

14,09

## Проявление низкоэнергетических ориентационных возбуждений в механически нагруженных аморфных полимерах по данным низкочастотной ИК- и раман-спектроскопии

© В.А. Рыжов

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

E-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 23 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 23 декабря 2019 г.

Принята к публикации 24 декабря 2019 г.

Получены экспериментальные данные по влиянию механического нагружения (растяжения и сжатия) стеклообразного полиметилметакрилата и поливинилхлорида на низкочастотные ИК- и раман-спектры. Их анализ позволил обнаружить поглощение и рассеяние, обусловленные низкоэнергетическими ориентационными возбуждениями в неупорядоченном полимере, подверженном внешнему воздействию. Показано, что эти спектральные данные несут информацию о молекулярных механизмах деформации и релаксационной динамике макромолекул. Рассматривается возможный сценарий развития начальной стадии деформационного процесса.

**Ключевые слова:** ПВХ, ПММА, FIR- и раман-спектры, ориентационные возбуждения, бозонный пик, микроструктура.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49254.661

### 1. Введение

Процесс деформирования стеклообразных полимеров запускает в своем развитии разные по масштабу и энергетике преобразования. От элементарных актов разрыва когезионных связей и роста амплитуд крутильно-колебательного движения с переходом атомных групп из одного квазиустойчивого состояния в другое до нагружения и разрыва межатомных связей приводящего к разрушению полимера с дальнейшей потерей его механической стабильности.

Описанию деформационной реакции полимера при внешнем воздействии посвящено большое число теоретических и экспериментальных исследований, причем среди физических методов изучения элементарных актов деформирования наиболее информативной в настоящее время является колебательная спектроскопия. С ее помощью на частотах среднего ИК-диапазона были получены сведения о структурных изменениях в ориентированных частично-кристаллических полимерах, обусловленные поворотной изомеризацией и разрывом С–С-связей в основной цепи при их нагружении [1–4]. Роль межмолекулярных взаимодействий (ММВ) и релаксационных переходов в конкретных модах деформации была исследована в работах Берштейна с привлечением, кроме ИК-спектроскопии [5,6], дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [7].

Так, к вопросу о молекулярной природе и механизмах деформации полимеров сформировалось несколько подходов. Механические свойства полимеров связываются с молекулярной подвижностью и с конформационными превращениями, разрывом химических связей и

преодолением барьеров ММВ, с наличием свободного объема и особенностями надмолекулярного строения [8]. Существование разных точек зрения определяется не только сложностью проблемы, но и недостатком прямых экспериментальных данных по изучению деформационного процесса на микроуровне. Использование низкочастотного (терагерцевого) интервала длин волн ( $3\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ ), позволяющего, помимо традиционных для спектроскопии полимеров задач, непосредственно анализировать молекулярную динамику и взаимодействия макромолекул и получать информацию о слабых возмущениях, которые имеют место в неупорядоченном полимере, подверженном внешнему воздействию, поэтому представляется актуальным.

В настоящее время усиление молекулярной подвижности в застеклованных полимерах связывают с проявляющимися в терагерцевом диапазоне низкоэнергетическими возбуждениями типа: а) малоугловой либрации звеньев цепи или молекул [6]; б) коррелированными колебаниями, представляющими избыточные колебательные состояния (бозонный пик (БП)) [9], и с) переориентационными процессами, представляющими быстрые релаксационные явления [10].

Еще в работе [11] было показано, что сравнительно небольшие деформации изменяют ИК-спектр ниже  $250\text{ cm}^{-1}$ , причем специфично для каждого полимера. Так, в спектре предварительно деформированного ПС увеличилась интенсивность полосы скелетных колебаний, тогда как параметры полос деформационных и крутильных колебаний боковых групп остались теми же, а спектр ПВХ, после вынужденно-эластической деформации свидетельствовал об ослаблении диполь-

дипольных взаимодействий и увеличении интенсивности либрационного движения в основной цепи. В деформированном полиамиде-6 оказались нарушенными Н-связи и облегченными крутильные колебания полиметиленовых сегментов, тогда как в случае полиамида-12 уловить разрывы Н-связей удастся лишь при измерениях под нагрузкой.

В работе [12] в низкочастотных раман-спектрах пластически деформированных ПММА и поликарбоната наблюдалось добавочное рассеяние, вызванное ориентацией ослабленных цепей, тогда как „бозонный пик“, отвечающий более упорядоченным наноструктурам изменил свои параметры только при деформации при  $T > T_g$  (где  $T_g$  — температура склеивания). Низкочастотные раман-спектры ПММА под нагрузкой [13] обнаруживают рост квазиупругого рассеяния и при  $T < T_g$ , обусловленный увеличением числа релаксационных центров — неравновесных состояний ориентационного типа.

В настоящей работе получены и проанализированы низкочастотные ИК- и раман-спектры ПММА, подвергнутого вынужденно-эластической деформации, и ПВХ под нагрузкой в квазиупругом режиме с целью дальнейшего исследования молекулярных механизмов деформации полимеров.

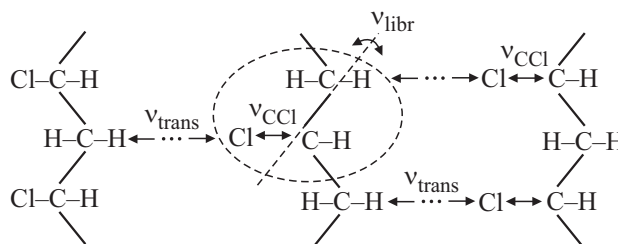
## 2. Методика

Спектральные приборы и условия записи спектров на них рассматривались, например, в [9], там же обсуждается возможность корректного сопоставления ИК- и раман-данных на низких частотах. Для получения ИК-спектров использовались образцы в виде пленок толщиной  $\sim 100 \mu\text{m}$ , которые в случае ПВХ отливались из раствора в дихлорэтаноле, а из блочного ПММА прессовались при  $T \approx 150^\circ\text{C}$  и давлении  $150 \text{ kgs/cm}^2$ .

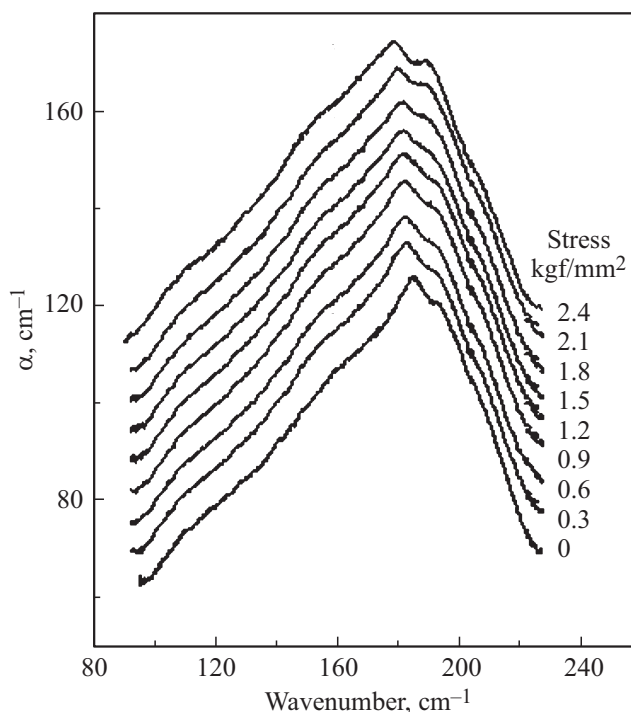
Образцы отжигались в течение часа при температурах на  $10\text{--}20^\circ$  выше  $T_g$ . Для получения FIR- и раман-спектров использовались также образцы в виде цилиндров диаметром 12 и высотой 15 mm. Пленки и цилиндры деформировались путем их одноосного сжатия между такими же цилиндрами из ПММА. Подобный пакет деформируется с образованием „бочки“ как единое целое. Его остаточная деформация рассчитывалась по изменению диаметра (от  $d_0$  к  $d$ ) по формуле  $\epsilon_{\text{ост}} = (1 - d_0^2/d^2) \times 100\%$ . Для записи спектров ПВХ под нагрузкой образцы, вырезанные в виде полосок размером  $10 \times 15 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , подвергались одноосному растяжению на специальном устройстве в кюветном отделении спектрометра, обеспечивающем поддержание постоянного напряжения на образце. Все спектры были получены при комнатной температуре; в каждом случае проводилось не менее трех повторных опытов. Спектры записывались с разрешением  $1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$  при отношении сигнал/шум порядка 100. Погрешность измерения частоты составляла  $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$ , погрешность измерения коэффициента поглощения  $k = (t)^{-1} \ln(I_0/I)$ , где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего через образец толщиной  $t$  излучения, соответственно, составляла  $5\text{--}10\%$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано, как в FIR-спектре ПВХ под нагрузкой изменяется контур полосы поглощения при  $\sim 185 \text{ cm}^{-1}$ , которую относят к проявлению колебательного, либрационного движения в цепи группы  $\text{CH}_2\text{--CHCl}$ , (см. фрагмент структурной формулы), т.е. монозвена ПВХ на межмолекулярных связях типа  $\text{CH}\dots\text{Cl}$  [14].



Это отнесение подтверждается корреляцией спектральных параметров полосы с моментом инерции либратора (мономерного звена ПВХ) и его дипольным моментом. Трансляционное движение группы  $\text{CH}_2\text{--CHCl}$  проявляется в FIR-спектре ПВХ при  $64$  и  $90 \text{ cm}^{-1}$  [6]. Дублетный контур трансляционной и либрационной полос демонстрирует чувствительность подвижности мономерного звена к конформационному состоянию основной цепи.



**Рис. 1.** Полоса крутильных колебаний при  $185 \text{ cm}^{-1}$  в FIR-спектре поливинилхлорида при последовательных уровнях нагружения. Спектры получены с разрешением  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Контур последовательных уровней нагружения смещены по вертикали на  $k = 6 \text{ cm}^{-1}$ . Частота пика поглощения варьируется от  $185 \text{ cm}^{-1}$  при нулевой нагрузке до  $177 \text{ cm}^{-1}$  при напряжении  $2.4 \text{ kgs/mm}^2$ .

В частности, компоненты либрационной полосы при  $185$  и  $192\text{ cm}^{-1}$  характеризуют, соответственно, gauche- и trans-последовательности в макромолекулах ПВХ.

Как видно из рис. 1 уже небольшие (порядка  $0.1\sigma_B$  — предела вынужденной эластичности) нагрузки приводят к смещению дублета при  $185\text{ cm}^{-1}$  к низким частотам и к одновременному увеличению полуширины всей полосы. То есть, наблюдается эффект, подобный влиянию температуры, вызывающей при ее повышении, снижение потенциального барьера для либрационного движения в цепи и рост амплитуды этого движения.

Помимо сдвига и уширения полосы, пропорционального в режиме упругого растяжения величине нагрузки, все более проявляется асимметрия полосы при  $185\text{ cm}^{-1}$ . Ее низкочастотное оттенение, вызванное переходами с высших колебательных уровней, делается еще сильнее, так как вклад таких „горячих“ переходов с увеличением температуры и запасенной в нагруженном полимере энергии становится больше.

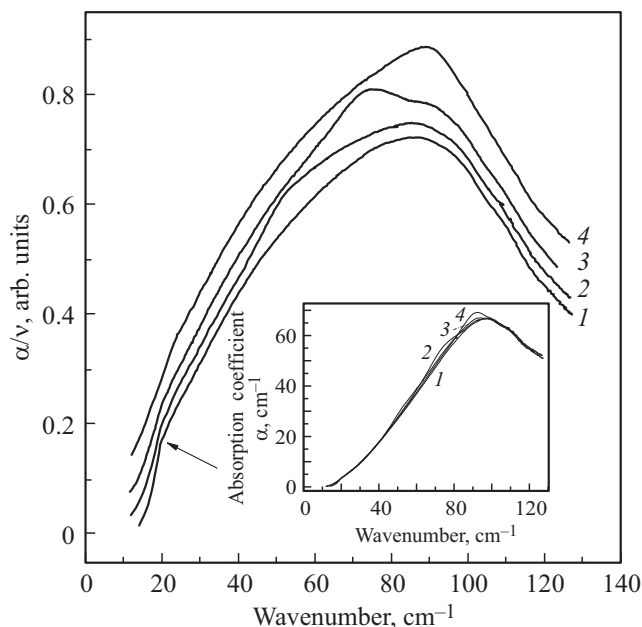
При приближении нагрузки к пределу упругости, начиная с  $\sigma \approx 0.6B$ , в спектре также изменяется распределение интенсивностей в дублете в пользу его высокочастотной компоненты, отвечающей либрации звеньев в более вытянутых участках углеродной цепи. Очевидно, с исчерпанием к этому моменту возможностей упругого изменения углов и длин нагруженных скелетных связей, дальнейшая деформация, повышающая амплитуду либрационного движения в макромолекулах, облегчает проскальзывание цепей и приводит к их разворачиванию и распрямлению. Снятие растягивающего напряжения возвращает цепи в изначальное низкоэнергетическое конформационное состояние, что и проявляется в обратимом изменении всех параметров либрационной полосы в FIR-спектре ПВХ.

Переходя далее к рассмотрению влияния вынужденно-эластической деформации ( $\sigma > \sigma_B$  на низкочастотные ИК- и раман-спектры отметим, что в этом случае исследуемый образец восстанавливал свою исходную форму и спектр лишь при длительном „отдыхе“ после отжига при  $T > T_g$ . В уже цитированных выше работах показано, что с переходом предела вынужденной эластичности в деформированном образце не только ослабевает, но и существенно нарушается прежняя система межмолекулярных связей. Сетка физических узлов становится более редкой, обеспечивая повышенную (в том числе надбарьерную) подвижность, как звеньев, так и сегментов цепи. При деформации  $\varepsilon > 7\%$  процесс „пластичности“ развивается не только за счет растяжения, распутывания и проскальзывания макромолекул, но и сопровождается их разрывом. На макроуровне он приводит к ориентации и распаду ламелей, образованию сдвиговых деформационных зон, крэйзов и несплошностей.

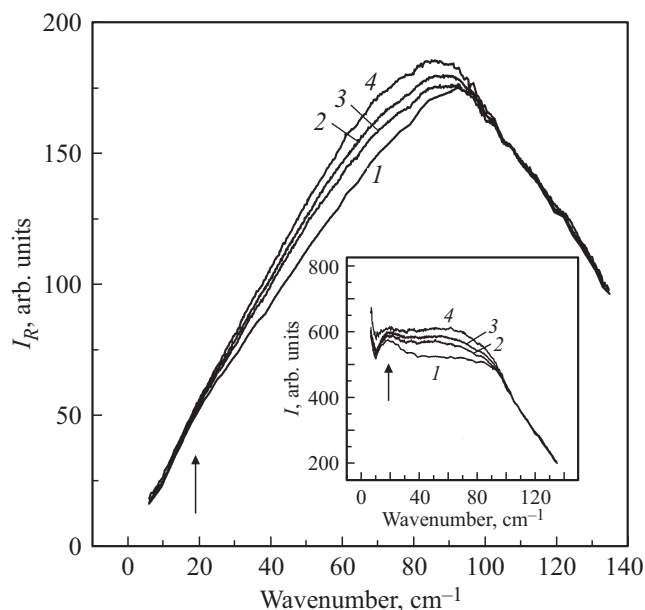
Рассмотрим, как повлияли эти процессы на FIR- (рис. 2) и раман-спектры (рис. 3) предварительно деформированного сжатием ПММА с остаточной деформацией 25, 30 и 43%.

Из рис. 2 и 3 видно, что по сравнению с исходными, низкочастотные спектры предварительно дефор-

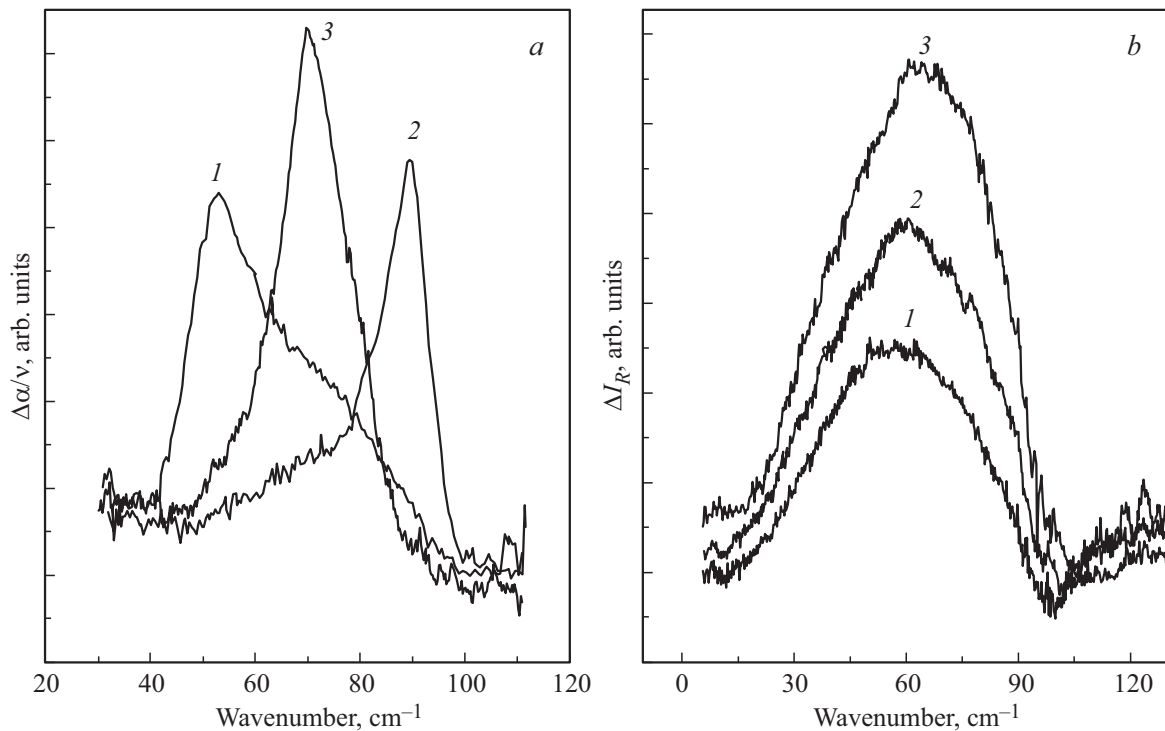
мированных образцов изменяют свой контур в промежутке между частотами проявления либрации мономерных звеньев ( $\nu_{\text{libr}} \sim 90\text{ cm}^{-1}$ ) и либрации участка цепи ( $\nu_{\text{БП}} \sim 20\text{ cm}^{-1}$ ). При этом  $\nu_{\text{libr}}$  испытывает „красный“ сдвиг на  $3 \sim 5\text{ cm}^{-1}$ , а также растет интенсивность



**Рис. 2.** Экспериментальные (вставка) и в приведенных координатах  $\alpha/\nu$  FIR-спектры исходного (1) и деформированного на 30% ПММА (3). (2) и (4) — FIR-спектры олигомеров ПММА со степенью полимеризации  $n = 7$  и 2. Приведенные спектры смещены по вертикали. Положение БП показано стрелкой.



**Рис. 3.** Экспериментальные (вставка) и приведенные раман-спектры исходного (1) и деформированного на 25% (2) и 43% (4) ПММА. (3) — раман-спектр пластично деформированного ПММА из работы [12]. Положение БП в спектрах показано стрелкой.



**Рис. 4.** (а) Разностные FIR-спектры: (1) между исходным и деформированным на 30% ПММА и между ПММА и его олигомерами в 7 (2) и 2 (3) мономерных звеньев. (б) Разностные раман-спектры: между спектром полимера до и после его деформирования на 25 (1) и 43% (3). (2) разностный приведенный раман-спектр пластически деформированного ПММА из работы [12].

рассеяния на частотах ниже  $\nu_{\text{БП}}$ , постепенно скрывая сам бозонный пик.

Наблюдаемые в спектрах деформированных образцов изменения показаны на рис. 4 в виде разностных (между исходным и деформированным образцами) приведенных спектров. Заметим, что использование раман- и FIR-данных в приведенных координатах  $I(\nu)[1 - \exp(-\hbar\nu/kT)]$  и  $k/\nu$  соответственно, необходимо для их корректного сопоставления друг с другом. На этих врезках, кроме того, представлены: разностный приведенный раман-спектр пластически деформированного ПММА из работы [12] и разностные (между полимером и олигомерами) приведенные FIR-спектры олигомеров ПММА в 2 и 7 мономерных звеньев из работы [15].

Появление дополнительного рассеяния в раман-спектре пластически деформированного ПММА в [12] было связано с ориентацией рассеивающих центров, индуцированных в полимере при его нагружении, а его локализация в области  $\sim 55\text{--}75\text{ cm}^{-1}$  с тем, что ответственными за это рассеяние являются междоменные так называемые проходные, более короткие, чем в случае БП, цепи.

Последнее, похоже, подтверждается наличием дополнительного поглощения в том же интервале частот в FIR-спектрах олигомеров ПММА со степенью полимеризации  $n = 2$  и 7 (см. рис. 4, а). К проявлению укороченных (разрывом или стерически) либрирующих сегментов цепей может быть, следовательно, отнесена

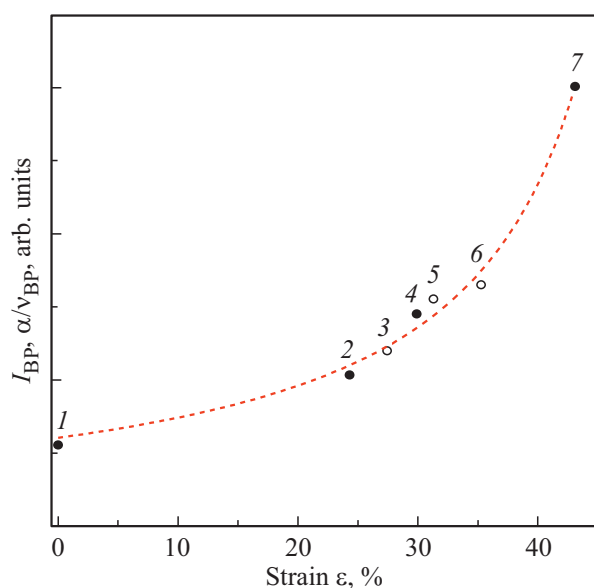
и увеличивающаяся с ростом остаточной деформации интенсивность в области  $\sim 40\text{--}80\text{ cm}^{-1}$  в спектрах предварительно нагруженных образцов.

Дополнительное поглощение в FIR- (рис. 4, а, кривая 3) и рассеяние в раман-спектрах (рис. 4, б, кривые 1, 2 и 3), судя по их промежуточному положению, обусловлено, таким образом, появлению в полимере при его нагружении более коротких (в 3–4 звена) цепей.

Наличие низкомолекулярных образований в нагруженном ПММА отражается также в увеличении интенсивности квазиупругого рассеяния на частотах ниже БП, поскольку, как показано в работе [16], выступая в роли дефектов, они способствуют росту числа температурно-активированных релаксаторов.

В свою очередь, присутствие подобных дефектов свидетельствует об ослаблении сетки межмолекулярных связей и барьеров в таком полимере. Отсюда ангармонизм либрационного движения в макромолекулах и связанные с ним уширение полосы при  $\sim 95\text{ cm}^{-1}$  и низкочастотный сдвиг ее максимума.

Другой эффект — рост интенсивности рассеяния в раман-спектрах и поглощения в FIR-спектрах предварительно нагруженного ПММА на частотах ниже БП (рис. 1 и рис. 2). Ранее подобный эффект наблюдался в рамановских спектрах полимеров при повышении температуры [17] и в FIR-спектрах ПММА при переходе к спектрам его олигомеров [15]. Согласно этим исследованиям, увеличение интенсивности на частотах ниже БП обусловлено растущим с температурой и де-



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности бозонного пика в раман- (точки 1, 2, 4, 7) и FIR- (точка 5) спектрах ПММА от величины остаточной деформации  $\varepsilon$ ; точки 3 и 6 — интенсивности БП в FIR-спектрах димера и семимера ПММА соответственно.

полимеризацией вкладом релаксационной подвижности. График рис. 5 показывает, что этот вклад, вызванный вынужденно-эластической деформацией, не является монотонным. В нем прослеживается участие, по крайней мере, двух релаксационных процессов.

Таким образом, даже небольшая вынужденно-эластическая деформация приводит к существенному изменению низкочастотных спектров ПММА, которые показывают, что при этом, кроме усиления колебательного (либрационного) движения мономерных звеньев, способствующего образованию ориентационных и диссоционных дефектов, в предварительно нагруженном полимере имеет место повышенная релаксационная подвижность.

#### 4. Заключение

Итак, внешняя нагрузка в режиме упругого растяжения в случае ПВХ, судя по изменениям в его FIR-спектре, привела к снижению потенциального барьера для либрации и росту амплитуды этого движения, обеспечивающему повышенную конформационную подвижность цепей. Вынужденно-эластическая деформация (на примере ПММА), нарушив прежнюю сетку физических узлов, сделала эти изменения необратимыми, а новые ослабленные связи облегчили диссоциацию межмолекулярно-связанных сегментов цепей, их ориентацию и деполимеризацию. Уменьшение энергии активации релаксационной подвижности возле этих дефектов в свою очередь привело к увеличению числа релаксирующих центров и пропорциональному их числу росту интен-

сивности квазиупругого рассеяния в низкочастотном спектре нагруженного полимера.

В целом, проведенное изучение низкочастотных FIR- и раман-спектров нагруженных (ПВХ) и предварительно деформированных (ПММА) полимеров иллюстрирует нетривиальные возможности этого частотного диапазона, позволяющего непосредственно анализировать молекулярную динамику, межцепные и внутримолекулярные взаимодействия.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов

#### Список литературы

- [1] И.И. Новак. Высокомолекуляр. соединения **5**, 1645 (1963).
- [2] С.Н. Журков, В.И. Веттегрень, В.Е. Корсуков, И.И. Новак. ФТТ **11**, 2, 290 (1969).
- [3] В.И. Веттегрень. Канд. дис. ФТИ, Л., 1970.
- [4] П.М. Пахомов, М.И. Шерматов, В.Е. Корсуков, В.С. Куксенко. Высокомолекуляр. соединения **18A**, 132 (1976).
- [5] В.А. Берштейн, В.М. Егоров, В.А. Рыжов, А.Б. Синани, В.А. Степанов. ФТТ **23**, 6, 1611 (1981).
- [6] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. Adv. Polym. Sci. **114**, **43** (1994).
- [7] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. N. Y. (1994). 253 p.
- [8] L. Monnerie, J.L. Halary, H.N. Kausch. Adv. Polym. Sci. **187**, 215 (2005).
- [9] В.А. Рыжов, В.А. Берштейн. ФТТ **50**, 1901 (2008).
- [10] В.А. Рыжов. ФТТ **59**, 7, 1422 (2018).
- [11] В.А. Берштейн, В.А. Рыжов. Высокомолекуляр. соединения **24**, 495 (1982).
- [12] A. Mermet, E. Duval, S. Etienne, G'Sell C. J. Non-Crystalline Solids **196**, 227 (1996).
- [13] K. Kober, A. Tshmel. J. Pol. Sci. **38**, 1133 (2000).
- [14] M. Goldshtein, D. Stephenson, W. Maddams. Polymer. **24**, 823 (1993).
- [15] В.А. Рыжов. Опт. и спектр. **126**, 895 (2019).
- [16] V.N. Surovtsev, A. Mermet, E. Duval, V.N. Novikov. J. Chem. Phys. **104**. 6818 (1996).
- [17] V.N. Novikov, A.P. Sokolov, B. Stube, N.V. Surovtsev, E. Duval, A. Mermet. J. Chem. Phys. **107**, 1057 (1997).

Редактор К.В. Емцев