

УДК 541.64:539.199

ПРИРОДА β -ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС α -РЕЛАКСАЦИИ И СТЕКЛОВАНИЕ

© 1996 г. Г. М. Бартенев, Г. М. Синицына, А. Г. Бартенева, Н. Ю. Ломовская

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

Поступила в редакцию 01.09.95 г.

В ПММА вращательная подвижность двух фрагментов цепи (CH_2 и $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}_3$) вокруг оси цепи главной валентности приводит к появлению как β_{CH_2} - и β -релаксационных переходов, так и к сегментальной подвижности и α -релаксации. Низкотемпературный β_{CH_2} -процесс релаксации оказывает главное влияние на сегментальную подвижность и α -процесс релаксации в ПММА. Относительно высокотемпературный β -процесс релаксации наблюдается как ниже, так и выше температуры α -перехода. При этом частотно-температурные зависимости β - и α -релаксаций имеют точку пересечения, которая разделяет частоты на две области. В высокочастотной области β -релаксация наблюдается выше T_α и не влияет на α -релаксацию. В низкочастотной области β -релаксация предшествует α -релаксации и влияет на α -переход (температура стеклования T_c снижается на 10 К). В низкомолекулярных стеклах с жесткими молекулами α -релаксации не предшествует β -релаксация ввиду ее отсутствия.

В линейных полимерах сегментальная подвижность и соответственно процесс α -релаксации связаны с вращательным движением связей С—С и других простых связей в главных полимерных цепях вместе с фрагментами цепи, например с группой CH_2 . В ПММА имеются две формы такой подвижности. Это соответствует двум фрагментам в звене полимера: группе CH_2 и группе $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Как более подвижная CH_2 , так и более громоздкая группа $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ способны к вращению вокруг оси цепи с преодолением потенциальных барьеров. В сегментальном движении в принципе участвуют обе формы вращательного движения в виде кооперативного движения большого числа таких групп, входящих в сегмент. При наиболее низкой температуре (ниже T_g) должна наблюдаться некооперативная подвижность отдельных групп CH_2 , и эта форма движения [1] соответствует мелкомасштабному β_{CH_2} -процессу релаксации. При более высокой температуре следует ожидать более медленного β -процесса релаксации. Таким образом, в ПММА должно наблюдаться два типа β -релаксации, и это подтверждается экспериментом [1]. Цель настоящей работы – выяснить, какую роль играет каждый из этих процессов релаксации в стекловании полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены частотно-температурные зависимости α -релаксации, а также β - и β_{CH_2} -релаксации ПММА ($M_w = 5 \times 10^6$ и $T_c = 109^\circ\text{C}$) по данным, полученным методом динамической механической спектрометрии [1]. Другие типы релаксационных переходов, наблюдаемые в ПММА и не связанные с внутрицепной подвижностью,

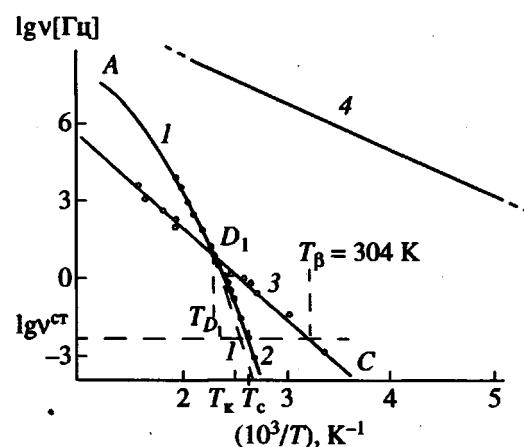


Рис. 1. Частотно-температурные зависимости релаксационных процессов в ПММА по данным механической релаксации: 1 – α -релаксация в высокочастотной области, 2 – α -релаксация в низкочастотной области (ниже $v = 10$ Гц), 3 – β -релаксация ($\beta_{C(CH_3)COOCH_3}$), 4 – β_{CH} -релаксация.

здесь не рассматриваются. Как видно из рис. 1, экспериментальная температурная зависимость для α -релаксации (кривые 1, 2) оказывается нелинейной, а зависимость для β_{CH_2} -релаксации, связанной с подвижностью группы CH_2 в цепи, линейна (прямая 4).

Релаксационный процесс β_{CH_2} наблюдается для всех линейных полимеров, содержащих в цепях группу CH_2 [2], и является универсальным в том смысле, что характеризуется одной и той же величиной энергии активации $U_\beta = (30-32)$ кДж/моль (для ПММА 30 ± 2 кДж/моль). В отличие от некоторых других полимеров (полибутадиен [3], ПС [4], полипропиленоксид [5] и другие) прямая β_{CH_2} -релаксации ПММА не пересекает α -кривую на частотно-температурной диаграмме вплоть до предельной частоты $v_0 = 1 \times 10^{12}$ Гц (β_{CH_2} -релаксация) и $v_0 = 3.2 \times 10^{11}$ Гц (α -релаксация). Поэтому во всей высокочастотной области α -релаксации предшествует β_{CH_2} -релаксация.

В тех же случаях, когда имеется точка пересечения D и экстраполяция β_{CH_2} -прямой на область высоких частот находится слева от кривой α -релаксации, разделение на β - и α -релаксации не реализуется и, согласно теории [6-8], наблюдается единый $\alpha\beta$ -процесс релаксации. Таким образом, в случае ПММА можно сделать вывод, что $\alpha\beta$ -процесс релаксации для него не характерен.

Линейной зависимостью на рис. 1 (прямая 3) характеризуется и β -релаксация, связанная с вращательной подвижностью вокруг оси цепи громоздкой группы $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCCH}_3$. Наклон прямой соответствует энергии активации 69 кДж/моль, а предельная частота v_0 при $T \rightarrow \infty$ равна $v_0 = 2 \times 10^9$ Гц. Видно, что скорость β -релаксации на несколько порядков меньше, чем β_{CH_2} -релаксации и сравнима со скоростью α -релаксации. Кроме того, для β -релаксации характерно, что она наблюдается при температурах как ниже, так и выше α -релаксации. Из этого следует вывод, что β - и α -процессы релаксации слабо влияют друг на друга, имея точку пересечения D_1 при частоте $v \approx 10$ Гц.

В области высоких частот ($v > 10$ Гц) α -релаксации предшествует только один β_{CH_2} -процесс релаксации, и он предопределяет сегментальную подвижность на участке AD_1 (кривая 1) α -релаксации. В области низких частот ($v < 10$ Гц) α -релаксации предшествуют оба процесса релаксации β_{CH_2} и β . Но здесь по-прежнему существенное влияние на сегментальную подвижность оказывает подвижность групп CH_2 и β_{CH_2} -процесс релаксации. Видно, что в точке D_1 α -кривая имеет

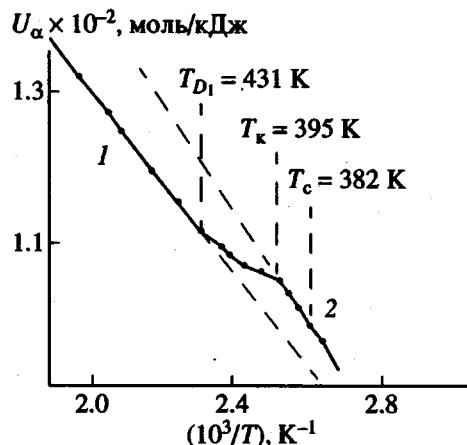


Рис. 2. Зависимость между обратной энергией активации U_α процесса α -релаксации в ПММА и обратной абсолютной температурой: 1 – энергия активации в высокочастотной области, 2 – энергия активации в низкочастотной области.

небольшой излом, и ниже $v = 10$ Гц наблюдается несколько иной ход α -кривой (кривая 2).

Особенно отчетливо это следует из рис. 2, где приведены данные для температурной зависимости энергии активации U_α , рассчитанной из экспериментальных данных по уравнению релаксационной спектрометрии

$$U_\alpha = 2.3kT_\alpha \lg \frac{c_i}{2\pi v B_\alpha}, \quad (1)$$

где $T = T_\alpha$ – температура α -перехода при частоте v . Для гибкоцепных полимеров c_i – безразмерная константа, равная ~ 10 , и B_α – предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Больцмана–Аррениуса, равный 5×10^{-12} с ($\pm 20\%$) [2].

На рис. 2 участки 1 и 2 кривой для α -релаксации соответствуют известному уравнению Фогеля–Фульчера–Таммана, которое запишем в виде

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

Здесь $U_\alpha = U_\alpha(T)$ не является константой, а зависит от температуры. Это уравнение в координатах рис. 2 имеет линейный ход на участках 1 и 2. Для участка 1 (высокочастотная область) имеем $U_\infty = 38$ кДж/моль и $T_0 = 250$ К, для участка 2 (низкочастотная область) – $U_\infty = 33$ кДж/моль и $T_0 = 258$ К.

Частотно-температурная зависимость α -релаксации соответствует уравнению [2]

$$\lg v = \lg v_0 - U_\alpha(T)/2.3kT, \quad (3)$$

где предельная частота $v_0 = c_i/2\pi B_i = 3.2 \times 10^{11}$ Гц, а отсюда $B_i = B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ с ($\pm 20\%$) и $\lg v_0 = 11.5$.

После подстановки формулы (2) в уравнение (3) получим

$$\lg v = \lg v_0 - (U_\infty / 2.3k) / (T - T_0) \quad (4)$$

На рис. 1 штриховой участок кривой 1, представляющий собой низкочастотное продолжение кривой 1, рассчитан по уравнению (4) при значениях $U_\infty = 38$ кДж/моль и $T_0 = 250$ К. Таким образом, влияние β -процесса релаксации на α -релаксацию проявляется в некотором отклонении хода кривой в области частот ниже точки D_1 . Экспериментальная зависимость α -кривой, следовательно, состоит из двух участков 1 и 2 со своими константами U_∞ и T_0 и со своими зависимостями энергии активации $U_\alpha(T)$. Иначе говоря, включение механизма вращения громоздкого фрагмента $C(CH_3)COOCH_3$ в низкочастотной области вносит некоторый вклад в сегментальную подвижность. В результате этого T_α смещается в сторону более низких температур.

Стандартная температура стеклования для исследуемого ПММА $T_c = 382$ К. Она определена по кривой 1–2 на рис. 1 при стандартной частоте $v^{\text{ст}} = 5.3 \times 10^{-3}$ Гц, соответствующей стандартному времени релаксации $\tau^{\text{ст}} = 3 \times 10^2$ с, принятому в наших работах (часто это значение принимают равным $\sim 10^2$ с). Указанное $\tau^{\text{ст}}$ лучше соответствует температурам стеклования, измеренным тепловыми методами при наиболее типичной скорости нагревания $w = 2\text{--}3$ град/мин. Если определить стандартную температуру стеклования для экстраполированной части кривой 1, то получим $T_c = 392$ К. Это значит, что под влиянием β -релаксации температура стеклования снижается на 10 К. Энергия активации стеклования соответственно снижается от 103 до 100.5 кДж/моль. Процесс стеклования протекает в два этапа [2, 9, 10]. На первом необходим переход сегмента в активированное состояние в самой полимерной цепи, что связано с кооперативной конформационной подвижностью последовательности фрагментов цепи и с соответствующей составляющей энергии активации U_1 . Элементарным актом в сегментальной внутрицепной подвижности является тот же акт, который характерен в ПММА для β_{CH_2} -релаксаций. Отличие заключается лишь в том, что β_{CH_2} -релаксация – некооперативный внутрицепной процесс, связанный с вращательным движением связей C–C, а α -релаксация – кооперативный внутрицепной процесс, связанный с корреляционной вращательной подвижностью последовательности из σ -связей C–C, входящих в сегмент. Так как структура цепи не изменяется с температурой, составляющая энергии активации U_1 практически не зависит от температуры ана-

логично тому, как энергия активации β_{CH_2} -релаксации U_β не зависит от температуры.

Для перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние необходимо, кроме того, чтобы сегмент в активированном состоянии переместился в новое положение, преодолев сопротивление окружающей среды. Такая возможность появляется, если в активационном объеме, окружающем сегмент, возникают флуктуации плотности, приводящие к конфигурационному разрыхлению структуры с образованием свободного объема, в который может переместиться сегмент и занять новое положение. Энергия активации U_2 , необходимая для этого, является второй составляющей энергии активации, зависящей от температуры $U_\alpha = U_1 + U_2(T)$.

Следовательно, можно сделать выводы, что β_{CH_2} -релаксация и соответствующая форма внутрицепной молекулярной подвижности обеспечивают первый этап, а флуктуации плотности и образование свободного объема (дырок) обеспечивают второй этап процесса α -релаксации. Скорость процесса α -релаксации и температура перехода T_α зависят от полной величины энергии активации U_α .

Вторая составляющая энергии активации U_2 может быть различной для разных полимеров при практическом одинаковом значении энергии активации U_1 . Например, полимеры, содержащие в цепях группу CH_2 , характеризуются β_{CH_2} -релаксацией практически при одной и той же энергии активации и температуре перехода, хотя их температуры стеклования могут отличаться в несколько раз. При этом T_c неполярных полимеров минимальна (166 К для СКД), а полярных – максимальна (382 К для ПММА). Соответственно U_α при T_c для неполярных полимеров минимальна (44 кДж/моль для СКД), а для полярных – максимальна (100.5 кДж/моль для ПММА). Естественно считать, что это связано с различием межмолекулярных взаимодействий. ПММА имеет полярные боковые эфирные группы COOCH_3 с дипольным моментом 1.9 Д и характеризуется сильными межмолекулярными взаимодействиями, требующими для реализации флуктуаций плотности больших величин составляющей энергии активации U_2 .

Для пластифицированного дибутилфталатом (15 мас. %) ПММА (рис. 3) было показано, что на β_{CH_2} -релаксацию пластификатор не влияет. Температура стеклования пластифицированного ПММА ($T_c = 348$ К) и энергия активации $U_\alpha(T_c) = 92$ кДж/моль указывают на то, что T_α и U_α значительно уменьшаются по сравнению с непластифицированным ПММА. Между тем, пластифи-

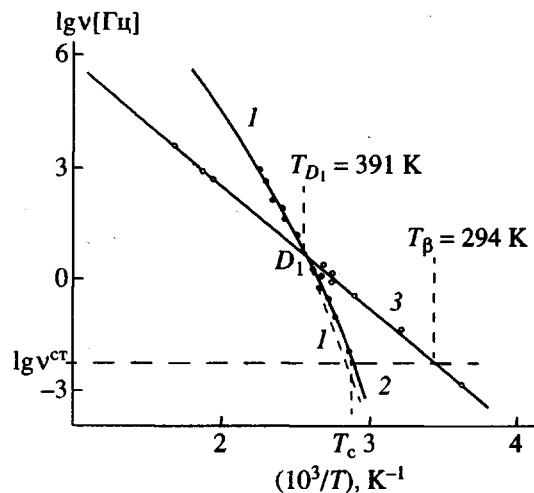


Рис. 3. Частотно-температурные зависимости релаксационных процессов для пластифицированного дибутилфталатом (15 мас. %) ПММА: 1 – α -релаксация в высокочастотной области, 2 – α -релаксация в низкочастотной области (ниже $v = 4.5$ Гц), 3 – β -релаксация.

тор влияет на β -релаксацию, снижая стандартную температуру перехода с 304 до 292 К, т.е. на 12 К, а энергию активации с 69 до 64 кДж/моль. Этот эффект возникает из-за того, что размеры фрагмента $C(CH_3)_2COOCCH_3$ сравнимы с размерами молекул пластификатора. Для пластифицированного ПММА (рис. 3) точка D_1 также разделяет частотно-температурную зависимость α -релаксации на две ветви.

Смысл критической температуры T_k , равной для ПММА 395 К, детально рассмотрен в публикациях [11–14]. Как следует из данных по квазиупругому и неупругому рассеянию нейтронов, температура T_k соответствует переходу полимера при понижении температуры из эргодического в неэргодическое состояние. Параметры T_k и T_{D_1} являются особыми точками, так как они не зависят от частоты, но зависят от структуры полимера. В отличие от этого температура динамического стеклования T_α зависит от частоты.

Существование β -переходов как внутрицепочных процессов характерно только для полимеров. В других стеклах, например в атомных (металлических стеклах) и низкомолекулярных (органических молекулярных стеклах), где отсутствуют полимерные цепи, β -переходы не наблюдаются, а механизм процесса стеклования и α -релаксации как процесса перехода из стеклообразного в вязкотекущее состояние отличается от механизма процессов стеклования в полимерах.

В качестве примера рассмотрим низкомолекулярное органическое стекло ($T_c = 133$ К) из жест-

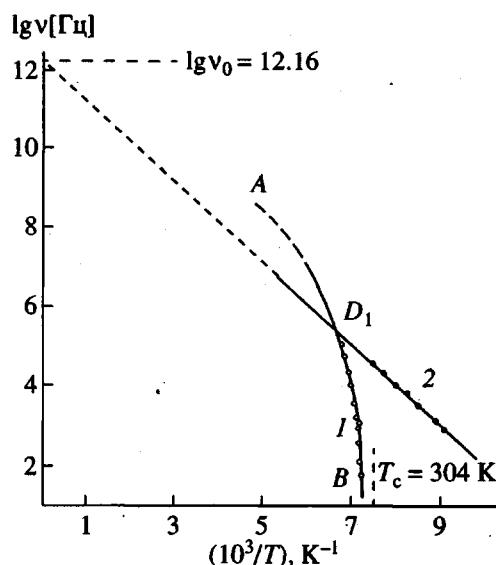


Рис. 4. Частотно-температурные зависимости релаксационных процессов в низкомолекулярном стекле: 1 – α -релаксация, 2 – π_{Cl} -релаксация (по данным [15]).

ких молекул *цис*-декалина $C_{10}H_{18}$ и хлорбензола C_6H_5Cl (смесь с 16.5 мол. % хлорбензола) [15]. В работах [16, 17] приведены аналогичные данные по диэлектрической релаксации ряда других органических стекол с жесткими молекулами, не имеющих внутренних степеней свободы вращения.

На рис. 4 приведена частотно-температурная релаксационная диаграмма [15] для стекла, состоящего из смеси *цис*-декалина и хлорбензола. Как видно, наблюдаются две зависимости: одна (кривая 1) для процесса α -релаксации, другая (прямая 2) для вторичной некооперативной релаксации, природу которой авторы не выяснили, но обозначили ее, как и для полимеров, как β -релаксацию. Но вывод авторов о том, что диэлектрическая релаксация в низкомолекулярных стеклах из жестких молекул в стеклообразном состоянии аналогична аморфным полимерам требует более строгого анализа.

Из данных рис. 4 следует, что имеется сходство с данными рис. 1 для ПММА: есть точка пересечения D_1 кривой α -релаксации и прямой вторичной релаксации. Но имеются и существенные отличия: отсутствует низкотемпературная релаксация, которая для ПММА присутствует в виде β_{CH_3} -релаксации, а природа α -релаксации у низкомолекулярных органических стекол иная, чем у полимеров.

У низкомолекулярных органических стекол с жесткими молекулами переход из стеклообразного в вязкое состояние происходит при T_α благодаря подвижности самих молекул как целое и в

отсутствие сегментальной подвижности. Двойственный механизм стеклования отсутствует, так как отсутствует внутрицепной механизм молекулярной подвижности. Потому для энергии активации $U_\alpha = U_1 + U_2$ первая составляющая $U_1 = 0$, а вторая составляющая $U_2 = U_2(T)$ имеет прежний физический смысл и связана с флуктуациями плотности [18]. Поэтому можно сделать вывод, что для аморфных веществ необязательно, чтобы α -релаксации предшествовала β -релаксация.

Вторичная релаксация (прямая 2) для низкомолекулярного органического стекла *цис*-декалин/хлорбензола имеет очевидно другую природу, чем у полимеров. Можно предположить, что в рассматриваемом стекле часть молекул образует пары, сцепленные диполь-дипольной связью ($C_6H_5Cl \dots Cl(C_6H_5)$), которая с повышением температуры распадается. Происходит переход от ассоциированной структуры к диссоциированной, в которой при дальнейшем повышении температуры наблюдается α -переход. Такого типа релаксационный переход, согласно нашей классификации, обозначается как π_{Cl} [2, 19].

Точка D_1 на рис. 4 разделяет α -кривую на два участка AD_1 (высокочастотный) и D_1B (низкочастотный). При этом на высокочастотном участке α -релаксации не предшествует какая-либо вторичная релаксация, а на низкочастотном предшествует π_{Cl} -переход. Условия, в которых происходит стеклование в обеих областях отличаются тем, что в высокочастотной области α -релаксация наблюдается в стекле с ассоциированной, а в низкочастотной области с диссоциированной структурой.

Авторы работ [15–17] считают для всех аморфных веществ универсальным существование вторичной релаксации общей природы, предшествующей α -релаксации, какой бы молекулярной природы последняя ни была. Их гипотеза сводится к тому, что в стеклообразной системе имеется набор статистически распределенных локальных областей неплотной упаковки, в которых молекулы могут находиться в неэквивалентных ориентационных положениях. На основе кластерной модели структуры аморфных веществ считается, что вторичная релаксация связана с молекулярной подвижностью в кластерах с рыхло упакованной структурой, которая должна наблюдаваться ниже температуры стеклования.

Эта гипотеза не объясняет конкретных механизмов релаксации, но смысл ее может состоять в другом. Распределение в аморфных веществах локальных мест с различной упаковкой скажется на ширине распределения времен релаксации. Если речь идет о полимерах, то это значит, что распределение времен релаксации будет гораздо шире, чем ожидается для аморфного материала с равномерно распределенной плотностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карандашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.
2. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
3. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 995.
4. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Баглюк С.В., Рупишев В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294.
5. Marthy S.S.N. // J. Chem. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 6. P. 581.
6. Готлиб Ю.Я. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. С. 2938.
7. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 180.
8. Borisova T., Fridrikh S., Gotlib Ju., Medvedev G., Nikonorova N., Skorokhodov S., Zuev V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 72. P. 67.
9. Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 6. С. 1401.
10. Бартенев Г.М., Савранский С.Д. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 385.
11. Frick B., Farago B., Richter D. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 24. P. 2921.
12. Frick B., Zorn R., Richter D., Farago B. // J. Non-Crystalline Solids. 1991. V. 131–133. Pt 1. P. 131.
13. Richter D., Zorn R., Frick B., Farago B. // Berichte Bunsenges., Phys. Chem. 1991. V. 95. № 9. P. 1111.
14. Бартенев Г.М., Ломовской В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 11. С. 36.
15. Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 6. P. 2372.
16. Johari G.P. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 4. P. 1766.
17. Hayler L., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 11. P. 4736.
18. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
19. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 1.

The Nature of β -Relaxation Processes in PMMA and Their Effect on the α -Relaxation and Glass Transition

G. M. Bartenev, G. M. Sinitsyna, A.G. Barteneva, and N. Yu. Lomovskaya

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

Abstract—Rotational mobility of two fragments (CH_2 and $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}_3$) about the main-valence chain axis in PMMA leads to the appearance of the β_{CH_2} - and β -relaxation transitions, the segmental mobility, and the α -relaxation process. The low-temperature β_{CH_2} -relaxation produces the main effect on the segmental mobility and α -relaxation in PMMA. A comparatively high-temperature process of β -relaxation is observed both below and above the α -transition temperature. The frequency-temperature curves for the β - and α -relaxations have a point of intersection that separates the frequency range into two intervals. In the high-frequency region, β -relaxation takes place above T and does not affect the α -relaxation. In the low-frequency region, β -relaxation precedes the α -relaxation and influences the α -transition (the glass transition temperature T_g decreases by 10 K). In low-molecular glasses with rigid molecules, the α -relaxation is not preceded by the β -relaxation, since the latter process is absent.