

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ И ДИНАМИКИ В АМОРФНЫХ СМЕСЯХ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИ-А-МЕТИЛСТИРОЛА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В.А. Рыжов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Исследовано структурное состояние и сегментная динамика в аморфных однофазных смесях полистирола и поли- α -метилстирола с помощью средней и дальней ИК-спектроскопии. Значительная неаддитивность ИК-спектров смесей в диапазоне 25-1700 см⁻¹ и некоторые особенности динамики, в частности, две резко пониженные температуры стеклования (по данным ДСК) были связаны с релаксационными аномалиями в этих системах. Обнаруженные эффекты интерпретированы на основе концепции общей сегментальной природы α - и β - релаксаций в гибкоцепных полимерах.

Ключевые слова: однофазные полимерные смеси, релаксационные аномалии, ИК-спектры

DOI 10.26456/vtchem2019.1.4

Многокомпонентным полимерным системам, использование которых позволяет значительно варьировать свойства полимерных материалов, уделяется в настоящее время особо пристальное внимание.

Как известно [1,2], релаксационные параметры таких систем зачастую существенно отличаются от параметров чистых полимеров и зависят от ряда факторов, характеризующих степень совместимости компонент, их молекулярную массу, условия приготовления систем, тепловую предысторию и т.д.

В работе [3] сделана попытка на примере двухкомпонентных систем: смеси полистирола (ПС) и поли- α -метилстирола (ПМС) и смеси ПС и поливинил метил эфира (ПВМЭ) объяснить и предсказать аномалии температурного положения T_g (стеклования), исходя из концепции общей, сегментальной природы главных (α - и β – релаксационных переходов в гибкоцепных полимерах [4,5].

Основная идея этой концепции, установленной экспериментально, состоит в определяющей роли статистического сегмента, характеризующего термодинамическую жесткость цепи, как главного элемента молекулярной динамики полимерной цепи в конденсированном состоянии. Как найдено, движение этого сегмента остается практически неизменным при всех температурах $T \geq T_g$, т.е. в

области β – релаксации, α – перехода (стеклования) и так называемых промежуточных релаксациях при температурах T_i , где $T_\beta < T_i < T_g$ кинетически независимым, некооперативным в β – релаксации, кооперативным (в молекулярном смысле) в α -релаксации и низко кооперативным в промежутках.

Исходя из этой концепции, обнаруживаемые в некоторых многокомпонентных полимерных материалах, особенности перехода стеклования могут быть рассмотрены как следствие частичной или полной молекулярной «раскооперации» движения соседних сегментов, т.е. как результат трансформации α – перехода через промежуточную релаксацию к β - переходу. При этом возможны два крайних варианта. В случае полного микрофазового, разделения компонентов смеси, когда снижение плотности упаковки и появление добавочного свободного объема, вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия, приводит к увеличению вклада низко кооперативных актов в сегментальное движение. В другом крайнем случае - при идеальном смешивании компонентов - имеет место полностью независимое движение соседних сегментов и трансформация α – перехода непосредственно в β – релаксацию.

Проявившаяся в этих исследованиях связь релаксационных параметров двух-компонентных систем с молекулярными характеристиками её составляющих позволяет надеяться, что использование ИК-спектроскопии позволит уточнить вопрос об однородности реальных исследованных систем на молекулярном уровне, а главное, принесет новые доказательства роли межмолекулярных взаимодействий и подвижности в проявлении релаксационных аномалий в таких системах.

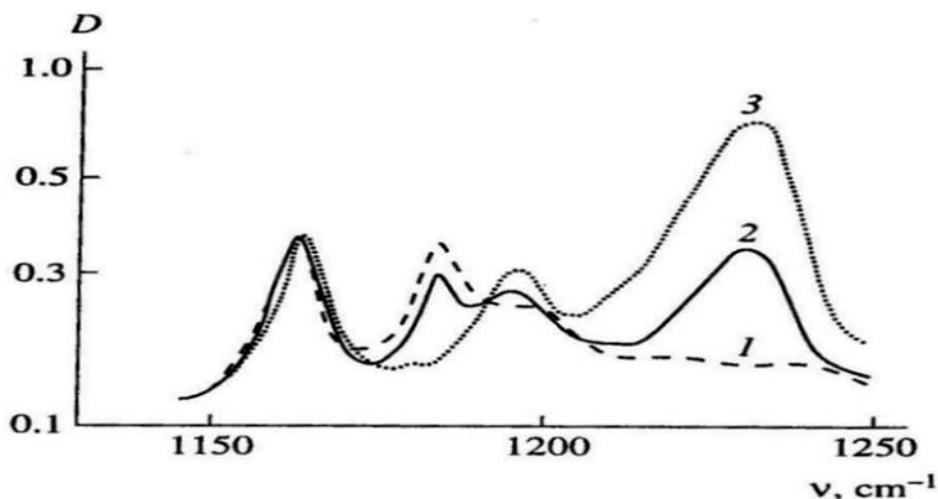
Для оценки связи между ИК-спектрами и изменением свойств смеси по сравнению с исходными её составляющими были исследованы ИК-спектры смеси ПС ($M_w = 1 \cdot 10^5$) и поли- α -метилстирола (ПМС) ($M_w = 2 \cdot 10^5$) в весовом соотношении 65: 35. Аморфные смеси ПС - ПМС были получены как в фазовом разделении, так и в однородных состояниях; молекулярное смешивание достигалось путем выбора подходящего растворителя (толуола), Образцы смеси отливали из растворов толуола в виде пленок толщиной 0,1 мм на стеклянную пластину и выдерживались при комнатной температуре в течение недели. Для удаления следов растворителей пленки нагревали в калориметре до 400-420К, т. е. в условиях, когда (судя по кривым DSC) микрофазное разделение все еще отсутствовало (нагрев до 500К приводил к разделению фаз в смесях ПС - ПМС с появлением двух $T_g \sim 370$ и 450К, соответствующих переходам в чистых полимерах [6]. Критерием полного удаления толуола и стабильного состояния образца была воспроизводимость кривых DSC. Образцы ПС и ПМС были получены из порошка и раствора в толуоле.

ИК-спектры регистрировались на спектрофотометрах Perkin-Elmer 577 (в области 400 - 1700 см^{-1}) и Hitachi FIS-21 (в области 25 - 450 см^{-1}) при спектральной ширине щели $\Delta\nu_s = 1 - 4 \text{ см}^{-1}$ и при условиях $\nu\tau \leq 0,25 \Delta\nu_s$ и $\Delta\nu_s < 0,2 \Delta\nu_{1/2}$, где ν - скорость записи, τ - постоянная времени, $\Delta\nu_{1/2}$ - полуширина полосы поглощения, ν оценивалась с точностью $\pm 1 \text{ см}^{-1}$; точность оценки коэффициента поглощения $K = D/t$, где D - оптическая плотность, а t - толщина образца в сантиметрах, составляла 5%.

Спектры изучались в широком интервале длин волн, включающем низкочастотный ИК-диапазон, поскольку нас интересовали не только параметры полос внутримолекулярных колебаний, в связи с возможным изменением межмолекулярного взаимодействия и конформационными превращениями. Но также и поглощение, характеризующее внешнюю динамику макромолекул, которое для исходных компонент лежит при $\nu_{\text{макс}} \sim 80 \text{ см}^{-1}$ для ограниченных по амплитуде крутильных колебаний бензольных колец и в области 150 - 300 см^{-1} для крутильно-деформационных скелетных колебаний [5, 7].

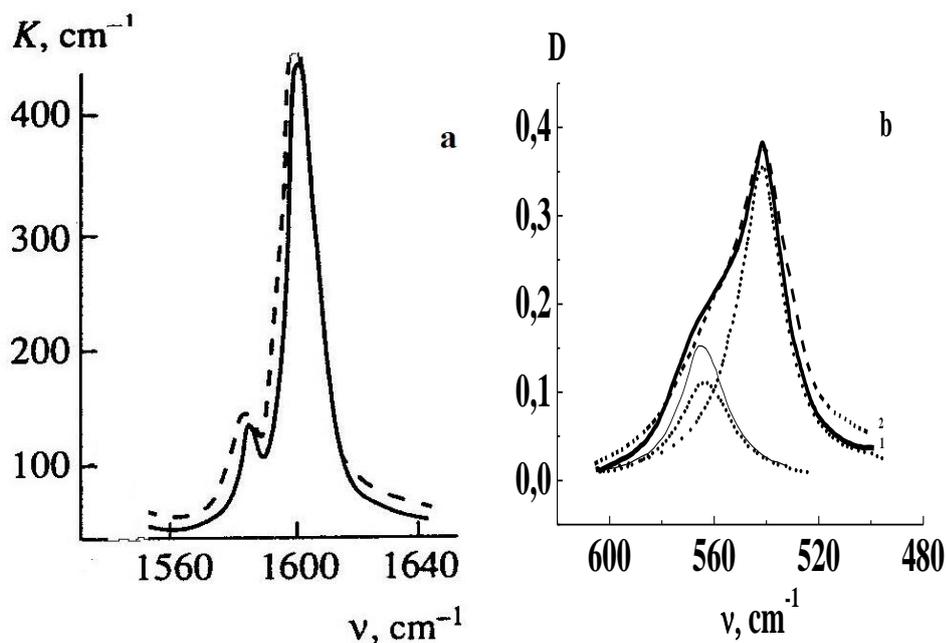
При записи спектров использовалась оцифровка результатов измерений, позволявшая проводить не только качественное, но и количественное сравнение спектров ПС, ПМС и спектра их смеси, сопоставляя его специфические особенности с аддитивным (расчетным) спектром, полученным в результате простого сложения спектров чистого ПС и ПМС с учетом концентрационного состава смеси.

На рис. 1 представлены спектры пленок ПС, ПМС и смеси ПС-ПМС с одинаковой толщиной, зарегистрированные в области 1150 - 1250 см^{-1} . Они существенно отличаются друг от друга; однако сравнение спектра реальной смеси с «расчетным» спектром показало, что в пределах погрешности эксперимента в данном диапазоне частот спектр смеси действительно аддитивен. Полосы поглощения при $\nu_{\text{макс}} = 1185$ и 1230 см^{-1} соответствуют колебаниям, чувствительным к цепной микротактичности [8] и, по-видимому, наименее чувствительны к влиянию «соседних» изменений межцепных взаимодействий, и молекулярной упаковки. Отсутствие сколько-нибудь заметных изменений параметров спектра поглощения в области 1150 - 1250 см^{-1} убедительно свидетельствует об однородности исследуемой смеси на молекулярном уровне. Совпадение реального и расчетного спектров на этих частотах важно и с методологической точки зрения, так как оно указывает на надежность выбранного подхода.



Р и с. 1. ИК-спектры (1) ПС, (2) смеси ПС :и ПМС (65 : 35) и (3) ПМС в диапазоне 1150 – 1250 см⁻¹. Расчетный спектр смеси ПС :и ПМС полностью совпадает с экспериментальным

В то же время аналогичное сравнение позволило нам выявить особенности реального спектра смеси на других частотах. Рис. 2



Р и с. 2. ИК-спектры смеси ПС :и ПМС (65 : 35) в диапазоне 1550 – 1640 см⁻¹ (а) и в диапазоне 500 – 600 см⁻¹ (б) . Расчетный спектр смеси показан пунктирной линией

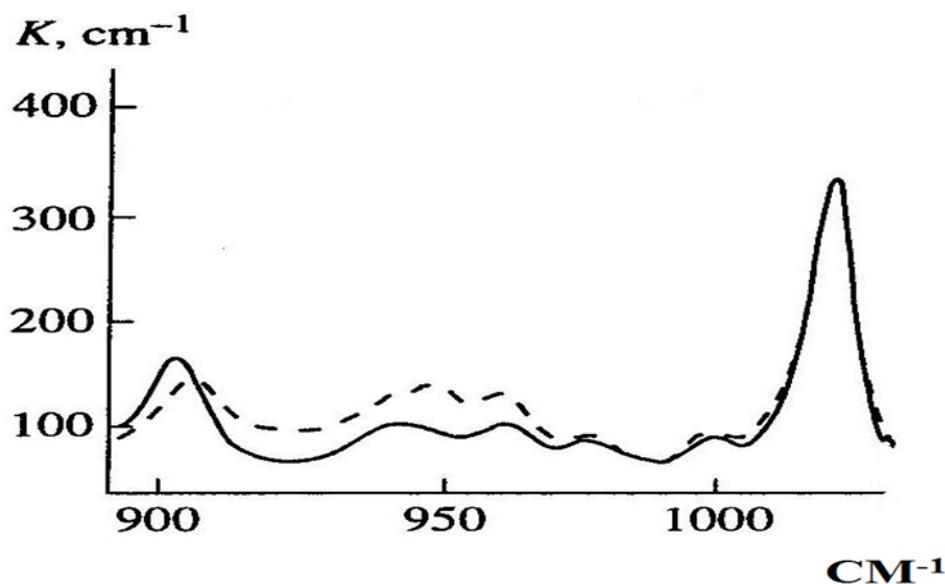
показывает изменение спектральных параметров известного в спектре

ПС дублета при 1602 и 1585 см^{-1} (1601 и 1581 см^{-1} для чистого ПМС) в спектре смеси. Этот дублет соответствует сложным деформационным колебаниям ν_{9b} и ν_{9a} бензольного кольца [8]. Ранее зависимость параметров этого дублета от уровня межмолекулярных взаимодействий между бензольными кольцами была изучена экспериментально на образцах ПС с различной термической и механической предысторией [10]. Из рис. 2 видно, что по сравнению с расчетным, т.е. ожидаемым в случае полной аддитивности, реальный спектр претерпевает высокочастотный сдвиг максимумов полос при 1602 и 1585 см^{-1} на 1.5 и 5 см^{-1} . соответственно. Кроме того, значительно (~ на 20%) уменьшается полуширина дублета и заметно снижается его интенсивность. Подобные эффекты, в сумме, согласно данным [10], однозначно свидетельствуют о снижении межмолекулярного взаимодействия (ММВ) между бензольными кольцами в смеси ПС - ПМС по сравнению с ММВ в её составляющих. Поскольку ММВ в исследуемых полимерах в первую очередь определяются взаимными положениями соседних бензольных колец, т. е. их дисперсионными взаимодействиями, это может быть обусловлено ухудшенной молекулярной упаковкой звеньев ПС и ПМС цепей в смеси. Следовательно, смешивание PS с PMS на сегментном уровне ухудшает молекулярную упаковку и ослабляет межцепные взаимодействия в данной системе.

Далее, можно было ожидать, что снижение ММВ в смеси приведет к изменению степени свернутости макромолекул. Эта проверка осуществлялась по изменению параметров конформационно-чувствительных полос поглощения в ИК- спектрах ПС и ПМС в области 600 - 500 см^{-1} . Здесь полосу с максимумом при 542 см^{-1} в спектре ПС и при 550 см^{-1} в спектре ПМС относят к деформационному колебанию бензольного кольца. Её сложный контур в спектре ПС удовлетворительно аппроксимируется двумя лоренцовскими кривыми с максимумами при $560 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ и $542 \pm 2 \text{ см}^{-1}$. Согласно [11,12] полоса 560 см^{-1} отвечает стирольным звеньям в гош-конформации, а полоса при 542 см^{-1} характеризует транс - изомеры. На рис. 2б сопоставляются, экспериментальный спектр исследуемой смеси ПС - ПМС в области 600-520 см^{-1} (1) и её расчетный спектр (2). Видно, что помимо сужения полосы, воспроизводимо, фиксируется небольшое изменение соотношения интенсивностей на частотах 560 и 542 см^{-1} . В реальном образце $D_{560}/D_{542} = 0.43$, а в расчетном $D_{560}/D_{542} = 0.32$. То есть соотношение между гош - и транс-изомерами в смеси полимеров перераспределилось в пользу гош-изомеров, свидетельствуя о повышенной свернутости макромолекул смеси ПС-ПМС.

Эффект повышения степени свернутости макромолекул и ослабления ММВ в смеси ПС- ПМС подтверждают также изменения в спектральной области 900-1000 см^{-1} (рис. 3), где расположены полосы

поглощения, отвечающие колебаниям ν_{17} и ν_{18} бензольных колец и веерные колебания групп CH_2 и CH_3 .



Р и с. 3. ИК-спектр смеси ПС и ПМС (65: 35) в диапазоне 1050 – 850 cm^{-1} (сплошная линия). Пунктирная линия спектр смеси ПС и ПМС (65: 35), полученный простым сложением спектров

Хотя, в общем, изменения в спектре здесь незначительны, с их помощью также можно понять конформационные превращения при смешивании. Так, дублет при 973 и 965 cm^{-1} в ПС, согласно (13) связан с существованием в ПС двух конформаций, условно обозначенных авторами как плоская и спиральная, доля которой по их данным в набухом в толуоле ПС снижается, приводя к уменьшению интенсивности низкочастотной компоненты дублета. Такое же перераспределение наблюдается в рассматриваемом дублете спектра смеси ПС и ПМС. К сожалению, присутствие в суммарном спектре поглощения с максимумом при 950 cm^{-1} за счет проявления веерного колебания группы CH_2 в ПМС маскирует этот эффект. Сдвиг максимума этой полосы к 943 cm^{-1} в спектре смеси предсказывает расчет, выполненный на моделях полиэтиленовых цепей (14), при переходе к более атактической полимерной цепи. И, наконец, о низкочастотном сдвиге и увеличении интенсивности полосы при 906 cm^{-1} (колебание ν_{18}) в спектре смеси относительно расчетного спектра. Изменения параметров этой полосы исследовалось в работе (15). Согласно этой работе, такое поведение полосы колебаний ν_{18} однозначно свидетельствует об уменьшении длины регулярных последовательностей стирольных единиц по мере перехода от ПС к его

сополимерам и от конформационно регулярных цепей к разупорядоченным.

Особый интерес представляет сравнение экспериментальных и аддитивных спектров смещения в дальней ИК-области ($25-450\text{ см}^{-1}$), где молекулярная динамика и эффекты окружения и ММВ должны быть наиболее выраженными. В этой области наблюдаются крутильные и деформационные скелетные колебания, либрации мономерных единиц, а также некоторые внутримолекулярные деформационные колебания бензольных колец [5].

Как видно из рисунка 4, реальный ДИК-спектр смеси действительно отличается от суммарного спектра его компонентов. Изменился контур либрационной полосы в области $70-80\text{ см}^{-1}$. Его усложнение может быть связано с отмечавшимся выше изменением конформационного состояния цепей при смешивании. Об изменении конформационного состава цепей говорит и уменьшение поглощения на низкочастотном крыле полосы с максимумом при 218 см^{-1} . Здесь в интервале $130-210\text{ см}^{-1}$ в спектре ПС лежит поглощение, обусловленное колебанием ν_{10} бензольных колец. Связь конформации основной цепи с колебанием ν_{10} показана в (16). Она проявляется в том, что при увеличении гош-конформаций это колебание становится ИК-активным.

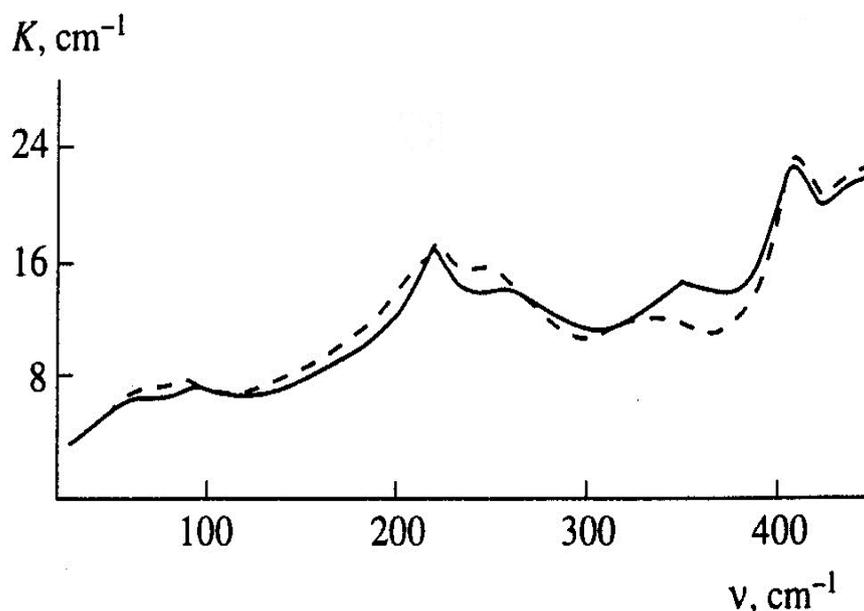


Рис. 4. ДИК-спектр смеси ПС и ПМС (65: 35) в диапазоне $25 - 450\text{ см}^{-1}$ (сплошная линия). Пунктирная линия спектр смеси ПС и ПМС, полученный простым сложением спектров

Полосы внутримолекулярных колебаний бензольных колец в нашей системе и её составляющих с четко выраженными максимумами при 218 см^{-1} – мода ν_{16a} и при 410 см^{-1} – мода ν_{16b} , их незначительное сужение и низкочастотное смещение на $1-2\text{ см}^{-1}$ может быть связано, как и аналогичное поведение полос средней ИК-области, с уменьшением уровня ММВ в смеси по сравнению с этим параметром в её компонентах.

Наиболее же существенный эффект изменения (ослабления) ММВ в смеси проявляется на полосе деформационного колебания основной цепи [16,8] с максимумом около 325 см^{-1} , которая сдвигается к 350 см^{-1} и становится интенсивнее. Сдвигается за счет ужесточения цепи и растет за счет ослабления ММВ между цепями.

Эти данные подтверждают выводы работы [17], выполненные методом ДСК, о том, что в смеси ПС и ПМС происходит переход от межмолекулярно-кооперированного сегментального движения (в α -релаксации) к раскооперированной подвижности по механизму β -релаксации. Это же подтверждается высокочастотным сдвигом и падением интенсивности полосы при $\nu \approx 245\text{ см}^{-1}$, которую в спектре ПС относят [18] к крутильно-колебательному движению участка цепи, соизмеримого со статистическим сегментом.

Проявление крутильно-колебательного движения участка цепи, соизмеримого со статистическим сегментом в ДИК- спектре смеси ПС и ПМС с подвижностью по механизму β -релаксации также согласуется с концепции общей, сегментальной природы главных (α - и β – релаксационных переходов в гибкоцепных полимерах [4,5].

Итак, результаты исследования смеси ПС и ПМС в широком диапазоне длин волн ИК-спектра позволили установить связь между спектральными характеристиками и изменением свойств смеси по сравнению со свойствами исходных компонент на молекулярном уровне. Показано, что, несмотря на заметную неаддитивность состава, выявившаяся, прежде всего в уменьшении ММВ вследствие ухудшения молекулярной упаковки, в целом, спектральные данные свидетельствуют о молекулярной однородности смеси ПС и ПМС.

Полученные данные позволяют утверждать, что есть все основания для заключения, сделанного в работе [3] о том, что аномалии в релаксационном поведении смеси ПС и ПМС могут быть объяснены и предсказаны исходя из общей природы α - и β – релаксаций в гибкоцепных полимерах.

Список литературы

1. Krause S., Iskandar M., and Igbal M. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 105-109.
2. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М. // *Высокомогл. Соед. А*. 1987. Т. 29. С. 2553-2563.
3. Bershtein V.A., Egorova L.M., Prud'homme R.E. // *J. Macromol. Sci.-Phys.* B. 1997. V. 36. P. 513-533.
4. Bershtein V.A., Egorov V.M. *Differential Scanning Calorimetry of Polymer: Physics, Chemistry, Analysis, Technology*. New York: Ellis Horwood; 1994. P. 1-272.
5. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // *Adv. Polym. Sci.* 1974. V. 114. P. 43-121.
6. Saeki S., Cowie J.M., and McEwen I.J. // *Polyme*. 1983. V. 24. P. 60-67.
7. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1984. B. V. 23. P. 271-287.
8. Kobayashi M., Tsumura K., Todokoro H. // *J. Polym. Sci. A2*. 1968. V. 6. P. 1493-1498.
9. Krimm S., Liang C. // *J. Polym. Sci.* 1958. V. 27. P. 241-152.
10. Берштейн В.А., Разгуляева Л.Г., Синани А.Б., Степанов В.А. // *ФТТ*. 1976. Т. 18. С.3017-3022.
11. Gorin S., Monnerie L. // *J. de Chemie Physique*. 1970. V. 67. P. 869-877.
12. Jasse B., Monnerie L. // *J. Molec. Structure*. 1973. V.18. P. 413-420.
13. Грибов Л.А. *Теория ИК-спектров полимеров*. М. 1977. С. 1-240.
14. Kobayashi M., Acita K., Todokoro H. // *Die Makromol Chemie*. 1968. V.118. P. 358-364.
15. Takeda M., Yimura K., Yamada A., Imamura J. // *Bull. Chem Soc. Japan*. 1959. V.32. P. 1150-1155.
16. Jasse B., Monnerie L. // *J. Phys.: Appl. Phys.* 1975. V.8. P. 863-865.
17. Bershtein V.A., Egorova L.M., Egorov V.M., Ryzhov V.A. // *Thermochem. Acta* 1994. V. 238. P. 41-52.
18. Берштейн В.А., Рыжов В.А., Ганичева С.И., Гинзбург Л.И. // *Высокомогл. Соед. А*. 1983. Т. 25. С. 1385-1390.

FEATURES OF STRUCTURAL STATUS AND DYNAMICS IN AMORPHOUS MIXTURES OF POLYSTYRENE AND POLY- α -METHYLSTYRENE ACCORDING TO IR- SPECTROSCOPY

V.A. Ryzhov

Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg

The structural state and segment dynamics in amorphous single-phase mixtures of polystyrene and poly- α -methyl styrene were studied using medium and long-range IR spectroscopy. The significant non-additivity of the IR spectra of the mixtures in the range of 25-1700 cm^{-1} and some features of

the dynamics, in particular, two sharply lower glass transition temperatures (according to DSC data) were associated with relaxation anomalies in these systems. The detected effects were interpreted based on the concept of the general segmental nature of α - and β -relaxations in flexible-chain polymers.

Keywords: single-phase polymer blends, relaxation anomalies, IR- spectra.

Об авторах:

РЫЖОВ Валерий Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт, e-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru