

## Проявление корреляции крутильно-колебательной и сегментальной динамики в полимерах по данным длинноволновой ИК спектроскопии

В.А. Рыжов

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

В настоящей работе методами длинноволновой ИК спектроскопии в терагерцовом ( $<100\text{ см}^{-1}$ ) диапазоне на модельном ряде полимеров изучались сегментальная динамика кооперативного процесса стеклования и крутильно-колебательная подвижность мономерных звеньев с модифицированными боковыми группами. Взаимодействие между этими процессами ещё мало изучено, особенно при температурах ниже температуры стеклования, что особенно существенно для молекулярной подвижности в полимерах. Приведены данные по расчету величины барьера для локального сегментального движения, приходящегося на моль мономерных звеньев. Последний можно сравнить с величиной барьера либрации боковых групп, который является одним из основных слагаемых, образующих барьер сегментального движения.

**Ключевые слова:** полимеры, терагерцовые ИК-спектры, статистический сегмент, либрация звеньев, сегментальная релаксация.

Изучение молекулярной динамики полимеров остается в кругу актуальных проблем физики полимеров, поскольку специфическая молекулярная структура макромолекул обуславливает различные формы подвижности цепей. Проявление и сочетание этих форм молекулярных движений в условиях присущей разным полимерам широкой вариации особенностей их молекулярной и надмолекулярной структуры определяет сложность анализа и описания теплофизических характеристик полимеров (теплоемкости, термического расширения, вязкости и других).

Изучению молекулярных механизмов сегментальной динамики посвящено большое число теоретических и экспериментальных исследований, приведших к пониманию природы основных и вторичных релаксационных процессов в полимерах [1, 2]. В то же время вопросы, касающиеся более локальной, мелкомасштабной (в пределах боковой группы или звена цепи) подвижности, нуждаются в дальнейшем выяснении, тем более что макро- и микродинамика в полимерах тесно взаимосвязаны [3, 4]. Отметим, что основным методом исследования локальной динамики полимерных молекул – молекулярно-динамическое моделирование (MD), хотя и является весьма информативным, все же определяет не все детали динамики. Сравнительно недавно к

исследованию процессов более быстрых, чем сегментальные перегруппировки в макромолекулах, стали привлекаться спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов [5], а также Раман-[6] и ИК спектроскопии на терагерцовых частотах [7]), показавшие возможность однообразного описания индивидуальной и коллективной подвижности молекул [8]. Важным явилось установление того факта, что в спектрах аморфных полимеров в диапазоне 0.03 – 3 ТГц ( $\sim 1 - 100 \text{ cm}^{-1}$ ) проявляется крутильное колебание отдельных звеньев («microscopic peak» – либрационная полоса), так и их коллективное движение (пик «excess VDOS»- избыточной плотности колебательных состояний) [9].

Либрационное поглощение (также называемое поглощением по механизму Поли) в терагерцовых ИК спектрах полимеров (и низкомолекулярных жидкостей) изучалось как теоретически, так и экспериментально. Было показано, что его интенсивность пропорциональна величине  $\mu^2 / I$ , где  $\mu$  и  $I$  – дипольный момент и момент инерции мономерного звена полимера (молекулы жидкости), соответственно. Положение максимума этого поглощения пропорционально  $(V / 2I)^{1/2}$ , где  $V$  – высота потенциального барьера для либрации, сопоставимого по величине с энергией активации  $\delta$ -перехода [4, 10]. Найденная связь между спектральными параметрами поглощения Поли с молекулярными характеристиками полимеров позволяет проанализировать роль молекулярной структуры и межмолекулярных сил в динамике макромолекул.

В настоящей работе найденные корреляции применялись для определения потенциальных барьеров крутильных колебаний в макромолекулах полистирола и его производных, отличающихся строением бензольного кольца. Проведение исследований на подобной серии полимерных объектов, когда задаваемым и контролируемым образом варьируются их молекулярные параметры, позволяет выявить роль электронной структуры и стерического фактора в таких элементарных актах сегментального движения, как крутильные (либрационные) колебания мономерных звеньев, подготавливающие релаксационную подвижность макромолекул.

### **Экспериментальная часть**

В настоящей работе измерены и проанализированы терагерцовые ИК спектры полистирольных модификаций, полученных путем замещения метильными группами и / или атомами хлора и брома атомов водорода в бензольных кольцах боковых групп макромолекул [11].

Молекулярные характеристики исследованных модификаций представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Молекулярные характеристики исследованных модификаций

№ полимера	Полимер	van der Waals объём $V$ ( $10^{-24}$ cm <sup>3</sup> ) of monomer unit	Молекулярная масса $M$ ( $10^{-27}$ kg) of monomer unit	Радиус $R$ ( $10^{-10}$ m) боковой группы	Момент инерции $I_{mu}$ = $= 0.4 MR^2$ ( $10^{-47}$ kg.m <sup>2</sup> )	Дипольный момент $\mu$ ( $3.33 \cdot 10^{-30}$ C.m)	Энергия когезии $E_{coh}$	$\mu^2 / I_{mu}$
1	Поли(2,5-диметил-стирол)	135	220	3.07	690	0.32	0.58	1.65
2	Полистирол	105	173	2.8	420	0.18	0.46	0.85
3	Поли(2-хлор-2,5-диметил-стирол)	135	240	3.24	1000	1.50	0.77	24.8
4	Поли(4-бром-2,5-диметил стирол)	158	354	3.26	1340	1.65	0.83	22.5

Примечание: Величины  $V$  and  $M$  взяты из справочников [19, 20] или, как в случае  $\mu$  и  $E_{coh}$ , оценивались по аддитивной схеме по вкладам функциональных групп.

Длинноволновые ИК- (ДИК) спектры регистрировали на однолучевых вакуумных спектрометрах с дифракционными решетками: от 20 до 150  $cm^{-1}$  на приборе, разработанном в Ленинградском государственном университете и модернизированном в ФТИ с помощью приёмника ОАП-7 и новой системы фильтрации, и от 150  $cm^{-1}$  до 450  $cm^{-1}$  на спектрометре «Hitachi» FIS-21(Япония).

Разрешение при отношении сигнала к шуму порядка 100 составляло 1-2  $cm^{-1}$ . Точность определения частоты максимума полосы 0.5-1  $cm^{-1}$ . Коэффициент поглощения  $k(\nu) = \ln(J_0/J)/t-t_0$ , где  $J_0$  и  $J$  – пропускание образцов толщиной  $t_0$  и  $t$ , измерялся с погрешностью от 5% до 10 %. Все спектры были измерены для образцов, полученных в виде пленок толщиной от 200 до 300 мкм, измерения проводились при комнатной температуре.

### Обсуждение результатов

Все зарегистрированные спектры, представленные на рис. 1, имеют anomalно широкую асимметричную полосу поглощения с положением максимума в диапазоне от 20 до 80 см<sup>-1</sup>, в зависимости от природы заместителя. Эта полоса поглощения может быть отнесена к поглощению, связанному с либрацией (вращательными колебаниями) фенольных колец, то есть к поглощению по механизму Поли. На рис. 1 показаны также спектры низкомолекулярных жидкостей, молекулы которых близки по химическому строению к бензольным кольцам модифицированных полимеров.

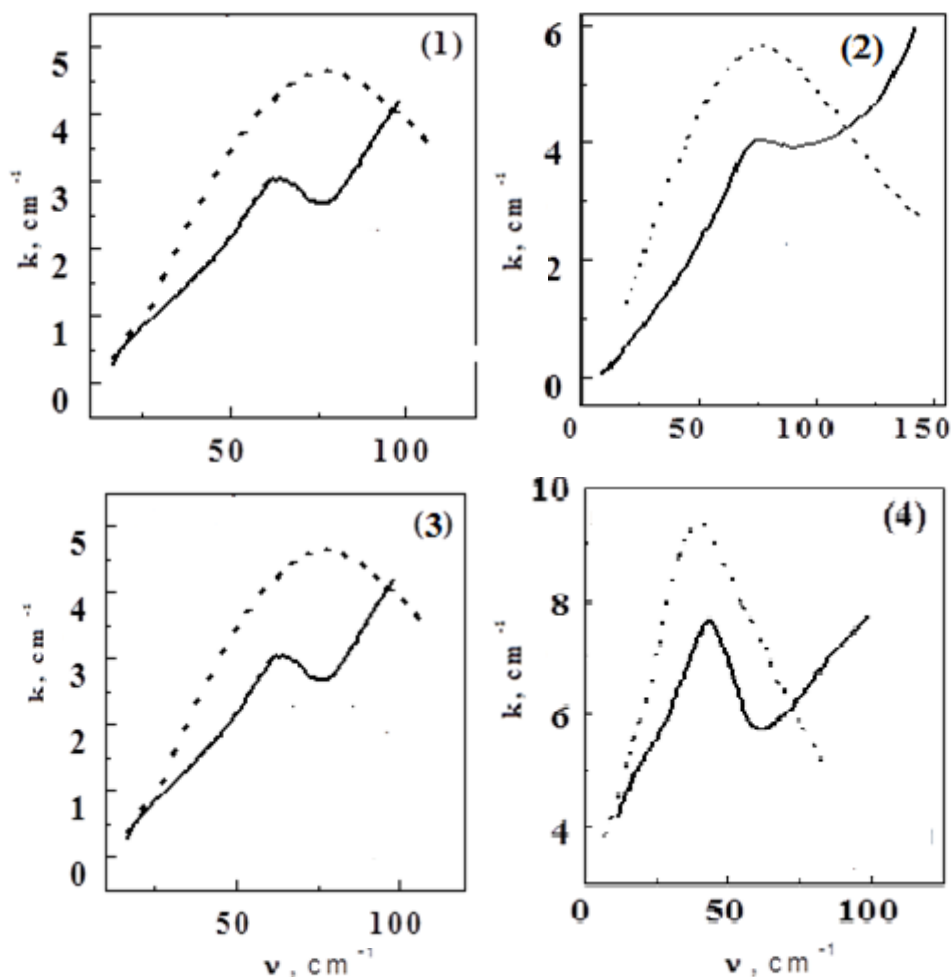


Рис. 1. Поглощение по механизму Поли (крутильные колебания монозвена) модификаций полистирола: 1 – поли (2,5-диметил-стирол), 3 – поли (4-хлор-2,5-диметил-стирол), 4 – поли (4-бром-2,5-диметил-стирол). Пунктиром показаны полосы крутильных колебаний в спектрах молекул бензола (12), хлорбензола (13) и бромбензола (14), соответственно

Спектральные параметры полос крутильных колебаний мономерных звеньев изученных модификаций и полученные из них параметры локальной сегментальной подвижности этих модификаций собраны в табл. 2.

Таблица 2

Взаимосвязь параметров Poley-type absorption и параметров локальной сегментальной подвижности в изученных модификациях. Номера полимеров соответствуют номерам в таблице 1

№ полимера	Положение максимума $V_{max}$ (см <sup>-1</sup> )	Интенсивность $k_{max}$ (см <sup>-1</sup> )	Барьер $Q_{либр} = 7.1 \cdot 10^{20} \cdot I_{ог} \cdot (V_{max})^2$ (10 <sup>-19</sup> J)	Энергия когезии $E_{ког}$ (10 <sup>-19</sup> J)	$(E_{ког}/2I)^{1/2}$ (10 <sup>10</sup> (kJ/kg.m <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup> )	$E_{ког} / Q_{либр}$	Статистический сегмент	Tg (по данным DSC) (°K) из раб. [13]	$U_{\alpha}$ (по данным DSC)	$U_{\beta} = Q_{либр} \cdot S$ (10 <sup>-19</sup> J)
1	72.0.	1.1	0.176	0.72	6.5	3.4	8.0	392	1.73	1.4
2	58.0.	1.41	0.166	0.60	7.4	3.0	8.0	372	1.64	1.3
3	55.3	4.2	0.188	0.91	6.2	3.5	9.0	420	1.85	1.8
4	43.8	3.7	0.220	1.00	5.6	4.5	10.0	426	1.87	1.8

Расчет потенциальных барьеров либрации на основе полученных экспериментальных данных проводился по модели Бро-Дармона при рассмотрении в качестве либратора мономерного звена полимерной цепи как целого [4]. Результаты расчета барьеров либрации боковых групп в макромолекулах  $Q_{либр}$  приведены в табл. 2 и 3, где они сравниваются с взятыми из [19] энергиями когезии боковых групп этих же полимеров.

Таблица 3

образец	$Q_{либр}$	$E_{coh}$	$Q_{\beta}$	$Q_{\beta}/S$
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/(mol <sup>©</sup> )	kcal/mol
1	2.44	10.60	28.4	3.5
2	2.18	8.64	23.7	2.9
3	3.18	13.10	34.4	4.3
4	2.64	14.40	37.5	4.7

Как видно из табл. 2 и 3, потенциальные барьеры для либрации мономерных звеньев,  $Q_{либр}$ , ПС и его модификаций, рассчитанные в настоящей работе существенно меньше значений барьеров для элементарных актов сегментального движения,  $U_{\alpha}$ , рассчитанных в работе [15] исходя из температур стеклования, Tg, ПС и его модификаций (табл. 2, столбцы 4, 9 и 10).

В работе [15] изменения температур стеклования в случае модификации бензольного кольца заместителями было связано с изменением массы  $M$  (стерические условия подвижности) и с изменениями внутри- и межмолекулярных взаимодействий, которые были охарактеризованы дипольными моментами модифицированных бензольных колец. Учет взаимосвязи этих факторов (стерического и "электронного") позволяет объяснить, почему при разной молекулярной массой бензольного кольца в полимерах поли (4-хлор-2,5-диметил стирол) (ПСI-C) и поли (4-бром-2,5-диметил-стирол) (PBr-C) (молекулярные массы 240 и  $354 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ , соответственно) у них близкие температуры стеклования (420 и 426K, соответственно): их мономерные единицы имеют сходные по величине дипольные моменты (1.5 и 1.65D). Учет взаимосвязи стерического и «электронного» факторов объясняет, и близость спектральных параметров полос поглощения Поли этих полимеров (ср. рис. 1(3) и рис. 1 (4)).

Что касается сильного различия барьеров для либрации мономерных звеньев и барьеров для элементарных актов конформационной сегментальной подвижности, то следует отметить их очевидную коррелированность (столбцы 4 и 10). Согласно представлениям, развитым в работе [16] элементарный акт конформационной сегментальной подвижности «состоит в поворотном движении звеньев участка цепи...с преодолением преимущественно межмолекулярных барьеров». Барьер для элементарных актов сегментального движения,  $U_{\alpha}$ , в таком случае зависит от числа звеньев этого участка цепи,  $S$ , т.е.  $U_{\alpha} \approx Q_{\text{либр}} \cdot S$  и число мономерных звеньев, вовлеченных в это движение равно 9 и  $\sim 9$  для ПСИ-C и PBr-C, соответственно. Интересно, что для поли(2,5-диметил-стирол), сильно отличающегося от ПСИ-C и PBr-C по своим спектральным и молекулярным характеристикам тоже  $S \approx 9$ .

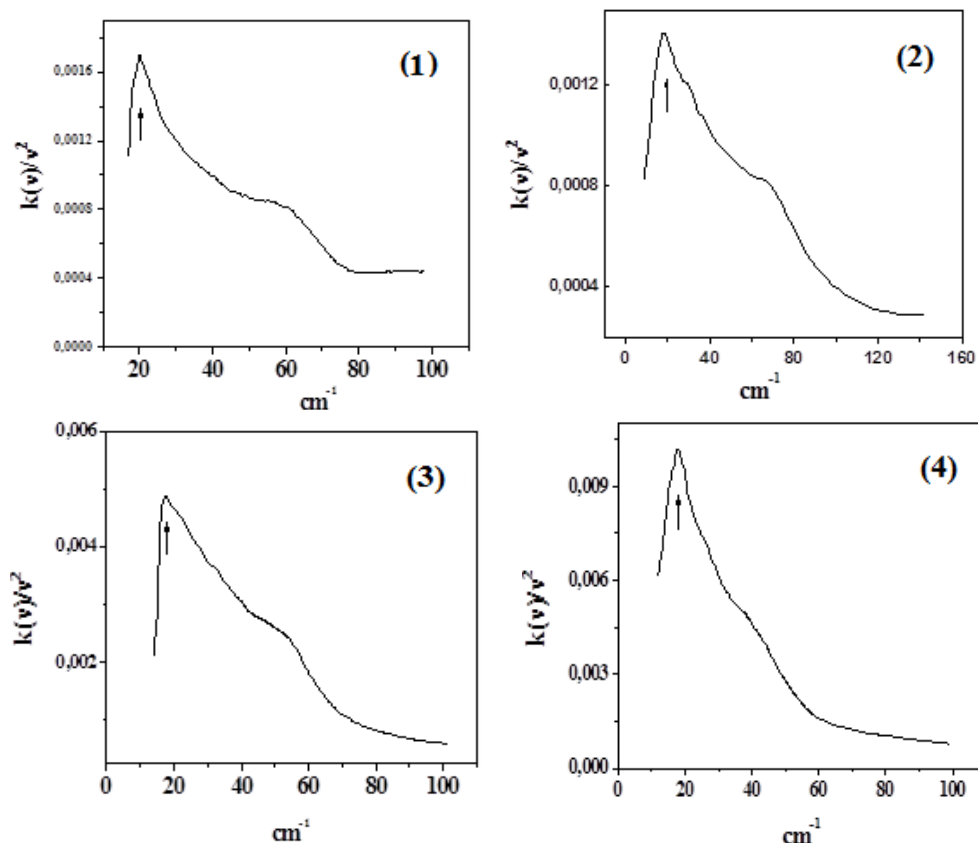
Характеристический размер кооперативно перестраиваемой области при структурной релаксации,  $L$ , можно оценить и по частоте пика избыточной (по сравнению с дебаевской) плотности колебательных состояний ( $e\text{VDOS}$ ), которая проявляется в спектрах дальнего ИК поглощения в области энергий 2 – 10 meV, а также в низкотемпературной теплоёмкости и теплопроводности полимеров [17, 18]:  $L = 0.75 \cdot C_t \cdot (C_0 \cdot \nu_{e\text{VDOS}})^{-1}$ , где  $C_0$  – скорость света,  $C_t$  – «поперечная» скорость звука (скорость сдвиговой волны)  $= (G/\rho)^{1/2}$ ,  $G$ -модуль сдвига,  $\rho$ - плотность [19, 20], а  $\nu_{e\text{VDOS}}$  – частота максимума  $e\text{VDOS}$ .

На рис. 2 представлены спектры  $e\text{VDOS}$  изученных полимеров. Частоты максимумов  $e\text{VDOS}$  полимеров, представленных на рис. 2, –  $\nu_{e\text{VDOS}}$  равны 18, 19, 16 и 16.5  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. Рассчитанные по формуле  $L = 0.75 \cdot C_t \cdot (C_0 \cdot \nu_{e\text{VDOS}})^{-1}$  характеристические размеры кооперативно перестраиваемой области равны 8, 8.5, 8.8 и 9 мономерных звеньев, соответственно. Эти величины, во-первых, совпадают с

рассчитанными по формуле  $U\alpha \approx Q_{\text{либр}} \cdot S$ , а, во-вторых, близки к размерам статистических сегментов изученных здесь полимеров.

В теории размер статистического сегмента полимерной цепи характеризует жесткость макромолекулы; ему отвечает участок цепи, который может полагаться статистически независимым в своей крутильно-колебательной и релаксационной динамике. Он отражает не только протяженность ближнего порядка и является мерой термодинамической гибкости цепи, но и характеризует, в качестве кинетической единицы, способность цепи изменять свои конформации, то есть сегментальную подвижность.

Рис.



2. Спектры eVDOS модификаций полистирола: 1 – поли (2,5-диметил-стирол), 3 – поли (4-хлор-2,5-диметил-стирол), 4 – поли (4-бром-2,5-диметил-стирол). Стрелками показано положение максимума eVDOS ( $v_{\text{eVDOS}}$ )

### Выводы

Корреляцию этой локальной сегментальной подвижности и крутильно-колебательной динамики и иллюстрируют приведенные выше данные на примере двух полистирольных модификаций, содержащих в мономерных звеньях атомы хлора и брома. Введение заместителей

изменение электронной структуры бензольного кольца оказывает ощутимое влияние на изменение барьеров сегментального движения и, следовательно, на температуру стеклования модифицированных полимеров. Здесь приведены данные по расчету величины барьера для локального сегментального движения, а также величины  $U_a/S$ , показывающей долю активационного барьера сегментального движения, приходящуюся на одно мономерное звено, т.е. величину  $U_a$ , приходящуюся уже на моль мономерных звеньев. Величину  $U_a/S$ , можно сравнить с величиной барьера либрации боковых групп, поскольку  $Q_{\text{libr}}$  является одним из слагаемых, образующих барьер сегментального движения. Помимо либрационного барьера в формировании барьера сегментального движения участвуют барьеры внутреннего вращения и межмолекулярные взаимодействия между группами С-Н основной цепи полимера. Однако, сравнение величин  $U_a/S$  и  $Q_{\text{libr}}$  показывает, что последние составляют основную долю в формировании барьера сегментального движения.

### Список литературы

1. K. L. Ngai. Relaxation and Diffusion in Complex Systems. Oxford University Press: New York (2011), 835 p.
2. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Изд. "Химия", Ленинград, 1986, 272 с.
3. У. Коффи, М. Ивенс, П. Григолини. Молекулярная диффузия и спектры. М.: Наука, (1987). 466 с.
4. V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. Adv. Pol. Sci. 114, 43 (1994).
5. U. Buchenau, A. Wishnewski, M. Ohl, and E. Fabiani. J. Phys.: Condens. Matter. 19(20), 205106 (2007).
6. L.V. Kulik, L.L. Rapatsky, A.V. Pivtsov, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, I. A. Grigor'ev, and S.A. Dzuba. J. Chem. Phys. 131, 064505 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3206909>.
7. M. T. Ruggiero. J. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 41, 491. (2020).
8. S. N. Taraskin, S. I. Simdyankin, S. R. Elliott, J. R. Neilson, and T. Lo. Phys. Rev. Lett. 97, 055504 (2006).
9. Lunkenheimer, A. Loidl. Phys. Rev. Lett. 91, 20 (2003).
10. Larkin I. // Trans. Faraday Soc. II. 1973. V. 69. P. 1278. doi 10.1039/F29736901278.
11. Докукина А.Ф., Котон М.М. // Высокомол. соед. 1959. Т. 1. № 8. С. 1129.
12. S. R. Jain and S. Walker. J. Phys. Chem., v. 76 (19), 2942 (1971).
13. M. Bensong, D. Martins, S. Walker, J. Warrena, and R. Wilson. Canadian J. of Chem. 50, 2610 (1972).
14. J.W. Fleming, P.A. Turner, G.W. Chantry. Mol. Phys, v.19(6), 853. (1970).
15. Слуцкер А.И., Васильева К.В., Егоров В.М., Докукина А.Ф. // Высокомол. соед. Т. 44(12), 2103 (20002).
16. В.А Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Изд. "Химия", Л, 1990, 255 с.



17. V. I. Mikla, V. V. Mikla. Optoelectronics and advanced materials – rapid communications V. 5(10), 1078 (2011).
18. V.A. Ryzhov. J. Macromolecular Sci. Part B -Phys., 2024, p. 1 – 11. <https://doi.org/10.1080/00222348.2024.2343230024>.
19. Van Crevelen D.W. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Combinations. 3rd ed. Amsterdam and London: Elsevier, 1990. 414 p.
20. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.

*Об авторах:*

РЫЖОВ Валерий Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт (194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26), e-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

## **Manifestation of correlation of torsional-vibrational and segmental dynamics in polymers according to data far IR spectroscopy**

**V.A. Ryzhov**

*Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg*

In this paper, the segmental dynamics of the cooperative glass transition process and the torsional-vibrational mobility of monomer units with modified side groups were studied using far IR spectroscopy in the terahertz ( $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ) range on a model series of polymers. The interaction between these processes has been poorly studied, especially at temperatures below the glass transition temperature, which is especially important for molecular mobility in polymers. The data on the calculation of the barrier value for local segmental motion per mole of monomer units are presented. The latter can be compared with the value of the libration barrier of side groups, which is one of the main components forming the barrier to segmental motion.

**Keywords:** *polymers, terahertz IR spectra, statistical segment, libration of units, segmental relaxation.*

Дата поступления в редакцию: 13.01.2025.

Дата принятия в печать: 20.01.2025.