

Влияние размеров наноструктурных образований на рассеяние оптических фононов в полиэтилентерефталате

© В.И. Веттегрень, В.А. Марихин, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Московский государственный текстильный университет,
119991 Москва, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 2002 г.)

Изучена температурная зависимость полуширины полосы 971.5 cm^{-1} в ИК спектрах закристаллизованного и аморфного образцов полиэтилентерефталата с длиной транс-последовательностей $\sim 2-3$ и $\sim 4-7 \text{ nm}$ соответственно. Увеличение полуширины с ростом температуры объяснено неупругим рассеянием валентных фононов скелета макромолекул на других фононах. В спектрах аморфного полимера полуширина приблизительно в 1.5 раза больше, чем в спектре закристаллизованного, что объясняется нарушением правил отбора по волновому вектору из-за малой длины транс-последовательностей в аморфном образце.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32773).

В работах [1–5] были начаты исследования природы уширения полос регулярности в ИК и рамановских спектрах полимеров. Эти полосы соответствуют колебаниям регулярно построенных участков макромолекул (аналог квазиодномерных кристаллов) [6,7]. Как и в спектрах кристаллов, уширение полос регулярности в спектрах полимеров объяснено конечностью времени „жизни“ оптических фононов из-за неупругих столкновений с другими фононами [8,9]. По этой причине полосы должны иметь симметричную, дисперсионную форму, причем их полуширина обратно пропорциональна времени „жизни“ оптического фонона. Однако часто полосы регулярности имеют несимметричный вид. Это явление объяснено в [10] нарушением правил отбора по волновому вектору, вследствие чего в формировании спектра принимают участие фононы с отличным от нуля волновым вектором.

Цель настоящей работы — в ИК спектрах полиэтилентерефталата (ПЭТФ) разделить вклады в уширение полосы 971.5 cm^{-1} от конечности времени жизни фононов и от нарушения правил отбора по волновому вектору. С этой целью изучены спектры ПЭТФ с длинами регулярных последовательностей 2–3 и 4–7 nm соответственно.

1. Методика эксперимента

Аморфные пленки ПЭТФ с молекулярной массой $M = 2 \cdot 10^4$ и толщиной образца от 20 до 200 μm готовили методом прессования расплава и последующим охлаждением в воде при комнатной температуре. Кристаллизацию проводили, отжигая аморфные пленки в течение 6 h при 430 K. ИК спектры записывали на спектрофотометрах DS-403G и Specord-75IR. Для изменения температуры использовали кюветы без оптических око-

шек, описанные в [11]. Учет искажений, вызванных излучением образца и стенок кюветы, проводили в согласии с ранее разработанной методикой [11]. Спектральная ширина щели в области $900-1000 \text{ cm}^{-1}$ составляла 2 cm^{-1} (меньше 0.15 от полуширины полосы 971.5 cm^{-1} при 90 K для закристаллизованного образца ($\sim 13 \text{ cm}^{-1}$)). Для минимизации динамических искажений скорость сканирования не превышала $1 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

2. Изменение полуширины полосы валентных колебаний скелета молекул ПЭТФ при нагревании

Полоса 971.5 cm^{-1} в ИК спектрах поглощения ПЭТФ (рис. 1) приписана валентным колебаниям связей атомов в скелете транс-последовательностей макромолекул [6,7]. При 20°C частота ее максимума в спектре

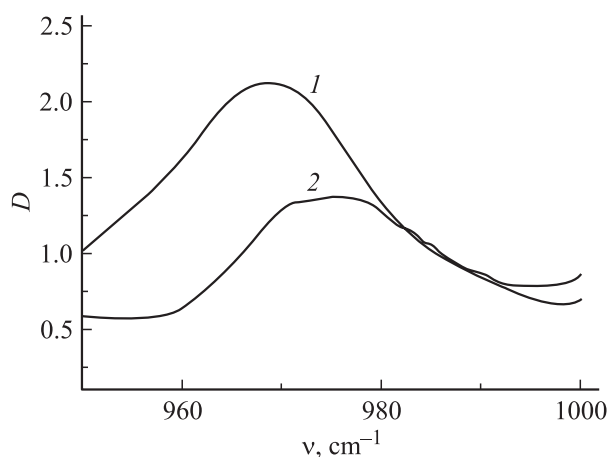


Рис. 1. Полоса 971.5 cm^{-1} в ИК спектрах закристаллизованного (1) и аморфного (2) образцов ПЭТФ при 300 K.

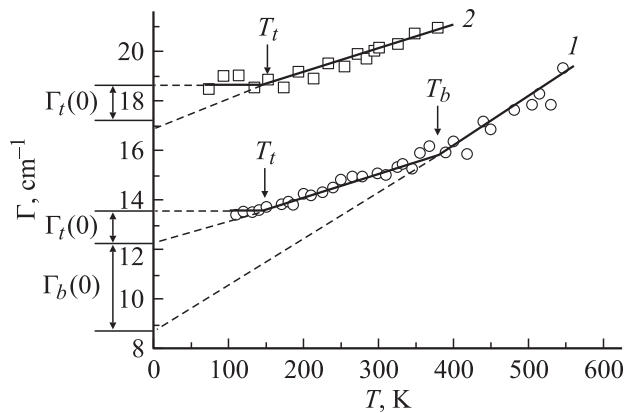


Рис. 2. Температурные зависимости полуширины полосы 971.5 cm^{-1} в ИК спектрах закристаллизованного (1) и аморфного (2) образцов ПЭТФ.

аморфного полимера составляет 974.6 cm^{-1} , а полуширина — 21 cm^{-1} . В спектре закристаллизованного образца максимум полосы расположен на 3.5 cm^{-1} ниже, т.е. при 971.5 cm^{-1} , а ее полуширина равна 15 cm^{-1} .

Температурную зависимость полуширины полосы в ИК спектрах закристаллизованного образца изучали в диапазоне температур $90\text{--}540 \text{ K}$, аморфного образца — в диапазоне $90\text{--}380 \text{ K}$. (При более высоких температурах аморфный образец начинал кристаллизоваться, что вызывало дополнительные смещения и уменьшение полуширины полосы). С ростом температуры полуширина полосы увеличивалась (рис. 2). В указанных диапазонах температур этот эффект обратим: при охлаждении полуширина полосы уменьшается, следуя зависимости, которая была получена при нагревании. Форма полосы для аморфного и закристаллизованного образцов оставалась неизменной при всех температурах.

На температурной зависимости полуширины полосы в ИК спектрах закристаллизованного образца можно выделить три участка (кривая 1 на рис. 2). На первом участке ($90\text{--}180 \text{ K}$) при уменьшении температуры наклон зависимости $\Gamma(T)$ стремится к нулю. Это позволяет оценить значение полуширины $\Gamma(0)$ при $T \rightarrow 0$: $\Gamma(0) \sim 13 \text{ cm}^{-1}$. На втором участке ($180\text{--}380 \text{ K}$) полуширина полосы увеличивается приблизительно пропорционально температуре с коэффициентом пропорциональности $(\partial\Gamma/\partial T) = 0.011 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, на третьем участке ($390\text{--}500 \text{ K}$) значение $(\partial\Gamma/\partial T)$ возрастает до $0.019 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

Из [12] известно, что интегральный коэффициент поглощения полосы 971.5 cm^{-1} для неориентированных образцов ПЭТФ растет пропорционально степени кристалличности. В спектрах изученных нами закристаллизованных образцов интегральный коэффициент поглощения этой полосы приблизительно в 15 раз больше, чем в спектрах аморфных. Следовательно, транс-последовательности в закристаллизованном образце располагаются главным образом в кристаллитах ПЭТФ.

Степень кристалличности неориентированных образцов ПЭТФ, закристаллизованных при температурах, не превышающих 470 K , составляет обычно $40\text{--}50\%$ [13–15]. Методами электронной микроскопии показано, что в процессе кристаллизации ПЭТФ при постоянном давлении из растворов [16], расплавов [17,18] и из стеклообразного состояния [19] образуются ламели из складчатых макромолекул, толщина которых зависит от температуры кристаллизации, но не превышает $10\text{--}20 \text{ nm}$. При кристаллизации из стеклообразного состояния в условиях, аналогичных принятым в данной работе (430 K , 6 h), типичные значения большого периода (толщина ламелей), по данным рентгеновской дифракции под малыми углами, составляют $\approx 11 \text{ nm}$ [13]. Принимая во внимание степень кристалличности, можно заключить, что размеры кристаллита вдоль направления молекул равны $4\text{--}5 \text{ nm}$.

При температурах, превышающих 430 K , размеры ламелей в ПЭТФ увеличиваются [20]. Так, при нагреве до 500 K их толщина достигает 15 nm , а размеры кристаллита возрастают до 7 nm [14]. При максимальной температуре нагрева закристаллизованного образца в нашей работе (540 K) размеры кристаллита вдоль цепи (длина транс-последовательности) не превышают $6\text{--}7 \text{ nm}$.

Наибольшая длина волны колебаний транс-последовательностей в 2 раза больше ее длины, т.е. $\sim 12\text{--}14 \text{ nm}$. Это значение на порядок больше длины мономерного звена (1.075 nm [21]). Поэтому для анализа механизма уширения полос в ИК спектрах можно воспользоваться теорией колебаний бесконечно длинных, регулярно построенных молекул в ангармоническом приближении [1,2]. Согласно этой теории, уширение полос в ИК и рамановских спектрах обусловлено ангармонизмом колебаний [6,7], который приводит к нарушению их динамической независимости и релаксации с характерным временем τ_r . Этому времени соответствует неопределенность в частоте колебаний (энергии), мерой которого является „естественная“ полуширина полос $\Gamma = 1/2\pi c\tau_r$, где c — скорость света.

Теоретическое исследование естественного уширения полос регулярности в спектрах полимеров в приближении ангармонизма третьего порядка проведено в [1,2]. Установлено, что релаксации оптических фононов обусловлена двумя процессами, в которых их энергия затрачивается на образование четырех новых фононов. Зависимость полуширины $\Gamma(T)$ от температуры имеет вид

$$\Gamma(T) \approx \Gamma_t(0)(n_{t1} + n_{t2} + 1) + \Gamma_b(0)(n_{b1} + n_{b2} + 1), \quad (1)$$

где индекс t относится к первому, а b — ко второму процессу; $\Gamma_t(0)$ и $\Gamma_b(0)$ — значения вкладов в полуширину при $T = 0 \text{ K}$; $n_{t1,2}$ и $n_{b1,2}$ — средние числа заполнения фононов, связанные с температурой T и частотой ν соотношением Бозе [7]

$$n = \left(\exp \frac{h\nu}{k_B T} - 1 \right)^{-1}. \quad (2)$$

Здесь h и k_B — постоянные Планка и Больцмана.

Частоты фононов с индексами $t2$ и $b2$, как правило, больше, чем с индексами $t1$ и $b1$ [3]. Поэтому во всем диапазоне исследований $n_{t2} \approx n_{b2} \approx 0$, и выражение (1) можно переписать в виде

$$\Gamma(T) \approx \Gamma_t(0)(n_{t1} + 1) + \Gamma_b(0)(n_{b1} + 1). \quad (3)$$

Выше характеристической температуры

$$T_C \equiv \frac{h\nu_{\max}}{3k}, \quad (4)$$

где ν_{\max} — максимальная частота колебаний, средние числа заполнения фононов изменяются пропорционально температуре ($n \sim k_B T / h\nu = T / 3T_C$), а ниже T_C $n \approx 0$. Поэтому при низкой температуре ($T < T_{t1}$) значения этих чисел малы ($n_{t1} = n_{b1} \approx 0$), и полуширина $\Gamma(T) \approx \Gamma_t(0) + \Gamma_b(0) = \Gamma(0)$.

При $T \geq T_t$ величины n_t растут приблизительно пропорционально температуре, а n_b — близки к нулю. Поэтому наклон зависимости полуширины от температуры должен быть равен (выражение 3)

$$\frac{d\Gamma}{dT} \approx \frac{3\Gamma_t(0)k_B}{h\nu_t} = \frac{\Gamma_t(0)}{T_t}. \quad (5)$$

При $T \geq h\nu_b/k_B = T_b$ значения n_b также растут приблизительно пропорционально температуре и наклон зависимости $\Gamma(T)$ должен увеличиться до величины

$$\frac{d\Gamma}{dT} = \frac{\Gamma_t(0)}{T_t} + \frac{\Gamma_b(0)}{T_b}. \quad (6)$$

Экспериментальная зависимость полуширины от температуры (рис. 2) находится в хорошем качественном согласии с этими предсказаниями: при низкой температуре ($T < T_t = 170$ К) полуширина не зависит от температуры; при $T > 180$ К она растет приблизительно пропорционально температуре, а при $T \geq T_b = 380$ К наклон квазилинейной зависимости $\Gamma(T)$ увеличивается. Экстраполируя квазилинейные участки температурной зависимости полуширины при $T < 170$ и $180 < T < 380$ К к $T = 0$, находим величину вклада $\Gamma_t(0)$ в полуширину при $T = 0$: $\Gamma_t(0) \approx 1.4 \text{ см}^{-1}$. Затем экстраполируем к $T = 0$ К участок выше 390 К и находим $\Gamma_b(0) \approx 3.5 \text{ см}^{-1}$. Их сумма дает значение полуширины полосы при $T = 0$ К $\Gamma(0) = \Gamma_t(0) + \Gamma_b(0) \approx 4.9 \text{ см}^{-1}$.

Сравним экспериментальные значения наклонов зависимости $\Gamma(T)$ с расчетными (выражения 5 и 6). В диапазоне температур $180 < T < 380$ К расчетные (выражение (6)) и экспериментальные значения $d\Gamma/dT$ составляют соответственно 0.008 (согласно (5)) и $0.011 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{К}$, а при $T > 380$ К — 0.016 (выражение (6)) и $0.019 \text{ см}^{-1}/\text{К}$. Видно, что экспериментальные значения наклонов температурной зависимости полуширины полосы 971.5 см^{-1} близки к рассчитаным. Используя значения характеристических температур, мы оценили частоты фононов (см. выражение 3), участвующих в неупругих столкновениях: $\nu_t \approx 380$ и $\nu_b \approx 780 \text{ см}^{-1}$.

Температурная зависимость полуширины полосы в спектрах аморфного ПЭТФ приблизительно параллельна такой же зависимости в спектрах закристаллизованного образца (кривая 2 на рис. 2). Следовательно, увеличение полуширины полосы в спектре аморфного ПЭТФ также может быть объяснено неупругим рассеянием оптических фононов. Однако абсолютное значение полуширины во всем диапазоне температур больше, чем в спектре закристаллизованного образца.

3. Уширение полос регулярности из-за нарушения правила отбора

Как известно [20,22], макромолекулы в аморфном состоянии полимеров находятся в конформации статистического клубка. В таком клубке существуют области ближнего порядка, которые, по данным рентгеновской дифракции под большими углами, имеют размер $\sim 2-3$ нм [23]. Таким образом, в исследованных образцах существуют транс-последовательности длиной $4-7$ нм (закристаллизованный образец) и $2-3$ нм (аморфный образец). Если в первом случае длина последовательности сравнима с длиной пробега оптических фононов (обычно около 10 мономерных единиц, т.е. ~ 10 нм), то во втором она значительно меньше. Для коротких последовательностей нарушаются правила отбора ($\mathbf{q} = 0$, \mathbf{q} — волновой вектор фонона) и в формировании ИК спектра принимают участие фононы с отличным от нуля волновым вектором. Это явление вызывает несимметричное уширение полосы. Рассмотрим его более подробно.

Волновая функция фонона с вектором \mathbf{q}_0 в кристалле, линейные размеры L которого сравнимы с длиной пробега фононов, имеет вид [24,25]

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \exp(-2r^2/L^2) = \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}),$$

где $\exp(-2r^2/L^2)$ — весовая функция, учитывающая уменьшение амплитуды колебаний $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ на границе последовательности.

Выражение для формы спектральной полосы [25]

$$D(\omega) \cong \int \frac{|C(0, q)|^2 d^3q}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2},$$

где Γ_0 — естественное уширение полосы, $\omega(q)$ — дисперсия, $C(q_0, q)$ — коэффициент Фурье для волновой функции $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$

$$C(q_0, q) = 1/(2\pi)^3 \int \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}_0\mathbf{r}) d^3r.$$

Транс-последовательность можно представить как тонкий стержень, диаметр которого значительно меньше его длины. В этом случае выражение для коэффициента Фурье будет следующим [25]:

$$|C(0, q)|^2 \cong \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{eqL}{\sqrt{32}\pi}\right)\right|^2,$$

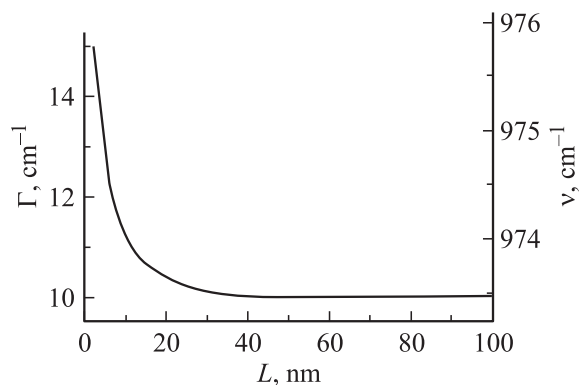


Рис. 3. Рассчитанная зависимость частоты максимума и полуширины полосы от длины транспоследовательности молекулы ПЭТФ.

а форма спектральной полосы имеет вид

$$D(\omega) = \int_0^{2\pi/a} \frac{\exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{iqL}{\sqrt{32\pi}}\right)\right|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} dq, \quad (7)$$

где $a = 1.075 \text{ nm}$ — длина мономерного звена молекулы ПЭТФ.

Подставим в это выражение значение $\Gamma_0 = 10 \text{ cm}^{-1}$, а дисперсионную зависимость выберем как $\omega(q) = \omega_0 - (0.6q)^2$, где ω_0 — частота максимума полосы при данной температуре; вычислим зависимости частоты максимума и полуширины полосы от длины транспоследовательности. Из рис. 3 видно, что при $L \geq 7 \text{ nm}$ частота максимума и уширение полосы практически не зависят от размера транспоследовательности, а при $L < 5 \text{ nm}$ они резко возрастают при уменьшении ее длины. Так, при $L = 2 \text{ nm}$ частота максимума смещается в сторону высоких частот на 2.5 cm^{-1} , а полуширина увеличивается от 10 до 15 cm^{-1} .

4. Обсуждение результатов

Длина транспоследовательностей в кристаллических областях ПЭТФ составляет $\approx 4\text{--}5 \text{ nm}$ при температурах до 450 K . Из графика на рис. 3 следует, что уширение полосы из-за нарушения правила отбора составляет $\approx 3.5 \text{ cm}^{-1}$. При росте температуры от 450 до 540 K длина транспоследовательностей увеличивается до $\approx 7 \text{ nm}$, а величина уширения уменьшается до 2 cm^{-1} . С учетом этих изменений и графика на рис. 3 вычислена температурная зависимость полуширины полосы 971.5 cm^{-1} для закристаллизованного образца. Результаты вычислений показаны на рис. 4 (кривая 1). Так же штриховой линией показаны продолжения этой зависимости в диапазонах температур $90\text{--}180$, $180\text{--}380$ и $390\text{--}540 \text{ K}$ и при экстраполяции к $T = 0$. Первая отсекает от оси ординат значение 10 cm^{-1} , вторая — 8.5 cm^{-1} , третья — попадает в начало координат. Следовательно, значение

$\Gamma_i(0)$ составляет $\approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$, т.е. такое же, как и без учета нарушения правил отбора. В то же время значение $\Gamma_b(0)$ оказалось равным $\approx 8.5 \text{ cm}^{-1}$, что в 2.4 раза больше, чем без учета нарушения правила $q = 0$. Различие значений $\Gamma_b(0)$ вызвано тем, что при нагревании выше температуры 450 K увеличиваются размеры транспоследовательностей и, следовательно, наклон зависимости $\Gamma(T)$ при $T > 390 \text{ K}$.

В аморфном полимере длина транспоследовательностей составляет $2\text{--}3 \text{ nm}$. Из графика на рис. 3 следует, что дополнительное уширение из-за нарушения правила отбора по волновому вектору составляет $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$. Вычитая это значение из экспериментально измеренного значения полуширины при 100 K (19.5), получаем величину, которая примерно на 4.5 cm^{-1} больше, чем для закристаллизованного полимера, рассчитанного с учетом нарушения правила отбора. Разность полуширин обусловлена тем, что в аморфном полимере существуют транспоследовательности разной длины, и полоса в ИК спектре получается в результате суммирования элементарных полос, соответствующих различным длинам транспоследовательностей.

Температурная зависимость полуширины полосы, найденная с учетом нарушения правил отбора (кривая 2 на рис. 4), для аморфного полимера параллельна такой же зависимости для закристаллизованного. Это значит, что учет нарушения правил отбора не влияет на величину $\Gamma_i(0)$. К сожалению, из-за кристаллизации образца при температуре, превышающей 390 K , невозможно определить величину $\Gamma_b(0)$.

Таким образом, уширение полосы регулярности 971.5 cm^{-1} в ИК спектре ПЭТФ обусловлено неупругим рассеянием валентных фононов скелета макромолекул на других фононах и нарушением правил отбора из-за малой длины транспоследовательностей в молекулах ПЭТФ.

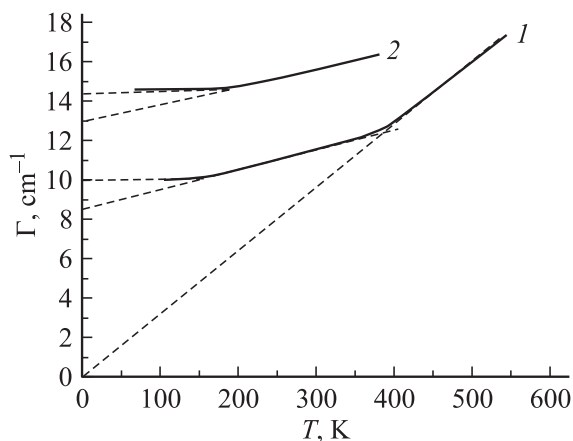


Рис. 4. Температурные зависимости полуширины полосы 971.5 cm^{-1} в ИК спектрах закристаллизованного (1) и аморфного (2) образцов ПЭТФ, рассчитанные с учетом нарушения правил отбора.

Список литературы

- [1] В.А. Кособукин. *Механика полимеров* 4, 579 (1971).
- [2] В.А. Кособукин. *Механика полимеров* 1, 3 (1971).
- [3] В.И. Веттегрень, В.А. Кособукин. *Оптика и спектроскопия* 35, 4, 589 (1971).
- [4] А.И. Губанов, В.А. Кособукин. *Механика полимеров* 1, 33 (1975).
- [5] V.I. Vettergen, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov. *J. of Thermal Analysis* 38, 5, 1031 (1992).
- [6] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. *The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials*. John Willey & Sons Inc., N.Y. (1986). 580 p.
- [7] J. Dechant, R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke. *Ultraspectroscopische Untersuchungen an Polymeren*. Akademie Verlag, Berlin (1972). 474 p.
- [8] A.A. Maradudin. *Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disorder on the Vibration of Crystals*. North-Holland, Amsterdam (1965). 416 p.
- [9] O. Madelung. *Festkopertheorie I, II*. Springer Verlag, Berlin (1972). 418 p.
- [10] R. Zbinden. *Infrared Spectroscopy of polymers*. Academic Press, N.Y.-L. (1964). 264 p.
- [11] В.И. Веттегрень, Л.С. Титенков, Р.Р. Абдульманов. *ЖПС* 16, 2, 251 (1984).
- [12] P.J. Schmidt. *J. Polymer Sci.* A1, 8, 1271 (1963).
- [13] G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, G. Smets. *J. Polymer Sci., Polymer Phys.* 18, 4, 1311 (1980).
- [14] H.G. Zachmann, H.A. Stuart. *Macromol. Chem.* 41, 1, 131 (1960).
- [15] E.H. Muller. *Colloid & Polymer. Sci.* 252, 3, 696 (1974).
- [16] Y. Yamashita. *J. Polym. Sci. Ser.* A3, 1, 81 (1965).
- [17] N.C. Watkius, D. Hansen. *Text. Res. Journ.* 38, 2, 338 (1968).
- [18] A. Miyagy, B. Wunderlich. *J. Polymer Sci.* A10, 10, 2073 (1972).
- [19] G.S.Y. Yeh, P.H. Geil. *J. Macromol. Sci. Phys.* B1, 2, 235 (1967).
- [20] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Надмолекулярная структура полимеров*. Химия, Л. (1977). 362 с.
- [21] Ph. Geil. *Polymer Single Crystals*. J. Wiley & Sons, N.Y.-L.-Sydney (1963). 552 p.
- [22] P.J. Flory. *Faraday Discussion of the Chemical Society* 68, 1, 14 (1979).
- [23] Б.К. Вайнштейн. *Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах*. Изд-во АН СССР, М. (1963). 501 с.
- [24] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* 39, 625 (1981).
- [25] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.* 58, 739 (1986).