

УДК 541.64:539.19

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕТОК ПОЛИОКТАФОРАМИЛМЕТАКРИЛАТА
МЕТОДАМИ ФОТОУПРУГОСТИ И ТОРСИОННОГО МАЯТНИКА

*Грищенко А. Е., Котов Л. Н., Афонин С. Н., Будовская Л. Д.,
Иванова В. Н., Ткачева Н. И., Сказка В. С.*

Исследованы временные зависимости фотоупругости и температурные зависимости механических свойств пленок сополимеров октафторамилметакрилата с диметакрилатом этиленгликоля. Обнаружены три области механических потерь. Переход при -170° связан с локальными процессами в боковых группах. Главный α -максимум релаксации обусловлен подвижностью сегментов; λ -релаксационный максимум при $120-150^\circ$ определяется кооперативными процессами сегментальной подвижности; α -процесс удовлетворительно описывается бимодальным распределением времен релаксации. Определены размеры кинетических единиц и энергии активации быстрого и медленного процессов α -релаксации. Средний размер кинетических единиц α -процесса увеличивается с ростом концентрации v диметакрилата этиленгликоля, определяющей степень спшивания пространственной сетки сополимера.

Исследования макромолекулярных сеток показали, что наличие узлов существенным образом оказывается на релаксационных свойствах полимеров [1, 2]. Цель данной работы — исследование влияния концентрации узлов полимерной сетки на релаксационные свойства гребнеобразного полимера на примере полиоктафторамилметакрилата (ПФМА-2). В работе сообщаются результаты исследования временных зависимостей двойного лучепреломления (ДЛП) и температурных зависимостей механических свойств сополимеров октафторамилметакрилата (ФМА-2) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) методами фотоупругости и торсионного маятника.

Пленки спицых образцов ПФМА-2 были получены методом сополимеризации ФМА-2 и ДМЭГ. Сополимеризацию проводили в полиэтиленовых ячейках в слое толщиной 0,08 см при температуре 70° с инициатором перекисью бензоила (0,2%). Были исследованы пленки, содержащие $v=0,1; 0,5; 1; 3; 6; 10\%$ ДМЭГ (мольная концентрация) в ПФМА-2.

Исследованы температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ методом торсионного маятника в диапазоне температур $-190 - +200^\circ$ на частотах 1–10 Гц (рис. 1). Кроме того, были исследованы временные зависимости ДЛП $\Delta\varphi$ при различных температурах в области температур стеклования образцов. На рис. 2 представлены временные зависимости угла поворота компенсатора $\Delta\varphi$, пропорционального величине двойного лучепреломления сополимера ФМА-2 и 10% ДМЭГ.

Как видно из рис. 1, все исследованные образцы характеризуются тремя максимумами на экспериментальных кривых $\tan \delta = f(T)$. Очевидно, что каждому максимуму соответствует свой тип молекулярного движения. Главный максимум проявляется вблизи температуры стеклования исследованных образцов и, следовательно, соответствует α -процессу релаксации. Кроме того, проявляются максимумы при $T = -170^\circ$ и в области температур $120-150^\circ$.

Сопоставим полученные результаты с данными о двойном лучепреломлении. Известно, что временные зависимости ДЛП вблизи температуры стеклования T_c можно описать следующими формулами [3] (соответственно после включения и выключения нагрузки):

$$\Delta n = \Delta n_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1)$$

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau} \quad (2)$$

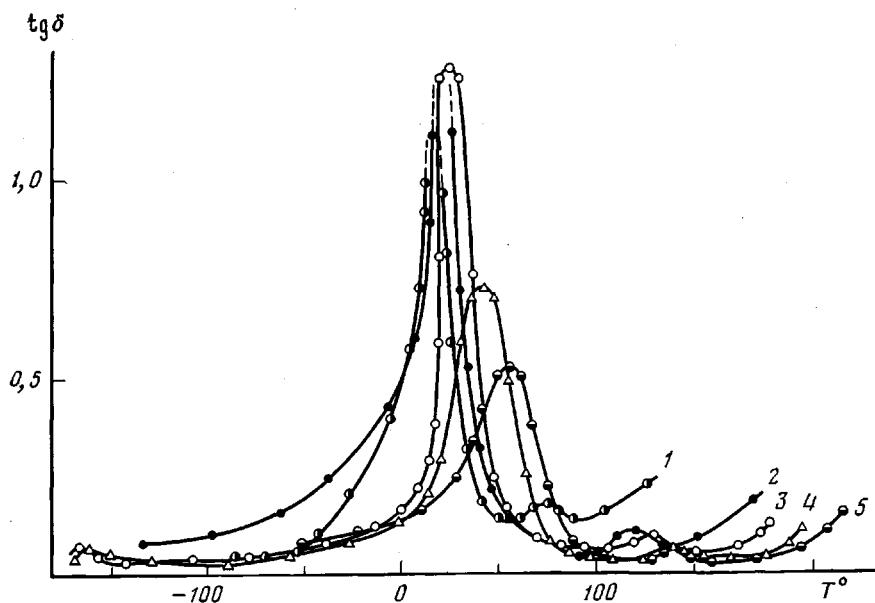


Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ сополимеров ФМА-2 и ДМЭГ при мольных концентрациях v последнего 0,1 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 3,0 (4), 10,0% (5)

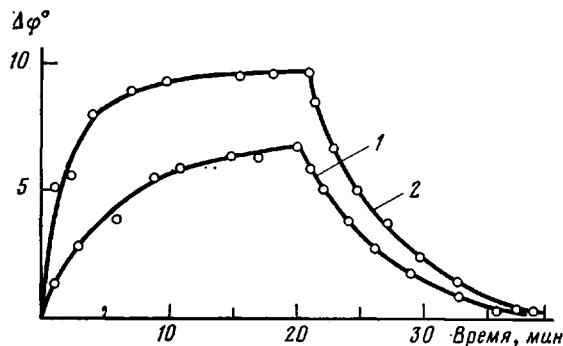


Рис. 2. Временные зависимости угла поворота компенсатора $\Delta\phi$, пропорционального величине двойного лучепреломления Δn , сополимера ФМА-2 с 10% ДМЭГ при 54 (1), 65° (2)

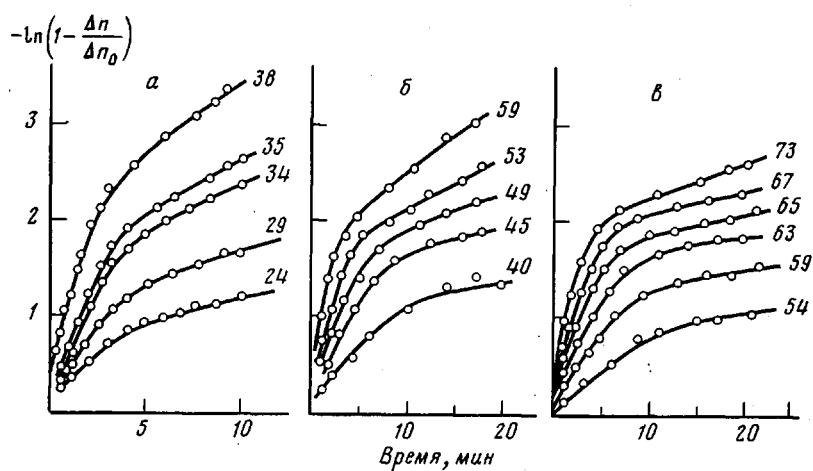


Рис. 3. Зависимость $-\ln \left(1 - \frac{\Delta n}{\Delta n_0}\right) = f(t)$ сополимера ФМА-2 с 0,5 (а), 3 (б) и 10% ДМЭГ (в) при разных температурах (дифры у кривых соответствуют температурам)

Здесь τ — время релаксации, Δn_0 — максимальное значение двойного лучепреломления в данном эксперименте.

Видно, что время релаксации может быть определено из наклона экспериментальных зависимостей $\ln(1-\Delta n/\Delta n_0)=f(t)$ в соответствии с формулой

$$\ln\left(1 - \frac{\Delta n}{\Delta n_0}\right) = -\frac{t}{\tau} \quad (3)$$

Эти зависимости представлены на рис. 3 для ПФМА-2 спитого 0,5; 3,0; 10% ДМЭГ. Из рис. 3 видно, что релаксационный процесс вблизи T_c не может быть описан одним временем релаксации. Вместе с тем экспериментальные зависимости $\ln(1-\Delta n/\Delta n_0)=f(t)$ в первом приближении могут быть описаны двумя главными временами релаксации, каждое из которых определяется по наклону названных зависимостей до и после $t \approx 300$ с (точка быстрого изменения наклона зависимости $\ln(1-\Delta n/\Delta n_0)=f(t)$, или точка излома). Точнее говоря, распределение времен релаксации в области температуры стеклования является бимодальным. Видно, что с ростом температуры времени релаксации τ_i обоих процессов уменьшаются. Этот факт находится в соответствии с формулой Больцмана [1]

$$\tau_i = B_i e^{U_i / RT}, \quad (4)$$

где R — газовая постоянная, U_i — энергия активации i -го релаксационного процесса, B_i — коэффициент, связанный с объемом кинетических единиц V_i , ответственных за i -й релаксационный процесс, соотношением [1]

$$B_i = \frac{V_i^{1/2}}{(6kT/\rho_i)^{1/2}}, \quad (5)$$

где ρ_i — плотность вещества, из которого состоит i -я кинетическая единица.

Рис. 3 позволяет определить с использованием формулы (3) времена релаксации τ_i «быстрого» и «медленного» процесса релаксации при различных температурах в исследованных температурных интервалах.

На рис. 4 представлены зависимости $\ln \tau_i = f(1/T)$, найденные из наклонов зависимостей рис. 3 до точки излома (быстрый процесс релаксации) и после точки излома (медленный процесс релаксации). Видно, что зависимости $\ln \tau_i = f(1/T)$ хорошо описываются отрезками прямых. Сам этот факт свидетельствует об автономности структур, ответственных за описываемые эффекты в исследованных интервалах температур. Использование формулы (4) позволяет определить значения U_i и B_i , характеризующие быстрый и медленный процессы α -релаксации изученных сополимеров. В таблице представлены значения U_i и B_i исследованных образцов. Формула (5) дает возможность определить объемы кинетических единиц V_i , ответственных за соответствующий релаксационный процесс. Знание V_i позволяет оценить линейные размеры кинетических единиц l_i , полагая, что $V_i = l_i^3$. Значения V_i и l_i представлены в таблице.

Видно, что быстрый процесс α -релаксации сополимера ФМА-2 и 0,5% ДМЭГ характеризуется энергией активации 80 кДж/моль и размером кинетической единицы $l = 40 \text{ \AA}$. Следует отметить, что это значение практически совпадает с линейными размерами статистического сегмента Кунга А ПФМА-2. В работе [4] были определены параметры термодинамической жесткости ПФМА-2. Из данных о вязкости было получено, что $A_n = 40 \text{ \AA}$, а из данных о поступательном трении — $A_d = 50 \text{ \AA}$. Такое совпадение значений l , A_n и A_d не является случайным. Это обстоятельство — прямое

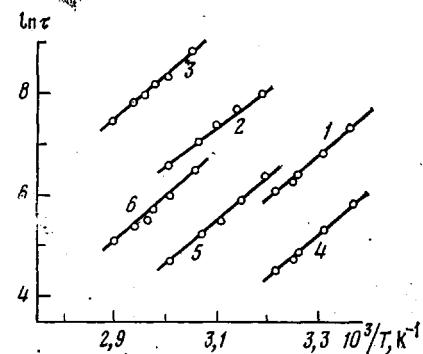


Рис. 4. Зависимость $\ln \tau = f(1/T)$ медленного процесса α -релаксации при $v=0,5$ (1), 3 (2), 10% (3) и быстрого процесса α -релаксации при $v=0,5$ (4), 3 (5), 10% (6) ДМЭГ в сополимере

подтверждение того, что в слабосшитых образцах ПФМА-2 основным механизмом α -процесса релаксации является подвижность свободных сегментов.

Медленный процесс релаксации, обнаруженный из данных о фотоупругости, характеризуется линейными размерами кинетических единиц $l \approx 200 \text{ \AA}$. По-видимому, этот процесс является проявлением подвижности сегментов ПФМА-2, соединенных с мостиковыми радикалами сшивавшего агента ДМЭГ. Это подтверждается тем, что с увеличением концентрации ДМЭГ в сополимере средний размер кинетической единицы, ответственной за быстрый процесс α -релаксации, возрастает и при $v=10\%$ составляет 150 \AA , что соответствует размерам кинетической единицы медленного процесса α -релаксации для слабосшитых образцов ПФМА-2. Этот экспериментальный факт естественным образом следует из того, что для сильносшитых образцов размер ветви сетки примерно совпадает (для

Энергетические и структурные характеристики быстрого и медленного процессов α -релаксации при разных концентрациях v ДМЭГ в сополимере

v	N_c	U	$B \cdot 10^{11}$	$V \cdot 10^{-5}, \text{ \AA}^3$	$l, \text{ \AA}$	U	$B \cdot 10^9$	$V \cdot 10^{-5}, \text{ \AA}^3$	$l, \text{ \AA}$
Быстрый процесс									
0,5	67	80	0,3	0,64	40	65	5	80	200
3,0	11	72	50,0	34,00	150	67	20	156	250
10,0	3	76	50,0	34,00	150	70	40	270	300
Медленный процесс									

$v=3\%$) или даже становится меньше (для $v=10\%$) размеров статистического сегмента ПФМА-2. Из работы [4] следует, что число мономерных единиц s в статистическом сегменте ПФМА-2, определенное методами вискозиметрии и диффузии, составляет $15,8 < s < 17,8$. Видно, что это значение примерно соответствует числу мономерных единиц ФМА-2 в ветви сетки N_c для образца, характеризующегося значением $v=3\%$.

Интересно отметить, что с ростом концентрации ДМЭГ в сополимере главный максимум α -процесса релаксации на кривых рис. 1 смещается в сторону высоких температур, при этом уменьшается его интенсивность и увеличивается ширина перехода. Уширение α -пика релаксации, очевидно, связано с изменением характера распределения кинетических единиц по энергиям, определяющим температуру их размораживания. Отмеченные закономерности обнаруживаются и для других сшитых полимерных структур [2]. Исследование временных зависимостей ДЛП, позволяющее установить бимодальность распределения времен релаксации α -перехода, свидетельствует о высокой чувствительности метода фотоупругости к изменениям оптических свойств полимеров в области температур переходов.

Обращает на себя внимание низкотемпературный максимум (рис. 1) при $T=-170^\circ$. Этот процесс обнаруживается также методом диэлектрической релаксации [5] для ПФМА-2. Видно, что температура этого перехода не зависит от концентрации ДМЭГ в сополимере. Этот максимум связан с локальными релаксационными процессами в боковых группах ПФМА-2.

Как видно из рис. 1, для всех исследованных образцов обнаруживается высокотемпературный максимум на кривых зависимостей $\operatorname{tg} \delta=f(T)$. Следует отметить, что наличие этого максимума является общей закономерностью поведения многих полимеров. Процесс, соответствующий этому максимуму, обозначается или λ -процессом релаксации по Бартеневу [1] или «ll»-переходом по Бойеру [6, 7] (температура T_u). Подробный анализ соотношения между температурами λ -процесса T_u и α -процесса T_c показывает [8], что они связаны линейным соотношением

$$T_u \approx T_c + \Delta T \quad (6)$$

Здесь ΔT – интервал температур, средняя экспериментальная величина которого для большого числа полимеров равна $\Delta T=76^\circ$.

Интересно отметить, что исследованные нами полимерные сетки не являются исключением из этой эмпирической закономерости. Среднее значение величины $\Delta T = T_u - T_c$ сополимеров ФМА-2 и ДМЭГ равно $\Delta T = 89^\circ$, что соответствует аналогичной величине, характеризующей другие полимеры. Связь величин T_c и T_u не является случайной и свидетельствует о том, что наблюдаемый λ -процесс, так же как и α -процесс релаксации, связан с одной из форм сегментальной подвижности молекулярных цепей. В частности, таким механизмом может быть резкое изменение при T_u кооперативного характера [8] сегментальной подвижности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
3. Грищенко А. Е., Будовская Л. Д., Ростовский Е. Н., Иванова В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2081.
4. Ямщиков В. М., Фомин Г. А., Сказка В. С., Захарова Э. Н., Кириллова И. Г., Тарасова Г. В., Будовская Л. Д., Ростовский Е. Н., Иванова В. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2713.
5. Борисова Т. И., Будовская Л. Д., Иванова В. Н., Никонорова Н. А., Ростовский Е. Н., Чичагова Е. Р., Шевелев В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2672.
6. Boyer R. F. Rubber Rev., 1963, v. 36, № 5, p. 1303.
7. Переходы и релаксационные явления в полимерах: Сб. статей/Под ред. Бойера Р. М. М.: Мир, 1968. 384 с.
8. Лобанов А. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1045.

Сыктывкарский государственный университет
им. 50-летия СССР
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
27.IV.1981

STUDY OF RELAXATIONAL PROPERTIES OF MOLECULAR NETWORKS OF POLYOCTAFLUOROAMYL METHACRYLATE BY PHOTOELASTICITY AND TORSION PENDULUM METHODS

*Grishchenko A. Ye., Kotov L. N., Afonin S. N.,
Budovskaya L. D., Ivanova V. N., Tkacheva N. I., Skazka V. S.*

Summary

The time dependences of photoelasticity and temperature dependences of mechanical properties of films of copolymers of octafluoroamyl methacrylate with ethylene glycol dimethacrylate have been studied. Three regions of mechanical loss were found. The transition at 170° is related with local processes in side groups. The main α -maximum of relaxation is due to the segments mobility; λ -maximum at $120-150^\circ$ is related with cooperative processes of segmental mobility; α -process is satisfactorily described by bimodal distribution of relaxation times. The dimensions of kinetic unities and activation energies of fast and slow processes of α -relaxation are determined. The average size of kinetic unities of α -process is increased with increasing of concentration v of ethylene glycol dimethacrylate affecting the degree of crosslinking of copolymer network.