

УДК 541.64:539.893

СТЕКЛОВАНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Скородумов В. Ф., Годовский Ю. К.

Приведены результаты исследования стеклования ПММА при давлениях до 700 МПа в интервале температур 370–490 К. Зависимость температуры стеклования T_c от давления имеет асимптотический характер, причем T_c практически перестает зависеть от давления выше 500 МПа. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения теории стеклования Гиббса – ДиМарцио.

В теории стеклования полимеров существуют два достаточно противоположных вывода относительно зависимости температуры стеклования T_c от давления p . Согласно теории свободного объема, температура стеклования должна неограниченно возрастать с повышением p [1]. С другой стороны, теория Гиббса – ДиМарцио предсказывает асимптотический характер зависимости $T_c(p)$, причем выход на асимптоту должен наблюдаться при $p \approx 1$ ГПа [2]. Столь же противоположным оказывается вывод этих теорий относительно зависимости объема V от p на линии перехода: теория свободного объема предсказывает независимость V от p , а теория Гиббса – ДиМарцио – уменьшение V с увеличением p . Поэтому вопрос о зависимости температуры стеклования и других термодинамических параметров полимерных стекол от p имеет принципиальное значение для выяснения природы и механизма стеклования. Большинство проведенных к настоящему времени экспериментальных исследований зависимости $T_c(p)$ ограничено сравнительно низкими давлениями. Лишь в работе [3] такие измерения выполнены до давлений 750 МПа. В связи с этим основная цель исследования – изучение стеклования типичного аморфного полимера – ПММА в интервале $p \leq 700$ МПа.

На результаты исследований полимеров при повышенных давлениях большое влияние оказывает тип установки высокого давления, на которой проводятся исследования [4]. Мы проводили исследования на установке квазигидростатического типа [5] с помощью дилатометра высокого давления [6]. Такая методика позволяет получать наиболее надежные данные.

Давление измеряли манометром сверхвысокого давления класса точности 1,0, температуру – хромель-алюмелевой термопарой. По результатам калибровки точность измерения температуры составила ± 1 К, объема $\pm 8\%$. Скорости нагревания и охлаждения не превышали 3 град/мин. Объектом исследования являлся атактический ПММА с $M \approx 3 \cdot 10^6$. Вес образца 2,2 г. T_c определяли в изобарических экспериментах по характерному излому на кривой зависимости объема от температуры.

Зависимость T_c от p представлена на рис. 1. На ней можно выделить два участка. На начальном участке (до $p \sim 500$ МПа) T_c достаточно заметно повышается с увеличением p . Скорость роста составляет ~ 20 град/ 100 МПа. На втором участке (при $p > 500$ МПа) отчетливо проявляется асимптотический характер зависимости T_c от p . Здесь T_c практически не зависит от p и равна ~ 485 К. Подобная зависимость наблюдалась и в работе [3].

Зависимость удельного объема образца v от p при стекловании показана на рис. 2. При повышении p до 400 МПа v уменьшается на $\sim 25\%$. При дальнейшем повышении p объем уменьшается очень слабо.

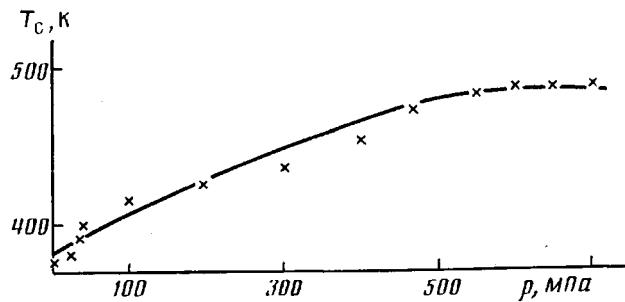


Рис. 1. Зависимость T_c ПММА от p

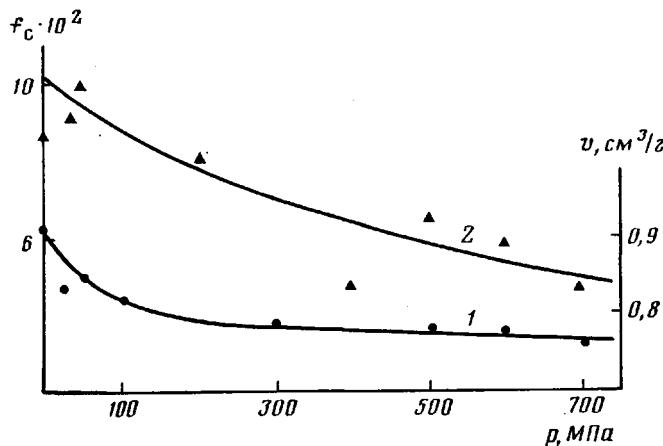


Рис. 2. Зависимость удельного объема v (1) и доли свободного объема f_c (2) при стекловании от p

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов теплового расширения α_{jk} и α_c от p при стекловании. Они являются монотонно убывающими функциями от p , причем α_{jk} уменьшается быстрее, чем α_c , что ведет к уменьшению разности $(\alpha_{jk} - \alpha_c)$ с ростом p .

Согласно работе [2], доля свободного объема при стекловании f_c определяется как $f_c = (\alpha_{jk} - \alpha_c) T_c / (1 + \alpha_{jk} T_c)$. Построенная по этой формуле зависимость f_c от p представлена на рис. 2. Она является монотонно убывающей функцией от p .

Из литературы известно, что экспериментальные данные для полимеров должны удовлетворять следующим соотношениям: $dT_c/dp < (\beta_{jk} - \beta_c) / (\alpha_{jk} - \alpha_c)$ и $dT_c/dp = T_c \bar{V} (\alpha_{jk} - \alpha_c) / \Delta C_p$, где β_{jk} , β_c — коэффициенты изотермической сжимаемости при температуре T соответственно выше и ниже T_c ; ΔC_p — скачок теплоемкости при стекловании. Поэтому мы ограничились лишь оценкой ΔC_p из второго соотношения. При оценке ΔC_p использовали аппроксимацию $dT_c/dp = 20$ град/100 МПа при $p \leq 500$ МПа и $dT_c/dp = 0$ при $p > 500$ МПа. Итак, при $p > 500$ МПа $\Delta C_p \rightarrow \infty$. Рассчитанная таким образом зависимость величины ΔC_p от p показана на рис. 4.

С позиции теории свободного объема, получившей наибольшее распространение к настоящему времени, не удается объяснить непротиворечивым образом наблюдаемое изменение $T_c(p)$, зависимость f_c от p и другие полученные экспериментальные данные. Поэтому рассмотрим наши результаты с позиций энтропийной теории Гиббса — ДиМарцио. К сожалению, до сих пор количественного сравнения теории с экспериментальными данными при повышенном давлении не делалось. В связи с этим рассмотрим необходимые соотношения этой теории несколько подробнее. Согласно указанной теории при равенстве конфигурационной энтропии S_k нулю в полимерах должен происходить фазовый переход второго рода, причем температура перехода T_2 является нижним пределом экспериментально наблюдавшейся T_c при бесконечно медленном охлаждении. Для про-

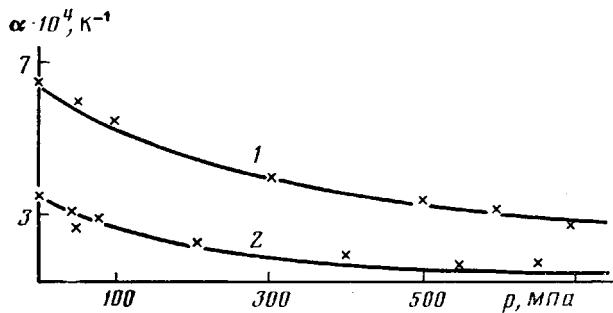


Рис. 3. Зависимость α_{∞} (1) и α_c (2) при T_c от p

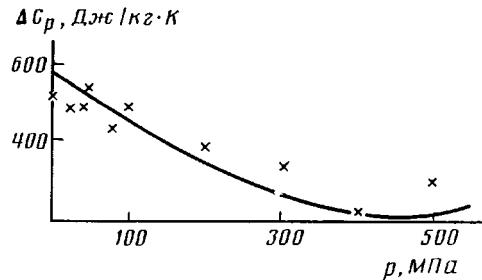


Рис. 4. Зависимость ΔC_p при стекловании от p

стоты ограничимся поворотно-изомерной аппроксимацией в теории Гиббса — ДиМарцио [7]. При такой аппроксимации предполагается, что связи в макромолекулах могут находиться лишь в двух состояниях: с повышенной энергией (*гош*-состояние) и с пониженной (*транс*-состояние). Тогда, согласно работе [7], T_2 определяется из соотношения

$$S_k = kx n_x \left\{ -\frac{V_0}{V_x} \ln S_0 + \frac{z-2}{2Vx} \ln \frac{V_0}{S_0} - \frac{\ln S_x}{x} + \right. \\ \left. + \frac{\ln \{(z/2-1)+1\}(z-1)/2}{x} + \right. \\ \left. + \frac{x-3}{x} \{ \ln [1+(z-2) \cdot \exp(-\Delta\varepsilon/kT_2)] + f \Delta\varepsilon/kT_2 \} \right\} = 0, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; n_x — количество макромолекул со степенью полимеризации x ; V_0 — доля свободного объема ($V_0 = n_0/xn_x + n_0$, n_0 — количество пустых мест (дырок) в квазикристаллической решетке, на которую укладываются макромолекулы); V_x — доля занятого объема ($V_x = 1 - V_0$); f — доля связей, находящихся в *гош*-состоянии; z — координационное число решетки; $S_0 = z n_0 / [(z-2)x+2] n_x + z n_0$; $S_x = 1 - S_0$; $\Delta\varepsilon$ — разность энергий в *гош*- и *транс*-положении. Величины f и n_0 , входящие в это уравнение, должны в свою очередь определяться из следующих уравнений:

$$f = \frac{(z-2) \exp(-\Delta\varepsilon/kT_2)}{1 + (z-2) \exp(-\Delta\varepsilon/kT_2)} [7], \quad (2)$$

n_0 определяется из уравнения [8]

$$\ln \left(\frac{V_0^{z/2-1}}{S_0^{z/2}} \right) - \frac{E_h S_x^2}{kT_2} - \frac{pC}{kT_2} + \frac{3\gamma' V_x \hbar \omega}{kT_2} \left[\frac{1}{2} + \frac{\exp(-\hbar \omega/kT_2)}{1 - \exp(-\hbar \omega/kT_2)} \right] = 0, \quad (3)$$

где C — объем элементарной ячейки в решетке; E_h — дырочная энергия; \hbar — постоянная Планка; ω — круговая частота; γ' — параметр (с хорошим приближением можно положить $\gamma' = 1/2$). При выводе уравнения (3) макромолекулы рассматривались как системы x частиц, связанных между собой квазиупругими силами и совершающих колебания около положений рав-

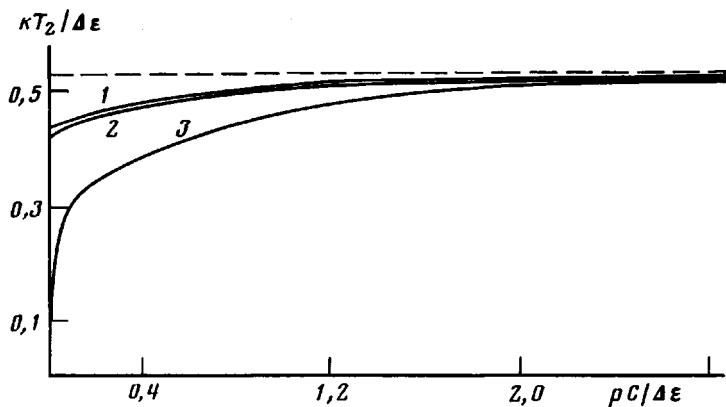


Рис. 5. Зависимость температуры фазового перехода второго рода T_2 от давления. Штриховая линия отвечает величине $kT_2/\Delta\epsilon=0,521$. Здесь и на рис. 6 построенные кривые отвечают следующим значениям параметров: 1 — $\Delta\epsilon/E_h=1$, $x=30\,000$; 2 — $\Delta\epsilon/E_h=1$, $x=1000$; 3 — $\Delta\epsilon/E_h=10$, $x=30\,000$. Во всех случаях $z=4$

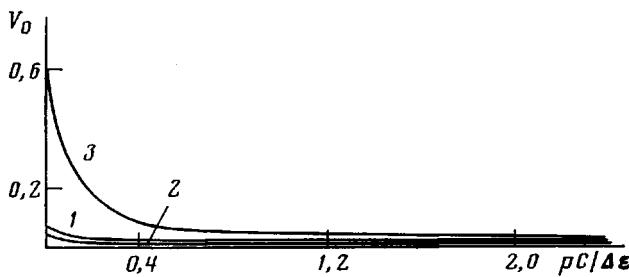


Рис. 6. Зависимость V_0 от p при стеклование

новесия с одинаковой частотой ω . Таким образом, T_2 определяется из совокупности трех сложных трансцендентных уравнений, в которые входят много независимых переменных величин. Для упрощения дальнейших вычислений ограничимся случаем, когда ω слабо зависит от n_0 . Тогда в уравнении (3) можно пренебречь членом, зависящим от ω . На рис. 5 представлены зависимости T_2 от p , полученные из уравнений (1)–(3) с учетом сделанного приближения для различных x и E_h при $z=4$. При заданном постоянном p с увеличением x растет и T_2 , однако это повышение незначительно при больших x . С уменьшением величины отношения $\Delta\epsilon/E_h$ быстрее достигается предельное значение для T_2 . Зависимость V_0 от p при тех же величинах x , E_h и z показана на рис. 6. V_0 является убывающей функцией от p , причем при $p \rightarrow \infty$ $V_0 \rightarrow 0$. С уменьшением величины отношения $\Delta\epsilon/E_h$ быстрее уменьшается и V_0 . При больших x влияние величины $\Delta\epsilon/E_h$ на V_0 мало. Уравнение асимптот кривых, представленных на рис. 5, можно получить из уравнений (1) и (2), положив в формуле (1) $V_0=0$ (так как $V_0 \rightarrow 0$ при $p \rightarrow \infty$). Оно имеет вид

$$\begin{aligned} & \frac{z-2}{2} \ln \left[\frac{(z-2)x+2}{xz} \right] + \frac{1}{x} \ln \left\{ \frac{[(z-2)x+2](z-1)}{2} \right\} - \frac{1}{x} + \\ & + \frac{x-3}{x} \left\{ \ln [1 + (z-2) \exp(-\Delta\epsilon/kT_2')] + \right. \\ & \left. + \frac{\Delta\epsilon}{kT_2'} \cdot \frac{(z-2) \exp(-\Delta\epsilon/kT_2')}{1 + (z-2) \exp(-\Delta\epsilon/kT_2')} \right\} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь T_2' — асимптотическое значение T_2 (т. е. T_2 при $p \rightarrow \infty$). Необходимо отметить, что, как видно из уравнения (4), T_2' не зависит от величины отношения $\Delta\epsilon/E_h$ и растет с увеличением x . При $x=30\,000$ $kT_2'/\Delta\epsilon=0,5211$, при $x=1000$ $kT_2'/\Delta\epsilon=0,5166$ (весь $z=4$). Из выражения (4)

можно получить уравнение для T_2'' – температуры, к которой стремится T_2' при $x \rightarrow \infty$. Оно имеет вид

$$T_2'' = \beta \Delta \varepsilon / k, \quad (5)$$

где β – параметр, зависящий только от z . Например, для $z=3$ $\beta=0,8613$; для $z=4$ $\beta=0,5214$; для $z=5$ $\beta=0,4219$; для $z=6$ $\beta=0,3706$ и т. д. Уравнение (5) позволяет получить величину T_2'' , зная $\Delta \varepsilon / k$, и, наоборот, получить величину $\Delta \varepsilon / k$, зная T_2'' . Экспериментально определяемая T_c больше T_2 . В литературе предложены различные оценки зависимости между T_c и T_2 при атмосферном давлении. Адам и Гиббс [9] предполагают, что $T_c/T_2=1,30 \pm 8,4\%$; Моуканин и Симха [10] полагают, что $T_2 \approx T_c \cdot 4/5$. Лишь недавно получено экспериментальное подтверждение, что предположение Адама и Гиббса выполняется и при повышенном давлении [11, 12]. Тогда, применяя их соотношение между T_c и T_2 , из уравнений (1)–(5) можно получить T_c , T_c' (T_c при $p \rightarrow \infty$), T_c'' (T_c' при $x \rightarrow \infty$) и, в частности, соотношение

$$T_c'' = \gamma \Delta \varepsilon / k, \quad (6)$$

где γ – параметр, зависящий только от z . Например, для $z=3$ $\gamma=1,12$; $z=4$ $\gamma=0,6778$; $z=5$ $\gamma=0,5485$; $z=6$ $\gamma=0,4818$ и т. д. Уравнение (6) позволяет определить величину T_c'' по известному значению $\Delta \varepsilon / k$ и наоборот. Для ПММА можно положить $z=4$, $\gamma=0,6778$ и $T_c''=485$ К. Тогда из формулы (6) получим, что $\Delta \varepsilon / k=715$ К. Эта величина хорошо согласуется с независимой оценкой значения $\Delta \varepsilon / k$ по конформационной теплоемкости ПММА [13].

Полученная в наших экспериментах скорость роста T_c для ПММА типична для аморфных полимеров при не очень высоких давлениях [14–17]. Некоторую немонотонность в изменении T_c при $p \leq 500$ МПа можно объяснить, по-видимому, неоднородностью упаковки макромолекул по объему образца.

Обнаруженное экспериментально уменьшение объема при стекловании с ростом p совпадает с литературными данными для ПММА [14] и других полимеров [15]. Как показал О'Рейли [15], неравенство $dT_c/dp < -(\beta_{jk} - \beta_c)/(\alpha_{jk} - \alpha_c)$ является прямым следствием экспериментально наблюдавшегося уплотнения вдоль линии перехода. Довольно сильное (до ~25%) уменьшение v при повышении p до 400 МПа можно объяснить рыхлостью упаковки макромолекул. Более слабое уменьшение v при $p \geq 400$ МПа обусловлено, по-видимому, исчерпанием пустых мест в образце при таких давлениях.

Полученные экспериментальные зависимости α_{jk} и α_c от p при стекловании удовлетворительно совпадают с данными для ПММА [14]. Оценка величины разности $(\alpha_{jk} - \alpha_c)$ при $p \rightarrow \infty$ по теории Гиббса – ДиМарцио дает значение, равное нулю, что качественно совпадает с изменением этой разности с ростом p в наших экспериментах. Для построения теоретической зависимости разности $(\alpha_{jk} - \alpha_c)$ от p , согласно указанной теории, необходимо знать величину E_h . Ввиду отсутствия достоверных данных о величине E_h количественное сравнение экспериментальной зависимости $(\alpha_{jk} - \alpha_c)$ от p с теоретической не проводилось.

Зависимость f_c от p при стекловании удовлетворительно совпадает с данными для ПММА [14] и выводами теории Гиббса – ДиМарцио, но расходится с выводами теории свободного объема.

Количественное сравнение теоретических и экспериментальных величин ΔC_p при различных p не проводилось из-за отсутствия надежных данных величин E_h .

Зависимость T_c от p для ПММА имеет предсказываемый теорией Гиббса – ДиМарцио асимптотический характер, проявляющийся при $p > 500$ МПа. Объем образца при стекловании с ростом p уменьшается, как и доля свободного объема. α_{jk} и α_c с повышением p монотонно убывают, причем разность $(\alpha_{jk} - \alpha_c)$ уменьшается с ростом p . ΔC_p с увеличением p уменьшается. Таким образом, полученные экспериментальные данные согласуются с выводами теории Гиббса – ДиМарцио и не согласуются с выводами теории свободного объема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Simha R., Boyer R. F. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 5, p. 1003.
2. DiMarzio E. A., Gibbs J. H., Fleming P. D., Sanchez I. C. Macromolecules, 1976, v. 9, № 5, p. 763.
3. Штаркман Б. П., Монич И. М., Аржаков С. А., Авербах Н. Ю. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1047.
4. Curro J. G. J. Macromol. Sci. C, 1974, v. 11, № 2, p. 321.
5. Сокольский В. А., Когов Н. М., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Фролов Ф. Я., Веселов О. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 1420.
6. Когов Н. М., Сокольский В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2604.
7. Gibbs J. H., DiMarzio E. A. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 3, p. 373.
8. DiMarzio E. A., Dowell F. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 10, p. 6061.
9. Adam G., Gibbs J. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 1, p. 139.
10. Moacanin J., Simha R. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, № 3, p. 964.
11. Dalal E. N. Polymer Letters, 1984, v. 22, № 10, p. 547.
12. Dalal E. N., Phillips P. J. Macromolecules, 1983, v. 16, № 6, p. 890.
13. O'Reilly J. M. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, № 10, p. 4043.
14. Авербах Н. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дзержинск: НИИ химии и технологии полимеров, 1981. 217 с.
15. O'Reilly J. M. Modern Aspects of the Vitreous State/Ed. by Mackenzie J. D. L.: Butterworths, 1960, v. 3.
16. Miller A. A. J. Polymer Sci., A-2, 1966, v. 4, № 3, p. 415.
17. Kimmel R. M., Uhlmann D. R. J. Appl. Phys., 1970, v. 41, № 7, p. 2917.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14.VI.1985

GLASS TRANSITION OF POLYMETHYL METHACRYLATE AT Elevated Pressures

Skorodumov V. F., Godovskii Yu. K.

Summary

Glass transition in PMMA has been studied under pressures up to 700 MPa in the 370-490 K temperature range. The dependence of T_g on pressure has the asymptotic character with T_g being practically independent on pressure above 500 MPa. The results are discussed from the viewpoint of the Gibbs-DiMarzio glass transition theory.