

Образующиеся при этом радикалы, вероятно, рекомбинируют с радикалами соседних цепей, что приводит к образованию разветвленных, а в конечном итоге и спищих структур (после прогревания полимеров I – III остаются нерастворимые и неплавкие продукты).

Стабильность фталидного цикла в полимерах I – III неодинакова и определяется природой групп, соединяющих фенильные ядра в основной цепи. По степени ослабления устойчивости фталидного цикла эти группы можно расположить в следующий ряд: $-$, $<-O-$, $<-COO-$.

Относительно низкая термостабильность полимера III, вероятно, обусловлена низкой термической устойчивостью сложноэфирной группы в основной цепи, при распаде которой наряду с CO_2 образуется значительно большее по сравнению с распадом лактонного цикла фталидной группировки количество CO .

ЛИТЕРАТУРА

1. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 2, с. 355.
2. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М. Деп. № 4310-80.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Салазкин С. Н., Аскадский А. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 548.
4. Лактионов В. М., Журавлева И. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 2813.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
24.IV.1985

УДК 541.64:539.199

ОСОБЕННОСТИ СЕГМЕНТАЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТАХ

Берштейн В. А., Егоров В. М., Рыжов В. А.

Многие свойства полимеров контролируются молекулярными движениями, отвечающими основным релаксационным переходам – кооперативному α -переходу при T_c и ближайшему к нему аррениусовскому β -переходу. Обычно считают, что с α -перехода начинается сегментальное движение; по вопросу о механизме β -перехода существует ряд точек зрения [1–5]. В литературе говорилось о взаимосвязи α - и β -переходов [2, 6], единстве их природы [7, 8] и об отсутствии связи между ними [4]. Новые данные работ [5, 9, 10] позволили выдвинуть представление об общем механизме β -перехода в линейных (нежесткцепенных) полимерах и его связи с α -переходом, согласно которому сегментальное движение локально начинается уже с температуры β -перехода T_β , а его элементарный акт состоит в повороте участка цепи, близкого по величине к статистическому сегменту Куна. «Крупномасштабный» же акт α -перехода рассматривается как межмолекулярно коррелированное смещение нескольких соседних сегментов, таких же как в β -переходе.

Отдельного анализа в этой связи заслуживает вопрос о переходах в полимерах (ПМА) и других гребнеобразных полимерах с различными по длине боковыми радикалами, содержащими n углеродных атомов. Релаксационные аномалии (слабое изменение положения β -перехода с удлинением бокового радикала, несоблюдение соотношения Бойера [2] между T_β и T_c , слияние α - и β переходов уже при низких частотах в случае $n > 4$ [11, 12]), наблюдавшиеся у этих полимеров, дали основание пред-

положить, что рассматриваемые переходы вообще по сути своей различны [4]: α -переход имеет сегментальный характер и связан с преодолением межмолекулярных барьеров, а β -переход имеет иную природу и, в частности в ПММА определяется вращением боковой аллоксикарбонильной группы или движением внутри нее и контролируется в основном внутримолекулярным потенциальным барьером.

В отношении ПММА эти предположения не подтвердились, для него справедливы соотношение Бойера ($T_b/T_c \approx 0,75$ при 1 Гц) и найденные [5, 9, 10] зависимости для $Q_b \approx (0,3 \pm 0,05)$ $E_k S + 15$ кДж/моль и $Q_\alpha = (4 \pm 1)$ Q_b , где E_k – энергия когезии на 1 моль мономерных звеньев; S – число

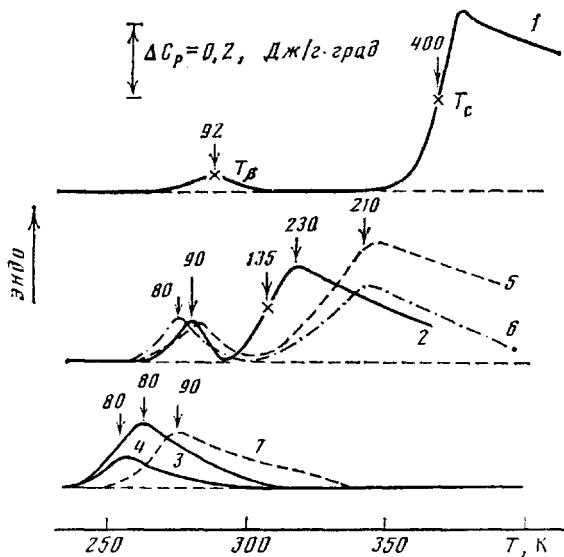


Рис. 1. Кривые ДСК для ПММА (1), ПБМА (2), ПОМА (3), ПДМА (4) и пластифицированного ПММА, содержащего 15 вес.% ДОФ (5), 30 вес.% ДОФ (6) и 50 вес.% ДБФ в образце (7). Скорость повышения температуры 10 град/мин. При температурах, указанных стрелками, приведены энергии активации молекулярного движения Q (кДж/моль) в максимуме пиков или на полувысоте ступенек теплоемкости

мономерных звеньев в статистическом сегменте; Q_b и Q_α – энергии активации переходов в расчете на 1 моль кинетических единиц. Активационный объем β -перехода в ПММА, как и в других изученных полимерах, близок к объему сегмента Куна [13]. С температуры T_b в ПММА действительно начинаются повороты участков цепей в несколько мономерных звеньев [14]; такова же величина «колебательного сегмента» в ПММА, оцененная по спектрам олигомеров [15]. Наконец, по длинноволновым ИК-спектрам подтверждено отнесение β -перехода в ПММА к крутильно-колебательному движению участка цепи величиной примерно в сегмент Куна ($S \approx 6$) с преодолением в основном межмолекулярных барьеров [16–18].

В данной работе исследовали молекулярное движение в аморфных ПМА с $n=1$, 4, 8 и 10 – ПММА, полибутилметакрилате (ПБМА), полиоктилметакрилате (ПОМА) и полидецилметакрилате (ПДМА) – методами ДСК и длинноволновой ИК-спектроскопии в области 30–300 см^{-1} . Поскольку ПМА характеризуются внутренней (химической) пластификацией боковыми радикалами, для сравнения были проведены также опыты с ПММА, пластифицированным диоктилфталатом (ДОФ, содержание 15 или 30 вес.%) и дигидрофталатом (ДБФ, содержание 50 вес.%). Получение кривых ДСК при 200–400 К, определение температур и энергий активации релаксационных переходов проводили с помощью калориметра DSC-2 «Perkin – Elmer», так же

как в работах [5, 9, 10], а получение ИК-спектров – по методике, описанной в работах [18, 19].

На рис. 1 приведены кривые ДСК (изменение теплоемкости ΔC_p с температурой) для четырех образцов ПМА и трех образцов пластифицированного ПММА; на кривой 1 указаны температуры T_c и T_b в ПММА при скорости нагревания 10 град/мин. Для них, а также для всех эндотермических пиков на полученных кривых ДСК были определены эффективные энергии активации молекулярного движения Q , значения которых приведены на рис. 1. Видно, что с понижением температуры пика отвечающая ему энергия активации резко (нелинейно) уменьшается; для пиков при промежуточных температурах $T_b < T < T_c$ величина Q переменна даже в пределах одного эндотермического пика (кривая 2).

Известно, что для β , γ , δ -релаксационных переходов в твердых полимерах соблюдается аррениусовское соотношение для частоты перескоков $v \approx v_0 \exp(-O/RT)$, где $v_0 \approx 10^{13 \pm 2}$ Гц [4], т. е. при условиях данных опытов, когда $v \approx 10^{-2} - 10^{-1}$ Гц Q (кДж/моль) ($0,27 - 0,3$) T (К). Выполнение этого соотношения является критерием квазинезависимого (и именно в этом смысле некооперативного) движения кинетических единиц. Из рис. 1 видно, что при пластификации ПММА α -переход с аномально высоким неаррениусовским значением $Q_\alpha \approx 400$ кДж/моль и резким скачком ΔC_p исчезает. На кривых 5 и 6 присутствуют пик, близкий по параметрам к β -пiku в исходном ПММА, и широкий пик в области температур $T_b < T < T_c$, относящийся, судя по значениям Q , к так называемой промежуточной релаксации частично кооперативного характера [10]. В образце с 50 вес.% ДБФ (кривая 7) обнаруживается только один переход с аррениусовским значением $Q \approx Q_\beta$.

Сравнение кривых 2–4 и 5–7 (рис. 1) показывает, что характер изменения кривых ДСК, температур и энергий активации переходов в ПМА с удлинением бокового алкильного радикала по существу такой же, как при пластификации ПММА. Как и для сильно пластифицированного ПММА, у ПОМА и ПДМА наблюдается только аррениусовский переход, близкий по параметрам к β -переходу в ПММА, но с несколько сниженными значениями T_{\max} и Q .

Примечательно также следующее обстоятельство. На рис. 1 (кривая 1) β -пик на порядок ниже ступеньки ΔC_p в α -переходе непластифицированного ПММА; подобное соотношение между высотами β - и α -пиков наблюдается обычно в спектрах механических потерь. Высота же пика на кривой 7 лишь наполовину ниже указанной ступеньки, т. е. в пересчете на ПММА в пластифицированном образце они почти равны. Аналогично высота пика на кривых ДСК для ПОМА и ПДМА (кривые 3 и 4) при пересчете только на цепи ПМА с вычетом массы боковых алкильных радикалов оказывается близка по высоте к ступеньке ΔC_p в α -переходе ПММА.

Эти результаты объяснимы с позиций представления, развиваемого в работах [5, 9, 10], о единой природе α - и β -переходов, согласно которому резкое снижение T_c -полимера при пластификации – это прежде всего следствие уменьшения кооперативного характера движения сегментов соседних цепей из-за нарушения межцепных взаимодействий [20]. В случае, когда макромолекулы полностью разъединены, осуществляется переход к кинетически независимому (некооперативному) движению сегментов. При этом стеклование (размягчение) в пластифицированном полимере осуществляется по механизму β -перехода (« $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение»), но реализуемому не локально, как обычно, а «массированно» – при размораживании движения столь же большого числа сегментов, как в обычном α -переходе. Потенциальный барьер движения сегмента контролируется в основном его межмолекулярным взаимодействием с окружением [5, 9], зависящим в данном случае от строения молекул пластификатора. Поскольку плотности энергии когезии ПММА и ДБФ практически одинаковы [21], этот барьер в ПММА при пластификации не изменился, что и

объясняет совпадение Q в максимуме кривой 7 рис. 1 с величиной Q_b в ПММА (кривая 1).

Полученные результаты позволили предположить, что характер сегментального движения в ПМА с большими алкильными радикалами по существу такой же, как в пластифицированном ПММА, т. е. из-за разъединения цепей радикалами движение также осуществляется по β -механизму — путем кинетически независимого смещения участков полиметакрилатных цепей, близких по размеру к сегменту Куна; последний в ПМА с $n=1-10$ изменяется слабо и содержит 6–8 мономерных звеньев [22]. Длинные

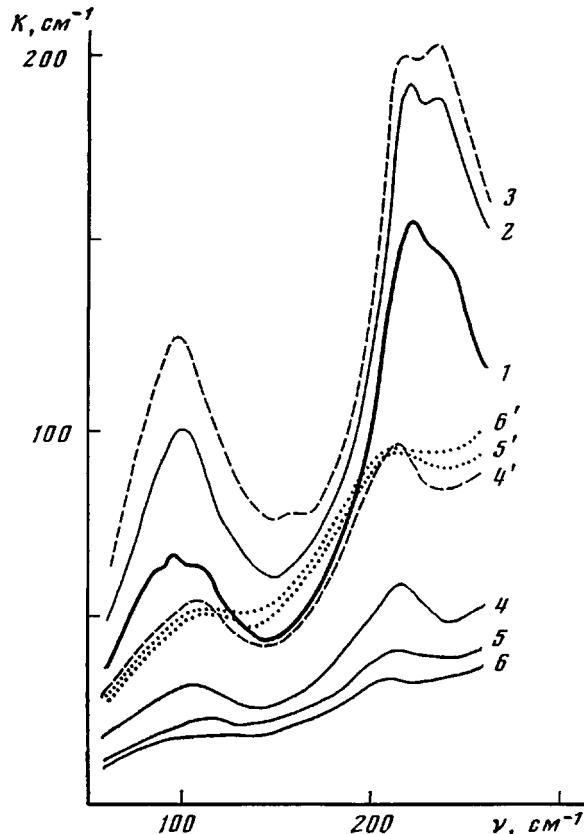


Рис. 2. Длинноволновые ИК-спектры ПМА: 1 — чистый ПММА; 2 и 3 — ПММА, содержащий 35 вес.% ДОФ или 50 вес.% ДБФ; 4 и 4' — ПБМА; 5 и 5' — ПОМА; 6 и 6' — ПДМА. Сопоставлены полные спектры (4–6) и спектры, пересчитанные путем исключения вклада от боковых радикалов (4'–6')

боковые радикалы, присоединенные к цепям через подвижные кислородные «шариры», ведут себя, по-видимому, квазинезависимо и в сегментальном движении основных цепей заметным образом не участвуют. Известно, что за движение боковых радикалов в ПМА отвечает γ -переход, наблюдаемый при 100–150 К (1 Гц) [11].

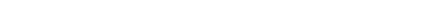
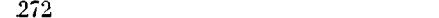
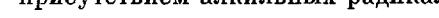
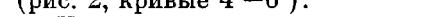
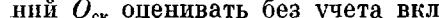
Такую модель сегментального движения в ПМА подтверждают длинноволновые ИК-спектры исследуемых объектов. На рис. 2 приведены спектры четырех ПМА и пластифицированного ПММА; контрольные опыты показали, что поглощение излучения пластификаторами здесь очень мало.

Полосу поглощения 95 см^{-1} в спектре ПММА раньше предположительно относили к крутильному колебанию сложноэфирной группы [23], а полосу 225 см^{-1} — к неплоскостному скелетному колебанию в основной цепи [24]; дублетная структура последней (220 и 230 см^{-1}) обусловлена присутствием разных конформеров. Исследования ИК-спектров ряда полимеров, включая ПММА, и их связи с молекулярными характеристиками [16–18] позволили получить более полную информацию об этих полосах.

Расчет потенциальных барьеров ограниченных крутильных колебаний (либрации) боковых групп и мономерных звеньев полимеров показал, что поглощение в области 25 – 130 см^{-1} для ряда полимеров (в том числе полосу 95 см^{-1} в ПММА) следует относить к либрации мономерного звена. Обнаруженное равенство барьера либрации $Q_a \approx E_\kappa/3$ [16] свидетельствует о преимущественно межмолекулярной его природе: $E_\kappa/3$ соответствует энергиям активации течения жидкостей, состоящих из малых молекул [25], и деформации полимеров, в расчете на мономерное звено [26]. Вместе с тем потенциальные барьеры низкочастотных скелетных крутильных колебаний в цепях полимеров, в том числе отвечающих полосе 220 – 230 см^{-1} в ПММА, оказались близкими к энергиям активации β -перехода ($Q_{ck} \approx Q_\beta$), а проявляющийся в этом движении крутильно-колебательный сегмент — соизмеримым со статистическим сегментом Куна [16]. Последнее подтверждено также для ПММА и ПС по характерным изменениям их длинноволновых ИК-спектров при дозированном химическом спивании цепей [17].

Из рис. 2 видно, что характер спектра ПММА при пластификации сохраняется: повышается лишь интенсивность полос 95 и 220 – 230 см^{-1} и происходит перераспределение интенсивностей компонент 220 и 230 см^{-1} в пользу последней (спектры даны в расчете на полимер). Эти изменения, очевидно, связаны с увеличением количества колеблющихся единиц и амплитуд колебаний, а перераспределение интенсивностей в дублете 220 – 230 см^{-1} свидетельствует об изменении конформационного состава при пластификации.

Особенно примечательно, что длинноволновой ИК-спектр не претерпевает также принципиальных изменений при внутренней пластификации — переходе от ПММА к ПБМА, ПОМА и ПДМА (рис. 2). Для понимания этого факта важно, что соотношения $Q_a \approx E_\kappa/3$ и $Q_{ck} \approx Q_\beta$ оказались справедливыми для ПБМА, ПОМА и ПДМА, но лишь если вычисление Q_a и E_κ проводить в расчете не на все мономерное звено, а для его части — до кис-



ЛИТЕРАТУРА

1. *McCrum N., Read B., Williams G.* Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. L.: Wiley, 1967. 617 p.
2. *Boyer R.* Polymer, 1976, v. 17, № 1, p. 996.
3. *Kolažik J.* In: Advances in Polymer Sci., 1982, v. 46, p. 119.
4. *Heijboer J.* Internat. J. Polymer Mater., 1977, v. 6, № 1/2, p. 11.
5. *Берштейн В. А., Егоров В. М.* Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 11, с. 2448.
6. *Gotlib Yu. J.* Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3365.
7. *Johari G.* Ann. N. Y. Acad. Sci., 1976, v. 279, p. 117.
8. *Brereton M., Davies G.* Polymer, 1977, v. 18, № 8, p. 764.
9. *Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А.* Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 3, с. 627.
10. *Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А.* Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 11, с. 2459.
11. *Heijboer J.* Proc. Internat. Conf. Phys. of Non Cryst. Solids. Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1965, p. 231.
12. *Платэ Н. А., Шибаев В. П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 100.
13. *Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2272.
14. *Wendorff J.* In: Proc. 4th Internat. Conf. Phys. Non Cryst. Solids. Aedermannsdorf: Trans. Techn. Publ, 1977, p. 94.
15. *Озерковский Б. В., Рощупкин В. П.* Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 157.
16. *Берштейн В. А., Рыжов В. А.* Докл. АН СССР, 1985, т. 284, № 4, с. 890.
17. *Берштейн В. А., Рыжов В. А., Ганичева С. И., Гинзбург Л. И.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1385.
18. *Берштейн В. А., Рыжов В. А.* Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 1, с. 162; J. Macromolec. Sci. Phys., 1984, v. 23, № 2, p. 271.
19. *Рыжов В. А., Тонков М. В.* В кн.: Молекулярная спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973, вып. 2, с. 108.
20. *Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А.* Матер. II Всесоюз. конф. по пластификации полимеров. Казань, 1984, с. 24.
21. *Несторов А. Е.* Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984, т. 1, с. 184, 188.
22. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Химия, 1964, с. 287.
23. *Белопольская Т. В.* Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 6, с. 1388.
24. *Manley T., Martin C.* Polymer, 1971, v. 12, № 8, p. 524.
25. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
26. *Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А.* Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 3, с. 767.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
5.V.1985