

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

DOI 10.26456/vtchem2021.1.14

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ЛОКАЛЬНОЙ ДИНАМИКОЙ И РЕЛАКСАЦИОННЫМИ ПРОЦЕССАМИ НА ТЕРАГЕРЦОВЫХ ЧАСТОТАХ В ПОЛИМЕРАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

В.А. Рыжов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

На терагерцовых частотах либрационно-колебательное движение связано с диэлектрической релаксацией в неупорядоченных твердых телах с водородными связями. Взаимодействие между этими процессами ещё мало изучено, особенно при температурах ниже температуры стеклования, что особенно существенно для молекулярной подвижности в полимерах. Изучены полимеры с водородными связями (полиамид-6 и поливинилхлорид) при температурах от 90 до 400°K в диапазоне 0,25 – 4 ТГц с использованием дальней ИК-спектроскопии. Три общих особенностей наблюдались в спектре диэлектрических потерь, $\epsilon''(\nu)$: (а) при температурах значительно ниже стеклования (T_g) эти потери представлены низкочастотным крылом пика поглощения, обусловленного либрацией мономерных звеньев полимеров. (б) При $0.7 T_g < T < T_g$ наблюдаются дополнительные температурно-зависимые потери, которые могут быть связаны с проявлением вторичных релаксационных процессов. (с) При температурах выше T_g преобладающим вкладом в терагерцовые потери становятся первичные процессы α -релаксации. Полученные результаты показывают, что эволюция терагерцовых потерь с температурой вызвана изменением структуры водородных связей, которое, по-видимому, является универсальным для систем с подобными межмолекулярными взаимодействиями.

Ключевые слова: полимеры, терагерцовые ИК-спектры, температурная зависимость, α - и β -релаксации, водородная связь.

Стеклообразные материалы с межмолекулярными водородными связями, в том числе полимеры, обладают интригующими физическими свойствами, давно являющимися предметом интенсивных исследований как экспериментальных, так и теоретических [1,2]. Диэлектрические, Раман- и терагерцовые ИК-спектры демонстрируют поразительное сходство проявления молекулярной динамики для широкого круга таких неупорядоченных систем [3]. На низких частотах диэлектрическая спектроскопия фиксирует проявление первичной (α) и вторичной (β) релаксаций, а также существование более быстрых релак-

саций на границе между радио и терагерцовыми частотами [4]. В терагерцовом диапазоне частот рамановская и спектроскопия нейтронного рассеяния показывают, что все стекла и полимеры, проявляют здесь избыточные колебания, так называемый бозонный пик (БП) [5]. Эти дополнительные (по сравнению с моделью Дебая) колебательные моды, типа коррелированных крутильных колебаний в цепочке из нескольких тетраэдров в аморфном кварце, связывают с наличием в неупорядоченных средах среднего порядка [6]. На более высоких частотах взаимодействие излучения дальнего ИК-диапазона со стеклообразным твердым телом описывается в терминах плотности колебательных состояний (ПКС), которая формирует полосу либрационных колебаний его дипольных группировок [7].

В то время как взаимодействие между переориентационным движением и различными релаксационными процессами изучено довольно подробно [8], о взаимосвязи этой крупномасштабной подвижности с локальной крутильно-колебательной (либрационной) динамикой мало что известно.

В этой работе исследуется, с помощью ИК-спектроскопии в терагерцовом диапазоне, происхождение экспериментально наблюдаемых диэлектрических потерь в полимерах полиамиде-6 и поливинилхлориде на частотах от 0.25 до 3 THz и в температурном интервале от 90 до 400 К, включающем температуру стеклования (T_g). В литературе доступны лишь ограниченные данные о диэлектрических потерях на частотах близких к терагерцовым, полученные для полимеров и стекол другими методами [9]

Экспериментальная часть

Опыты проводились на пленках блочного атактического поливинилхлорида (ПВХ) и полиамида-6 (ПА-6) среднечисловым молекулярным весом $M_n \sim 500\,000$ g/mol и $\sim 300\,000$ g/mol, соответственно, и толщиной ~ 100 μm , полученных прессованием при 150⁰С и выдержкой в течение 3–5 ч при 110⁰С. FIR-спектры регистрировались на двух спектрометрах: в диапазоне 8–50 cm^{-1} на спектрометре ЛГУ [10], модернизированном с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации; в диапазоне 50–150 cm^{-1} на спектрометре FIS-21 Hitachi. Спектры записывались с разрешением 1–2 cm^{-1} при отношении сигнал/шум порядка 100. Погрешность измерения частоты составляла 2–3 cm^{-1} . Погрешность измерения коэффициента поглощения $\alpha = (t)^{-1} \ln(I_0/I)$, где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через образец толщиной t излучения соответственно, составляла 5–10%. Для измерения спектров в температурном интервале от 90 до 400 К использовалась кювета-криостат с окнами из кристаллического кварца. FIR-спектры в интервале от комнатной температуры до 400 К получали, используя термостатированную

кювету с сапфировыми окнами. Теплоизоляция в обоих случаях достигалась размещением кювет в вакууме. Температура образца измерялась термопарой медь–константан, ее стабильность была не ниже $\pm 2^{\circ}\text{C}$. В интервале от 8 до 50 см^{-1} для каждой температуры проводилось до пяти параллельных измерений.

Для сравнения терагерцовых ИК-спектров с диэлектрическими экспериментальный коэффициент поглощения $\alpha(\nu)$ и показатель преломления $n(\nu)$ (постоянный в исследованном интервале частот [11,12]) преобразовывались по методу, предложенному в работе [13] в реальную и мнимую части диэлектрической функции:

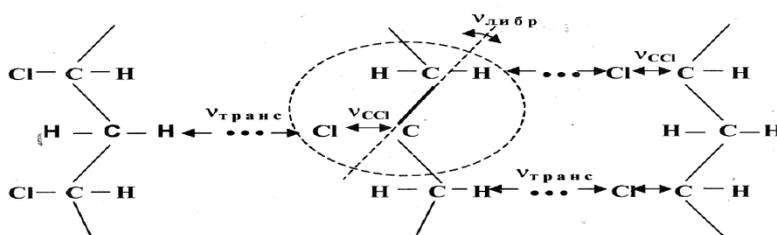
$$\begin{aligned}\hat{\varepsilon}(\nu) &= \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu) = \hat{n}(\nu)^2 \\ \hat{n}(\nu) &= n(\nu) + ik(\nu) \\ k(\nu) &= (\alpha(\nu)/\nu) \cdot (c/4\pi) \\ \varepsilon'(\nu) &= n(\nu)^2 - k(\nu)^2 \\ \varepsilon''(\nu) &= 2n(\nu)k(\nu) = (\alpha(\nu)/\nu) \cdot (n(\nu)c/2\pi)\end{aligned}$$

где $\hat{\varepsilon}$ - комплексная диэлектрическая функция, \hat{n} - комплексный показатель преломления, n - его реальная часть, дисперсия которой рассчитывалась по соотношению Крамерса-Кронига с использованием данных по температурной зависимости коэффициента поглощения α , k - коэффициент экстинкции, c - скорость света в вакууме, ε' - диэлектрическая проницаемость, ε'' - диэлектрические потери.

Обсуждение результатов

На рис. 1 и рис. 2 представлены спектры диэлектрических потерь ПВХ и ПА-6 в терагерцовом ИК-диапазоне при температурах от 90 до 400 К. Спектры представлены в логарифмическом масштабе в координатах $\varepsilon''(\nu)$, где $\varepsilon'' = \text{const} \cdot \alpha/\nu$.

Видно, что диэлектрические потери при низких температурах практически не зависят от неё и представляют собой низкочастотное крыло дублетной полосы поглощения с максимумами при 64 и 90 см^{-1}



в FIR-спектре ПВХ, которую относят к трансляционному движению на слабых водородных связях (ВС), типа $\text{CH}\dots\text{ClC}$, группы CH_2CCl (см. схему) в конформационно различающихся цепях [14].

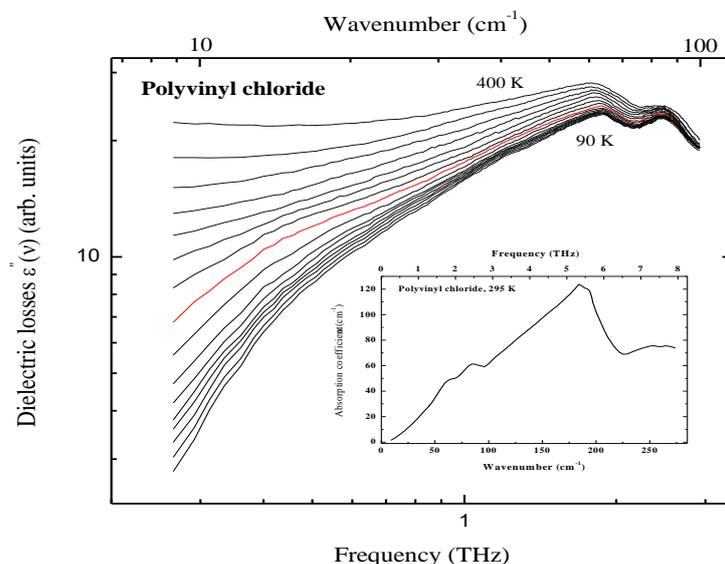


Рис. 1. Диэлектрические потери $\varepsilon''(\nu)$ ПВХ на терагерцовых частотах 0.25-3THz в диапазоне температур 90-400 К с интервалом 25 К. На вкладке к рисунку приведен в координатах $\alpha(\nu)$ FIR-спектр ПВХ при 295 К в области 8-275 cm^{-1} , включающей исследованный диапазон терагерцовых частот

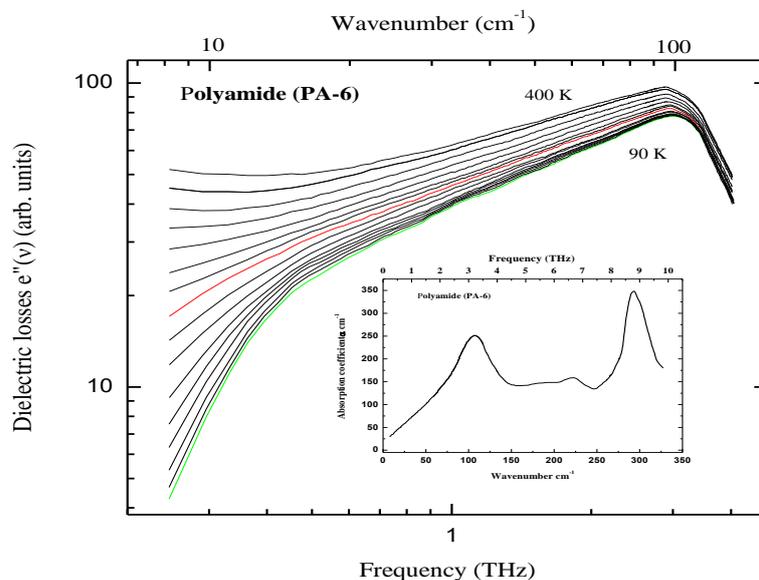
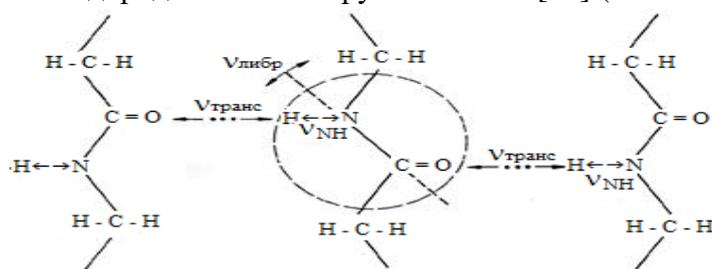


Рис. 2. Диэлектрические потери $\varepsilon''(\nu)$ ПА-6 на терагерцовых частотах 0.25-4THz в диапазоне температур 90-400 К с интервалом 25 К. На вкладке к рисунку приведен в координатах $\alpha(\nu)$ FIR-спектр ПА-6 при 295 К в области 8-325 cm^{-1} , включающей исследованный диапазон терагерцовых частот

В терагерцовом спектре ПА-6 диэлектрические потери при низких температурах представляют собой низкочастотное крыло полосы поглощения при 105 см^{-1} , которую относят к трансляционному движению на водородных связях группы CONH [15] (см. схему)



С повышением температуры эти высокочастотные пики в спектрах диэлектрических потерь ПВХ и ПА-6 растут по интенсивности и смещаются на $3\text{-}4\text{ см}^{-1}$ к низким частотам в связи с ослаблением ВС и увеличением ангармонизма колебаний. Однако при этом интенсивность низкочастотного крыла полосы увеличивается существенно сильнее, чем высокочастотного, особенно на частотах ниже БП, который в представленных на рисунках 1 и 2 координатах выглядит как перегиб на спектральной кривой при 14 и 18 см^{-1} , соответственно.

Этот наблюдаемый рост с температурой диэлектрических потерь может быть связан с проявлением первичной диэлектрической релаксации, пик которой находится за пределами доступного для измерений диапазона частот при низких температурах и быстро смещается при температуре выше T_g к терагерцовым частотам.

Очевидно, что проявление релаксационного вклада на терагерцовых частотах также связано с изменением межмолекулярных взаимодействий (в данном случае ВС), поскольку известно, что связанные ОН-группы в системах с ВС становятся свободными при температуре выше T_g [16], повышая тем самым молекулярную подвижность.

Тот факт, что спектральные изменения с температурой на терагерцовых частотах значительнее, чем на частотах проявления крутильно-колебательного движения, позволяет использовать этот диапазон для получения информации о взаимосвязи и взаимовлияния локальной и крупномасштабной (сегментальной) динамик. Важной представляется также информация о том, каким образом система переходит от колебательной к релаксационной подвижности, приводящей, в итоге, к структурным изменениям.

Графики на рис. 3а и 3б иллюстрируют температурную эволюцию диэлектрических потерь в исследованном терагерцовом диапазоне на частоте, близкой к частоте БП - при 0.43 ТГц (14.3 см^{-1}) для ПВХ и 0.47 ТГц (16 см^{-1}) для ПА-6. Графики представлены в координатах $\epsilon''(T/T_g)$. Масштабированная температура T/T_g по абсциссе использовалась для

того чтобы можно было сравнить общие характеристики стеклообразного состояния этих двух полимеров. Из графиков видно, что в том и другом случае имеется, в основном, три режима температурной зависимости диэлектрических потерь: (I) практически температурно-независимые потери при температурах далеких от температуры стеклования, (II) слабое увеличение потерь при приближении к температуре стеклования, и (III) резкий рост потерь при $T > T_g$.

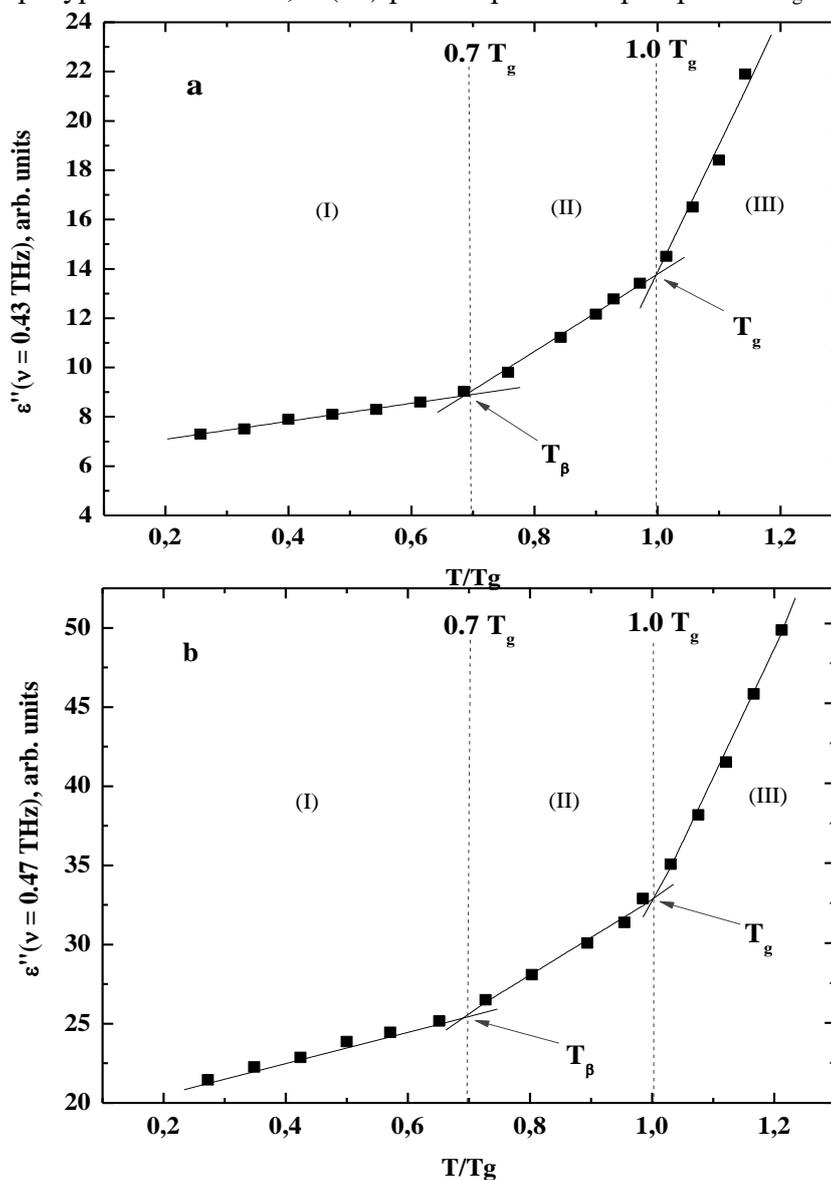


Рис. 3. Диэлектрические потери $\epsilon''(T/T_g)$ на частотах $\nu = 0.43$ THz для поливинилхлорида (a) и $\nu = 0.47$ THz для полиамида-6 (b). Сплошные линии представляют линейную аппроксимацию зависимости $\epsilon''(T/T_g)$ в режимах (I), (II) и (III). T_β и T_α – точки пересечения линейной аппроксимации (I) с (II) и (II) с (III), соответственно

Из представленных на рис. 3 а, б данных видно, что как в случае ПВХ, так и в случае ПА-6, кроссовер от режима (I) к режиму (II) и от режима (II) к режиму (III) происходит при $T_1 = 0.7 T_g$ и $T_2 = 1.0 T_g$, соответственно. Температура стеклования (при α -переходе) $T_g = 350\text{K}$ для ПВХ и $330 - 350\text{K}$ для ПА; значит для ПВХ $T_1 = 245\text{K}$, а для ПА-6, $T_1 = 230 - 245\text{K}$. Такие температуры близки к температуре β – перехода, представляющего локальную конформационную подвижность в этих полимерах [17], Именно с температуры T_β , помимо чисто колебательного вклада в спектре диэлектрических потерь начинают проявляться и растут потери, обусловленные переориентационной подвижностью макромолекулы.

Резкий скачек потерь при T_g – это вклад основного в полимерах релаксационного процесса: α -перехода стеклования, пик которого при температуре выше T_g смещается к высоким частотам и его высоко-частотное крыло попадает в терагерцовую область. Вполне очевидно, что проявление этого вклада на терагерцовых частотах также связано с изменением межмолекулярных взаимодействий (в данном случае ВС), поскольку известно, что связанные ОН-группы в системах с ВС становятся свободными при температуре выше T_g [16], увеличивая тем самым молекулярную подвижность.

Рост релаксационного вклада при $T_\beta < T_g$ видимо вызван не разрывом ВС, а лишь их ослаблением, однако достаточным, чтобы проявилась переориентационная подвижность в макромолекулах ПВХ и ПА-6 за счет увеличения с температурой амплитуд крутильно-колебательных движений и накопления угловых колебательных смещений в цепи [18].

Из рисунков 3а и 3б видно, что некоторые незначительные температурные изменения в спектрах существуют и при температуре ниже $0.7 T_g$. Это может быть связано с другими вторичными релаксациями, например, такой как быстрая (fast- β) релаксация в полибутадиене [19], которую связывают с трансляционными колебаниями «rattling» молекулы в ячейке, сформированной ее ближайшим окружением. Кроме того, небольшое красное смещение и уширение с температурой из-за агармоничности самых низкочастотных колебательных полос: при 64 см^{-1} в спектре ПВХ и при 105 см^{-1} в спектре ПА-6 (рисунки. 1 и 2), тоже дает вклад в режим (I).

В целом, единый сценарий температурного поведения терагерцовых спектров поливинилхлорида и полиамида-6 показывает, что межмолекулярный, водородносвязывающий характер взаимодействий в этих полимерах играют одинаковую роль, как в первичной, так и вторичной релаксации. Универсальность такого сценария следовало бы проверить в дальнейшем на других полимерах, где преобладающими являются ван-дер-ваальсовские взаимодействия.

В качестве уточнения его универсальности заметим, что температурные градиенты потерь спектров ПА-6 и ПВХ- коэффициенты B линейной аппроксимации зависимости $\varepsilon''(T/T_g) = A + BT/T_g$ (см. таблицу) – всё-таки разные: диэлектрические потери в спектре ПА-6 растут с температурой быстрее, чем в спектре ПВХ. Обнаруженный эффект, по-видимому, обусловлен тем, что макромолекулы ПВХ обладают повышенной по сравнению с ПА-6 жесткостью, которая определяется не только полярностью связи, но и коррелированностью движения соседних диполей. Энергия ВС в ПА-6 равна 8.4 ккал/моль [20] и 3.7 ккал/моль в ПВХ [21], а, характеризующий равновесную жесткость полимерных цепей, сегмент Куна для ПВХ включает 12 мономерных звеньев, тогда как для ПА-6 – всего 2-3 звена [17]. Можно предположить, что повышенная гибкость макромолекул ПА-6 позволяет сетке ВС в этом полимере более динамично реагировать на изменение температуры, чем в случае ПВХ.

Таблица. Температуры стеклования и β -перехода, вместе с линейным анализом диэлектрических потерь, $\varepsilon''(T/T_g) = A + BT/T_g$, как показано на рис. 3 а, б*

Поли- мер	T_g (К)	T_β (К)	T_β/T_g	B_I	B_{II}	B_{III}	ν_{BP}	тип ВС
ПВХ	350	230-250	0.66-0.72	4	10	52	14(13)	СН...СІС
ПА-6	330-350	220	0/68-0.63	6	24	82	18(20)	NH...OC

*¹⁾ T_g и T_β – температуры стеклования и бета-перехода, соответственно, взятые из литературы [17]. B_I , B_{II} и B_{III} – линейные коэффициенты, полученные из анализа диэлектрических потерь в режимах (I), (II) и (III), соответственно. ν_{BP} – спектральное положение БП в см^{-1} ; цифры в скобках взяты из литературы: [22] для ПВХ и [23] для ПА-6

В целом, проведенный анализ диэлектрических потерь на терагерцовых частотах для двух полимеров, отличающихся типом ВС, при температурах выше и ниже T_g , показал ряд универсальных особенностей в их ИК-спектрах. При самых низких температурах эти потери представлены только низкочастотным крылом пика поглощения, обусловленного крутильно-колебательным движением мономерных звеньев полимеров (при 64 см^{-1} в спектре ПВХ и при 105 см^{-1} в спектре ПА-6). До температур близких к температуре β -перехода в ПВХ и ПА-6, равной $0.7T_g$, они практически не зависят от температуры и, таким образом, рост диэлектрических потерь, начиная с $T = 0.7T_g$, может быть связан с проявлением на терагерцовых частотах вторичной релаксации. Следующий, более резкий скачок потерь происходит при $T = T_g$, когда в терагерцовый диапазон смещается высокочастотное крыло α --процесса. При температурах выше T_g релаксационные вклады становятся преобладающим в терагерцовых спектрах ПВХ и ПА-6. Поскольку релаксационная подвижность в полимерах в основном контролируется потенциальными барьерами межмолекулярных

взаимодействий - водородными связями в данном случае - проявление локального молекулярного движения при T_{β} свидетельствует об их ослаблении. Резкое увеличение релаксационного вклада в спектры при повышении температуры до T_g , - проявление сегментальной подвижности – вызвано, по-видимому, не только ослаблением и разрывом ВС, но и изменением в системе водородных связей в исследованных полимерах. Это заключение подтверждает тот факт, что межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в первичной и вторичной релаксациях, а также подчеркивает необходимость учета релаксационного вклада в терагерцовый диапазон ИК-спектра. Дальнейшие терагерцовые исследования на других объектах с ВС и без них необходимы для подтверждения универсальности взаимосвязи релаксационных процессов с низкочастотными крутильно-колебательными модами.

Список литературы

1. Kremer E., Loidl A. The Scaling of Relaxation Processes. Springer International Publishing AG: Leipzig, 2018.
2. Biroli G., Garahan J. P. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138, P. 12A301.
3. Parrot E.P.J. Zeitler A. // Applied Spectroscopy. 2015. V. 69(1), P. 1–25.
4. Götze W. Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids. Oxford University Press: New York, 2009.
5. Novikov V.N., Sokolov A.P., Stube B, Surovtsev N.V., Duval E., Mermet A. // J. Chem. Phys. 1997. V.107, P. 1057.
6. Bembenek S.D., Laird B.B. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114, P. 2340.
7. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Pol. Sci. 1994. V. 114, P. 43.
8. Ngai K.L. Relaxation and Diffusion in Complex Systems. Oxford University Press: New York, 2011
9. Kastner S., Köhler M., Goncharov Y., Lunkenheimer P., Loidl A. // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357, P. 510.
10. Рыжов В.А., Тонков М.В. в сб.: Денисов Г.С. (ред.) Молекулярная спектроскопия, Издательство ЛГУ, Ленинград, 1973.
11. Jin Y-S., Kim G-J., Jeon S-G. // J. Korean Phys. Soc. 2006. V. 40, P. 513.
12. Wietzke S., Janden C., Reuter M., Ficsher B.M., Koch M. // J Mol.Struct. 2011. V. 1006, P. 41.
13. Duvillaret L., Garet F., Coutaz J.-L. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 1996. V. 2, P. 739.
14. Warrier A.V.R. and Krimm S. // Macromolecules. 1970. V. 3, P. 709.
15. Frank W.F.X., Fiedler H. // Infrared Phys. 1979. V. 19, P. 481.
16. Barkatt A., Angell C. A. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70, P. 901.
17. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Изд. "Химия", Л.: 1990.
18. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Изд. "Химия", Ленинград, 1986.
19. Zorn R., Alegria A., Arbe A., Colmenero J., Richter D., Frick B. // J. Non-Crystalline Solids. 1998. V.235-237, P. 169.

20. Nagai N., Imai T., Fukasawa R., Kato K. and Yamauchi K. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85, P. 4010.
21. Wypych G. PVC Degradation and Stabilization. ChemTec Publishing: Toronto, 2008.
22. Duval E., Achibat T., Boukenter A., Varrel B., Calemczuk R., Salce, B. // J. Non-Crystalline Solids. 1995. V. 190, P. 258.
23. Papanek P., Fischer J.E., Murthy N.S. // Macromolecules. 2002. V. 35(10), P. 4175.

Об авторах:

РЫЖОВ Валерий Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, e-mail: v.ryzhov@mail.ru

EXPLORING RELATIONSHIP BETWEEN LOCAL DYNAMICS AND RELAXATION PROCESSES ON THE TERAHERTZ FREQUENCIES IN POLYMERS WITH HYDROGEN BONDS

V.A. Ryzhov

Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg

At terahertz frequencies, torsional-vibrational motion is associated with dielectric relaxation in disordered solids with hydrogen bonds. The interaction between these processes has not been studied much, especially at temperatures below the glass transition temperature, which is especially important for molecular mobility in polymers. Polymers with hydrogen bonds (polyamide-6 and polyvinyl chloride) were studied at temperatures from 90 to 4000 K in the range 0.25 - 4 THz using far-infrared spectroscopy. Three common features were observed in the spectrum of dielectric losses, $\varepsilon''(\nu)$: (A) at temperatures well below glass transition (T_g), these losses are represented by the low-frequency wing of the absorption peak due to libration of the monomer units of the polymers. (B) At $0.7 T_g < T < T_g$, additional temperature-dependent losses are observed, which may be associated with the manifestation of secondary relaxation processes. (C) At temperatures above T_g , the primary relaxation processes become the dominant contribution to terahertz losses. The results show that the evolution of terahertz losses with temperature is caused by a change in the structure of hydrogen bonds, which, apparently, is universal for systems with similar intermolecular interactions.

Keywords: *polymers, THz IR spectra, the temperature dependence, the α – and β - relaxations, hydrogen bonds.*