

12,13

Зависимость размеров ассоциатов в структуре аморфного полимера от термической предыстории

© В.М. Егоров, В.А. Рыжов, А.К. Борисов

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

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

Поступила в Редакцию 24 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2023 г.

Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

Методами длинноволновой инфракрасной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние термической предыстории на наноразмерные области аморфного атактического полистирола. Спектроскопическим методом обнаружено увеличение концентрации сегментов полимерной цепи с более сильным межмолекулярным взаимодействием. Калориметрическим методом зафиксированы эндотермические эффекты, интенсивность которых зависела от термической предыстории образцов полимера. Анализ тепловых эффектов проведен в рамках термодинамической теории размытых фазовых переходов.

Ключевые слова: молекулярная динамика, полистирол, фазовые и релаксационные переходы, теплоемкость.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57254.276

1. Введение

Структура кристаллизующихся полимеров на надмолекулярном уровне изучена достаточно подробно, поскольку ее изучение доступно обычными структурными методами. В частности, детально изучена широкая гамма кристаллических надмолекулярных структур складчатого и фибриллярного строения [1]. Исследованию структуры аморфных полимеров уделялось меньше внимания ввиду малой информативности этих методов и предполагаемого отсутствия структуры, то есть какого-либо порядка в расположении макромолекул полимера в аморфном состоянии.

Более тщательные исследования показали наличие в аморфных полимерах наноразмерных областей, отличающихся по некоторым физическим параметрам от основной массы полимера. Так, результаты исследования аморфного поликарбоната с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) показали наличие неоднородностей размером ~ 13 nm с гексагональной упаковкой отдельных участков полимерных цепей внутри этих неоднородностей [2]. Новым словом в электронной микроскопии аморфных полимеров явилось применение к таким объектам метода темнопольной микроскопии, позволившим наблюдать узелковые структуры в аморфных полимерах, включая полистирол. Размер таких структур зависел от условий термообработки и составлял от ~ 10 nm до нескольких десятков нанометров при длительном отжиге [3]. Оказалось, также, что плотность аморфного полимера при закалке из высокоэластического состояния уменьшается, а при отжиге при температуре ниже температуры стеклования (T_g) непрерывно возрастает по мере увеличения температуры отжига, что, по-видимому, связано с отмеченным выше увеличением размеров упорядоченных областей, имеющих более высокую плотность [4].

Множество экспериментальных данных по теплоемкости аморфных полимеров при отжиге ниже температуры стеклования показало, что при таком отжиге на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для многих аморфных полимеров появляется эндотермический пик над ступенькой стеклования, интенсивность которого зависит от времени отжига [5]. Традиционный метод ДСК не позволяет ответить на вопрос — является ли природа этого эндотермического пика и ступеньки теплоемкости при стекловании общей, либо раздельной, отвечающей различным процессам. Появление температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии (ТМДСК) позволило разрешить этот вопрос [6,7]. В результате многочисленных исследований этим методом различных полимеров удалось установить, что эндотермический пик над ступенькой стеклования имеет родство с такими термодинамическими переходами как кристаллизация и плавление [8]. Наблюдаемая же на зависимостях теплоемкости от температуры ступенька стеклования связана с размораживанием кооперативной сегментальной подвижности и носит релаксационный характер, не связанный с изменением латентной энергии и необратимым изменением термодинамического состояния полимера.

Таким образом отмеченные выше экспериментальные данные указывают на существование в аморфных полимерах наноразмерных областей, отличающихся от основной массы полимера. Такие области называют также ассоциатами, которые условно могут быть уподоблены несовершенным зародышам кристаллов. При нагревании такие ассоциаты частично или полностью разрушаются в температурном диапазоне стеклования вплоть до температуры релаксационного перехода „жидкость–жидкость“, или T_{II} -перехода, проявляющегося выше T_g . Название этого перехода дано

Экспериментальные данные и расчетные параметры теплоемкости

N	Температура отжига	Время отжига	T_{\max}	B	ΔC_{\max}	q_0	ω	R
	К	min	К		J/gK	J/g	nm ³	
1	293	$2.9 \cdot 10^3$	341.0	38	0.025	0.75	240	3.86
2	293	$7.2 \cdot 10^3$	346.0	50	0.030	0.82	280	4.06
3	293	$7.8 \cdot 10^4$	356.0	75	0.045	0.85	430	4.68
4	313	$1.5 \cdot 10^4$	362.5	100	0.080	0.80	630	5.34
5	343	$1.2 \cdot 10^2$	370.0	150	0.080	0.82	950	6.08
6	353	$3.5 \cdot 10^1$	373.0	220	0.160	1.00	1090	6.36
7	353	$2.6 \cdot 10^2$	376.1	360	0.435	1.69	1060	6.30
8	353	$4.3 \cdot 10^2$	377.7	500	0.760	1.96	1280	6.71

Бойером [9] и оно указывает на превращение жидкости с фиксированной структурой в истинно жидкое состояние. Распад ассоциатов при T_{II} -переходе условно может рассматриваться как процесс локального плавления, поскольку этот процесс сопровождается скачкообразным изменением термодинамических характеристик — плотности, эндотермическим эффектом, связанным с латентной энергией, нарушениям порядка и аморфизацией, т.е. с резким изменением параметров, наблюдаемым при фазовом переходе. Особенностью этого процесса является размытость по температуре, поскольку температурный диапазон стеклования насчитывает величину от нескольких, до нескольких десятков градусов для разных полимеров.

В предшествующей работе методом длинноволновой инфракрасной спектроскопии (ДИКС) было установлено [10], что конформационная подвижность в аморфном полистироле обусловлена подвижностью отдельных сегментов цепи полимера объемом $\sim 1.8 \text{ nm}^3$, сопоставимым с объемом статистического сегмента [5]. В настоящей работе предпринята попытка обнаружить этим методом изменения в концентрации таких подвижных сегментов при отжиге аморфного полимера. Помимо этого, анализировался с позиций термодинамической теории размытых фазовых переходов [11] эндотермический тепловой эффект, наблюдаемый методом ДСК. Упомянутая теория позволяет оценить размер областей, разрушение которых при нагревании приводит к тепловому эффекту.

2. Эксперимент

В качестве образцов для исследования был выбран атактический полистирол с молекулярной массой $M \approx 3 \cdot 10^5$. Образцы предварительно закалялись на воздухе от температуры 450 К, а затем отжигались при различной температуре разное время. Температурно-временные режимы отжига указаны в таблице.

ИК спектры регистрировались на однолучевых вакуумных спектрометрах с дифракционными решетками от 10 до 150 cm^{-1} на приборе, разработанном в

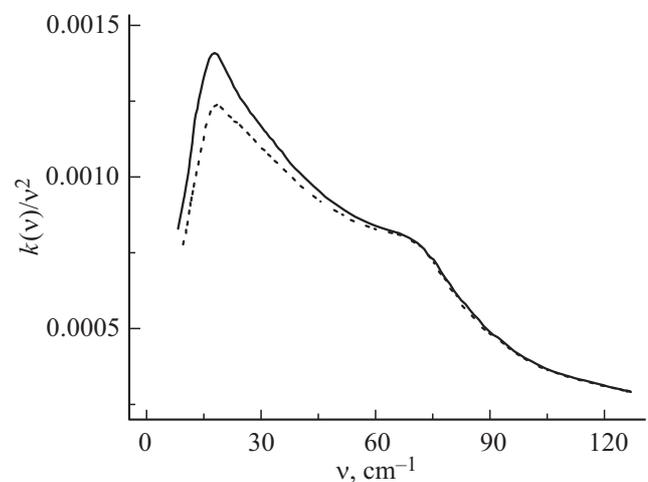


Рис. 1. Избыточная плотность колебательных состояний для образцов закаленного (сплошная линия) и отожженного № 7 (пунктирная линия) полистирола в ДИК-диапазоне.

Петербургском государственном университете и модернизированном в ФТИ с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации. Разрешение при отношении сигнала к шуму порядка 100 составляло $1-2 \text{ cm}^{-1}$. Точность определения частоты максимума полосы составляла $0.5-1 \text{ cm}^{-1}$. Коэффициент поглощения $k(\nu) = (t)^{-1} \cdot \ln(J_0/J)$, где J_0 и J — интенсивности падающего и прошедшего через образец толщиной t излучения, соответственно, измерялся с погрешностью от 5 до 10%. Спектры были измерены для образцов, полученных в виде пленок толщиной от 200 до $300 \mu\text{m}$, измерения проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены ИК-спектры закаленного и отожженного (№ 7) образцов ПС в координатах избыточной по сравнению с дебаевской плотностью колебательных состояний (ИПКС). Из рисунка видно уменьшение пика, наблюдаемого для отожженного образца в сравнении с пиком, фиксируемым для закаленного. Полученный эффект снижения пика интерпретируется нами в соответствии с представлениями теории „сплощенных“ доменов [12]. Согласно этой теории ИПКС

уменьшается с уменьшением количества слабосвязанных межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами сегментов цепи полимера. При неизменности длины и объема сегмента это свидетельствует об увеличении концентрации сегментов с повышенным ван-дер-ваальсовым взаимодействием между сегментами цепи, т.е. увеличении объемов ассоциатов.

Измерения температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ производили на дифференциальном калориметре DSC „Perkin-Elmer“ в атмосфере сухого азота в диапазоне 280–450 К. Температурную шкалу прибора калибровали по точкам плавления индия (430 К) и льда (273.1 К), а шкала теплоемкости — по теплоемкости сапфира. Точность отсчета температуры составляла 0.1 К. Масса образцов 5 mg. Скорость изменения температуры 5 K/min. Для увеличения точности определения тепловых эффектов в области стеклования полимеров применяли дифференциальный метод, при котором сканирование образца осуществляли параллельно с измерением эталонного образца — сапфира, помещенного в сравнительную камеру калориметра. Относительная погрешность измерения теплоемкости при таком методе составляла $\sim 0.5\%$.

На рис. 2 представлены кривые ДСК, полученные при нагревании предварительно закаленных и отожженных образцов ПС. Как видно из рисунка на кривых отожженных образцов наряду со ступенькой стеклова-

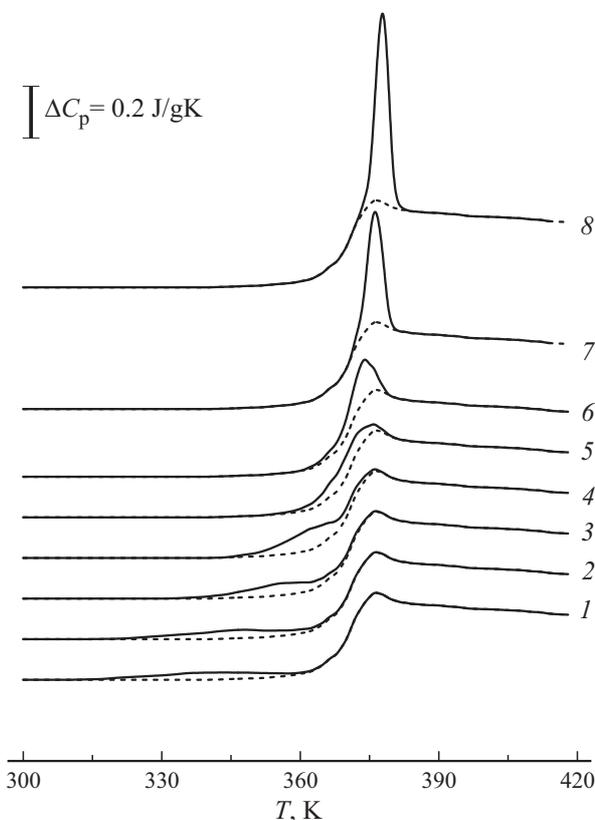


Рис. 2. Кривые ДСК, полученные при нагревании отожженных (сплошные линии) и закаленных (пунктирные линии) образцов ПС. Обозначения см. в таблице.

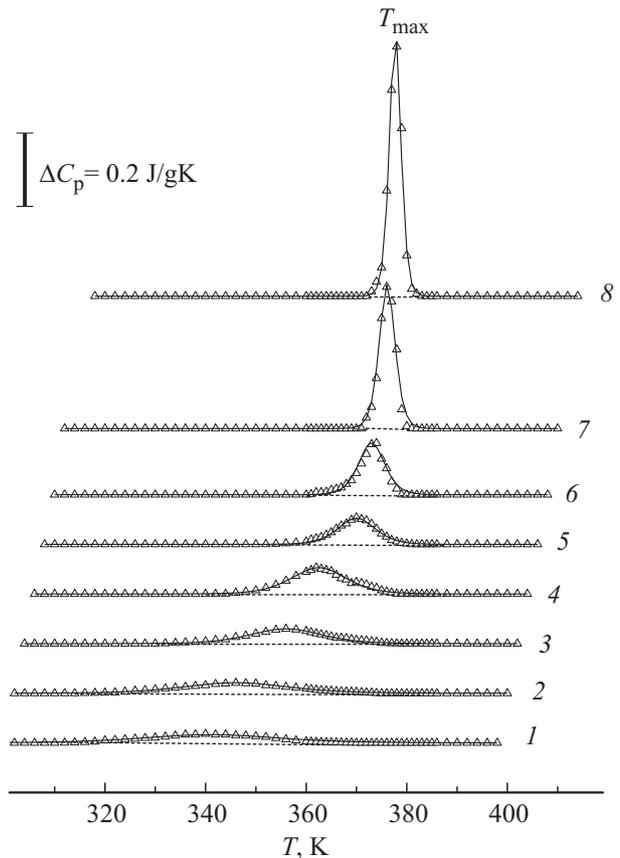


Рис. 3. Эндотермические пики, полученные по разнице между кривыми ДСК отожженных и закаленных образцов. Точки — экспериментальные данные, линии — результат расчета по зависимости {1}, прерывистые линии — базовые линии.

ния, которая наблюдается как на закаленных, так и на отожженных образцах, проявляется эндотермический эффект. Этот эффект в виде размытого пика можно выделить по разнице между кривыми ДСК для отожженных и закаленных образцов.

На рис. 3 представлены эти выделенные пики с температурами максимумов T_{\max} , указанными в таблице. Следует отметить, что форма пиков имеет свои особенности. Из рисунка видно, что с увеличением T_{\max} амплитуды пиков или максимумы теплоемкости ΔC_{\max} возрастают, а Λ — образная форма пиков становится более узкой. Анализ формы пиков на зависимости теплоемкости от температуры проводился в соответствии с теорией размытых фазовых переходов по следующему соотношению [13]:

$$\Delta C_p(T) = 4\Delta C_{\max} \cdot \exp[B(T - T_{\max})/T_{\max}] \times [1 + \exp[B(T - T_{\max})/T_{\max}]]^{-2}, \quad (1)$$

где T_{\max} — температура максимума пика, ΔC_{\max} — максимальное значение теплоемкости при $T = T_{\max}$, B — атермический параметр. Как видно из рисунка, экспериментальные и расчетные зависимости практически совпадают для всех исследованных образцов.

Параметр B в приведенном выше соотношении (1) связан с величиной пика теплоемкости ΔC_{\max} следующим соотношением:

$$\Delta C_{\max} = q_0 B / 4T_{\max}, \quad (2)$$

где q_0 — теплота превращения, и элементарным объемом превращения ω

$$B = \omega \rho q_0 / kT_{\max}, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, ρ — плотность. Параметр B является структурно-чувствительным параметром, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы новой фазы. Из соотношения (2) можно найти значения удельной теплоты (энтальпии) превращения, из соотношения (3) — элементарный объем превращения ω (плотность атактического ПС $\rho \sim 1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [1]).

3. Обсуждение результатов

Результаты расчета по этим соотношениям, приведенные в таблице, показывают, что элементарные объемы превращения ω коррелируют с отмеченными выше линейными размерами узелковых структур в полистироле [3]. Для прямого сравнений объемной и линейной характеристик необходимо иметь представления о геометрии этих узелковых структур или ассоциатов.

Модельные представления о возможной структуре упорядоченных областей в аморфных полимерах появились значительно раньше экспериментальных данных, подтверждающих существование таких областей. Общий вопрос о существовании микро- и нано-размерных упорядоченных образований в жидкости для полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ, имеет существенную особенность, а именно, цепочечное строение полимерной молекулы, насчитывающей сотни и тысячи мономерных звеньев в цепи.

Первая модель — модель „пачечного“ строения аморфного полимера была предложена Каргиным с сотрудниками в 1957 году [14]. Основная идея этой модели состояла в том, что структура полимера в аморфном состоянии должна быть похожа на его структуру в кристаллическом состоянии. В основе этой идеи лежит принцип плотнейшей упаковки, который удовлетворяется при параллельной укладке цепных молекул с той или иной степенью выдерживания этой параллельности. По мнению авторов, „пачка“ представляет собой обособленную совокупность параллельно уложенных полимерных цепей с чередующимися областями с повышенным межмолекулярным взаимодействием между цепями и областями с высокой степенью разупорядоченности и относительно низким межмолекулярным взаимодействием. Подобное строение имеют фибриллы в аморфно-кристаллических полимерах, в которых области с повышенным межмолекулярным взаимодействием являются кристаллическими.

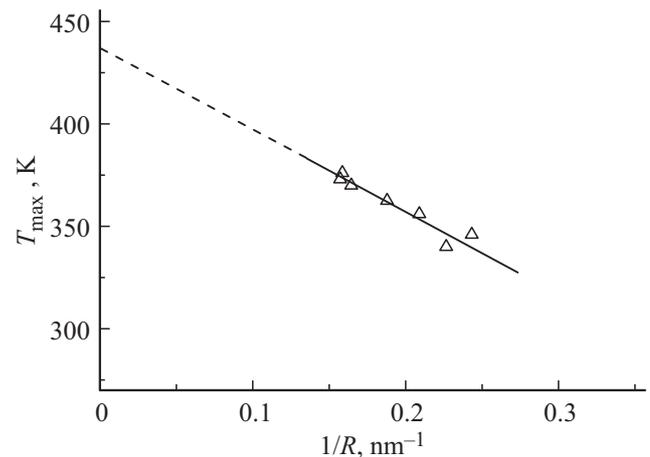


Рис. 4. Зависимость температуры максимума пика теплоемкости от радиуса ассоциата.

Электронно-микроскопические данные по наблюдению узелковых структур в аморфных полимерах позволили выдвинуть модель структуры аморфных полимеров, детально описанную Иехом [15]. Эта модель основана на той же идее подобия структуры полимера в аморфном и кристаллическом состояниях. Отличие этой модели от описанной выше состоит в том, что структура узелков в аморфном полимере уподобляется не фибриллярной, а складчатой ламеллярной структуре кристаллического полимера.

Наконец следует отметить предложенную Хоземаном паракристаллическую модель структуры полимеров в целом [16]. Термин „паракристалл“ в этой модели отнесен к трехмерной решетке, все три параметра элементарной ячейки которой не постоянны, а подчиняются некоторой координационной статистике, тип которой определяет степень молекулярного упорядочения от жидкости до монокристалла.

Приведенные в таблице данные указывают на корреляцию между T_{\max} и ω : чем выше T_{\max} , тем больше величина ω . Такая корреляция характерна для нанообъектов с линейными размерами менее 100 nm и представляет собой зависимость температуры фазового перехода в таких объектах от размера (так называемая масштабная зависимость). В общем случае эта зависимость описывается известным соотношением Томсона–Гиббса [17]:

$$T_{\max} = T_0(1 - A/R), \quad (4)$$

где T_0 — предельная температура фазового перехода в материале неограниченных размеров; T_{\max} — температура фазового перехода в частице малого размера; параметр A зависит от соотношения поверхностной и внутренней энергии этой частицы; R — линейный размер частицы, например, диаметр или радиус частицы каплевидной формы. В координатах $T_{\max} = F(1/R)$ эта зависимость при постоянном соотношении поверхностной и внутренней энергии частицы является линейной

функцией с полюсом T_0 при $R \rightarrow \infty$. Наклон этой зависимости определяется параметром A . Поскольку габитус ассоциатов в аморфном полистироле в настоящее время не установлен, в работе принята форма ассоциатов в виде частиц каплевидной формы, для которых за параметр R выбран радиус частицы. Его значения, исходя из объемов ω приведены в таблице.

На рис. 4 представлена полученная зависимость T_{\max} от R в описанных выше координатах. При экстраполяции $R \rightarrow \infty$ значение T_0 находится в пределах 436 ± 5 К, что, судя по литературным данным [5], практически совпадает с температурным интервалом 440–450 К релаксационного перехода „жидкость–жидкость“ в полистироле, то есть $T_0 \approx T_{II}$. Таким образом теоретически допускается возможность существования ассоциатов не только в наноразмерном диапазоне, но и в микро- и макро-масштабе, вплоть до размеров испытываемых образцов или изделий из полимера. Затруднение в получении таких образцов состоит в том, что времена отжига при этом становятся практически не осуществимы.

4. Заключение

Результаты настоящей работы позволяют сделать следующие выводы, полезные при практическом использовании полимера. Во-первых, следует расширить температурный диапазон так называемого „физического старения“, при котором происходит структурные изменения в полимере без участия химических процессов (окисления, деструкции в результате различных воздействий), поскольку допускается возможность существования ассоциатов выше температуры стеклования T_g . Этот диапазон следует дополнить температурным интервалом $T_g - T_{II}$. Во-вторых, при переработке полимерных материалов путем экструзии, прессования, смещения микрофаз в многокомпонентных полимерных системах, диффузии пластификаторов необходимо знать низкотемпературную границу переработки. Такой границей является температура $T_0 \approx T_{II}$, выше которой полимер находится в необходимом для переработки состоянии истинной жидкости.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Мир, М. (1984). 479 с.
- [2] Wen Lin, Ed. J. Kramer. J. Appl. Phys. **44**, 4288 (1973). DOI: 10.1063/1.1661953
- [3] G.S.Y. Yeh. J. Macromol. Sci. B **6**, 451 (1972). DOI: 10.1080/00222347208219127
- [4] М.Ф. Милагин, Н.И. Шишкин. Высокомолекуляр. соединения А **14**, 2, 357 (1972).
- [5] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology. Ellis Horwood, N.Y. (1994). 253 p.
- [6] C. Schick. In: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry/Ed. P.K. Gallagher. Applications to Polymers and Plastics. Elsevier Science, N.Y. (2002). V. 3. P. 713–808.
- [7] B. Wunderlich. Prog. Polym. Sci. **28**, 383 (2003). DOI: 10.1016/s0079-6700(02)00085-0
- [8] M.U.H. Joardder, Md.H. Bosunia, Md.M. Hasan, A.A. Ananno, A. Karim. Food Rev. Int. **39**, 1, 1–22 (2023). DOI: 10.1080/87559129.2023.2204131
- [9] Р. Бойер. Переходы и релаксационные явления в полимерах. Мир, М. (1968). 386 с.
- [10] В.А. Рыжов. Оптика и спектроскопия **131**, 1, 30 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57254.276
- [11] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 2, 187 (2001). DOI: 10.3367/UFNr.0171.200102c.0187
- [12] E. Duval, T. Achibat, A. Boukenter, B. Varrel, R. Calemczuk, B. Salce. J. Non-Cryst. Solids. **190**, 3, 258 (1995). DOI: 10.1016/0022-3093(95)00274-X
- [13] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).
- [14] В.А. Каргин, А.И. Китайгородский, Г.Л. Слонимский. Коллоид. журн. **19**, 2, 131 (1957).
- [15] G.S.Y. Yeh. J. Macromol. Sci. B **6**, 465 (1972). DOI: 10.1080/00222347208219128
- [16] R. Hosemann. Polymer **3**, 349 (1962). DOI: 10.1016/0032-3861(62)90093-9
- [17] Weihong Qi. Acc. Chem. Res. **49**, 9, 1587 (2016). DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00205

Редактор Ю.Э. Кутяев