

УДК 678.744:678.01:54

СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА КИНЕТИКУ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*М. П. Вершинина, К. В. Конт, В. Р. Регель,
Т. П. Санфирова*

Исследование влияния стабилизаторов и других примесей на кинетику термической деструкции полимеров посвящено, как известно, значительное число работ [1, 2]. Однако изучению влияния добавок на термостойкость такого полимера, как полиметилметакрилат (ПММА), посвящено сравнительно мало исследований. В имеющихся публикациях [3, 4] нет сведений о влиянии различных добавок на энергию активации термо-деструкции ПММА. Между тем экспериментальные данные о таком влиянии представляют интерес для дальнейшего развития кинетической теории разрушения полимеров о взаимосвязи между процессами механического разрушения и термической деструкции полимеров. Согласно кинетической теории в основе процесса разрушения полимеров, так же как и в основе процесса термической деструкции, лежат элементарные акты термофлуктуационных разрывов химических связей в цепных макромолекулах [5—7]. Различие состоит в том, что при механическом разрушении флуктуационные разрывы связей активируются за счет приложенного напряжения и поэтому могут происходить при температурах, намного более низких, чем это имеет место при термодеструкции ненапряженных образцов. Существенное различие в температурах, при которых развиваются процессы механического разрушения и термической деструкции, в ряде случаев может не сказаться на элементарных процессах механической и термической деструкции. В этих случаях места разрывов связей и последующие радикальные реакции могут оказаться идентичными как при термической деструкции, так и при механическом разрушении [8]. Однако ясно, что в общем случае не следует ожидать полной идентичности элементарных актов и кинетики этих процессов. Термическая деструкция может начинаться с отрыва боковых или слабых концевых групп, в то время как механическое разрушение, по-видимому, должно всегда начинаться с разрыва основных связей в цепях макромолекул [8].

Активные добавки, с этой точки зрения, могут по-разному влиять на развитие термической деструкции и механического разрушения. В связи с этим представляет интерес сопоставление влияния одних и тех же добавок на кинетику механического разрушения и термической деструкции полимеров. В работе [9] были приведены опытные данные о влиянии на кинетику разрушения ПММА (на температурно-временную зависимость прочности) разных добавок. В этой работе предпринято исследование кинетики термодеструкции ПММА с добавками для сопоставления полученных данных с результатами работы [9].

Методика эксперимента

Измерения кинетики термической деструкции ПММА с примесями проводили при помощи вакуумных весов по методу, разработанному Мадорским [10], на установке, аналогичной описанной в работе [11]. Образец испытуемого полимера весом около 6 мг помещали в платиновый стаканчик, подвешенный на вольфрамовой пружине [11]. Изменение веса образца при нагревании регистрировали по перемещению риски при помощи катетометра КМ-6. Пружина из вольфрамовой проволоки толщиной 0,1 мм имела 23 витка диаметром 10 мм. Смещение риски на 0,001 мм (цена деления шкалы катетометра) при такой пружине соответствует изменению навески на 0,003 мг.

Образец нагревали в предварительно нагретой до заданной температуры никромовой печи, надвигаемой в нужный момент на вакуумную трубку с образцом. Температуру образца измеряли, как и в работе [11], термопарой, помещенной вблизи дна стаканчика. Предварительно была проведена градуировка этой термопары путем сопоставления ее показаний с показаниями термопары, помещенной непосредственно в платиновый стаканчик и соприкасающейся с образцом. Таким образом мы избегали ошибок в определении температуры образца, которые допускались рядом авторов, на что указывает Мадорский в [12].

Результаты измерений

Для определения зависимости скорости деструкции от температуры для каждого из исследовавшихся полимеров проводили 5—6 испытаний при разных температурах и строили графики зависимости относительной потери в весе w (%) образца от времени t . На рис. 1 в качестве примера приведены такие графики для образцов ПММА без примесей и с примесью 2% перекиси бензоила (ПБ) и 7% дифенилметакриламида (ДФМА). Графики такого типа обрабатывали, как и в [10], путем их дифференцирования и построения зависимости логарифма скорости деструкции от выхода летучих $\lg k = \lg \left(\frac{d}{dt} \frac{\Delta w}{w_0} \right) = f\left(\frac{\Delta w}{w_0}\right)$. На рис. 2 приведены графики зависимости $\lg k = f\left(\frac{\Delta w}{w_0}\right)$, полученные по данным рис. 1.

Экстраполяцией $\lg k$ на значение, соответствующее началу опыта, когда $\Delta w/w = 0$, определяли логарифмы начальной скорости деструкции $\lg k_0 = \lg (k)_{\Delta w/w_0 \rightarrow 0}$ и затем строили зависимость $\lg k_0$ от $1/T$, подобно тому как это сделано на рис. 3 по данным рис. 2. Энергию активации E процесса термодеструкции определяли по наклону прямых

$$E = 4,6d(\lg k_0)/d(10^3/T).$$

Из рис. 3 и ряда других опытных данных было определено, что для ПММА без примесей $E = 47$ ккал/моль, а для ПММА с 2% ПБ $E = 33$ ккал/моль, т. е. введение ПБ в ПММА резко снизило энергию активации термодеструкции. Влияние всех других исследованных примесей, кроме ПБ, оказалось сравнительно малым. Были исследованы те же примеси и в тех же количествах, что и при механических испытаниях в работе [9], а именно добавки к ПММА: 1% гидрохинона, 7% ДФМА, 0,5% ди- β -*n*-фенилендиамина, 0,5% антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет.бутилфенола. Опыты показали, что введение указанных примесей в пределах ошибки измерений либо не меняет энергию активации исходного ПММА, либо несколько понижает ее. Это понижение по сравнению с эффектом, вызываемым введением ПБ, незначительно.

Обсуждение результатов

Полученные результаты интересно сопоставить с величинами энергии активации, определенными на основании механических испытаний. Для такого сопоставления прежде всего необходимо решить, каким способом следует рассчитывать энергию активации процесса разрушения полиме-

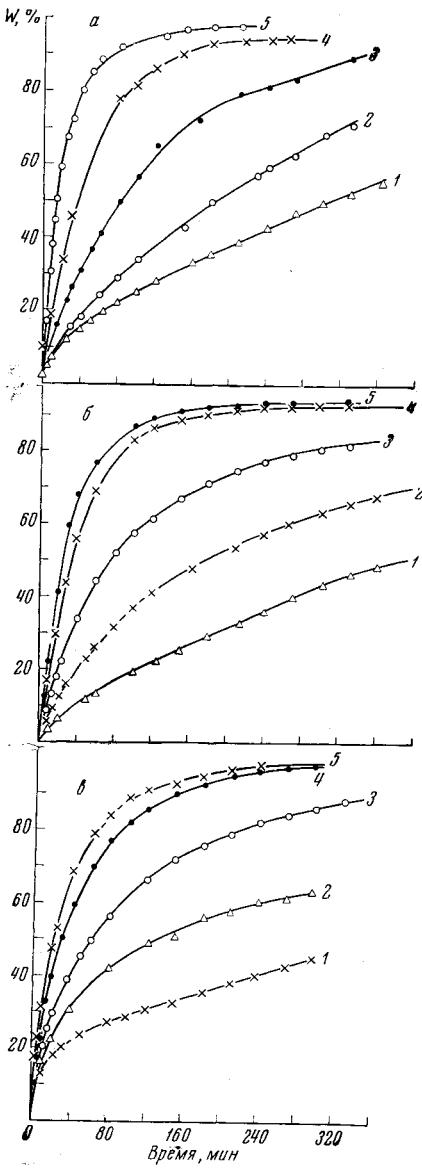


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода летучих продуктов $\Delta w / w_0$ (%) от времени термодеструкции t при различных температурах для ПММА с разными примесями:

a — без добавок: 1 — 290,8, 2 — 301,2, 3 — 312, 4 — 322, 5 — 331,4°;
б — с 7% ДФМА: 1 — 290, 2 — 300, 3 — 310, 4 — 320, 5 — 330°;
в — с 2% ПБ: 1 — 290,2, 2 — 300, 3 — 310, 4 — 323,6, 5 — 329,6°;

Рис. 2. Зависимость скорости реакции термодеструкции k от выхода летучих $\Delta w / w_0$ (%) при разных температурах для ПММА с различными примесями:

a — без добавок: 1 — 290,8, 2 — 301,2, 3 — 312,0, 4 — 322, 5 — 331,4°;
б — с 7% ДФМА: 1 — 290,2, 2 — 300, 3 — 310, 4 — 323,6, 5 — 329,6°;
в — с 2% ПБ: 1 — 200,8, 2 — 301,2, 3 — 312, 4 — 322, 5 — 331,4°;

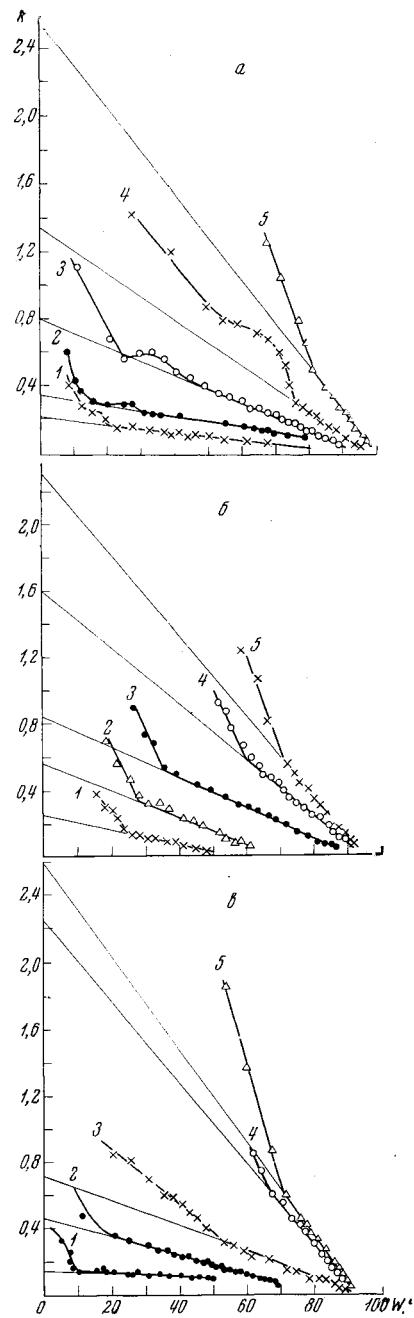


Рис. 2

ров по результатам измерений температурно-временной зависимости прочности в тех случаях, когда имеет место эффект смещения полюса.

Для определения энергии активации процесса разрушения по экспериментальным данным о температурно-временной зависимости прочности можно пользоваться двумя разными способами, указанными в работах [5, 7, 13]. Один из этих способов состоит в построении зависимости логарифма долговечности от обратной температуры $\lg \tau = f(1/T)$ для нескольких различных напряжений σ по данным измерений $\lg \tau = f(\sigma)$.

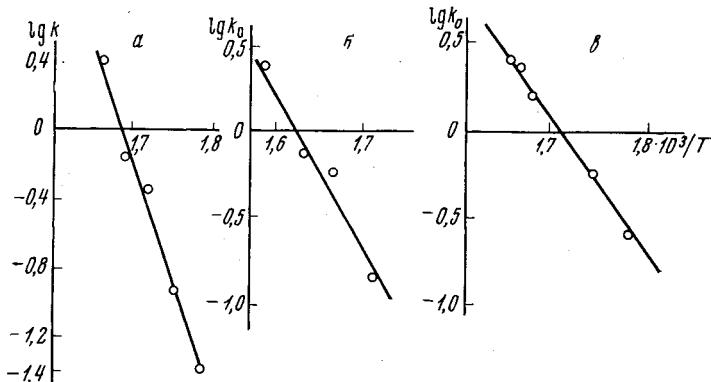


Рис. 3. Зависимость логарифма начальной скорости реакции термодеструкции $\lg k_0$ от абсолютной температуры для ПММА с различными примесями:

а — без добавок; б — с 7% ДФМА; в — с 2% ПВ

По наклонам полученных в координатах $\lg \tau - 1/T$ прямых определяли значение $U(\sigma)$, затем по нескольким значениям $U(\sigma)$ строили график в координатах $U(\sigma) - \sigma$ и экстраполяцией находили величину энергии активации $U_0 = U(\sigma)_{\sigma \rightarrow 0}$, которая фигурирует в формуле Журкова для долговечности [5]

$$\tau = \tau_0 e^{-kT} = \tau_0 e^{-\frac{U(\sigma)}{kT}}. \quad (1)$$

Второй способ определения $U(\sigma)$ основывается на предположении, что τ_0 в формуле (1) имеет постоянное значение, равное 10^{-13} сек [5—7]. Пользуясь этим, можно рассчитывать $U(\sigma)$ по экспериментальным значениям долговечности τ и температуры T без построения каких-либо графиков по формуле

$$U(\sigma) = 2,3RT \lg \frac{\tau}{\tau_0} \approx 4,6T[13 + \lg \tau]. \quad (2)$$

Величина U_0 , входящая в формулу (1), определяется в этом случае, как и выше, экстраполяцией графика зависимости $U(\sigma)$ от σ к значению $\sigma = 0$.

Обозначим для удобства экстраполированные значения энергий активации, определенные первым способом, через U_{01} , а вторым — через U_{02} . Совершенно ясно, что в случаях, когда опытные данные о температурно-временной зависимости прочности хорошо описываются формулой (1), т. е. когда эффект смещения полюса отсутствует, оба способа определения U_0 приводят к одинаковым результатам, т. е. $U_0 = U_{01} = U_{02}$. Однако в случаях, когда полюс смещен, U_{01} и U_{02} различаются, и при этом весьма существенно. Если полюс смещен влево от оси ординат, что обнаруживается на опыте редко [13], то $U_{01} < U_{02}$. Если же полюс смещен вправо от оси ординат, что встречается на опыте чаще [9, 14], то $U_{01} > U_{02}$.

Чтобы продемонстрировать различие величин U_{01} и U_{02} в случае, когда имеет место эффект смещения полюса, в таблице приведены результаты расчета U_{01} и U_{02} для ПММА с различными химическими добавками по данным наших измерений и данным работы [9]. Видно, что U_{01} и U_{02} различаются не только количественно, но и качественно изменяются от введения в ПММА примесей. Определение U_{01} по наклонам кривых $\lg \tau = f(1/T)$ в предположении, что $\tau = \tau(\sigma)$ приводит к выводу: введение химических добавок существенно изменяет энергетический барьер процесса разрушения в пределах от 39 до 72 ккал/моль. Другой же метод

Сравнение энергий активации процессов механического разрушения и термической деструкции ПММА с примесями

Материал	U_0^* , ккал/моль		E^{**} , ккал/моль
	U_{01}	U_{02}	
ПММА исходный	55	31	47
ПММА с 1 % гидрохинона	44	35	45
ПММА с 7 % ДФМА	39	34	40
ПММА с 0,5%-ди- β -нафтил- n фенилендиамина	59	32	46
ПММА с 2% ПБ	72	31	33

* Энергия активации процесса механического разрушения, рассчитанная двумя способами.

** Энергию активации процесса термодеструкции E определяли на образцах, изготовленных из пленок, полученных из раствора ПММА в дихлорэтане. Возможно, что при растворении с дихлорэтаном в ПММА вносились примеси (в том числе и в исходный ПММА), понижающие значение E . Энергия E , определенная методом масс-спектрометрии А. В. Амелиным и О. Ф. Поздняковым для исходного ПММА, использовавшегося в наших опытах, но не подвергавшегося предварительному растворению в дихлорэтане, оказалась равной 52 ккал/моль.

расчета, предполагающий, что $\tau_0 = \text{const} = 10^{-13}$ сек, показывает, что наличие химических добавок не сказывается существенно на величине энергии активации U_{02} , и она остается во всех случаях примерно постоянной, равной $U_{02} = 32 \pm 2$ ккал/моль.

Сравнение значений U_{01} и U_{02} , приведенных в таблице, с значениями энергии активации термодеструкции E , показывает, что полной корреляции ни между E и U_{01} , ни между E и U_{02} , не наблюдается. Для чистого ПММА близки между собой E и U_{01} , но U_{02} сильно от них отличается. Для ПММА с 2% ПБ близки между собой E и U_{02} , но U_{01} от них сильно отличается. Эти факты частично могут быть объяснены тем, что активные добавки типа ПБ по-разному влияют на развитие термической деструкции и механического разрушения, чего, как говорилось во введении, можно ожидать. Подобные факты следует связывать с тем, что в том случае, когда имеет место эффект смещения полюса, энергия активации U_{01} , определенная «по наклонам», т. е. первым методом, является сложной характеристикой кинетики процесса разрушения, не соответствующей уже по своему физическому смыслу энергии активации разрыва химических связей в цепных макромолекулах. Энергии активации процесса разрушения, определенной по первому методу, можно придавать смысл энергии разрыва химических связей только когда эффект смещения полюса отсутствует, а следовательно, когда значения U_{01} и U_{02} совпадают.

Физический смысл, который следует придавать температурному коэффициенту U_{01} в случаях, когда имеет место эффект смещения полюса, зависит от причин, усложняющих процесс разрушения, вследствие которых возникает эффект смещения. Такой причиной могут служить вторичные радикальные реакции, как это предположено в [9, 10], или необходимость значительных «пластических деформаций» для натяжения молекулярных цепей перед их разрывом в соответствии с моделью, приведенной в [15], или какие-либо другие процессы. Дальнейшие исследо-

вания должны выяснить, отражает ли температурный коэффициент U_{0_1} , наряду с энергией разрыва связей, еще и энергетическую сторону указанных усложняющих процессов. Во всяком случае на основании изложенного можно утверждать, что к интерпретации физического смысла величины U_{0_1} , в том случае, когда имеет место эффект смещения полюса, следует относиться с большой осторожностью и не приписывать величине U_{0_1} смысла энергии разрыва химических или межатомных связей, как это делается, например, в работе [16].

Выяснение физического смысла величины U_{0_2} , вычисленной по второму способу, в том случае, когда имеет место эффект смещения полюса требует дальнейших исследований. Согласно [17], U_{0_2} и в этом случае остается величиной, близкой к значению энергии химических и межатомных связей. Иначе говоря, можно думать, что величине U_{0_2} во всех случаях в отличие от величины U_{0_1} можно приписывать один и тот же физический смысл, в том числе и в случаях, когда имеет место эффект смещения полюса. Однако это предположение требует еще экспериментального подтверждения. Необходимо прямыми опытами показать, что U_{0_2} , действительно, совпадает с величиной энергии химических связей, разрываемых при разрушении полимеров. С этой точки зрения совпадение величины U_{0_2} с кинетическими характеристиками процесса термической деструкции может дать важную информацию о ее физическом смысле. Поэтому дальнейшее более детальное изучение кинетики термической деструкции полимеров, для которых имеет место эффект смещения полюса, в том числе и ПММА с различными примесями, а также сопоставление полученных из опыта энергий активации термодеструкции с величинами U_{0_1} и U_{0_2} , следует считать целесообразным. Особенно перспективно для этих целей применение масс-спектрометрического метода изучения процесса термодеструкции полимеров, предлагаемого в работе [18].

Выводы

1. Исследована кинетика термодеструкции и определена энергия активации процесса термодеструкции полиметилметакрилата с различными примесями методом, основанным на применении вакуумных весов.
2. Введение в полиметилметакрилат перекиси бензоила резко понижает энергию активации термодеструкции (почти на 20 ккал/моль). Другие исследованные примеси либо не изменяют энергии активации термодеструкции полиметилметакрилата, либо понижают ее незначительно по сравнению с действием перекиси бензоила.
3. Сравнение энергий активации E термодеструкции полиметилметакрилата с различными примесями с энергиями активации U_{0_1} и U_{0_2} процесса механического разрушения тех же полимеров, рассчитанными двумя разными методами, показало, что полной корреляции между величинами E и U_{0_1} или E и U_{0_2} не наблюдается.
4. Сделан вывод, что энергии активации U_{0_1} процесса механического разрушения полимера, рассчитанной по наклонам графиков, нанесенных в координатах $\lg \tau - 1/T$, нельзя придавать смысла энергии активации разрыва химических связей в тех случаях, когда имеет место эффект смещения полюса. В случае, когда полюс не смещен, $U_{0_1} = U_{0_2} = U_0$, и величине U_0 можно придавать смысл энергии химических связей в макромолекулах.
5. Для выяснения физического смысла величин U_{0_1} и U_{0_2} в случаях, когда имеет место эффект смещения полюса, необходимы дальнейшие исследования.

Ленинградский физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
27 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
2. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964.
3. С. Е. Бреслер, А. Т. Осминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 403, 1958.
4. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 11, 491, 1953.
5. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
6. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Физика твердого тела, 4, 2484, 1962.
7. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
8. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, Физика твердого тела, 4, 2468, 1962.
9. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., 7, 1339, 1965.
10. S. L. Madorsky, Thermal degradation of organic polymer, Interscience Publishes, New York, London, Sydney, 1964.
11. I. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 9, 133, 1952.
12. S. L. Madorsky, J. Res. Nat. Bur. Standards, 62, 219, 1959.
13. И. Е. Куро, В. А. Степанов, Физ. металлов и металловед., 15, 419, 1963.
14. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964.
15. В. Р. Регель, Высокомолек. соед., 6, 395, 1964.
16. Б. Б. Куллиев, С. А. Абасов, Х. М. Халилов, Физика твердого тела, 7, 1860, 1965.
17. С. Н. Журков, Физика твердого тела, 4, 3352, 1962.
18. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., 8, 834, 1966.

COMPARISON OF EFFECT OF ACTIVE ADDITIVES ON KINETICS OF THERMAL AND MECHANICAL DEGRADATION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

M. P. Vershtnina, K. V. Kont, V. R. Regel, T. P. Sanfirova

Summary

Kinetics of polymethylmethacrylate thermal degradation in presence of different admixtures has been studied by means of vacuum balances for the comparison with kinetics of mechanical degradation and elucidating the physical meaning of activation energy of polymers mechanical degradation for the case of shifted pole effect. It has been concluded that in this case activation energy of mechanical degradation as calculated on the slopes of the curves can not be considered as activation energy of cleavage of chemical bonds in macromolecules as holds when the pole is not shifted.