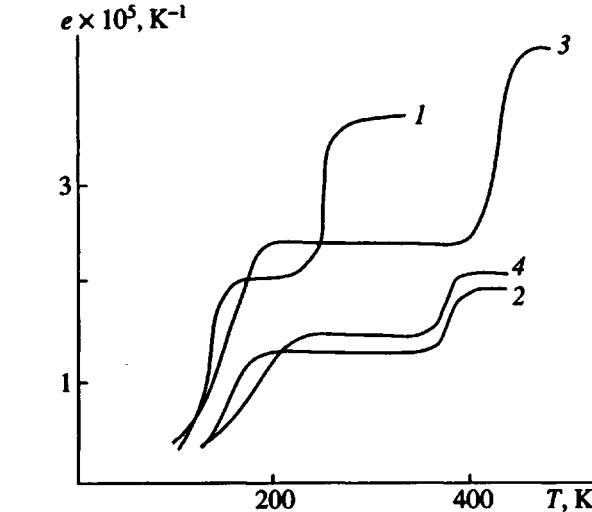


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения контурной длины спиралей для ПЭ (1), ПЭТФ (2), ПА-6 (3) и ПВС (4).

имеров представлены в табл. 1 и 2. Там же приведены значения температур "главных" релаксационных переходов: T_b и T_α . Видно, что $T_i \approx T_b$ и $T_b \approx T_\alpha$.

Представляется, что эти приближенные равенства отражают фундаментальную роль молекулярных колебаний в механизме релаксационных переходов. Чтобы показать это, проанализируем связь между тепловым расширением и статистикой различных мод фундаментальных колебаний молекул в полимерах.

Как известно [15], зависимость $e(T)$ в квазигармоническом приближении обусловлена тем-

Таблица 1. Сопоставление характеристических частот колебаний ν_i , вычисленных из данных ИК-спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов

Полимер	T_i , К	T_b , К	ν_i , см^{-1}		Отнесение колебаний [18, 19]
			по формуле (5)	по работам [18, 19]	
ПЭ	140	150	290	200	Крутильные
ПП	170	170	350	315	Крутильные (С-метил)
ПА-6	170	170	350	205	Крутильные (CO-NH)
ПА-610	200	200	420	-	-
ПЭТФ	170	170	350	-	-
ПВС	200	230	420	-	-
ПОМ	-	200	-	470	Деформационные (COC) + + маятниковые (CH ₂)
ПЭО	-	180	-	380	Крутильные (CC) + деформационные (COC и OCC)
ПАН	-	320	-	565	Деформационные (C-C-CN и C-C-N)
ПТФЭ	-	160	-	345	Крутильные (CF ₂)

Таблица 2. Сопоставление характеристических частот колебаний v_b , вычисленных из данных ИК-спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов

Полимер	T_b , К	T_a , К	v_b , см ⁻¹		Отнесение колебаний [18, 19]
			по формуле (5)	по работам [18, 19]	
ПЭ	250	270	520	550	Деформационные
ПП	250	260	520	570	»
ПА-6	420	420	870	800	»
ПА-610	310	320	650	—	—
ПЭТФ	380	390	790	—	—
ПВС	370	370	770	—	—
ПОМ	—	380	—	845	Деформационные (СОС) + + маятниковые (CH ₂)
ПЭО	—	250	—	535	Деформационные (ОСС)
ПАН	—	400	—	800	Маятниковые (CH)
ПТФЭ	—	310	—	685	Веерные (CF ₂)

пературной зависимостью теплоемкости $C_V(T) = \sum_m C_m(T)$

$$e(T) = \frac{S^T}{V} \sum_m G_m C_m(T), \quad (3)$$

где S^T – изотермическая сжимаемость; V – объем элементарной повторяющейся ячейки; G_m – параметр Грюнайзена, усредненный по всем колебаниям m -й моды, а $C_m(T)$ – вклад этой моды в теплоемкость, описываемый выражением [16]

$$C_m(T) = k \sum_n \left\{ \left(\frac{\hbar v_{mn}}{kT} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar v_{mn}}{kT} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\hbar v_{mn}}{kT} - 1 \right) \right]^2} \right\}. \quad (4)$$

Здесь индекс n нумерует все колебания m -й моды, k – постоянная Больцмана.

Определим модовую температуру Дебая θ_m стандартным способом [16]: $\theta_m \equiv \hbar v_{m, \max} / k$, где $v_{m, \max}$ – максимальная частота m -й моды молекуллярных колебаний, h – постоянная Планка.

Анализ уравнения (4) показывает [16, 17], что при $T < \theta_m / 3$ модовая теплоемкость $C_m = 0$, однако она быстро увеличивается при $T = \theta_m / 3$, достигая $C_m = (0.7 - 0.8)k$. При дальнейшем росте температуры C_m мало изменяется, достигая при $T \rightarrow \theta_m$ значения $C_m \approx k$.

Основываясь на описанных особенностях зависимости $C_m(T)$, в практических приложениях принимают, что при $T \leq \theta_m / 4$ колебания m -й моды подчиняются квантовой статистике Бозе–Эйнштейна, а при $T \geq \theta_m / 3$ – классической статистике Больцмана [17]. Таким образом, из температур-

ной зависимости коэффициента теплового расширения $e(T)$, изображенной на рис. 2, следует, что при температурах T_a и T_b изменяется статистика двух мод фундаментальных колебаний макромолекул. Оценим максимальные частоты v_i и v_b этих мод.

Из особенностей функции $C_m(T)$ следует, что

$$v_i \approx \frac{3kT_i}{h}, \quad v_b \approx \frac{3kT_b}{h}. \quad (5)$$

Вычисленные при помощи уравнений (5) значения v_i и v_b для исследованных полимеров приведены в табл. 1 и 2. Видно, что они совпадают с частотой определенных мод фундаментальных колебаний полимерных молекул, найденных из данных спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов [18, 19].

Так, значение v_i соответствует частотам крутильных колебаний молекул ПЭ, ПП, ПА-6, ПЭО и ПТФЭ. Для молекул ПОМ значение v_i относится к комбинации деформационных и маятниковых, а для ПАН – к деформационным колебаниям.

Значение v_b приписываются частотам деформационных колебаний молекул ПЭ, ПП, ПА-6, ПЭО, ПОМ (для последнего – в сочетании с маятниками). Для молекул ПАН значение v_b относится к маятниковым, а для ПТФЭ – веерным колебаниям.

В этом аспекте существование приближенных равенств $T_b = T_a$ и $T_a = T_b$ объясняется следующим образом. Известно, что релаксационные переходы происходят под действием термических флуктуаций [1–9], энергия которых черпается из энергии фундаментальных колебаний атомов. Способность различных мод атомных колебаний к передаче энергии флуктуациям задана величи-

ной их вклада C_m в теплоемкость при заданной температуре. Поэтому быстрое увеличение вклада C_m определенных мод колебаний при характеристических температурах T_i и T_b в теплоемкость C_V создает благоприятные условия для развития релаксационных переходов.

В рамках такого подхода значение максимальных частот данных мод задает температуры "главных" (β и α) релаксационных переходов при $T \rightarrow 0$ и $\epsilon \rightarrow 0$. Из уравнения (3) видно, что величина вклада различных мод колебаний в коэффициент теплового расширения пропорциональна модовому параметру Грюнайзена G_m . Результаты описанных выше измерений позволяют предположить, что для мод v_i и v_b , соответствующие модовые параметры Грюнайзена G_i и G_b больше, чем для других мод колебаний. Известно, что величина G_m отражает степень нелинейности межатомных сил взаимодействия, которая обуславливает обмен энергией между различными видами движения атомов. Поэтому высокие значения модовых параметров Грюнайзена G_i и G_b и определяют их ведущую роль в появлении главных релаксационных переходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гомлиб Ю.Я. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 10. С. 2938.
2. Hayakama R., Wada Y. // J. Polym. Sci. B. 1974. V. 12. № 10. P. 2119.
3. Boyer R. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 996.

4. Brereton M., Davies G. // Polymer. 1977. V. 18. № 8. P. 764.
5. Johari G. // Polymer. 1986. V. 27. № 6. P. 866.
6. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
7. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
8. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1992.
9. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
10. Веттегрен В.И., Фридлянд К.Ю. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 3. С. 521.
11. Woll R.P. // J. Polym. Sci. B. 1981. V. 19. P. 449.
12. Титенков Л.С., Веттегрен В.И., Бронников С.В., Зеленев Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 857.
13. Vettegren V.I., Titenkov L.S., Bronnikov S.V. // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. № 5. P. 1031.
14. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
15. Горшкова И.А., Демичева В.П., Фролова И.Л., Шмикк Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1802.
16. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
17. Ландау Л.Д. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
18. Trevino S., Boutin H. // J. Macromol. Sci. A. 1967. V. 1. № 4. P. 723.
19. Safford G.L., Naumann A.W. // Adv. Polym. Sci. 1967. V. 5. № 1. P. 1.

The Role of Normal Vibrations of Macromolecules in Fundamental Relaxation Transitions in Polymers

V. I. Vettegren*, S. V. Bronnikov**, and I. I. Ibrogimov*

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The characteristic temperatures T_i and T_b , corresponding to transition from the quantum (Bose) statistics of vibrations to the classical Boltzmann statistics, were measured using IR spectroscopy and Raman spectroscopy. It was found that $T_i \approx T_\beta$, whereas $T_b \approx T_\alpha$, where T_β and T_α are the temperatures of fundamental relaxation transitions (β and α transition, respectively). The effect is explained with the dramatic increase in the efficiency of energy transfer to thermal fluctuations at temperatures T_i and T_b .