

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ И ЕГО КОРОТКОЦЕПочечНЫХ ОЛИГОМЕРАХ

В.А. Рыжов

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

На основании данных ИК- и Раман - спектроскопии установлено, что низкоэнергетических колебательных возбуждениях в ПММА и его олигомерах со степенью полимеризации $n = 2, 7, 9$ и 50 обусловлены малоугловой коррелированной крутильно-колебательной динамикой, подготавливающей релаксационную подвижность макромолекул. Определен минимальный размер участка цепи (“крутильно-колебательный сегмент”), спектр которого идентичен спектру высокомолекулярного полимера.

Ключевые слова: межмолекулярная динамика и взаимодействия, ИК и Раман-спектры, γ и β - релаксации в ПММА.

DOI: 10.26456/vtchem4

Изучение динамики полимерных молекул имеет большую научную и технологическую важность. Понимание на молекулярном уровне физики макромолекул помогает проектировать и синтезировать полимерную продукцию в промышленных условиях.

Межмолекулярная динамика и взаимодействия в органических полимерах и других неупорядоченных системах отличается от характерной для кристаллов. Особенно в части низкоэнергетических возбуждений типа: а) мало-угловой либрации звеньев цепи или молекул [1]; б) коррелированных колебаний, проявляющихся как бозонный пик (БП) в ИК и Раман - спектрах [2], и с) переориентационных процессов, проявляющихся как быстрые релаксационные явления [3].

Природа БП в настоящее время широко обсуждается. Ряд авторов полагает, что появление дополнительных квазилокальных колебательных мод связано с существованием в неупорядоченных средах среднего порядка и когезионной неоднородности [4]. Другие относят их к коррелированным колебаниям: например, в кварце – крутильным колебаниям в цепочке из нескольких тетраэдров SiO_4 [5].

В предыдущей работе [6] нами на основании сравнительного изучения ИК и Раман-спектров эти низкоэнергетические возбуждения в аморфном полиметилметакрилате (ПММА) были отнесены к либрационному движению в участках полимерной молекулы из

нескольких мономерных звеньев. Целью настоящей работы является экспериментальная проверка этого предположения.

МЕТОДИКА

Образцы аморфного ПММА и его короткоцепочечных олигомеров со степенью полимеризации $n \cong 2, 7, 9$ и 50 синтезированы в ИХФ РАН методом каталитической передачи цепи на молекулу порфирина кобальта [7]. Все они, кроме димера, были приготовлены в виде пленок толщиной от 10 до $100 \mu\text{m}$ для записи ИК-спектров и в виде параллелепипедов с полированными гранями для получения Раман-спектров. Димер помещали в кювету с окнами из поли-4-метил-1-пентена, прозрачного на низких частотах. Измерения проводились при двух температурах: комнатной и температуре жидкого азота.

ИК-спектры регистрировали на двух спектрометрах: в области от 10 до 50 cm^{-1} на спектрометре ЛГУ [8] и в диапазоне $50 - 130 \text{ cm}^{-1}$ с использованием прибора FIS-21 Hitachi. Разрешение равнялось $1-2 \text{ cm}^{-1}$. Точность определения положения максимума полос составляла $2-3 \text{ cm}^{-1}$. Ошибка измерения коэффициента поглощения $k = \ln(J_0/J)/(t-t_0)$ (где J_0 и J - пропускание образцов толщиной t_0 и t , соответственно) составляла $5-10 \%$.

Раман-спектры записывались на двойном монохроматоре Ramalog-5 по 90° схеме рассеяния и были получены с помощью аргонового лазера с мощностью в линии 488 nm порядка 0.1 W . Спектральная ширина щели равнялась 2 cm^{-1} . Спектры интенсивности рассеяния $I(\nu)$, усредненные по десяти сканированиям в области $5-130 \text{ cm}^{-1}$, нормировались с учетом спектральной функции прибора и частотного фактора рассеяния. Расчет низкочастотных Раман-спектров, исходя из полученных экспериментальных спектров, проводился путем преобразования последних по формуле, широко используемой в литературе [9,10]:

$$I_R(\nu) = I(\nu) [1 - \exp(-\hbar\nu/k_B T)] = I(\nu) [N(\nu) + 1]^{-1},$$

где $N(\nu) = [\exp(\hbar\nu/k_B T) - 1]^{-1}$ — Бозе-фактор.

Представление Раман-спектра в координатах $I(\nu)/[N(\nu) + 1]$ имеет то преимущество, что позволяет существенно уменьшить вклады упругой (рэлеевской) и релаксационной компонент крыла рассеяния. Кроме того, пересчитанные спектры непосредственно сравнимы со спектрами диэлектрических потерь $\varepsilon''(\nu)$. Поскольку на высоких частотах коэффициент поглощения k пропорционален величине $\nu\varepsilon''(\nu)$, спектру $I(\nu)/[N(\nu) + 1]$ отвечает и ДИК-спектр в координатах k/ν . Пересчитанные таким образом Раман- и ДИК-спектры могут быть корректно сопоставлены друг с другом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках. 1 представлены Раман- и ДИК- спектры ПММА и его олигомеров в диапазоне $10 - 150 \text{ cm}^{-1}$ в координатах $I_R = I(\nu)/(N(\nu)+ 1)$ и k/ν , соответственно. Они имеют типичный для низкочастотных спектров линейных аморфных полимеров вид широкой асимметричной полосы с максимумом при $80 - 90 \text{ cm}^{-1}$ и перегибом на частоте бозонного пика при $15 - 20 \text{ cm}^{-1}$.

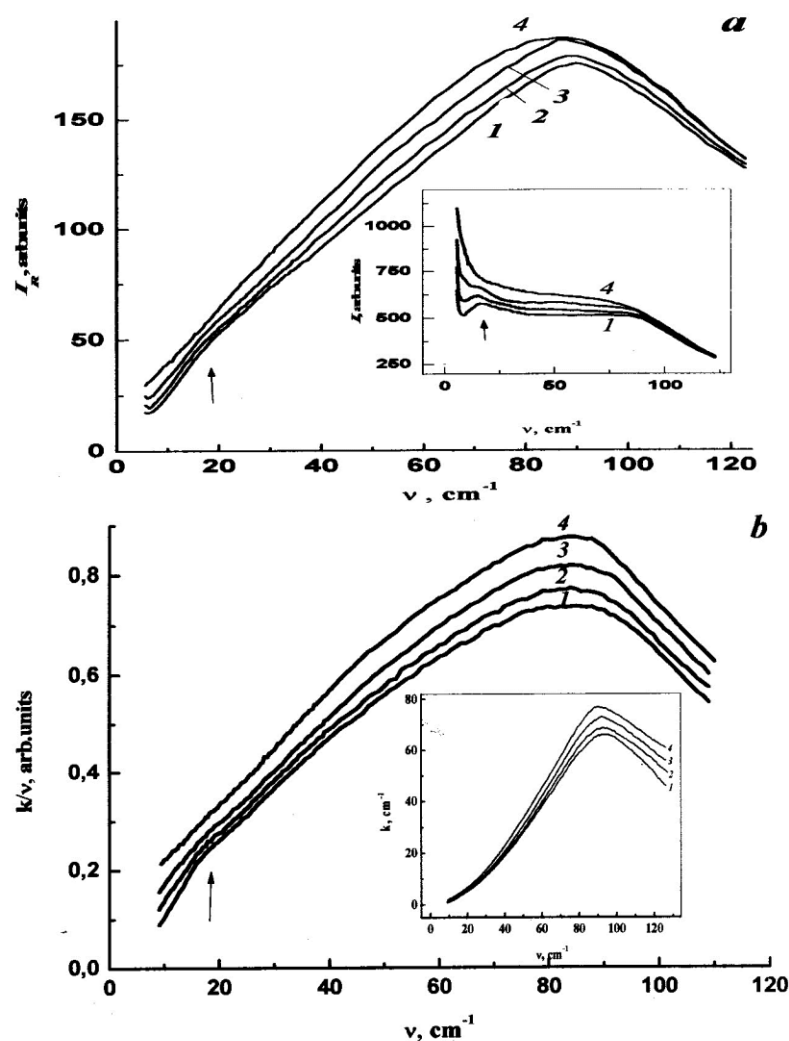


Рис. 1. Приведенные Раман-(*a*) и ДИК-спектры (*b*) в области $10 - 120 \text{ cm}^{-1}$ исходного ПММА (1) и его олигомера с $n = 9$ (2), 7 (3) и 2 (4). На вставках представлены их экспериментальные Раман- и ДИК-спектры на тех же частотах. Стрелки показывают положение бозонного пика в спектрах.

Выполненные ранее исследования ДИК-спектров низкомолекулярных веществ и полимеров позволяют отнести рассматриваемую полосу к поглощению, обусловленному либрацией (вращательными колебаниями) мономерных звеньев в макромолекулах ПММА, т. е. к поглощению по механизму Поли [11].

К такому же движению следует отнести и обсуждаемую полосу в Раман-спектре ПММА, имеющую сопоставимый контур и близкое по частоте положение максимума [12].

Незначительное уширение полосы и сдвиг ее максимума в сторону высоких частот в спектрах олигомеров, по-видимому, вызваны увеличением амплитуды и ангармоничности либрационных колебаний в низкомолекулярных аналогах ПММА.

Идентичность механизмов формирования полос в низкочастотных ИК- и Раман- спектрах конденсированных сред подтверждается многочисленными данными [13]. В одной из наиболее простых моделей, применяемых для анализа поглощения по механизму Поли [14], либрационное движение молекулы с моментом инерции (I) совершается в пределах образованной ее ближайшим окружением потенциальной ямы, имеющей форму $U(\phi) = U_0 \sin^2 \pi\phi/2\xi$, с круговой частотой

$$\omega = 2\pi c\nu_{\text{либр}} \cong \pi/\xi (U_0/2I)^{1/2}, \quad (1)$$

где U_0 — глубина ямы, ξ — ее полуугловая апертура (ширина на высоте, равной половине полного барьера), ξ — амплитуда либрации. Модель предсказывает положение максимума либрационной полосы в низкочастотных спектрах полярных и неполярных жидкостей. Найденные с ее помощью межмолекулярные барьеры либрационного движения соответствуют полученным другими методами [15].

Подобный подход для полимеров дает хорошее согласие с экспериментом при условии, что либратором является мономерное звено. В таких расчетах принимается, что либратор имеет форму шара с моментом инерции $I = 2/5(MR^2)$, где M — его молекулярная масса, а R — эквивалентный радиус.

В случае ПММА оценка размеров либратора по $\nu_{\text{либр}} = 95 \text{ см}^{-1}$ в выражении (1), исходящая из энергии активации δ -перехода [16] и наличия в макромолекулах ограниченных крутильных колебаний с амплитудой $10 - 15^\circ$, дает величину $R = 0.25 \text{ нм}$, что близко к ван-дер-ваальсовскому радиусу мономерного звена этого полимера.

Полученный результат является дополнительным аргументом в пользу отнесения полосы с максимумом при 95 см^{-1} в ДИК- и Раман-спектрах ПММА и его олигомеров к либрационному движению мономерного звена макромолекулы.

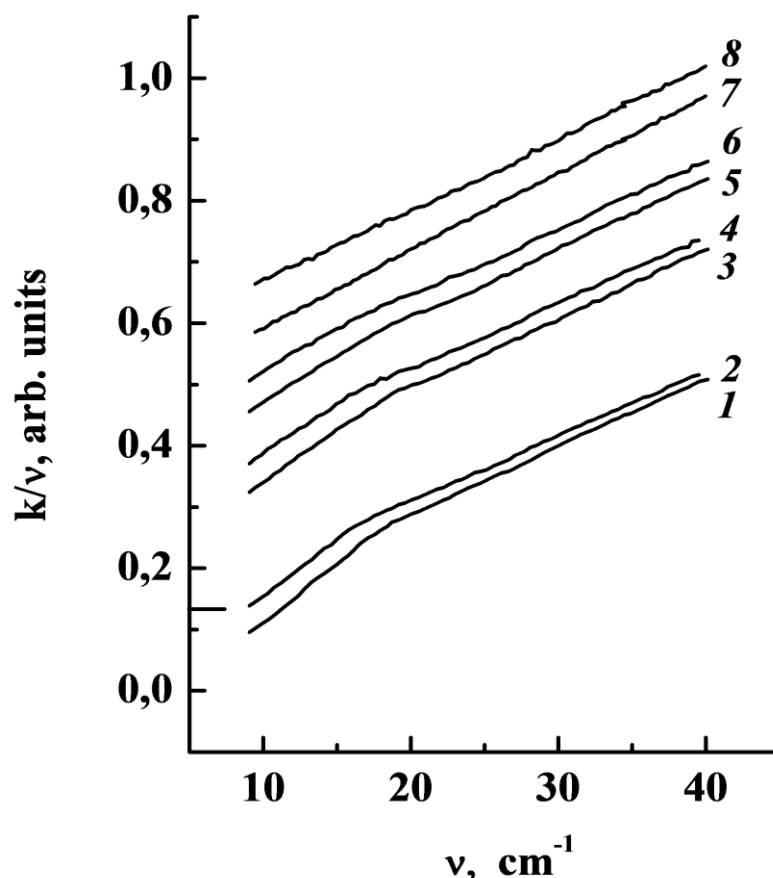


Рис. 2. Приведенные ДИК-спектры ПММА (1, 2), олигомера с $n \cong 9$ (3, 4), олигомера с $n \cong 7$ (5, 6) и олигомера с $n \cong 2$ (7, 8). При $T = 90$ (1, 3, 5, 7) и 293 К (2, 4, 6, 8) в диапазоне 10-40 cm^{-1} . Спектры олигомеров смещены по оси ординат.

Обратимся к другой особенности ДИК- и Раман-спектров ПММА и его олигомеров — перегибу на низкочастотном крыле изучаемой полосы. В исходном (экспериментальном) Раман спектре ПММА частота максимума бозонного пика ν_{BP} имеет значение 16–18 cm^{-1} [9,17]. После „приведения“ экспериментального спектра в координаты $I(\nu)/N(\nu)+1$ бозонный пик трансформируется в перегиб на низкочастотном крыле полосы на той же частоте — ν_{BP} (рис. 1а).

При сравнения приведенных Раман-спектров с приведенными в координаты $k(\nu)/\nu$ ДИК-спектрами (рис.1b). видно, что в перестроенных ДИК-спектрах ПММА на частоте бозонного пика $\nu_{BP} \cong 16-20 \text{ cm}^{-1}$ также наблюдается аналогичный перегиб.

С целью выяснения молекулярной природы излома на низкочастотном крыле либрационной полосы рассмотрим приведенные

ДИК- и Раман- спектры ПММА и олигомеров (рис. 1 и 2). Из них следует, что с увеличением молекулярной массы олигомера излом на полосе смещается в сторону низких частот. Зависимость его положения — ν_{BP} от молекулярной массы олигомера, выраженной числом мономерных звеньев n , представлена на рис. 3. На эту же зависимость ложится и частота основного максимума полосы, обусловленной либрацией мономерного звена.

Это свидетельствует о том, что перегиб на низкочастотном крыле основной полосы тоже характеризует либрационное движение, которое, как показывает зависимость ν_{BP} от n , следует отнести к движению, в котором участвует несколько мономерных звеньев. График на рис. 3 позволяет оценить максимальное число звеньев цепи, вовлеченных в это либрационное движение. В случае ПММА и его олигомеров оно не превышает 5–7 мономеров.

Длину L такого участка основной цепи можно также определить, используя следующее выражение [9]:

$$L \cong V_t / \nu_{BP}, \quad (2)$$

где V_t — скорость звука для поперечных колебательных мод. Для ПММА $V_t \cong 1.42 \text{ km/s}$ [18]. Подставив в (2) это значение и значение частоты бозонного пика $\nu_{BP} = 17 \text{ cm}^{-1}$, находим, что в ПММА $L \cong 3 \text{ nm}$. Полученная величина отвечает длине участка полимерной цепи из шести мономерных звеньев и близка к размеру статистического сегмента Куна для ПММА [19].

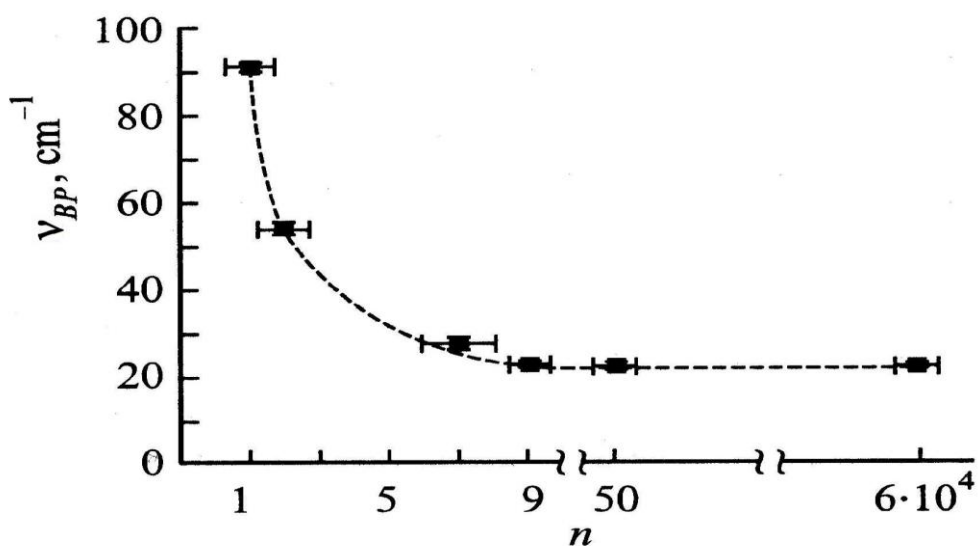


Рис. 3. Зависимость ν_{BP} от степени полимеризации, выраженной числом мономерных звеньев n .

Примечательно, что линейные размеры области коллективных

колебательных возбуждений и в других стеклообразных полимерах сопоставимы с размерами их статистических сегментов. Так, из анализа Раман-спектров стеклообразного полистирола (ПС) и его олигомеров [20, 21] следует, что размер указанной области здесь составляет 6–8 мономерных звеньев (статистический сегмент ПС равен восьми звеньям [19]). Для полибутилена [21] и полипропиленгликоля [22] область коллективных колебательных возбуждений включает 11 и 7 мономерных звеньев, соответственно, что также близко к величинам статистических сегментов для этих полимеров.

Если в выражение (2) подставить значение частоты максимума полосы $\nu_{\text{либр}} = 95 \text{ см}^{-1}$, то найденное значение длины участка полимерной молекулы оказывается равным 0.5 nm, т. е. длине мономерного звена в ПММА.

Итак, максимум полосы в ДИК- и Раман- спектрах ПММА и его олигомеров относится к либрациям мономерного звена, а излом на низкочастотном крыле этой полосы — к коррелированным крутильным колебаниям нескольких мономерных звеньев.

Существенно, что найденный из частоты ν_{BP} в ДИК- Раман-спектрах линейный размер области коррелированных либрационных возбуждений соответствует длине статистического сегмента — минимальному фрагменту полимерной цепи, необходимому для осуществления в ней поворотно-изомерного перехода. Движение участков такой длины, совершающееся в местах наименее плотной упаковки макромолекул, лежит в основе β -релаксации [19,23]. Оно является аналогом релаксации Джохари–Гольдштейна [24] в низкомолекулярных застеклованных жидкостях, которая заключается в переориентации молекулы под действием тепловых флуктуаций. При этом молекула преодолевает потенциальный барьер U_0 , сформированный ее ближайшим окружением.

β -переходу предшествует универсальный γ -процесс [25]: малоугловые крутильные колебания - либрация молекул, которая, как уже отмечалось, обуславливает появление полосы Поли в ДИК- и Раман-спектрах конденсированных сред на частоте $\nu_{\text{либр}}$.

Таким образом, по низкочастотным ИК- и Раман-спектрам можно непосредственно определять как параметры либрационного движения, подготавливающего β -релаксацию, так и размеры участков полимерной цепи, вовлеченных в это движение при β -переходе.

Обратимся вновь к рис. 2. Из него видно, что интенсивность низкочастотного крыла (в области частот, меньших ν_{BP}) растет при повышении температуры. Подобный эффект ранее наблюдался в Раман-спектрах стеклообразных твердых тел [9,26]. Согласно этим исследованиям, увеличение интенсивности ниже ν_{BP} обусловлено

растущим с температурой вкладом β -процесса. Следовательно, частота перегиба в ДИК- и Раман-спектрах ПММА соответствует, кроме того, и границе перехода от резонансного типа поглощения к релаксационному, когда число звеньев, вовлеченных в либрационное движение, оказывается достаточным для конформационной перестройки в полимерной цепи.

Таким образом, анализ ДИК- и Раман-спектров ПММА и его олигомеров показал следующее.

1) Изученная полоса — полоса Поли — относится к либрациям мономерного звена, обуславливающим универсальный γ -процесс (δ -переход в полимерной терминологии).

2) Найденная по частоте перегиба на низкочастотном крыле этой полосы ν_{BP} максимальная длина корреляционного участка макромолекулы близка к размеру статистического сегмента, движение которого лежит в основе релаксационного β -перехода.

3) Частоты ниже частоты бозонного пика ν_{BP} соответствуют релаксационной подвижности макромолекул, которая реализуется, когда число мономерных звеньев, вовлеченных в либрационное движение, становится достаточным для осуществления конформационного перехода в полимерной цепи.

Список литературы

1. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Polym. Sci. 1994. V.114. P. 43-121.
2. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // ФТТ 2008. Т. 50. С. 1901-1905.
3. Рыжов В.А. // ФТТ 2017. Т. 59. С. 1422-1425.
4. R. Shuker R, Gammon R.W. // Phys. Rev. Letts. 1970. V. 25. P. 222-225.
5. Vembenek S.D., Laird V.B. // J. Chem. Phys. 2001. V.114. P. 2340-2344.
6. Рыжов В.А. // Физико-химия полимеров. Тверь 2003. Вып. 9. С. 37-43.
7. Смирнов Б.З., Морозова И.С., Марченко А.П. Маркевич М.А., Пуцаева Л.М., Ениколопан Р.С. // ДАН СССР 1980. Т. 255. С. 608-612.
8. Рыжов В.А., Тонков М.В. // В сб.: Молекулярная спектроскопия. Изд-во ЛГУ, Л. 1973. Вып. 2. С. 103-119.
9. Novikov V.N., Sokolov A.P., Stube B., Surovtsev N.V., Duval E., Mermet A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 1057-1065.
10. Caliskan G., Kisliuk A., Novikov V.N., Sokolov A.P. // J. Chem. Phys. 2001. V.114. P. 10189-10195.
11. Poley J. Ph. // Appl. Sci. Res. Sec. B. 1955. V. 4. P. 337-350.
12. Viras J. F., King T.A. Polymer 1984. V. 25. P. 899-905.

13. Либов В. С., Перова Т.С. Тр. ГОИ (СПб) 1992. Т. 81. Вып 215. С. 3-193.
14. Larkin I.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 1973. V.69. P. 1278-1290.
15. Evans M.W., Evans G.J., Coffey W.T., Gricolini P. Molecular Dynamics and Theory of Band Spectra. Wiley-Interscience, N.Y. 1982. 866 p.
16. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // Высокомолекул. соедин. 1989. Ser. A31, Вып. 3, С. 451-457.
17. Багрянский В.А., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Пуцаев Л.М., Соколов А.П. // ФТТ 1988. Т.30. С. 2360-2366.
18. Sokolov A.P., Kisliuk A., Soltwisch M., Quitmann D. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 1540 -1544.
19. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Л. 1990. 255 с.
20. Spells R.J., Shepherd I.W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 1427-1433.
21. Buchenau U., Pecharremann C., Zorn R., Frick B. // Phys. Rev. Lett. V. 77, P. 659-662.
22. Bergman R., Svanberg D.C., Andersson A., Brodin L.M., Torell. // J. Non-Cryst. Sol. 1998. V. 235-237. P. 225-228.
23. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Химия, Л. 1986. 272 с.
24. Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1971. V.55. P.4245-4252.
25. Reid C.J., Evans M.W. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 2576-2584.
26. Surovtsev N.V., Wiedersich J.A., Novikov V.N., Rossler E., Sokolov A.P. // Phys. Rev. 1998. B58, P. 14888-14891.

STUDY OF THE INFLUENCE OF POLYMERIZATION DEGREE ON LOW ENERGY PROCESSES IN POLYMETHYL METHACRYLATE AND ITS SHORT-CHAIN OLIGOMERS

V.A. Ryzhov

Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg

IR and Raman spectroscopy data show that low-energy vibrational excitations in PMMA and its oligomers with the degree of polymerization $n = 2, 7, 9$ and 50 are due to the small-angle correlated torsional vibrational dynamics that prepares the relaxation mobility of

macromolecules. The minimum size of the chain segment ("torsion-vibrational segment") is determined, the spectrum of which is identical to that of the high-molecular polymer.

Keywords: *intermolecular dynamics and interactions, IR and Raman spectra, γ and β -relaxation in PMMA.*

Об авторах:

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

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года