

УДК 541.64:539.199:536.6

ДИНАМИКА ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В СОВМЕСТИМЫХ СМЕСЯХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПО ДАННЫМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ¹

© 2003 г. В. П. Привалко*, Э. Г. Привалко*, Б. Я. Городилов**,
Н. А. Рехтета***, А. Бартолотта****, Дж. Карини*****, Дж. Д'Анджело*****,
Дж. Ди Марко*****, Дж. Трипода****

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

**Физико-технический институт низких температур им. В.М. Веркина
Национальной академии наук Украины
310164 Харьков, пр. Ленина, 47

***Николаевский педагогический университет
327030 Николаев, Никольская ул., 24

****Институт спектроскопии НИЦ
Виа Фарина 237, 98122 Мессина, Италия

*****Физический факультет и Институт молекулярной физики, Университет Мессины
Контрада Папардо Салита Спероне 31, 98166 Ст. Агата, Мессина, Италия

Поступила в редакцию 24.04.2002 г.
Принята в печать 09.12.2002 г.

Влияние локального окружения сегментов на плотность колебательных состояний совместимых смесей ПММА и ПВДФ оценивали по данным измерений удельной теплоемкости в интервале 2–60 К. Избыточная теплоемкость (бозоновский пик) для смесей ПММА–ПВДФ в области $T_b = 4\text{--}5$ К обусловлена главным образом дополнительными колебаниями, локализованными в областях с характеристическим размером 2.8 нм. Переход к режиму возбуждения фрактонов в широком температурном интервале выше T_b связали с пространственным масштабом самоподобия в интервале от 0.3–0.5 нм (что соответствует длине нескольких связей главной цепи) до 1.5–2.0 нм (порядка длины статистического сегмента цепи).

ВВЕДЕНИЕ

Согласно имеющимся экспериментальным данным [1, 2], динамика молекулярного движения в стеклюющихся системах определяется относительной удаленностью от температуры стеклования T_g , измеряемой соответствующей приведенной (безразмерной) температурой T/T_g . Обычно предполагают [2], что в ходе непрерывного охлаждения от области повышенных температур ($T/T_g \gg 1$) через промежуточный температурный интервал ($T/T_g \geq 1$) изначально гомогенная жидкость структурируется с образованием областей,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 97-1936).

E-mail: privalko@iptelecom.net.ua (Привалко Валерий Павлович).

резко отличающихся по характеру подвижности (кооперативная и некооперативная) соответствующих кинетических единиц. Именно замораживание этой характерной динамической гетерогенности при дальнейшем охлаждении в область низких температур ($T/T_g \ll 1$) считается естественным объяснением неклассического поведения неупорядоченных (стеклообразных) твердых тел при низких температурах [3]. В частности, избыточная (по отношению к дебаевской) удельная теплоемкость c_p , которая проявляется в виде максимума (бозоновский пик) на графиках зависимости c_p/T^3 от T , можно объяснить [4, 5] максимумом плотности колебательных состояний, обусловленным локализацией низкоэнергетических колебательных возбуждений с характерным пространственным масштабом ξ_b . Судя по данным [6], последние

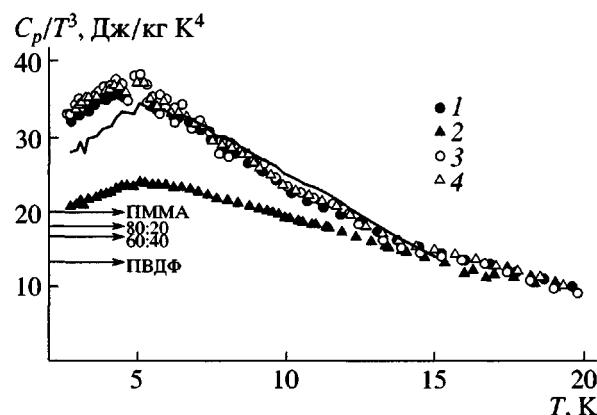


Рис. 1. Зависимости C_p/T^3 от T для ПММА (1), ПВДФ (2) и смесей ПММА : ПВДФ = 80 : 20 (3) и 60 : 40 (4). Стрелки – дебаевские вклады; сплошная линия – удельная теплоемкость гипотетического аморфного ПВДФ. Пояснения в тексте.

зависят как от молекулярной природы, так и от локального окружения (характера межцепной упаковки) сегментов полимерных цепей. Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию влияния локального окружения цепей на плотность колебательных состояний стеклообразных полимеров на примере совместимых смесей ПММА и ПВДФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили те же исходные полимеры, ПММА ($M_n = 5 \times 10^5$, $M_z/M_n = 1.59$) и ПВДФ ($M_n = 5.5 \times 10^5$, $M_z/M_n = 2.92$), а также их бинарные смеси с массовым соотношением ПММА : ПВДФ = 80 : 20 и 60 : 40, которые были изучены в работах [7, 8]. Удельную теплоемкость C_p в интервале 2–60 К измеряли (максимальная погрешность менее 2%) через каждые 0.2–0.4 К с помощью компьютеризированного адабатического калориметра [9]. Скорость продольных v_l и поперечно поляризованных v_t звуковых волн определяли при комнатной температуре на частоте 2 МГц с помощью акустического спектрометра собственной конструкции. Плотность ρ измеряли при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в изооктане.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из графиков зависимости C_p/T^3 от T (рис. 1), для всех образцов характерно превышение экспериментальных значений теплоемкости

над дебаевскими (показаны стрелками), которые рассчитывали по формуле

$$(C_v/T^3)_D = (2\pi^2 k^4 / 5h^3 \rho) v_D, \quad (1)$$

где средняя дебаевская скорость звука $v_D = (v_l^{-3} - 2v_t^{-3})/3$, а другие параметры имеют обычный смысл. Максимум бозоновского пика приходится на температуру $T_b = 4.4$ К для ПММА и для смесей, тогда как для ПВДФ наблюдается его смещение к 5.4 К. Более того, высота максимума проявляет необычную зависимость от состава: несмотря на существенно более низкую удельную теплоемкость ПВДФ по сравнению с ПММА, для обеих смесей независимо от состава значения C_p оказываются практически (в пределах экспериментальной погрешности) идентичными таковым для ПММА.

Принимая во внимание полное подавление кристаллизации ПВДФ в исследуемых смесях [7, 8], можно подойти к интерпретации избыточной теплоемкости последних в рамках простой двухфазной модели, предполагающей аддитивность вкладов аморфных областей обоих компонентов в соответствии с их массовыми долями.

В свою очередь экспериментальные значения C_p для ПВДФ анализировали в предположении об аддитивности удельных теплоемкостей гипотетических аморфной и кристаллической фаз (C_a и C_c),

$$C_p = xC_c + (1-x)C_a \quad (2)$$

Здесь $x \sim 0.5$ – степень кристалличности [8], а C_c определяли с помощью классического уравнения Дебая

$$C_c = \left[9\pi R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2} dx \right] \quad (3)$$

Как видно из рис. 1, рассчитанные таким образом значения C_a (сплошная линия) весьма подобны таковым для ПММА, хотя несколько меньше по абсолютной величине; кроме того, значение T_b повысилось на ~1 К.

Полученные данные позволяют определить характерный пространственный масштаб ξ_b низ-

кочастотных возбуждений, ответственных за проявление бозоновского пика, по формуле [10]

$$\xi_b = S v_D / c \omega_0, \quad (4)$$

в которой ω_0 – соответствующая характеристическая частота, c – скорость света и S (~ 0.65) – фактор формы для структурной единицы с характерным размером ξ_b .

Ввиду отсутствия данных по рассеянию нейтронов для смесей нами был использован косвенный подход для оценки ω_0 по T_b . Имеющиеся результаты для двух линейных аморфных полимеров, ПММА и поликарбоната на основе бисфенола А [11] позволяют принять отношение ω_0/T_b равным $3 \text{ см}^{-1}/\text{К}$. Принимая такое же значение для исследованных нами систем и подставляя полученное ω_0 в уравнение (4), находим $\xi_b = 2.8 \text{ нм}$ для ПММА и обеих смесей.

Более детальное понимание структурной обусловленности избыточной плотности колебательных состояний можно получить из анализа температурной зависимости C_p в рамках стандартного соотношения [12, 13]

$$C_p \sim \int_{T^*}^{T^{**}} \rho(\omega) \sim \omega^d \sim T^d, \quad (5)$$

где $\rho(\omega) \sim \omega^{d-1}$ – плотность колебательных состояний неупорядоченного твердого тела с фрактальной структурой, $d = D_f/d_w$ – спектральная размерность локализованных возбуждений на массовых фракталах (фрактонов), D_f – фрактальная размерность неупорядоченного твердого тела, d_w – размерность статистических блужданий на фрактале, ω^* и ω^{**} – верхний и нижний пределы частотного интервала, в котором проявляются фрактонные возбуждения, $T^* = h\omega^*k$ и $T^{**} = h\omega^{**}k$ – соответствующие температурные границы. Полагая $d_w = 1$, Allen [14] получил $d = D_f = 5/3$ ($D_f = 5/3$ – фрактальная размерность полимерной цепи в возмущенной конформации [15]). Таким образом, верхнюю и нижнюю температурные границы режима фрактонных возбуждений можно легко определить из графиков зависимостей $C_p/T^{5/3}$ от T [14].

Как видно из рис. 2, для всех исследованных систем проявляется фрактонный режим в достаточ-

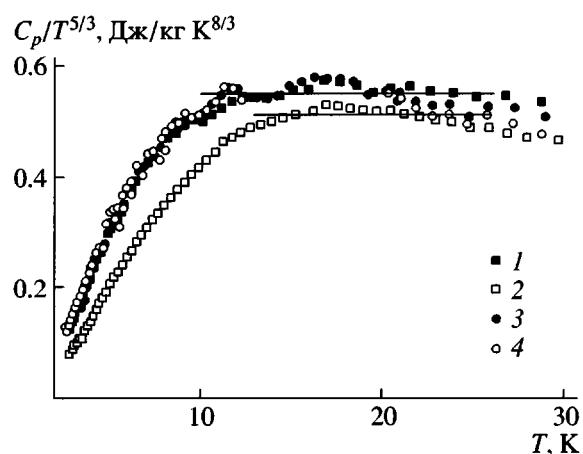


Рис. 2. Зависимости $C_p/T^{5/3}$ от T . 1 – ПММА, 2 – ПВДФ, 3, 4 – ПММА : ПВДФ = 60 : 40 (3) и 80 : 20 (4).

но широких температурных интервалах (горизонтальные прямые). Пересчитав найденные значения T^* и T^{**} в соответствующие частоты и подставив их в уравнение (4), нетрудно показать, что линейный диапазон самоподобия (т.е. фрактального поведения) для исследованных систем находится в пределах от 0.3–0.5 нм (что соответствует длине нескольких связей главной цепи) до 1.5–2 нм (что по порядку величины сопоставимо с длиной статического сегмента макромолекулы). Несколько более узкий диапазон фрактонного колебательного режима для смесей можно объяснить сильными специфическими взаимодействиями между компонентами [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ediger M.D., Angell C.A., Nagel S.R. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13200.
2. Tanaka H. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 3163, 3175.
3. Pohl R.O., Salinger G.L. // Ann. New York Acad. Sci. 1976. V. 279. P. 150.
4. Klinger M.I. // Comments Cond. Mat. Phys. 1992. V. 16. P. 137.
5. Sokolov A.P., Roessler E., Kisliuk A., Quitmann D. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 2062.
6. D'Angelo G., Tripodo G., Carini G., Bartolotta A., Salvato G., Privalko V.P. // Phil. Mag. B. 1999. V. 79. P. 1889.

7. Privalko V.P., Petrenko K.D., Lipatov Yu.S. // Polymer. 1990. V. 31. P. 1277.
8. Privalko V.P., Gorodilov B.Ya., Baibak V.V., Privalko E.G., Sukhorukov D.I., Rekhteta N.A., D'Angelo G., Carini G. // Proc. Natl. Acad. Sci. Ukraine. 2002. № 1. P. 157.
9. Azarenkov V.P., Baibak A.V., Kramarenko V.Yu., Privalko V.P. // Thermochim Acta. 1994. V. 238. P. 417.
10. Achibat T., Boukenter A., Duval E. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 2046.
11. D'Angelo G., Tripodo G., Carini G., Bartolotta A., Salvato G. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7625.
12. Alexander S., Laermans C., Orbach R., Rosenberg H.M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 4615.
13. Privalko V.P. // J. Mater. Educ. 1998. V. 9. P. 89.
14. Allen J.P. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4680.
15. Daoud M., Martin J.E. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry / Ed. by Avnir D. Chichester: Wiley, 1992. Ch. 3.1.1.

The Dynamics of Local Mobility in Compatible Poly(methyl methacrylate)–Poly(vinylidene fluoride) Blends

V. P. Privalko*, E. G. Privalko*, B. Ya. Gorodilov, N. A. Rekhteta***, A. Bartolotta****,
G. Carini*****, G. D'Angelo*****, G. Di Marco*****, and G. Tripodo******

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,

Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

**Institute of Low-Temperature Physics and Technology, National Academy of Sciences of Ukraine,
pr. Lenina 47, Khar'kov, 310164 Ukraine

***Nikolaev Pedagogical Institute,
ul. Nikol'skaya 24, Nikolaev, 327030 Ukraine

****Institute of Technical Spectroscopy,
Via La Farina 237, 98122 Messina, Italy

*****Department of Physics and Institute of Molecular Physics, University of Messina,
Contrada Papardo Salita Sperone 31, 98166 St. Agata, Messina, Italy

Abstract—The influence of the local environment of segments on the density of vibrational states of compatible PMMA–PVDF blends was revealed from data on the specific heat capacity measured within 2–60 K. The excess heat capacity (boson peak) for PMMA–PVDF blends at $T_b = 4\text{--}5$ K is chiefly due to additional vibrations localized in regions with a characteristic size of 2.8 nm. Transition to the fracton excitation mode over a wide temperature range above T_b was associated with the three-dimensional scale of self-similarity in the interval from 0.3–0.5 nm (which corresponds to the length of several main-chain bonds) to 1.5–2.0 nm (of the order of the length of the statistical chain segment).