

Температурная эволюция взаимодействия релаксационных процессов с локальной динамикой на терагерцевых частотах в полимерах с водородными связями

© В.А. Рыжов

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

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

Поступила в Редакцию 8 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 8 декабря 2021 г.

Принята к публикации 15 декабря 2021 г.

На терагерцевых частотах крутильно-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. Нами изучены полимеры с водородными связями (полиамид-6 и поливинилхлорид) при температурах от 90 до 400 К в диапазоне 0.25–4 ТГц с использованием дальней ИК-спектроскопии. Три общих особенности наблюдались в спектре диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$: а) при температурах значительно ниже температуры стеклования T_g эти потери представлены низкочастотным крылом пика поглощения, обусловленного либрацией мономерных звеньев полимеров; б) при $0.7T_g < T < T_g$ наблюдаются дополнительные температурно-зависимые потери, которые могут быть связаны с проявлением вторичных релаксационных процессов; в) при температурах выше T_g преобладающим вкладом в терагерцевые потери становятся первичные процессы α -релаксации. Полученные результаты показывают, что эволюция терагерцевых потерь с температурой вызвана изменением структуры водородных связей, которое, по-видимому, является универсальным для систем с подобными межмолекулярными взаимодействиями.

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

DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52190.255

1. Введение

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, рамановские и терагерцевые 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 -релаксации, а также существование более быстрых релаксаций на границе между радио- и терагерцевыми частотами [4]. В терагерцевом диапазоне частот рамановская спектроскопия 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 терагерцевом диапазоне, происхождение экспериментально наблюдаемых диэлектрических потерь в полимерах полиамиде-6 и поливинилхлориде на частотах от 0.25 до 3 ТГц 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 терагерцевым, полученные для полимеров и стекол другими методами [9].

2. Методика

Опыты проводились на пленках блочного атактического поливинилхлорида (ПВХ) и полиамида-6

(ПА-6) со среднечисловыми молекулярными весами $M_n \sim 5 \cdot 10^5$ g/mol и $\sim 3 \cdot 10^5$ g/mol, соответственно, толщиной $\sim 100 \mu\text{m}$, полученных прессованием при 150°C и выдержкой в течение 3–5 h при 110°C . Спектры в дальнем инфракрасном диапазоне (FIR-спектры) регистрировались на двух спектрометрах: в диапазоне $8\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$ — на спектрометре ЛГУ [10], модернизированном с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации; в диапазоне $50\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ — на спектрометре FIS-21 Hitachi. 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 $k(\nu) = (t)^{-1} \ln(I_0/I)$, 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 K использовалась кювета-криостат с окнами из кристаллического кварца. FIR-спектры в интервале от комнатной температуры до 400 K 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 cm^{-1} для каждой температуры проводилось до пяти параллельных измерений.

Для того чтобы можно было сравнивать терагерцевые ИК-спектры со спектрами диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$, коэффициент поглощения $k(\nu)$ и показатель преломления $n(\nu)$ преобразуются по методу, предложенному в работе [11], в действительную и мнимую части диэлектрической функции:

$$\hat{\epsilon}(\nu) = \epsilon'(\nu) + i\epsilon''(\nu) = \hat{n}(\nu)^2,$$

$$\hat{n}(\nu) = n(\nu) + i\kappa(\nu),$$

$$\kappa(\nu) = (k(\nu)/\nu)(c/4\pi),$$

$$\epsilon'(\nu) = n(\nu)^2 - \kappa(\nu)^2,$$

$$\epsilon''(\nu) = 2n(\nu)\kappa(\nu) = (k(\nu)/\nu)(n(\nu)c/2\pi),$$

где $\hat{\epsilon}(\nu)$ — комплексная диэлектрическая функция, $\hat{n}(\nu)$ — комплексный показатель преломления, $n(\nu)$ — его действительная часть, дисперсия которой рассчитывается по соотношению Крамерса–Кронига с использованием данных по температурной зависимости коэффициента поглощения $k(\nu)$, $\kappa(\nu)$ — коэффициент экстинкции, c — скорость света в вакууме, ϵ' — диэлектрическая проницаемость, ϵ'' — диэлектрические потери. Поскольку $n(\nu)$ можно считать постоянной величиной в исследованном интервале частот [12,13], $\epsilon''(\nu) \approx \text{const} \cdot k(\nu)/\nu$.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены в логарифмическом масштабе спектры диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$ ПВХ и ПА-6

в терагерцевом ИК-диапазоне при температурах от 90 до 400 K.

Видно, что диэлектрические потери при низких температурах практически не зависят от температуры и

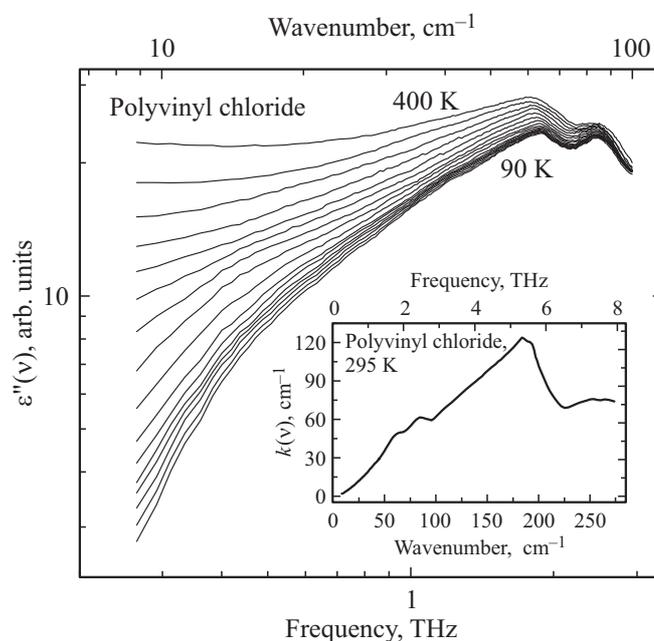


Рис. 1. Диэлектрические потери $\epsilon''(\nu)$ ПВХ в интервале частот 0.25–3 THz при температурах, изменяющихся в диапазоне 90–400 K с шагом 25 K. На вставке приведен FIR-спектр $k(\nu)$ ПВХ при 295 K в области $8\text{--}275 \text{ cm}^{-1}$, включающей исследованный диапазон терагерцевых частот.

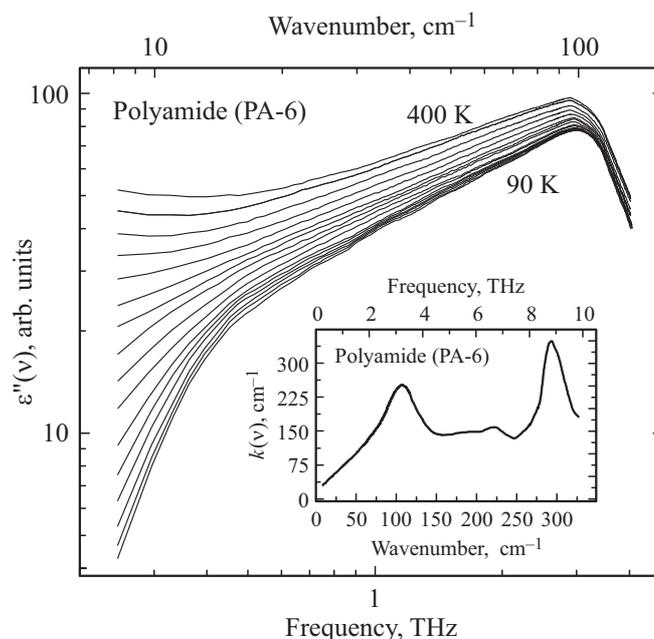
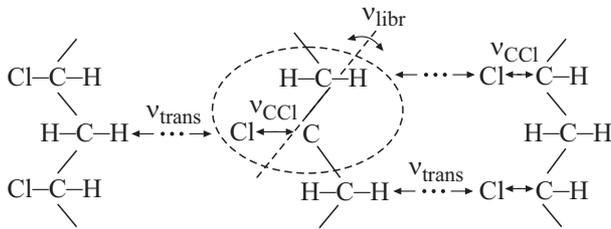
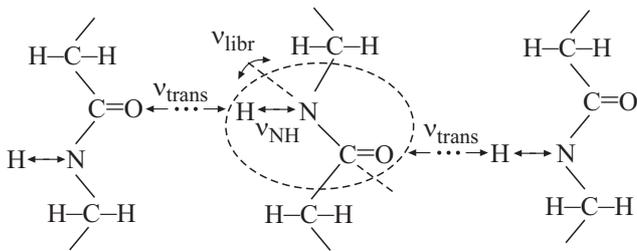


Рис. 2. Диэлектрические потери $\epsilon''(\nu)$ ПА-6 в интервале частот 0.25–4 THz при температурах, изменяющихся в диапазоне 90–400 K с шагом 25 K. На вставке приведен FIR-спектр $k(\nu)$ ПА-6 при 295 K в области $8\text{--}325 \text{ cm}^{-1}$, включающей исследованный диапазон терагерцевых частот.

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 $\text{CH}\dots\text{CCl}$, групп CH_2CCl в конформационно различающихся цепях [14] (см. фрагмент структурной формулы).



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



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 использованных на рис. 1, 2 координатах выглядит как перегиб на спектральных кривых при 0.43 и 0.54 ТГц , 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 терагерцевым частотам.

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

Тот факт, что спектральные изменения с температурой на терагерцевых частотах значительнее, чем на частотах проявления крутильно-колебательного движения, позволяет использовать этот диапазон для получения информации о взаимосвязи и взаимовлиянии локальной

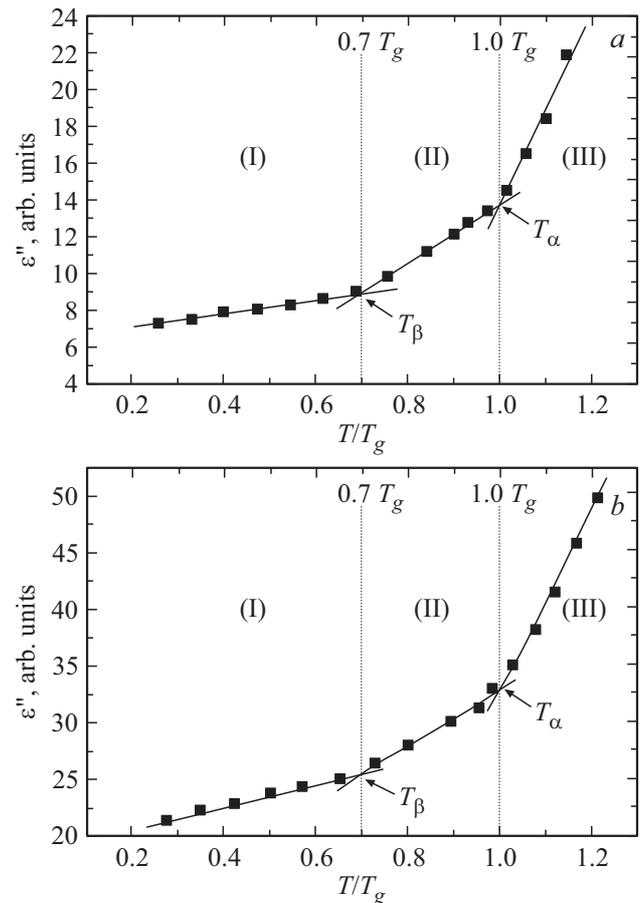


Рис. 3. Диэлектрические потери $\varepsilon''(T/T_g)$ на частотах 0.43 ТГц для поливинилхлорида (а) и $\nu = 0.54\text{ ТГц}$ для полиамида ПА-6 (b). Сплошные линии представляют линейную аппроксимацию зависимости $\varepsilon''(T/T_g)$ в режимах (I), (II) и (III). T_β и T_α — точки пересечения линейной аппроксимации (I) с (II) и (II) с (III), соответственно.

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. 3, а, b иллюстрируют температурную эволюцию диэлектрических потерь в исследованном терагерцевом диапазоне на частоте, близкой к частоте БП: при 0.43 ТГц (14.3 см^{-1}) для ПВХ и 0.54 ТГц (18 см^{-1}) для ПА-6. На рисунках представлены зависимости $\varepsilon''(T/T_g)$. 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 имеются, 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)

Температуры стеклования и β -перехода, а также коэффициенты B линейной аппроксимации диэлектрических потерь $\epsilon''(T/T_g) = A + BT/T_g$ на разных участках зависимости $\epsilon''(T/T_g)$, см. рис. 3, *a, b**

Полимер	T_g, K	T_β, K	T_β/T_g	B_I	B_{II}	B_{III}	ν_{BP}, cm^{-1}	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)	НН...ОС

* Примечание. T_g и T_β — температуры стеклования и β -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; числа в скобках взяты из работ [22] для ПВХ и [23] для ПА-6.

резкий рост потерь при $T > T_g$. При этом как в случае ПВХ, так и в случае ПА-6, переход от режима (I) к режиму (II) и от режима (II) к режиму (III) происходит при $T_1 = 0.7T_g$ и $T_2 = 1.0T_g$.

Температура стеклования (при α -переходе) $T_g = 350 K$ для ПВХ и $330–350 K$ для ПА-6; значит для ПВХ $T_1 = 245 K$, а для ПА-6, $T_1 = 230–245 K$. Такие температуры близки к температуре β -перехода, связанного с локальной конформационной подвижностью 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 скачок 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 высокочастотное крыло попадает в терагерцевую область. Вполне очевидно, что проявление этого вклада на терагерцевых частотах также связано с изменением межмолекулярных взаимодействий (в данном случае ВС), поскольку, как уже отмечалось, связанные ОН-группы в системах с ВС становятся свободными при температуре выше T_g .

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-6г за счет увеличения с температурой амплитуд крутильно-колебательных движений и накопления угловых колебательных смещений в цепи [18].

Из рис. 3, *a, b* также видно, что некоторые незначительные температурные изменения в спектрах существуют и при температуре ниже $0.7T_g$. Они могут быть вызваны 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 ангармоничности самых низкочастотных колебательных полос (при $64 cm^{-1}$ в спектре ПВХ и при $105 cm^{-1}$ в спектре ПА-6, см. рис. 1, 2), тоже дает вклад в режим (I).

В целом, единый сценарий температурного поведения терагерцевых спектров поливинилхлорида и полиамида-6 показывает, что межмолекулярный, водородносвязывающий характер взаимодействий в этих полимерах играет

одинаковую роль, как в первичной, так и во вторичной релаксации. Универсальность такого сценария следовало бы проверить в дальнейшем на других полимерах, где преобладающими являются ван-дер-ваальсовские взаимодействия.

В качестве уточнения обсуждаемой выше универсальности температурного поведения спектров, заметим, что температурные градиенты потерь спектров ПА-6 и ПВХ — коэффициенты B линейной аппроксимации зависимости $\epsilon''(T/T_g) = A + BT/T_g$ (см. таблицу) — все-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 равна $8.4 kcal/mol$ в ПА-6 [20] и $3.7 kcal/mol$ в ПВХ [21], а характеризующий равновесную жесткость полимерных цепей сегмент Куна для ПВХ включает двенадцать мономерных звеньев, тогда как для ПА-6 — всего два–три 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.

Чувствительность описанного выше метода анализа к деталям температурно-зависимого поведения спектров свидетельствует о перспективности использования терагерцевого диапазона для изучения молекулярной динамики макромолекул.

4. Заключение

В целом, проведенный анализ диэлектрических потерь на терагерцевых частотах для двух полимеров, отличающихся типом ВС, при температурах выше и ниже T_g , показал ряд универсальных особенностей в их терагерцевых ИК-спектрах. При самых низких температурах эти потери представлены только низкочастотным крылом пика поглощения, обусловленного крутильно-колебательным движением мономерных звеньев полимеров (при $64 cm^{-1}$ в спектре ПВХ и при $105 cm^{-1}$ 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 терагерцевых частотах вторичной релаксации. Следующий, более резкий скачок потерь происходит при $T = T_g$, когда в терагерцевый диапазон смещается высокочастотное крыло α -процесса. При температурах выше T_g релаксационные вклады становятся преобладающими в терагерцевых 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_g 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 терагерцевый диапазон ИК-спектра. Дальнейшие терагерцевые исследования на других объектах с ВС и без них необходимы для подтверждения универсальности взаимосвязи релаксационных процессов с низкочастотными крутильно-колебательными модами.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Kremer, A. Loidl. *The Scaling of Relaxation Processes*. Springer International Publishing AG, Leipzig (2018). 325 p.
- [2] G. Biroli, J.P. Garahan. *J. Chem. Phys.* **138**, 12A301 (2013).
- [3] E.P.J. Parrot, A. Zeitler. *Appl. Spectrosc.* **69**, 1, 1 (2015).
- [4] W. Götze. *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids*. Oxford University Press, N.Y. (2009). 362 p.
- [5] V.N. Novikov, A.P. Sokolov, B. Stube, N.V. Surovtsev, E. Duval, A. Mermet. *J. Chem. Phys.* **107**, 1057 (1997).
- [6] S.D. Bembenek, B.B. Laird. *J. Chem. Phys.* **114**, 2340 (2001).
- [7] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. *Adv. Pol. Sci.* **114**, 43 (1994).
- [8] K.L. Ngai. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*. Oxford University Press, N.Y. (2011). 425 p.
- [9] S. Kastner, M. Köhler, V. Goncharov, P. Lunkenheimer, A. Loidl. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 510 (2011).
- [10] В.А. Рыжов, М.В. Тонков. В сб.: *Молекулярная спектроскопия* / Под ред. Г.С. Денисова. ЛГУ, Л. (1973). С. 108.
- [11] L. Duvillaret, F. Garet, J.-L. Coutaz. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2**, 739 (1996).
- [12] Y-S. Jin, G-J. Kim, S-G. Jeon. *J. Korean Phys. Soc.* **40**, 513 (2006).
- [13] S. Wietzke, C. Janden, M. Reuter, B.M. Ficsher, M. Koch. *J. Mol. Struct.* **1006**, 41 (2011).
- [14] A.V.R. Warriar, S. Krimm. *Macromolecules* **3**, 709 (1970).
- [15] W.F.X. Frank, H. Fiedler. *Infrared Phys.* **19**, 481 (1979).
- [16] A. Barkatt, C.A. Angell. *J. Chem. Phys.* **70**, 901 (1979).
- [17] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Л. (1990). 248 с.
- [18] Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. *Физическая кинетика макромолекул*. Химия, Л. (1986). 272 с.
- [19] R. Zorn, A. Alegria, A. Arbe, J. Colmenero, D. Richter, B. Frick. *J. Non-Cryst. Solids* **235–237**, 169 (1998).
- [20] N. Nagai, T. Imai, R. Fukasawa, K. Kato, K. Yamauchi. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4010 (2004).
- [21] G. Wypych. *PVC Degradation and Stabilization*. ChemTec Publishing, Toronto (2008). 466 p.
- [22] E. Duval, T. Achibat, A. Boukenter, B. Varrel, R. Calemczuk, B. Salce. *J. Non-Cryst. Solids* **190**, 258 (1995).
- [23] P. Papanek, J.E. Fischer, N.S. Murthy. *Macromolecules* **35**, 10, 4175 (2002).

Редактор Е.Ю. Флегонтова