

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НА СТЕКЛОВАНИЕ И СПЕКТРЫ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 1994 г. Г. М. Бартенев, В. А. Ломовской, Н. Ю. Ломовская

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 01.12.93 г.

Для образцов ПММА с разными ММ выше критических наблюдали различные температуры стеклования, хотя ММ находятся в области, где зависимость температуры стеклования от ММ обычно считается отсутствующей. Это объясняется тем, что исследуемые ПММА характеризуются различной микроструктурой. Показано, что для ПММА с различной ММ параметр функции Кольрауша, характеризующий ширину распределения времен релаксации, одинаков и постоянен до 140°C, а затем начинает снижаться, что находится в противоречии с данными для других полимеров. Так как у ПММА процесс деполимеризации наблюдается выше 140°C, снижение параметра Кольрауша может быть объяснено структурными изменениями в результате деполимеризации, такими как увеличение свободного объема из-за возрастания концентрации концов цепей и изменение микроструктуры.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ПММА выше температуры стеклования T_c при термообработке подвергается деполимеризации, причем его ММ постепенно снижается, достигая в пределе ММ мономера [1]. Так как температура стеклования линейного полимера T_c лежит выше критической молекулярной массы $M_{kp} \approx 10^4$ и практически не зависит от ММ [2], то можно было бы ожидать, что для ПММА с $M = 10^5 - 10^7$ температура T_c не должна зависеть от ММ. Если в процессе наблюдаемой деструкции не достигается критическая ММ, то и процесс деструкции не должен оказаться на температуре T_c .

Между тем наши наблюдения показывают, что T_c различна для разных образцов ПММА с $M > M_{kp}$. Кроме того, в работах [3, 4] показано, что структурный параметр b в функции Кольрауша $\exp[-(t/a)^b]$, характеризующий ширину спектра времен релаксации, ведет себя аномально: с увеличением температуры в области выше T_c он уменьшается, вместо того, чтобы увеличиваться и стремиться к $b = 1$ при $T \rightarrow \infty$ [5]. Предполагалось, что аномалия связана с деструкцией, характерной для ПММА и образованием вследствие этого дефектной структуры из-за увеличения концентрации концов полимерных цепей.

В связи с этими фактами были проведены исследования влияния термодеструкции ПММА на T_c и ширину распределения времен α -релаксации в области стеклования.

В наших экспериментах по исследованию релаксационных переходов в ПММА ранее мы имели дело с молекулярными массами $M_w = 5 \times 10^6$

[3, 4] и $M_w = 5.4 \times 10^5$ [6]¹, а в настоящей работе с $M_w = 3 \times 10^5$. Эти значения ММ находятся намного выше M_{kp} и поэтому они лежат в области, где T_c не должна зависеть от ММ линейного полимера. Между тем эксперимент показывает, что стандартные температуры стеклования T_c , полученные при скорости нагревания $w = 2$ град/мин или при эквивалентной частоте $v = 5.3 \times 10^{-3}$ Гц, заметно различаются, а именно, T_c соответственно равны 109, 122 и 78°C.

В зависимости от условий полимеризации ПММА могут иметь разную микроструктуру макромолекул – изотактическую, синдиотактическую и атактическую с микроструктурой, занимающей промежуточный характер между *изо*-ПММА и *синдио*-ПММА. Для промышленных образцов ПММА наиболее характерно значение $T_c = 105^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{C}$) [7], что соответствует ~80% мономерных звеньев, входящих в синдиотактические последовательности [1]. Результаты многих авторов [7] сводятся к тому, что температура стеклования *изо*-ПММА равна 44°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Что касается *синдио*-ПММА, то в литературе имеются противоречивые данные (от 115 до 160°C). Если принять значение $T_c = 130^\circ\text{C}$ [8, 9], то по правилу аддитивности на 1% содержания синдиотактических звеньев приходится повышение температуры стеклования на 0.86 K. Следовательно, $T_c = 105^\circ\text{C}$ соответствует 71% синдиотактическости. Для трех исследованных нами ПММА с

¹ ПММА с $M_w = 5 \times 10^6$ и $M_w = 3 \times 10^5$ синтезировались в НИИ химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина (Дзержинск Нижегородской обл.)

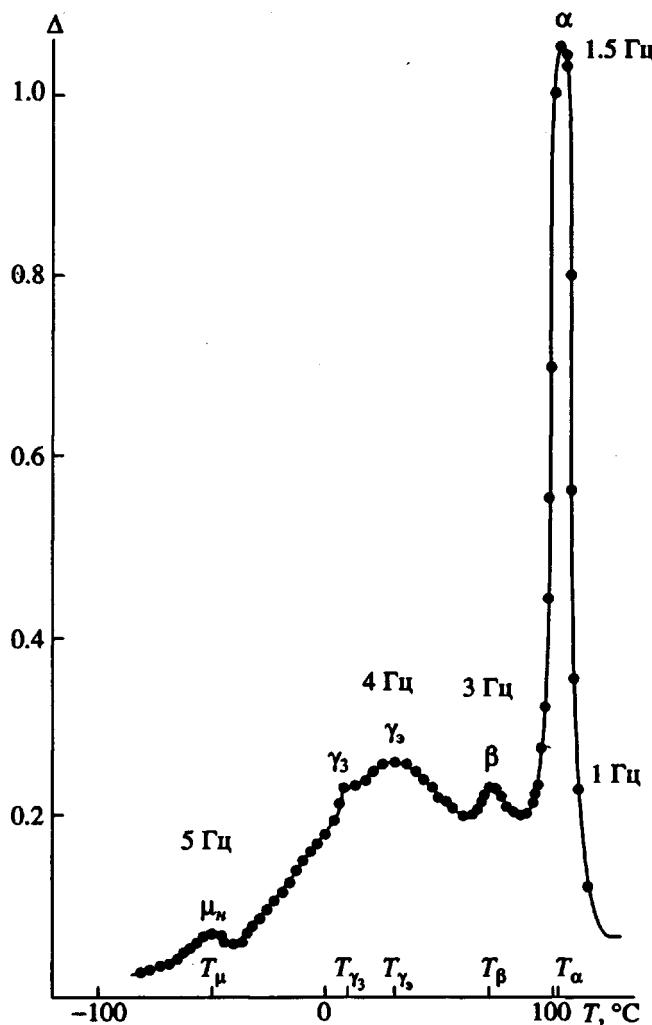


Рис. 1. Один из спектров внутреннего трения ПММА с $M_w = 3 \times 10^5$, полученный методом свободных затухающих колебаний (Δ – логарифмический декремент затухания).

$T_c = 122, 109$ и 78°C соответственно имеют 91, 75 и 40% синдиотактичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали ПММА с $T_c = 78^\circ\text{C}$ и содержанием синдиотактических структур, равным 40%. Три партии образцов ПММА перед измерением спектров внутреннего трения проходили изотермическую термообработку – выдерживали от 0 до 12 часов при 20, 120 и 150°C .

Спектры внутреннего трения получали методом свободных затухающих колебаний в интервале частот от 0.1 до 10 Гц. Спектр внутреннего трения исходного ПММА представлен на рис. 1 для интервала температур $-100 \dots 120^\circ\text{C}$. Кроме основного α -максимума, ответственного за стеклование и представляющего для нас основной ин-

терес, в области низких температур отчетливо видны μ_h , γ_3 , γ_3 и β мелкомасштабные релаксационные переходы, наблюдаемые в ПММА с различными M_w в ряде работ [3, 4, 6]. Характерно, что при существенном различии в микроструктуре различных ПММА температура мелкомасштабных релаксационных переходов не зависит от различий в микроструктуре. Это становится понятным, если учесть природу релаксационных процессов. Согласно работам [4, 6], а также [10–12] μ_h -релаксация наблюдается в присутствии адсорбированной воды и связана с распадом слабых водородных связей между цепями; γ_3 и γ_3 -релаксации связаны с подвижностью боковой эфирной группы $-\text{COOCH}_3$ и фрагмента $-\text{OCN}_3$ в этой группе (обозначения процессов релаксации даны по нашей классификации [13]). В литературе интенсивный максимум γ_3 часто обозначают как β -релаксацию, что логически необоснованно, так как β -переходом принято обозначать ближайший переход к α -максимуму. Такой истинный β -переход наблюдается [4, 6, 14] между γ_3 - и α -максимумами (рис. 1) и связан, по нашим данным, с вращением боковых метильной и эфирной групп вокруг оси полимерной цепи. На его положение по температурной шкале, как и на α -релаксацию, влияет микроструктура ПММА. При уменьшении T_c и синдиотактичности снижается температура β -перехода.

Возвращаясь к α -релаксации отметим, что α -переход на спектре внутреннего трения (рис. 1) соответствует температуре T_α , зависящей от частоты v . На рис. 2 представлена частотно-температурная зависимость α -релаксации, соответствующая уравнению

$$\lg v = \lg v_0 - U_\alpha(T)/2.3kT. \quad (1)$$

Здесь $v_0 = c_i/2\pi B_\alpha$. Для α -релаксации $c_i \approx 10$ и $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ с [13], где B_α – предэкспоненциальный коэффициент, а $U_\alpha(T)$ – энергия активации сегментальной подвижности в уравнении Больцмана–Аррениуса для времени релаксации τ_α .

Нелинейные зависимости (рис. 2), связанные с температурной зависимостью энергии активации, обычно хорошо описываются функцией Фогеля–Фульчера–Таммана

$$U_\alpha = U_\infty/(1 - T_0/T), \quad (2)$$

или

$$1/U_\alpha = 1/U_\infty - (T_0/U_\infty) \frac{1}{T}. \quad (3)$$

В координатах последнего уравнения из графика (здесь он не приводится) можно найти константы $U_\infty = 33.8$ кДж/моль и $T_0 = 222$ К, а затем, решив уравнение (1) относительно температуры T , найти при стандартной частоте $v_{cr} = 5.3 \times 10^{-3}$ Гц [13] стандартную температуру стеклования T_α , которую в наших работах обозначим T_c , так как значения T_c , приводимые в литературе, практически

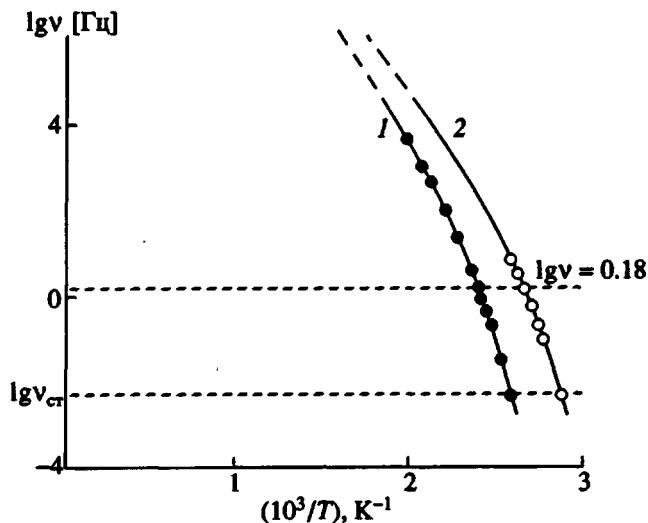


Рис. 2. Частотно-температурная диаграмма α -перехода (зависимость T_α от частоты v) для двух типов ПММА. $M_w = 5 \times 10^6$ (1) и 3×10^5 (2).

соответствуют стандартным условиям испытания, близким к $w = 2$ град/мин (w – скорость нагревания при исследовании структурной релаксации) или к стандартному времени релаксации $\tau_a = 3 \times 10^2$ с [13]. Рассчитанное значение $T_c = 78^\circ\text{C}$. На рис. 2 эта температура отмечена точкой на кривой 2 при $\lg v_{cr} = -2.28$. Кривая 2 построена по уравнению (1) с учетом температурной зависимости энергии активации по уравнению (2) при приведенных выше значениях констант U_α и T_0 и значении $\lg v_0 = 11.5$.

В наших опытах термодеструкцию ПММА производили при трех температурах $T_* = 20, 120$ и 150°C . Изотермическую обработку производили в течение времени t_* от 0 до 4.3×10^4 с (т.е. до 12 ч). Зависимость температуры α -перехода T_α (при частоте $v = 1.5$ Гц), от времени термообработки приведены на рис. 3, из которого видно, что при $T_* = 20^\circ\text{C}$ снижения T_α не происходит, при $T_* = 120^\circ\text{C}$ наблюдается слабое, а при $T_* = 150^\circ\text{C}$ сильное снижение T_α , где T_α – температура стеклования для одной из частот. Аналогичные результаты получены и при других частотах.

Видно, что при $T_* = 150^\circ\text{C}$ наиболее резкое снижение температуры стеклования происходит в течение первых 4 ч. Следовательно, деполимеризация ПММА, приводящая к уменьшению ММ полимера, начинает заметно протекать выше $140 - 150^\circ\text{C}$. Причины снижения T_α по мере деполимеризации ПММА будут обсуждены ниже.

Изменение спектров внутреннего трения после термообработки показано из рис. 4. На нем в качестве примера приведены спектры ПММА термообработанного в течение 3.6×10^4 с при трех температурах. При $T_* = 20^\circ\text{C}$ (кривая 1) спектр совпадает со спектром исходного ПММА, так как при этой температуре термодеструкция

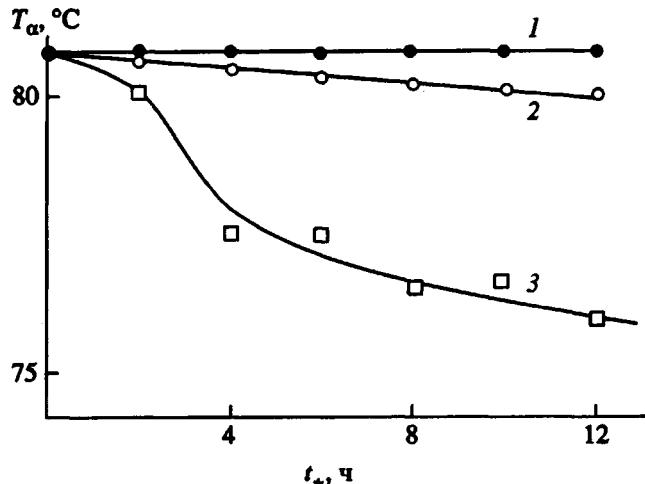


Рис. 3. Температура стеклования в зависимости от времени изотермической обработки ПММА ($M_w = 3 \times 10^5$) при $T_* = 20$ (1), 120 (2) и 150°C (3).

практически не происходит. Температура α -перехода, соответствующая максимуму кривой, равна 103°C ($v = 1.5$ Гц). Она зависит от частоты и при $v_{cr} = 5.3 \times 10^{-3}$ Гц $T_c = 78^\circ\text{C}$ (рис. 2).

При $T_* = 120^\circ\text{C}$ спектр незначительно смещается в сторону низких температур (кривая 2) и $T_\alpha = 101^\circ\text{C}$. При $T_* = 150^\circ\text{C}$ спектр смещается сильно и становится широким (кривая 3) и $T_\alpha = 82^\circ\text{C}$ при $v = 1.5$ Гц. Аналогичная картина наблюдается с увеличением времени изотермической обработки при $T_* = 150^\circ\text{C}$ (рис. 5).

Энергия активации U_α может быть рассчитана по уравнению релаксационной спектрометрии [13]

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

где $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ с – константа при всех молекулярных массах $M = 10^3$ (олигомеров). Это связано с тем, что константа B_α связана с подвижностью сегмента, а ММ сегмента примерно равна $M_s = 500 - 600$. Поэтому снижение T_α в наших опытах (рис. 3) происходит за счет энергии активации U_α (рис. 6).

В наших работах [3, 15, 16] предложен метод определения численного значения b – параметра Кольрауша по спектрам внутреннего трения. Этот параметр может изменяться в пределах $0 < b \leq 1$. При $b = 1$ имеем максвелловскую релаксацию с одним временем релаксации, что соответствует функции распределения $\rho(\tau)$ в виде δ -функции Дирака. При $b \rightarrow 0$ спектр становится все более широким и в пределе стремится к прямой, параллельной оси времен релаксации с бесконечно малой высотой, но так, что площадь кривой спектра времен релаксации из условия нормировки $\int_0^\infty \rho(\tau) d\tau = 1$, равна единице.

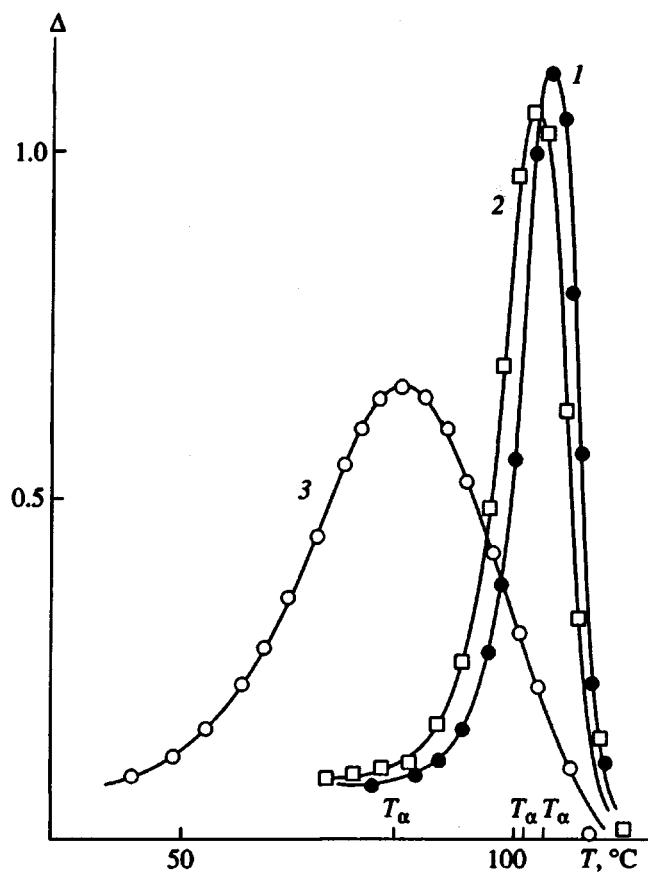


Рис. 4. Спектры внутреннего трения в области α -релаксации ПММА при частоте $v = 1.5$ Гц после изотермической термообработки в течение 10 ч при $T_* = 20$ ($T_\alpha = 103^\circ\text{C}$) (1), 120 ($T_\alpha = 101^\circ\text{C}$) (2) и 150°C ($T_\alpha = 82^\circ\text{C}$) (3).

Расчеты показали, что для исследуемого исходного ПММА константа $b = 0.80$. Для ПММА с $M_w = 5 \times 10^6$ [4] получено близкое значение $b = 0.85$, которое не изменялось при повышении температуры до 140°C, но затем константа снижалась до $b = 0.65$ при температурах выше 140°C.

Измерения спектров внутреннего трения производили при медленном изменении температуры со средней скоростью нагревания $w = 1$ град/мин.

Наши данные, приведенные в настоящей работе, доказывают, что снижение константы b связано с деструкцией полимера выше 140°C. Из приведенных на рис. 7 данных видно, что при 20°C термообработка в течение 12 ч не приводит к изменению константы b , так как процесс деполимеризации ПММА не происходит. При 150°C термообработка заметно изменяет структуру и физические свойства ПММА, что сказывается на снижении константы b от 0.80 до 0.63 при $t_* = 12$ ч.

Рассмотрим теперь причины снижения T_α и константы b в результате термообработки

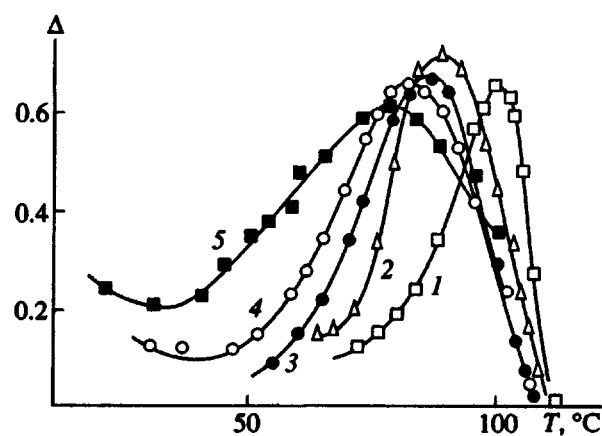


Рис. 5. Спектры внутреннего трения в области α -релаксации при частоте $v = 1.5$ Гц после изотермической термообработки при 150°C в течение 2 (1), 4 (2), 10 (3) и 12 ч (5).

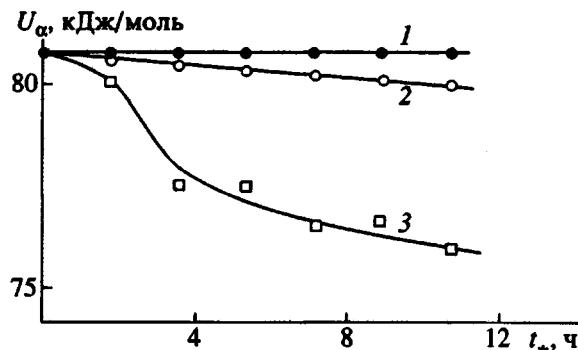


Рис. 6. Зависимость энергии активации для α -релаксации ПММА при частоте $v = 1.5$ Гц от времени изотермической термообработки для образцов, термообработанных при 20 (1), 120 (2) и 150°C (3).

ПММА при высоких температурах. Во-первых, причиной снижения температуры α -перехода однозначно не может быть снижение ММ полимера, так как влияние этого фактора может сказаться при снижении ММ до значений ниже $M_{kp} = 10^4$. Поэтому существует другая причина снижения T_α . По-видимому, она связана с изменением стереорегулярности цепей полимера при деполимеризации. При этом частичный переход из синдиотактического в изотактическое (или атактическое) состояние может объяснить снижение T_α . По данным работы [1], изотактическое состояние более устойчиво, чем синдиотактическое. Образование при деструкции новых концов макромолекул может приводить к переходу вследствие того, что концы являются свободными и подвижными, и нет препятствий для перехода отрезков цепи, прилегающих к концам, от синдио-к атактической микроструктуре.

Сегменты, как кинетические единицы α -релаксации, находятся в полимере в различных

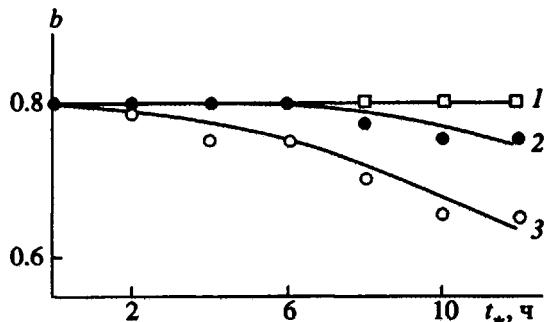


Рис. 7. Зависимость b -параметра ширины спектра времен α -релаксации ПММА от времени t^* изотермической выдержки при 20 (1), 120 (2) и 150°C (3).

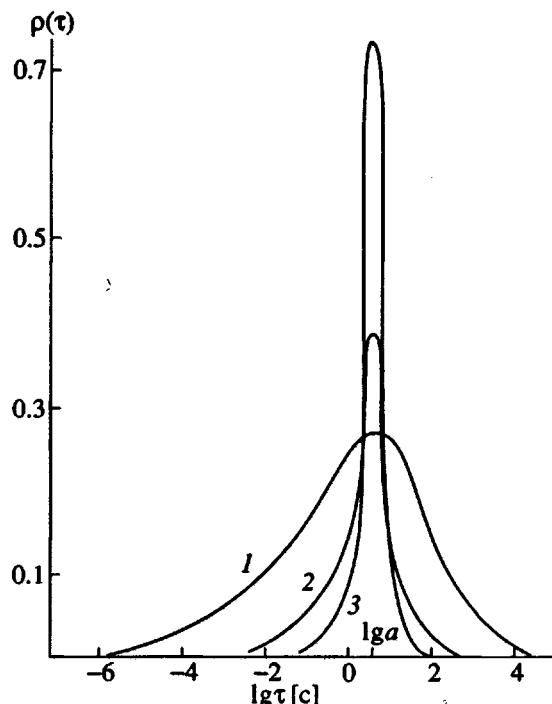


Рис. 8. Спектры времен релаксации α -процесса ПММА ($v = 1.5$ Гц) при $b = 0.65$ (1); 0.70 (2) и 0.80 (3). $p(t)$ — функция распределения времен релаксации, параметр a соответствует положению максимума и по смыслу равен τ_α — дискретному времени релаксации, соответствующему температуре α -перехода.

локальных структурных и энергетических условиях. Поэтому потенциальные барьеры переходов в соседнее положение (или энергии активации) различны для разных локальных мест и подчиняются определенному закону распределения. Чем шире такое распределение, тем шире функция распределения времен релаксации и, следовательно, меньше параметр Колльрауша b . При низких температурах в стеклообразном состоянии такая локальная микронеоднородность выражена наиболее сильно. Поэтому параметр b имеет

наименьшее значение. Вследствие того, что в стеклообразном состоянии аморфная структура заморожена, параметр b не должен зависеть от температуры. В расплаве с увеличением температуры межмолекулярные взаимодействия снижаются и локальные состояния сегментов усредняются. Поэтому ширина спектра времен релаксации сужается и $b \rightarrow 1$. Все это подтверждается экспериментально [5].

В нашем случае, в результате деполимеризации ПММА и образования свободных концов, рассматриваемых как дефекты структуры полимера, увеличивается локальная микронеоднородность и, как следствие, ширина распределения времен релаксации. Этому обязан характер изменения параметра b , который наблюдается в процессе изотермической термообработки ПММА (рис. 7).

Предложенный метод [3, 5] позволяет по значениям параметров Q и b функции Колльрауша рассчитать непрерывные спектры времен релаксации α -процесса. Характер этих спектров виден из данных рис. 8 для трех значений параметра b (от 0.65 до 0.80).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия. 1974. Т. 2. С. 203.
2. Yoshida H., Kobayashi Ya. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 16. P. 907; Polym. J. 1982. V. 14. № 11. P. 925.
3. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карапанова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.
4. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Карапанова Н.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 46.
5. Bartenev G.M., Lomovskoi V.A. // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 146. P. 225.
6. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
7. Bartenev G.M. // Plaste und Kautschuk. 1989. B. 36. № 12. S. 442.
8. Gourari A., Bendaoud M., Lacabanne C., Boyer R.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. P. 889.
9. Sauer B.B., Avakian P. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5128.
10. Genevaux J.M., Guérin G.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. № 8. P. 1431.
11. Wada Y., Yamamoto K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1956. V. 11. P. 887.
12. Gall W.G., McCrum N.G. // Polym. Sci. 1961. V. 50. № 4. P. 489.
13. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
14. Muzeau E., Gavaille J.Y., Vassalle R., Johari G.P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 5108.
15. Бартенев Г.М., Ломовской В.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 168.
16. Бартенев Г.М., Ломовской В.А. // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 12. С. 2635.

БАРТЕНЕВ и др.

The Effect of Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate) on the Glass Transition and Relaxation Time Spectra

G. M. Bartenev, V. A. Lomovskoi, and N. Yu. Lomovskaya

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

Abstract – Samples of PMMA with different molecular masses exceeding a certain critical magnitude were found to show different glass transition temperatures, although in this region of molecular masses, the glass transition temperature was commonly assumed to be independent of molecular mass. The observed phenomenon was explained in terms of different microstructures of PMMA samples. It was demonstrated that for PMMA with different molecular masses, the parameter of the Kohlrausch function, describing the width of relaxation time distribution, was constant at temperatures up to 140°C. At higher temperatures this parameter decreased; this pattern contradicts the data reported for other polymers. At temperatures above 140°C, depolymerization of PMMA occurs. Therefore, the reduced Kohlrausch parameter may be attributed to the structural changes resulting from depolymerization, such as increased free volume (due to the higher concentration of chain ends) and changes in microstructure.