

УДК 541.(64+24):539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ВЫСОКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ИХ СТРУКТУРНОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ

© 1993 г. Г. М. Бартенев*, В. А. Ломовской*, Е. Ю. Овчинников**,
Н. Ю. Карапашова*, В. В. Тулинова***

*Институт физической химии Российской академии наук

117915 Москва, Ленинский пр., 31

**Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина

606006 Дзержинск Нижегородской обл.

***Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина

119882 Москва, М. Пироговская, 1

Поступила в редакцию 17.08.92 г.

Методами динамической механической релаксационной спектрометрии в непластифицированном и пластифицированном ПММА высокой молекулярной массы наблюдали двенадцать релаксационных переходов. Шесть мелкомасштабных переходов относятся к различным формам внутримолекулярной подвижности, а шесть других к различным локальным и сегментальным формам межмолекулярных взаимодействий. Из последних только три типа релаксационных переходов чувствительны к пластификатору: α -переход связан с сегментальной подвижностью; β -переход, обусловленный вращением боковых метилэфирных групп вокруг оси полимерной цепи, и γ_3 -переход, связанный с вращением эфирной группы около оси, нормальной к цепи.

На основании химического строения полимерной цепи можно предсказать большинство физических релаксационных переходов в линейном полимере. В качестве примера в настоящей работе рассмотрены релаксационные свойства ПММА с $M_w = 5 \times 10^6$, синтезированного в НИИ химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина. По данным пиролиза и пиролитической масс-спектрометрии [1, с. 117 - 124], такой высокомолекулярный ПММА в отличие от относительно низкомолекулярного ($M_w = 1.5 \times 10^5$) не имеет в полимерных цепях слабых химических связей и, следовательно, характеризуется более однородным строением цепей.

Цель работы – выяснить структурное происхождение всех возможных физических процессов релаксации в высокомолекулярном атактическом ПММА в непластифицированном и пластифицированном состоянии (15 мас. % дибутилфталата). Стандартная температура стеклования исследуемого ПММА 109°C, а пластифицированного – 75°C.

Для разрешения всех возможных релаксационных переходов применяли три метода динамической механической релаксации [2]: свободные затухающие колебания, вынужденные колебания и резонансные колебания на трех различных крутильных маятниках, что позволило охватить широкий диапазон частот от 10^{-4} до 10^6 Гц. Для этих

частот спектры внутреннего трения получены в интервале температур –100 ... +350°C.

Некоторые характерные спектры внутреннего трения при низких, средних и высоких частотах представлены для непластифицированного ПММА на рис. 1 - 3, а для пластифицированного – на рис. 4. Температуры релаксационных переходов T_i соответствуют максимумам механических потерь на спектре.

Из химической структуры полимерной цепи ПММА (рис. 5) можно ожидать существование ряда мелкомасштабных релаксационных переходов, связанных с внутримолекулярными формами вращательных движений атомных групп около различных осей. По принятой нами классификации [3] все вращательные движения (степени свободы) атомных групп около оси полимерной цепи обозначаются как β -процессы. В цепи ПММА (рис. 5) имеются две такие группы – CH_2 и $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCN}_3$ (β_{CH_2} и β -процессы). Все же вращательные степени свободы, относящиеся к боковым группам, обозначаются как γ -процессы релаксации. К ним относится (рис. 5) вращение метильной группы CH_3 в эфирной группе COOCN_3 (γ_1 -релаксация) и α -метильной группы, связанной непосредственно с полимерной цепью (γ_2 -релаксация). Более сложные крутильные движения осуществляются затем полярной группой OCH_3 (γ_3 -релаксация) и всей эфирной группой

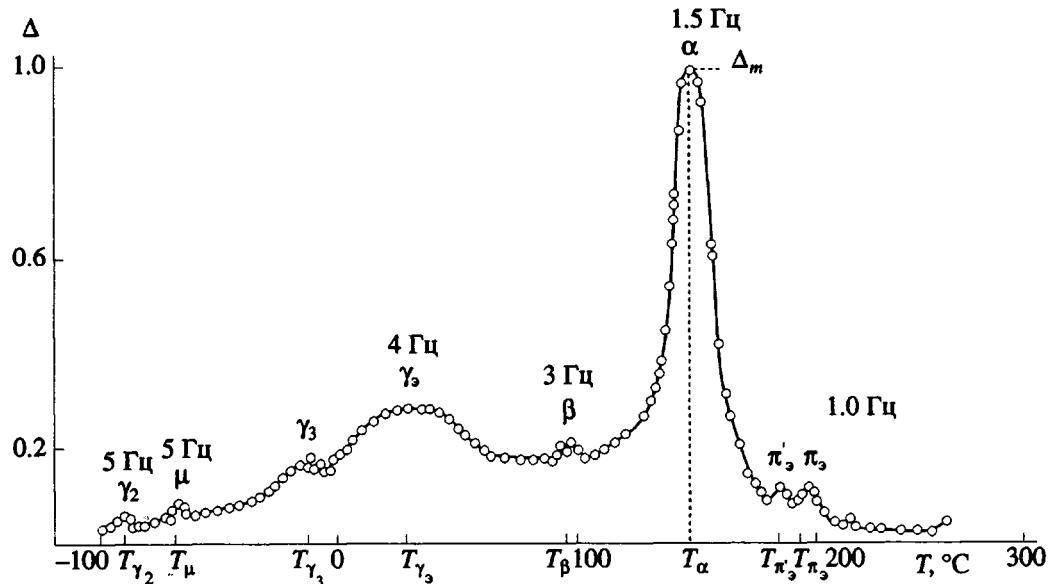


Рис. 1. Спектр внутреннего трения ПММА, полученный методом свободных крутильных колебаний на горизонтальном крутильном маятнике при частотах $v = 1 - 5$ Гц (Δ – логарифмический декремент затухания).

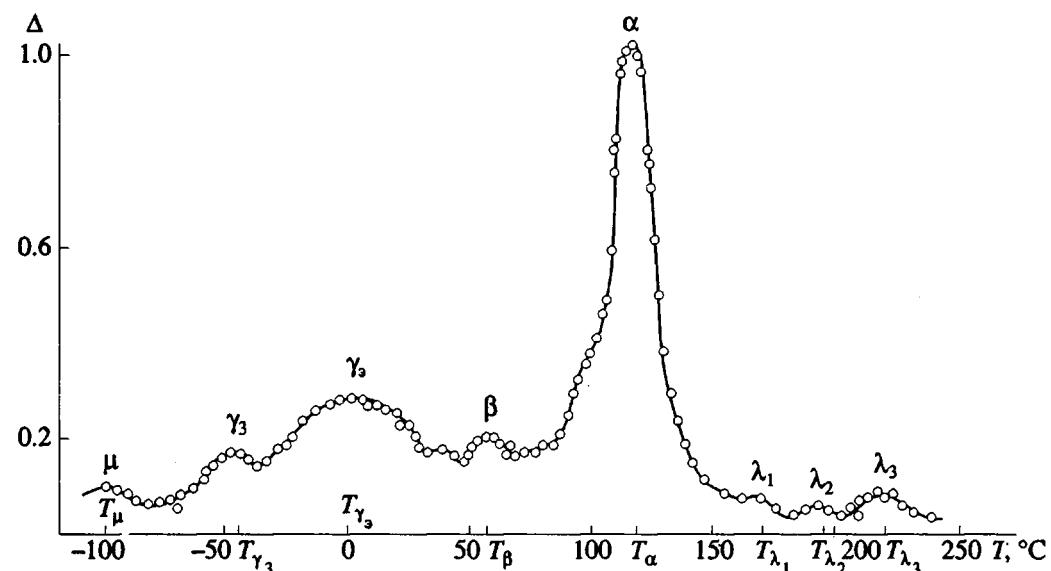


Рис. 2. Спектр внутреннего трения ПММА, полученный методом вынужденных крутильных колебаний на вертикальном обратном крутильном маятнике при низкой частоте $v = 3.5 \times 10^{-2}$ Гц.

COOCH_3 около поперечной к оси цепи (γ_3 -релаксация).

Кроме того, мелкомасштабные процессы релаксации могут наблюдаться вследствие распада локальных физических узлов между сильно полярными эфирными COOCH_3 -группами с дипольным моментом 1.9 Д (π_3 -релаксация), а локальные взаимодействия между эфирной и α -метильной группой CH_3 могут приводить к π'_3 -релаксации, близкой к π_3 -релаксации. Из-за случай-

ного характера образования локальных физических узлов только часть боковых групп образует между собой диполь-дипольные связи, распад которых происходит при температурах π_3 - и π'_3 -переходов. Другая часть находится в свободном состоянии и способна совершать различные вращательные движения типа γ_1 -, γ_2 -, γ_3 - и γ_5 -релаксации. Все эти мелкомасштабные переходы внесены в таблицу.

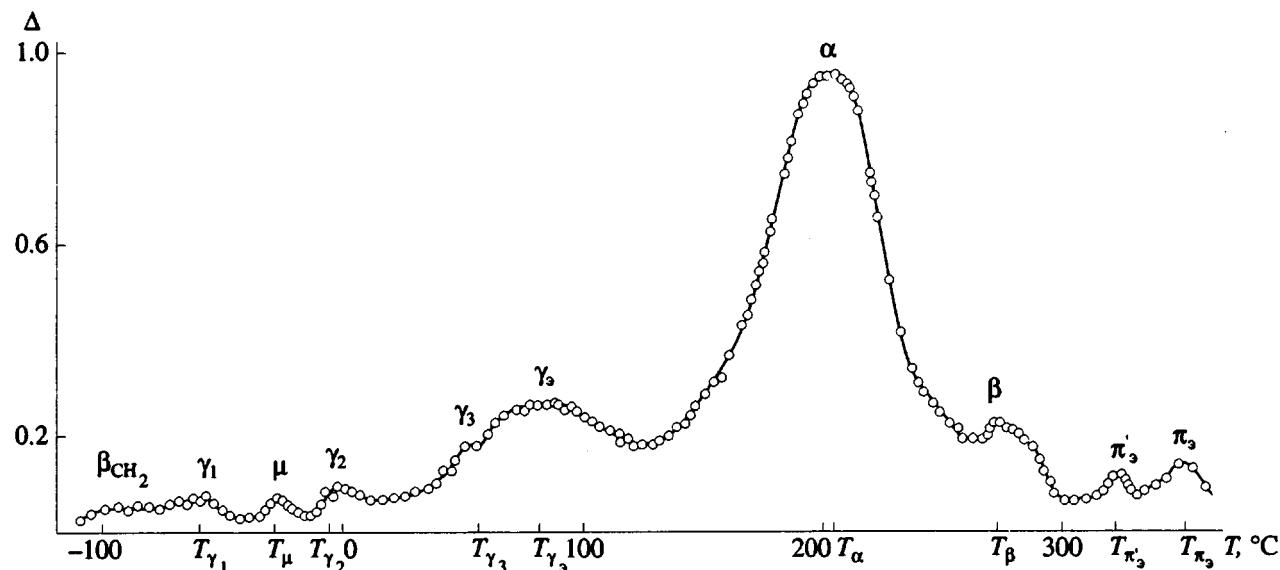


Рис. 3. Спектр внутреннего трения ПММА, полученный методом резонансных крутильных колебаний при высокой частоте $v = 5 \times 10^2$ Гц.

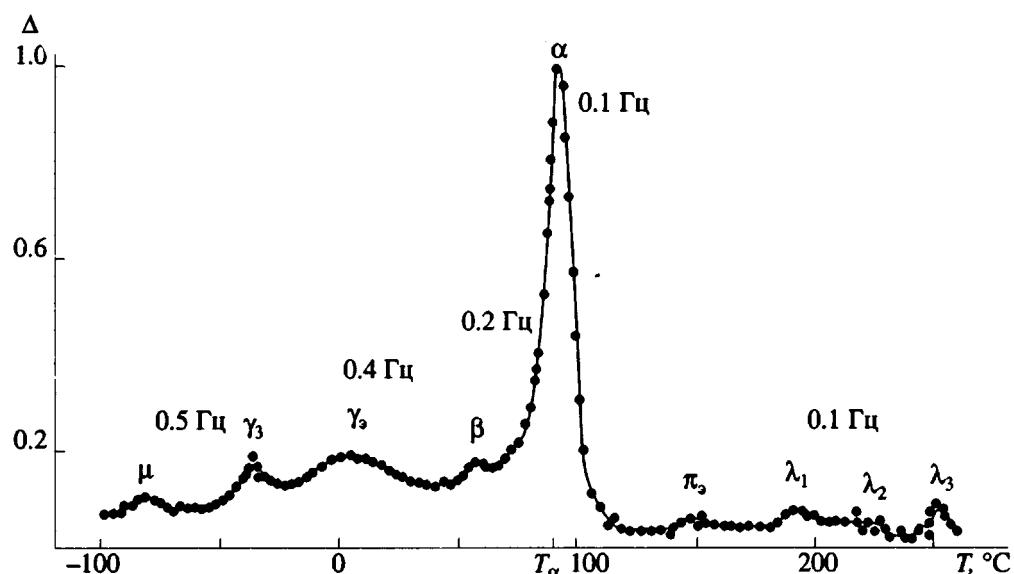


Рис. 4. Спектр внутреннего трения пластифицированного ПММА, полученный методом свободных затухающих крутильных колебаний на вертикальном обратном крутильном маятнике при низкой частоте $v = 0.1$ Гц.

В полимерах в присутствии растворенной воды возможен еще один мелкомасштабный релаксационный процесс μ_H , возникающий вследствие распада физических узлов — слабых водородных связей между эфирными группами соседних цепей. По данным работ [4 - 6], в ПММА этот переход связан с присутствием растворенной воды. В сухом образце он не наблюдается. При $v = 0.98$ Гц и 50%-ной влажности температура перехода в атактическом ПММА $T_i = -82^\circ\text{C}$, в изотактическом при $v = 1.14$ Гц $T_i = -95^\circ\text{C}$ [4]. При

частотах 5; 3.5×10^{-2} и 5×10^2 Гц μ_H максимум наблюдается соответственно при температурах -68 (рис. 1), -100 (рис. 2) и -29°C . Следовательно, изучаемый ПММА при $v = 1$ Гц дает $T_{\mu_H} = -80^\circ\text{C}$, что совпадает с данными работ [4 - 6]. Появление μ_H -перехода характерно для многих гидрофильных полимеров. Например, для ПА-6 [7] μ_H -переход при $v = 1$ Гц наблюдался при -88°C , что близко к данным для ПММА.

На рис. 1 - 3 самые интенсивные переходы относятся к α - и γ -переходам. В группе γ -переход-

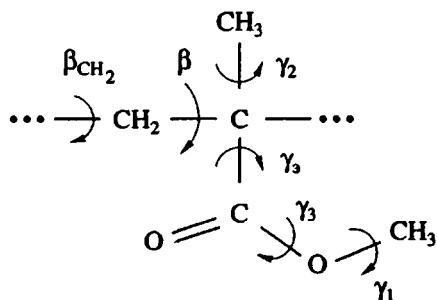


Рис. 5. Структура повторяющегося звена в полимерной цепи ПММА.

дов самый быстрый процесс релаксации γ_1 относится к подвижности CH_3 -группы, а самый медленный — к γ_3 -релаксации. В такой последовательности на рис. 1 - 3 расположены на температурной шкале все γ -переходы. Все переходы, кроме γ_3 и α , имеют относительно слабую интенсивность и могут уверенно наблюдаться только на спектрах тонкой структуры, полученных нами.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ α - И γ_3 -ПЕРЕХОДЫ

Температурно-частотные зависимости для α -перехода (стеклования) и γ_3 -перехода приведены на карте релаксационных переходов (рис. 6).

Таблица. Релаксационные переходы в непластифицированном ПММА и пластифицированном (15 мас. % дибутилфталата) $M_w = 5 \times 10^6$

Релаксационный переход	$T_i, ^\circ\text{C}$ ($v = 1 \text{ Гц}$)	$U_i (\pm 2)$, кДж/моль	$B_i (\pm 20\%)$, с	Кинетическая единица, ответственная за переход
γ_1	-188/-188	7.1/7.1	5.7×10^{-6}	Метильная группа CH_3 в эфирной боковой группе
β_{CH_2}	-142/-142	30/30	1.6×10^{-13}	Метиленовая группа CH_2 в главной цепи
γ_2	-109/-109	22/22	1.26×10^{-8}	Метильная боковая группа CH_3 в главной цепи
μ	-80/-80	48/48	1.8×10^{-14}	Водородная связь (адсорбированная вода)
γ_3	-17/-17	57/57	3.2×10^{-13}	Группа OCCH_3
γ_s	20/12	49.5*/48.0*	2.5×10^{-10}	Эфирная группа COOCCH_3
β	115/87	69/64	8×10^{-11}	Звено полимерной цепи
α	140/101	92*/82*	5×10^{-12}	Сегмент
$\pi_s = (\pi'_s)$	~190/~190	~110/~110	5×10^{-14}	Диполь-дипольный физический узел молекулярной сетки
λ_1	250/250	80/80	1.6×10^{-8}	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_2	290/290	80/80	6.1×10^{-8}	
λ_3	335/335	80/80	2×10^{-7}	

Примечание. В числителе представлены данные для непластифицированного ПММА, в знаменателе — для пластифицированного.

* $v = 1 \text{ Гц}$.

Характерно, что графики $\lg v - 1/T$ для температур этих переходов в обоих случаях криволинейны, что указывает на зависимость энергии активации от температуры. Уравнение релаксационной спектрометрии [3], характеризующее связь между температурой перехода T_i и частотой v , имеет следующий вид:

$$1/T_i = \frac{2.3k}{U_i} \lg \frac{c_i}{2\pi B_i} - \frac{2.3k}{U_i} \lg v \quad (1)$$

или между частотой перехода v_i и температурой T :

$$\lg v_i = \lg v_0 - U_i/2.3kT, \quad (2)$$

где частота активации v_0 равна

$$v_0 = c_i/2\pi B_i. \quad (3)$$

Здесь T_i — температура i -го релаксационного перехода; U_i — энергия активации; B_i — предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Больцмана-Аррениуса для времени релаксации i -го процесса релаксации: $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$; c_i — безразмерный коэффициент в соотношении $2\pi v \tau_i = c_i$, которое является условием наблюдения соответствующего релаксационного перехода на спектре внутреннего трения. Согласно работе [3], для мелкомасштабных релаксационных процессов $c_i \approx 1$, а для крупномасштабных, какими в нашем случае являются α - и λ -процессы, $c_i \approx 10$. Стандартная температура стеклования T_c соответствует времени релаксации $\tau = 3 \times 10^2$ с [3] или частоте

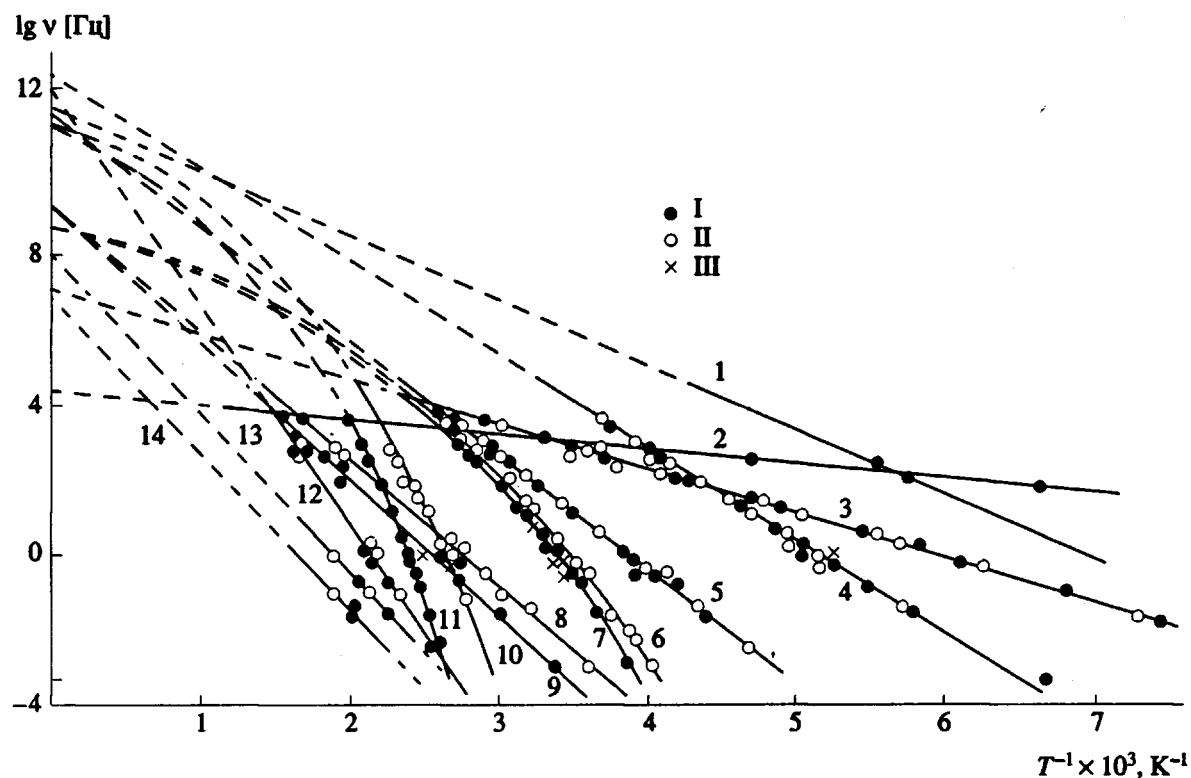


Рис. 6. Частотно-температурная диаграмма релаксационных переходов в непластифицированном (I) и пластифицированном ПММА по нашим данным (II) и по данным других авторов [4, 6, 9, 28] (III). Переходы: 1 – β_{CH_2} , 2 – γ_1 , 3 – γ_2 , 4 – μ , 5 – γ_3 , 6 – γ_s (пластифицированный), 7 – γ_s (непластифицированный), 8 – β (пластифицированный), 9 – β (непластифицированный), 10 – α (пластифицированный), 11 – α (непластифицированный), 12 – π_s и π'_s , 13 – λ_1 , 14 – λ_3 .

$v = 5.3 \times 10^{-3}$ Гц. Из кривых 11 и 10 на рис. 6 следует, что $T_c = 109$ и 75°C для непластифицированного и пластифицированного ПММА.

Экстраполяция кривых 10 и 11 (рис. 6) на ось ординат позволяет найти для α -релаксации в соответствии с уравнением (2) при $1/T = 0$ логарифм частоты активации $\lg v_0$, а затем по формуле (3) константу $B_i = B_\alpha$. Экстраполяцию экспериментальных кривых производили полиномом n -й степени по методу Лагранжа [8]. Как для непластифицированного, так и для пластифицированного ПММА значение v_0 одно и то же (3.16×10^{11} Гц), следовательно, $B_i = B_\alpha = 5 \times 10^{-12} (\pm 20\%)$ с. Такое значение B_α характерно для гибкоцепных полимеров [3] и относится к кинетической единице – сегменту. Влияние пластификатора сказывается только на понижении энергии активации U_α и, следовательно, на понижении температуры перехода T_α .

Из уравнения (1) следует, что энергию активации $U_i = U_\alpha$ можно рассчитать по значению T_α и соответствующей ей частоте v :

$$U_\alpha = 2.3kT_\alpha \lg \frac{c_i}{2\pi v B_\alpha}. \quad (4)$$

Известное уравнение Фогеля–Фульчера–Таммана (ФФТ) $U_\alpha = U_\infty / (1 - T_0 / T)$ в координатах $1/U_\alpha - 1/T$ дает прямую, из которой можно найти по экспериментальным данным константы U_∞ и T_0 . Для α -релаксации имеем $U_\infty = 37.5$ кДж/моль, $T_0 = 250$ К (непластифицированный) и $U_\infty = 45.5$ кДж/моль, $T_0 = 168$ К (пластифицированный) ПММА. При стандартной температуре стеклования $T_\alpha = T_c = 109^\circ\text{C}$, $U_\alpha = 101$ кДж/моль и $T_c = 75^\circ\text{C}$, $U_\alpha = 92$ кДж/моль соответственно.

Экстраполяция кривых 6 и 7 на рис. 6 для γ_s -перехода дает для непластифицированного и пластифицированного полимера $v_0 = 6.3 \times 10^8$ Гц, что соответствует $B_i = B_{\gamma_s} = 2.5 \times 10^{-10}$ с. Для γ_s -релаксации $c_i \approx 1$, поэтому стандартная частота $v = 5.3 \times 10^{-4}$ Гц, для которой стандартная температура перехода соответственно равна -19 и -28°C . Данные для энергий активации γ_s -релаксации, рассчитанные по уравнению, аналогичному (4), дают для констант уравнения ФФТ значения $U_\infty = 43.8$ кДж/моль, $T_0 = 113$ К и $U_\infty = 48.1$ кДж/моль, $T_0 = 92^\circ\text{C}$ для непластифицированного и пластифицированного полимера.

Как видно из спектров внутреннего трения (рис. 1 - 4), в исследуемом диапазоне частот ниже 10^4 Гц γ_3 -максимум всегда находится ниже по температурной шкале, чем α -максимум. Но при высоких частотах ($>10^6$ Гц) максимумы γ_3 и α , смещающиеся к высоким температурам, меняются местами. Сначала происходит переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а затем γ_3 -переход. Этот прогноз следует из карты релаксационных переходов (рис. 6).

Известно, что при замене группы CH_3 на атом водорода ПММА переходит в полиметилакрилат с температурой стеклования $T_c = 8^\circ\text{C}$. Таким образом, роль боковой группы CH_3 в релаксационных свойствах полимера очень существенна, так как она приводит при замене Н на CH_3 к повышению T_c на ~ 100 К. Если затем группу CH_3 заменить на сильно полярный атом хлора, имеющий такой же объем, что и группа CH_3 , то происходит дальнейшее повышение T_c на 30 К. Роль полярного хлора видна из сравнения ПП ($T_c = -80^\circ\text{C}$) и ПВХ ($T_c = 80^\circ\text{C}$).

Хайбур [9] исследовал α - и γ_3 -переходы по спектрам внутреннего трения ПММА, а также полиэтилметакрилата, поли-*n*-пропилметакрилата и поли-*n*-бутилметакрилата, где вместо боковой CH_3 -группы соответственно имеются группы CH_2-CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$. У ПММА при $\nu = 1$ Гц $T_\alpha = 131^\circ\text{C}$ и $T_{\gamma_3} = 25^\circ\text{C}$, что согласуется с нашими данными (таблица). При увеличении числа групп CH_2 в боковой группе T_α снижается и достигает 50°C для поли-*n*-бутилметакрилата. Смещенный к низким температурам α -максимум частично поглощает γ_3 -максимум. При этом с увеличением числа групп CH_2 в боковой группе температура γ_3 -перехода остается неизменной. Это является доказательством правильности предположения, что природа γ_3 -перехода связана с вращением эфирной группы вокруг собственной оси, а не вокруг оси цепи вместе с боковой группой CH_3 , что характерно для β -релаксации.

По данным работ [4 - 6], γ_3 -максимум, наблюдаемый в атактическом и синдиотактическом ПММА, не наблюдается в изотактическом ПММА с температурой стеклования $\sim 40^\circ\text{C}$, т.е. α - и γ_3 -максимумы накладываются друг на друга и наблюдается один размытый максимум. Для γ_3 -перехода имеется большое число исследований, которые приведены и обсуждены в работе [10]. Эти данные хорошо согласуются с нашими, если учесть зависимость T_{γ_3} от частоты. Результаты, получаемые методами механической и диэлектрической релаксации, несколько различаются вследствие полярности боковой эфирной группы. Из рис. 6 следует, что в области больших частот температуры γ_3 - и γ_3 -переходов сближают-

ся и оба перехода дают один максимум. Это наиболее часто наблюдается для диэлектрической релаксации при больших частотах. Другой особенностью является то, что на спектрах диэлектрических потерь γ_3 -максимум самый высокий, тогда как на спектрах механических потерь самый высокий α -максимум. Это связано с тем, что дипольный момент эфирной группы значителен и диэлектрические потери в области максимума пропорциональны не только количеству диполей, но и квадрату дипольного момента.

Анализ данных работ по диэлектрической релаксации [11, 12] показывает, что два максимума, наибольший из которых наблюдается при 35°C ($\nu = 20$ Гц) или при 50°C ($\nu = 80$ Гц) и наименьший при 113°C ($\nu = 20$ Гц) или 120°C ($\nu = 80$ Гц), соответствуют γ_3 - и γ_3 -переходам, так как температуры T_α и T_β гораздо выше ($\sim 170 - 180^\circ\text{C}$ при $\nu = 20$ Гц). Из этого следует, что группа OCH_3 диэлектрически более активна, чем эфирная группа COOCCH_3 , что подтверждается и данными по ДЛП [13].

Как следует из таблицы, энергия активации γ_3 -релаксации равна 49.5 кДж/моль при $\nu = 1$ Гц ($T_{\gamma_3} = 20^\circ\text{C}$), а при стандартной частоте $\nu = 5.3 \times 10^4$ Гц ($c_i = 1$) и $T_{\gamma_3} = -19^\circ\text{C}$ (рис. 6) расчет по уравнению типа (4) дает энергию активации 58.5 кДж/моль. В работе [14] определены потенциальные барьеры, связанные с эфирной группой для различных микроструктур полимерных цепей. Во всех случаях энергия активации, равная 70 - 95 кДж/моль, выше, чем для процесса γ_3 -релаксации, но лучше согласуется с нашими данными для β -релаксации (69 кДж/моль). Джонсон и Радон [15] ниже температуры стеклования методами механической релаксации наблюдали два релаксационных процесса с энергией активации 15.5 и 71 кДж/моль. Эти процессы в нашем случае лучше всего соответствуют γ_2 - и β -процессам. Данные работы [16] свидетельствуют о совпадении температур релаксационных переходов, определенных по максимумам механических и диэлектрических потерь.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ β -ГРУППЫ

К ним относятся β_{CH_2} - и β -переходы. Рассмотрим вначале β_{CH_2} -переход. Замечено, что в полимерах, где в главных цепях имеются CH_2 -группы, при низких температурах (от -120 до -140°C) наблюдается переход, характеризующийся коэффициентом $B_i = 1.6 \times 10^{-13}$ с и энергией активации $U_i = 30 \pm 2$ кДж/моль. Как видно из данных таблицы, этим параметрам соответствует β_{CH_2} -переход. В работе [9] показано, что подвижность

CH_2 -групп наблюдается у поли- μ -пропилметакрилата и поли- μ -бутилметакрилата также в боковых цепочках $-\text{CH}_2 \dots \text{CH}_3$, в виде перехода β'_{CH_2} , при -180°C . Этот переход имеет место при более низкой температуре вследствие того, что конец боковой цепочки свободен, и это облегчает вращение CH_2 -групп по сравнению с ПЭ и другими полимерами, где группы CH_2 в полимерных цепях не имеют свободных концов.

По данным длинноволновых ИК-спектров [18], у ПММА наблюдаются полосы поглощения при 95 и 225 cm^{-1} , что соответствует периодам колебаний кинетических единиц $\theta_i = 3.5 \times 10^{-13} \text{ с}$ и $1.5 \times 10^{-13} \text{ с}$. Из таблицы видно, что если считать $\theta_i = B_i$ согласно релаксационной спектрометрии, то эти периоды соответствуют $B_i = 3.2 \times 10^{-13} \text{ с}$ и $B_i = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$, т.е. γ_3 - и β_{CH_2} -переходам. Интересно также отметить, что данные колебательной спектроскопии [19, 20] для водородной связи $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ дают период колебаний $\theta_i = (1.1 - 1.4) \times 10^{-14} \text{ с}$, что хорошо согласуется с нашими данными для μ_H -релаксации ($B_i = 1.8 \times 10^{-14} \text{ с}$).

Релаксационный β -переход представляет собой более сложное явление, так как кинетическая единица вращения вокруг оси – сложная конструкция из двух боковых групп – эфирной и метильной. По Готлибу [21], β -процесс релаксации у ПММА представляет собой единый тип движения, включающий поворотно-изомерные крутильные движения скелета цепи с внутренним вращением в боковых группах. Теоретическая оценка энергии активации составляет $71 - 84 \text{ кДж/моль}$, что согласуется с нашими данными (69 кДж/моль для β -релаксации).

На рис. 6 прямые 8 и 9 относятся к β -переходу соответственно в пластифицированном и непластифицированном полимере. Экстраполяция обеих прямых на ось ординат приводит к одному и тому же значению $\lg v_0 = 9.3$ или $v_0 = 2.0 \times 10^9 \text{ Гц}$. Расчет по формуле (3), при $c_i \approx 1$ дает $B_\beta = 8.0 \times 10^{-11} \text{ с}$. Энергия активации этого процесса равна 69 кДж/моль для непластифицированного и 64 кДж/моль для пластифицированного ПММА. Таким образом, пластификатор влияет на β -релаксацию, смещая температуру перехода на 28°C (таблица).

Так как энергия активации β -релаксации U_β не зависит от температуры, ее можно считать некооперативным процессом в отличие от α - и γ -релаксаций. Однако необычной особенностью β -перехода является его независимость от процесса стеклования (α -процесса). При низких частотах (рис. 1, 2 и 4) β -максимум находится слева, а при высоких частотах (рис. 3) – справа от α -максимума. Соответственно этому на рис. 6 прямые 8 и 9 (β -переход) пересекают кривые 10 и 11, относящиеся к α -переходу. Для непластифицирован-

ного полимера точка пересечения соответствует частоте $v = 10 \text{ Гц}$ (162°C). При этой частоте β -максимум совпадает с α -максимумом. Эта особенность выделяет ПММА среди других линейных полимеров без объемных боковых групп (ПЭ, ПА-6 и т.д. [17]), для которых единственная β -релаксация расположена выше кривой α -релаксации в области высоких частот и низких температур. Для цепей, содержащих группы CH_2 , при $v_0 = 1 \times 10^{12} \text{ Гц}$ коэффициент $B_i = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$. Для ПММА этот переход соответствует β_{CH_2} -релаксации, и на рис. 6 он представлен прямой 1.

Из полученных данных следует вывод, что при низких частотах ($v < 10 \text{ Гц}$) α -переходу предшествует размораживание подвижности групп CH_2 и $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOCCH}_3)$, а при больших частотах – только групп CH_2 . Следовательно, при высоких частотах процесс перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние обеспечивается гибкостью цепей вследствие вращения только групп CH_2 . Сравнение коэффициентов B_i для β_{CH_2} - и β -релаксации, представляющих по физическому смыслу периоды вращательных колебаний кинетических единиц около положения равновесия, показывает, что период колебаний метил-эфирной группы вокруг оси цепи в 500 раз больше, чем период колебаний группы CH_2 . Относительно медленные движения метилэфирной группы связаны прежде всего с ее громоздкостью.

МЕЛКОМАСШТАБНЫЕ γ -ПЕРЕХОДЫ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

К ним относятся γ_1 -, γ_2 - и γ_3 -переходы. Самой подвижной в эфирной группе является метильная группа CH_3 , поэтому γ_1 -переход среди них самый низкотемпературный. На рис. 3 ниже T_α выявляются все γ -максимумы, а также β_{CH_2} - и μ_H -максимумы. Положение последних ранее было определено, и расчет $T_{\beta_{\text{CH}_2}}$ и T_{μ_H} по уравнению (1) для частоты, указанной на рис. 3, приводит к идентификации этих максимумов на спектрах внутреннего трения. Между ними находится самый низкотемпературный из группы γ -переходов – γ_1 -максимум. Менее подвижна группа CH_2 , присоединенная к скелету полимерной цепи, поэтому температура γ_2 -перехода несколько выше. Как видно (рис. 6), γ_1 -релаксация характеризуется пологой прямой с большим коэффициентом $B_i = 5.7 \times 10^{-6} \text{ с}$ и малой энергией активации, а γ_2 -релаксация – более крутой прямой с меньшим коэффициентом $B_i = 1.26 \times 10^{-8} \text{ с}$ и в 3 раза большей энергией активации. Отношение коэффициентов B_i или периодов колебаний θ_i CH_2 -групп в γ_1 - и γ_2 -релаксациях составляет 450. Так как по своей

массе группы CH_3 , не различаются, различие в периодах колебаний $\theta_i = 2\pi \sqrt{m/K_i}$ происходит из-за разницы силовых коэффициентов K_i в 2×10^5 раз. Это значит, что γ_2 -релаксации соответствуют высота потенциального барьера и крутизна потенциальной ямы, значительно большие, чем для γ_1 -релаксации.

Вращательные колебания групп OCH_3 (γ_3 -релаксация) характеризуются меньшими коэффициентом B_i и периодом колебаний θ_i и значительно большей энергией активации U_i , чем для γ_2 - и γ_3 -релаксации. Вероятно, это связано с тем, что данная группа полярна и при ее вращении вокруг валентного угла необходимо преодолевать сильные взаимодействия с другими группами OCH_3 .

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

На спектрах внутреннего трения справа от α -перехода наблюдается ряд максимумов. Температуры этих максимумов T_i при различных частотах отложены на рис. 6. Одна группа точек ложится на прямую 12. На этой прямой группируются переходы, обозначенные на спектрах внутреннего трения, как π_3 и π'_3 , которые по классификации относятся к распаду диполь-дипольных узлов. Так как температуры этих переходов близки, в пределах разброса данных их невозможно разделить. Поэтому оба перехода характеризуются единой прямой с усредненными константами $B_i = 5 \times 10^{-14}$ с и $U_i = 110$ кДж/моль. Малое значение B_i указывает на то, что это мелкомасштабные переходы.

Аналогичный переход наблюдался в других полимерах с полярными боковыми группами. Например, в ПАН и бутадиен-акрилонитрильных сополимерах диполь-дипольные узлы, образованные полярными боковыми группами CN , являются причиной появления π_N -перехода [22, 23]. Энергия активации этого процесса релаксации, связанного с распадом $\text{CN} \dots \text{CN}$ локальных связей, не зависит от числа нитрильных групп в сополимере ($U_{\pi_N} = 90$ кДж/моль). Стандартная температура перехода $T_{\pi_N} = 90 \pm 5^\circ\text{C}$ также не зависит от числа нитрильных групп в сополимере и имеет то же значение для ПАН с максимальным числом групп CN . Однако увеличение числа групп CN в сополимерах существенно влияет на температуру стеклования. Но даже при максимальном содержании групп CN в ПАН температура стеклования $T_c = 72^\circ\text{C}$ остается ниже T_{π_N} . То же наблюдается и для ПММА, как это видно из рис. 6, где прямая 12 (π_3 -переходы) при всех частотах находится в области более высоких температур, чем кривая 11 (α -переход). Стандартная температура π_3 -переходов равна $\sim 95^\circ\text{C}$, что очень

близко к температуре π_N -перехода. Несомненно, что наличие диполь-дипольных узлов в ПММА существенно влияет на T_c и энергию активации α -процесса в ПММА. Одной из причин снижения T_c в пластифицированном ПММА может быть уменьшение диполь-дипольных узлов физической сетки под действием молекул пластификатора, разрывающего эти узлы.

При низких частотах π_3 - и α -максимумы сближаются, что видно из сближения кривых 11 и 12 на карте релаксационных переходов (рис. 6). При достаточно низких частотах π_3 - и π'_3 -максимумы поглощаются большим α -максимумом, как это, например, происходит при частоте $v = 3.5 \times 10^{-2}$ Гц (рис. 2).

При низких частотах на спектрах внутреннего трения (рис. 2, 4) в области высоких температур наблюдаются три максимума λ_1 , λ_2 и λ_3 . Эти обозначения даны по аналогии с эластомерами [3]: в высокоэластическом состоянии наблюдаются ряд релаксационных переходов с аномально большими коэффициентами B_i и с энергией активации примерно той же величины, что и для α -релаксации, одинаковой для всех λ -переходов, но, в отличие от α -релаксации, не зависящей от температуры. На рис. 6 приведены прямые 13 и 14 для λ_1 - и λ_3 -релаксационных переходов, из которых следует, что энергия активации 80 кДж/моль действительно близка к энергии активации α -перехода (82 - 92 кДж/моль), а коэффициенты $B_i = 10^{-7} - 10^{-8}$ с значительно больше по величине, чем $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ с для α -релаксации.

Согласно работам [3, 23], по аналогии с эластомерами можно считать, что λ -процессы релаксации в ПММА имеют ту же природу и обусловлены распадом микрообъемных физических узлов (ассоциатов) молекулярной сетки, представляющих собой упорядоченные микрообласти, состоящие из связанных сегментов. Эти узлы имеют флуктуационную природу и характеризуются достаточно большими временами жизни.

Считается, что в аморфных полимерах [24] существуют три взаимопроникающие молекулярные сетки и соответственно физические узлы трех видов с большими временами жизни. В деформированном ПММА методом термостимулированной усадки [25] при высоких температурах выше α -перехода ($T_c = 107^\circ\text{C}$) наблюдали два перехода.

Методом бриллюэновской спектроскопии [26] исследовали поведение акустических фононов в ПММА ($T_c = 105^\circ\text{C}$). Выше T_c наблюдали медленный процесс релаксации, время релаксации которого при 123°C равно 2.2×10^4 с, что характерно для времен релаксации λ -процессов. Так, при 123°C в нашем случае $\lambda_1, \dots, \lambda_3$ -процессы характеризуются временами релаксации от 5×10^3 с до 5×10^4 с.

Сравнивая результаты ранее исследованного ПММА [10] с относительно низкой $M_w = 1.5 \times 10^5$ с нашими данными $M_w = 5 \times 10^6$, можно сделать вывод, что температуры всех переходов практически не зависят от молекулярной массы при $M_w > 10^5$. Однако низкомолекулярный ПММА дает расщепление β - и α -переходов на два близких перехода β и β_1 , α и α_1 . Это согласуется с тем, что по данным пиролиза у ПММА с $M_w = 1.5 \times 10^5$, кроме сильных, имеются слабые связи С–С. Это может приводить к структурной неоднородности, характерной для многих аморфных линейных полимеров, состоящих из двух структурных составляющих. Расщепление α - и β -переходов наблюдается для многих полимеров [2, 27].

Из таблицы видно, что влияние молекул пластификатора на большинство релаксационных переходов отсутствует. Это же следует из данных рис. 6. Кроме α -, β - и γ -релаксации, все другие переходы для непластифицированного и пластифицированного ПММА описываются единными прямыми. Эти переходы (за исключением λ -переходов) относятся к мелкомасштабным с кинетическими единицами намного меньшими, чем размеры молекулы пластификатора. Что же касается α -, β - и γ -переходов, то их кинетические единицы громоздки и сравнимы по размерам с молекулами пластификатора. Характерно, что пластификатор влияет на энергию активации этих переходов, но не на коэффициенты B_i .

Три λ -перехода не смещаются под действием пластификатора. Это можно объяснить тем, что громоздкие молекулы дигидрофталата не проникают в микрообъемные физические узлы и тем самым не изменяют времена релаксации λ -процессов и их температуры переходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
2. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
3. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
4. Gall W.G., McCrum N.G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. No. 4. P. 489.
5. Sinnott K.M. // SPE Transaction. 1962. No. 1. P. 65.
6. Sinnott K.M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 35. No. 128/129. P. 273.
7. Бартенев Г.М., Кобяков А.И., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2076.
8. Уиттекер Э., Робинсон Г. Математическая обработка результатов наблюдений. Л.; М.: ГТТИ, 1933.
9. Heijboer J. // Phys. of Non-Cryst. Solids. Amsterdam, 1965. P. 231.
10. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
11. Михайлов Г.П., Борисова Т.И., Дмитриченко Д.А. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 9. С. 1924.
12. Deusch I. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. No. 115. P. 565.
13. Hong Su-Don, Chung S.Y., Fedors R.F., Moacanin J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. No. 9. P. 1647.
14. Cowie J.M.G., Ferguson R. // Polymer. 1987. V. 28. No. 3. P. 503.
15. Johnson F.A., Radon J.C. // Eng. Fracture Mech. 1972. V. 4. No. 3. P. 555.
16. Kakizaki M., Muzato K., Hidemitsu T. // J. Appl. Phys. Jpn. 1986. V. 25. No. 3. P. 477.
17. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
18. Берштейн В.А., Егоров В.М., Рыжов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 268.
19. Scholze H. // Glastechn. Ber. 1959. V. 32. S. 81.
20. Brückner R. // Glastechn. Ber. 1958. V. 31. S. 417.
21. Готлиб Ю.Я. // Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972. С. 7.
22. Бартенев Г.М., Баглюк С.В., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 821.
23. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983. Гл. 12.
24. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Механика полимеров. 1966. № 2. С. 163.
25. Kato T., Yanagihara N. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. No. 7. P. 2139.
26. Krüger J.K., Roberts R., Unruh H., Fröhling K., Hellwig J., Müser H.E. // Progr. Colloid A. Polymer Sci. 1985. V. 71. P. 77.
27. Бартенев Г.М., Карапетян М.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2465.
28. Nederveen C.J., Van der Wal C.W. // Rheol. Acta. 1967. V. 6. No. 4. P. 316.

Structural Origin of Relaxation Properties of High-Molecular-Mass Poly(methyl Methacrylate)

G. M. Bartenev*, V. A. Lomovskoi*, E. Yu. Ovchinnikov**,
N. Yu. Karandashova*, and V. V. Tulinova***

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii Pr. 31, Moscow, 117915 Russia

**Kargin Research Institute of Polymer Chemistry and Technology,
Dzerzhinsk, Nizhegorodskaya oblast', 606006 Russia

***Moscow State Pedagogical University, ul. M. Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia

Abstract – Twelve relaxation transitions were discovered in unplasticized and plasticized PMMA of high molecular mass using dynamic mechanical relaxation spectroscopy. Six small-scale transitions were attributed to various forms of intramolecular mobility, whereas the other six were assigned to various local and segmental forms of intermolecular interactions. Of the latter, three were sensitive to effect of the plasticizer. These were the α -transition, associated with segmental mobility, the β -transition, associated with rotation of methyl ester groups about the axis of the backbone, and the γ -transition, related to the rotation of the ester groups about the axis normal to the backbone.