

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРЕССОВАНИЯ

Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников

Поведение низкомолекулярных веществ в условиях всестороннего сжатия довольно обстоятельно рассмотрено в ряде работ [1—3]. Значительно менее изучено влияние давлений на свойства полимеров. При этом следует ожидать, что своеобразие строения высокомолекулярных соединений должно обусловливать существенные особенности в их поведении при всестороннем сжатии в сравнении с низкомолекулярными веществами. На некоторые из этих особенностей мы указывали в предыдущих работах [4—6].

В настоящей статье приведены результаты изучения влияния давления на плотность аморфных линейных полимеров в условиях, приближающихся к условиям их переработки в изделия.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили порошкообразные полимеры: поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полистирол, а также блочные стекла полиметилметакрилата и полистирола. Исследовалась плотность образцов, спрессованных из порошка при различных температурах и давлениях. Прессование производилось в цилиндрической обогреваемой пресс-форме с внутренним диаметром 6 мм. Был выбран следующий режим прессования: при комнатной температуре навеску полимера помещали в пресс-форму между пuhanсонами и давали требуемое давление. После этого температуру пресс-формы поднимали до температуры прессования и при этой температуре образец выдерживали в течение 15 мин. Затем образец охлаждали до комнатной температуры, извлекали из пресс-формы и определяли его плотность. При исследовании блочных стекол образцами для испытания служили таблетки, выточенные по диаметру пресс-формы. В этом случае образец опрессовывался по режиму, указанному выше.

Плотность определяли двумя методами: гидростатическим взвешиванием [12] и измерением флотационных температур [13]. В первом случае измерение проводили на специально оборудованных для этой цели аналитических весах, одна из чашек у которых была снята и к коромыслу весов присоединена тонкая проволока с укрепленным на ее конце металлическим зажимом для закрепления испытуемого образца. Весы были установлены на кронштейнах над термостатом. В термостат помещали тонкостенную пробирку с дистиллированной водой. Измерение проводили при 20°. Многоколенчатый толуоловый терморегулятор позволял поддерживать температуру с точностью $\pm 0,005^\circ$. Испытуемый образец, предварительно взвешенный на воздухе, на нити опускали в пробирку с водой и выдерживали в течение 10 мин., затем вновь проводили взвешивание. Расчет плотности производили по обычной формуле. Абсолютная ошибка в определении плотности составляла $\pm 0,0008 \text{ г}/\text{см}^3$.

Флотационный метод, основанный на измерении температуры флотации (безразличного равновесия) исследуемого материала, является удобным методом для точных измерений плотности большого числа близких по плотности образцов. При температуре флотации плотности жидкости и погруженного в нее твердого тела равны. Поскольку термостат позволял регулировать температуру жидкости с большой точностью, путем плавного изменения температуры можно было добиться безразличного равновесия образца в жидкости.

В нашем случае жидкостью служила смесь серной кислоты с водой. Для каждой серии образцов, спрессованных при одной и той же температуре и различных давлениях, подбирали смесь таким образом, чтобы при 19,3° флотировала таблетка, имеющая наибольшую плотность. Затем путем постепенного повышения температуры определяли положение безразличного равновесия второго образца и т. д.

При определении плотности образцов, опрессованных из блочного полиметилметакрилата, исходную смесь подбирали таким образом, чтобы флотировал образец, изготовленный из исходного стекла. По результатам измерений флотационных температур пересчеты на абсолютные значения плотности не производились. Температура флотации в этом случае является относительной величиной, характеризующей ход изменения плотности в зависимости от режимов прессования. Обратная величина флотационной температуры $1/T_f$ пропорциональна плотности образца.

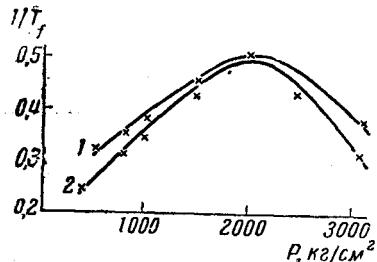


Рис. 1

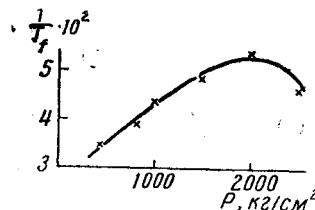


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость обратной температуры флотации от давления прессования: 1 — для порошкообразного поливинилхлорида; 2 — для порошкообразного полиметилметакрилата. Температура прессования 140°

Рис. 2. То же для блочного полистирола. Температура прессования 130°

На рис. 1 представлена зависимость $1/T_f$ от давления прессования для образцов, опрессованных из порошкообразных поливинилхлорида и полиметилметакрилата. При этом температура прессования всех образцов была одной и той же и равнялась 140°, а давление менялось в широком диапазоне. По мере увеличения давления прессования вплоть до 2000 $\text{кг}/\text{см}^2$

наблюдается увеличение плотности образцов. Применение более высоких давлений приводит к уменьшению плотности. При других температурах прессования имеет место аналогичная зависимость: плотность прессованных образцов проходит через максимум.

Когда мы имеем дело с порошкообразным полимером, то необходимым условием образования прозрачных образцов является исчезновение границ физического раздела между зернами порошка. В этом случае изменение плотности могло быть обусловлено оставшимися микропустотами между зернами материала, не видимыми визуально. В этой связи представляло интерес проследить, будет ли подобная зависимость наблюдаться и на блочных, монолитных образцах.

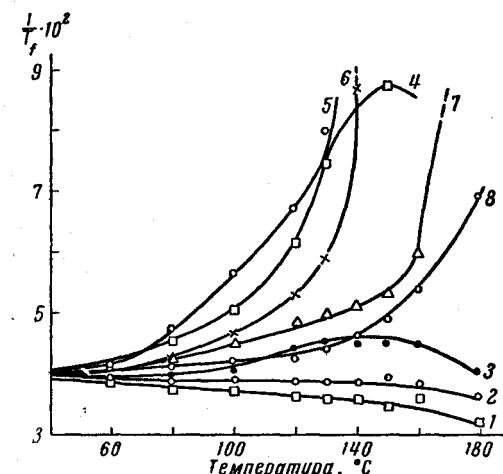


Рис. 3. Зависимость обратной температуры флотации от температуры прессования для блочного полиметилметакрилата.

Давление прессования, $\text{кг}/\text{см}^2$: 1 — 110; 2 — 220; 3 — 450; 4 — 1100; 5 — 2000; 6 — 3300; 7 — 5000; 8 — 6700

На рис. 2 приведена зависимость $1/T_f$ от давления опрессовывания для блочного полистирола. Опрессовывание проводили в такой последовательности, как указано выше.

Мы видим, что и в этом случае на кривой « $1/T_f$ — давление» наблюдается максимум.

На рис. 3 представлена зависимость $1/T_f$ от температуры прессования для блочного полиметилметакрилата. Каждая кривая соответствует одному из давлений прессования. Как видно из рисунка, плотность образцов, опрессованных при температурах до 60° , практически не зависит от давления. В интервале температур 60 — 140° наложение на полимер внешнего давления до $220 \text{ кг}/\text{см}^2$ (кривые 1 и 2) не вызывает увеличения

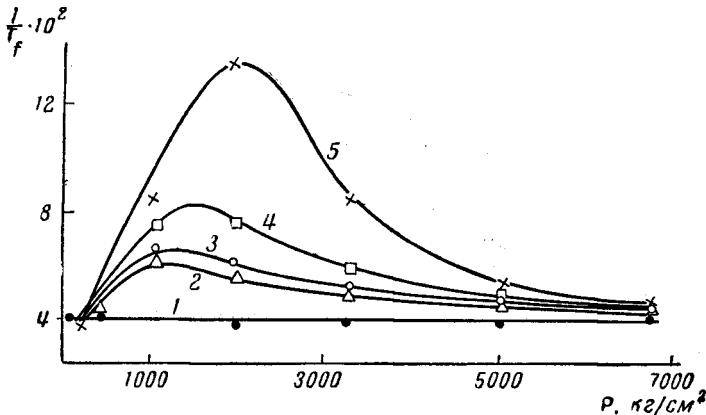


Рис. 4. Зависимость обратной температуры флотации от давления прессования для блочного полиметилметакрилата

Температура прессования: 1 — 40° ; 2 — 110° ; 3 — 120° ; 4 — 130° ; 5 — 140°

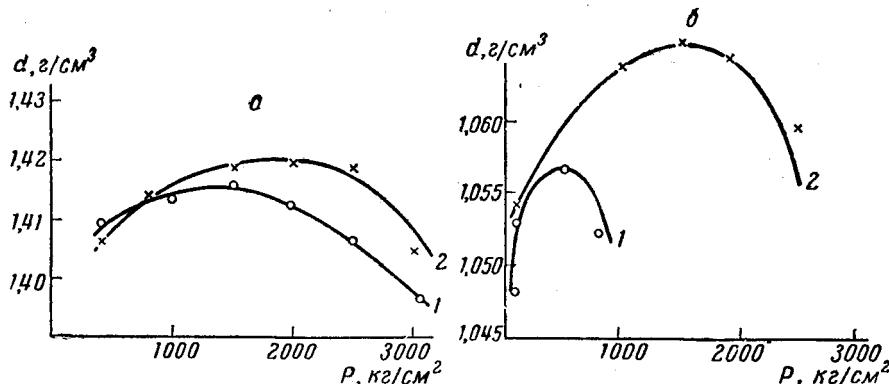


Рис. 5. Зависимость плотности от давления прессования: а — для порошкообразного поливинилхлорида, б — для порошкообразного полистирола.

Температура прессования: а: 1 — 120° ; 2 — 140° ; б: 1 — 110° ; 2 — 140°

плотности по мере увеличения температуры прессования. При более высоких давлениях — 450 — $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$ (кривые 3 и 4) плотность первоначально увеличивается сравнительно медленно, затем при 100 — 120° ее значение начинает резко возрастать.

Применение более высоких давлений вплоть до $6700 \text{ кг}/\text{см}^2$ (кривые 5, 6, 7 и 8) приводит к обратному результату — снижению плотности прессованных образцов по мере увеличения давления.

По данным рис. 3 можно построить серию «изотерм» — кривых зависимости плотности от давления при данной температуре прессования. Такие кривые для интервала температур 40 — 140° изображены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, максимум на кривой $1/T_f = f(P)$ с увеличением температуры прессования не только смещается к более высоким давлениям, но и возрастает по абсолютной величине. При давлениях

$\cdot 5000 \text{ кГ/см}^2$ и выше правые ветви кривых, соответствующих разным температурам прессования, близко сходятся, а плотность образцов, достигнув минимального значения, в дальнейшем остается практически постоянной.

Таким образом, если прессование проводить в интервале температур, в котором при обычных условиях полимер находится в высокоэластическом состоянии, то зависимость плотности от давления описывается кривыми с наличием максимума плотности. Такая закономерность в ходе кривых $1/T_f = f(P)$ при выбранном режиме прессования, по-видимому, является характерной для аморфных линейных полимеров.

На рис. 5, а и б приведены кривые изменения плотности для поливинилхлорида при температуре прессования 120 и 140° и полистирола при 110 и 140° . В данном случае плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Как можно видеть, характер кривых $d = f(P)$ и смещение максимумов по величине и давлению при изменении температуры прессования тождественны с результатами, полученными для полиметилметакрилата (рис. 4).

Нам представлялось интересным провести измерение плотности прессованных образцов после отжига. С этой целью образцы, изготовленные из блочного полистирола и полиметилметакрилата, опрессовывались при 120° в широком диапазоне давлений, после чего они были отожжены. Отжиг проводили при температуре, на 20 — 30° превышающей температуру стеклования указанных полимеров. Результаты эксперимента показали, что плотность всех образцов после отжига оказалась в пределах ошибок эксперимента одинаковой с плотностью исходных полимерных стекол.

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, действие всестороннего сжатия на низкомолекулярные вещества изучено довольно подробно. Было показано [1—3], что наложение давления приводит к уменьшению свободного объема и увеличению плотности, сжимаемость низкомолекулярных веществ больше при более высоких температурах. В работах [7—11, 14] установлено, что полимерные материалы обладают сжимаемостью, по порядку величины близкой к сжимаемости низкомолекулярных жидкостей. При этом предполагалось, что не имеется каких-либо существенных отличий в механизме сжатия низкомолекулярных веществ и полимеров. Между тем подобные аналогии вряд ли полностью оправданы. Известно, что характерной чертой полимерных материалов является ярко выраженная времененная зависимость установления их равновесного состояния. Общий характер реакции на внешнее воздействие будет определяться соотношением между величиной времени релаксации данного материала и временем эксперимента. Хотя аналогичные закономерности имеют место и в случае низкомолекулярных жидкостей, они гораздо более резко проявляются у полимеров.

В настоящей работе показано, что необходимо учитывать две стороны, связанные с действием давления на полимеры: с одной стороны, давление способствует уменьшению свободного объема полимера и как следствие этого увеличению его плотности; с другой стороны, давление затрудняет сегментальную подвижность молекулярных цепей и релаксационные процессы переупаковки. Особенно ярко действие давления проявляется в случае выбранного нами режима прессования, когда сначала накладывается давление, затем поднимается температура (режим P — T). Вследствие этого кривые изменения плотности с давлением при постоянной температуре прессования всегда проходят через максимум (рис. 1, 2, 4).

При наложении на полимерный материал небольшого внешнего давления последнее, очевидно, не в состоянии преодолеть энтропийную упругость полимерных цепей и поэтому не может оказать заметного влияния на плотность полимера. В результате этого плотность прессованных об-

разцов уменьшается по мере повышения температуры прессования. Кривые 1 и 2 на рис. 3 характеризуют изменение плотности полиметилметакрилата с температурой прессования при давлении 110 и 220 кГ/см². При этом в случае давления прессования, равного 220 кГ/см², увеличение свободного объема за счет температуры почти в равной мере компенсируется уменьшением объема за счет давления. Более высокое внешнее давление, т. е. выше 220 кГ/см², будет уже в состоянии преодолеть энтропийную упругость полимера и уменьшить его свободный объем. Поэтому при давлении 450—1100 кГ/см² наблюдается увеличение плотности вплоть до температуры 140—150° (рис. 3, кривые 3 и 4).

Исходя из представлений о полной аналогии в механизме сжатия низкомолекулярных жидкостей и полимеров, можно было бы ожидать, что по мере увеличения внешнего давления плотность прессованных образцов должна возрастать или, во всяком случае, достигнув определенного значения, оставаться неизменной. На самом же деле опыт показывает, что при давлениях выше 2000 кГ/см² для полиметилметакрилата (рис. 3, кривые 5, 6, 7, 8) плотность прессованных образцов резко уменьшается. Кривые зависимости плотности от давления проходят через максимум (рис. 4).

Таким образом, при данной температуре прессования увеличение плотности наблюдается до тех пор, пока сегментальная подвижность молекулярных цепей полимеров затруднена за счет наложенного внешнего давления не столь значительно, чтобы изменение свободного объема, связанное с перестройкой ближнего порядка, не имело места. Этому случаю соответствует левая ветвь кривой зависимости плотности от давления.

Как показали результаты изучения температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь некоторых полимеров при различных давлениях [5], подвижность полимерных цепей начинает уменьшаться при наложении сравнительно небольших внешних давлений. Более высокие давления могут уменьшить подвижность цепей настолько, что это приведет к потере полимерами высокоэластических свойств [4, 6]. При этом процессы переупаковки затрудняются и за данный промежуток времени прессования полимерный материал не в состоянии принять равновесный свободный объем. Это обстоятельство приводит к тому, что, начиная с определенных давлений, при данной температуре прессования имеет место уменьшение плотности прессованных образцов. Таким образом, появляется правая ветвь кривой зависимости плотности от давления.

Результаты изучения зависимости плотности от давления опрессовывания для блочного полиметилметакрилата, приведенные на рис. 4, показывают, что изменения плотности при давлениях выше 3000 кГ/см² для всех температур опыта становятся небольшими и приближаются к плотности засеклованного полимера. Таким образом, следует полагать, что при таких больших давлениях механизм сжатия полимеров аналогичен механизму сжатия твердых тел. Полученные результаты не могут быть объяснены появлением микротрещин в образцах при наложении высоких давлений. Против такого утверждения говорят полученные нами характерные закономерности в изменении плотности от давления, лежащие в пределах второго знака. Кроме того, после отжига все образцы принимали значение плотности, соответствующее температуре отжига, а опрессование образцов при низких температурах (рис. 4, кривая 1), выточенных из блоков, не приводит к изменению плотности.

Как мы уже отмечали, своеобразная зависимость плотности от давления для полимеров наиболее резко проявляется при выбранном нами режиме прессования, когда вначале накладывается давление, затем температура повышается до заданного значения. Прессование можно вести и по другому режиму, когда материал сначала нагревается до заданной температуры, затем накладывается давление (режим «T—P»).

В практике переработки полимерных материалов не делается строгого различия между этими двумя режимами. Из результатов настоящей ра-

боты следует, что такое различие имеет важное значение. Внешнее давление снижает подвижность полимерных цепей и этот эффект будет тем более резко выражен, чем жестче цепь. Для получения качественных изделий при переработке полимеров следует учитывать указанные выше закономерности.

Авторы приносят искреннюю благодарность В. А. Каргину за обсуждение результатов настоящей работы.

Выводы

1. Изучено изменение плотности образцов, спрессованных из ряда порошкообразных аморфных линейных полимеров в зависимости от режимов прессования.
2. Установлено, что плотность образцов, опрессованных при одной температуре, но различных давлениях, проходит через максимум.
3. При изучении влияния всестороннего сжатия на плотность полимеров необходимо учитывать, что, с одной стороны, давление способствует уменьшению свободного объема полимера и увеличению его плотности; с другой стороны, оно затрудняет сегментальную подвижность молекулярных цепей полимера и релаксационные процессы переупаковки. Конкурирующее действие этих двух факторов проявляется в том, что плотность прессованных образцов проходит через максимум.
4. Рассмотрено значение обнаруженных явлений для практики переработки полимерных материалов.

Поступила в редакцию
21 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, 1935.
2. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad., 74, 399, 1942; 77, 115, 1949.
3. Н. И. Шишкян, Ж. техн. физ., 25, 118, 1955; 25, 196, 1955; 26, 1461, 1956.
4. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, 120, 1062, 1958.
5. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 128, 127, 1959.
6. Ю. В. Овчинников, Л. А. Игонин, Труды по химии и химической технологии, вып. № 2, 453, 1959, г. Горький.
7. L. H. Adams, R. E. Gibson, J. Washington Acad Sci., 20, 213, 1930.
8. A. H. Scott, J. Rec. Natl. Bur. Standards, 14, 99, 1935.
9. R. S. Spencer, G. D. Gilmore, J. Appl. Phys., 20, 502, 1949.
10. W. Parks, R. B. Richards, Trans. Faraday Soc., 95, 203, 1949.
11. S. Matsuoka, B. Maxwell, J. Polymer Sci., 32, 131—159, 1958.
12. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, т. 1, Изд. ин-лит., 1950.
13. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1952.
14. B. Maxwell, A. Lung, Modern Plastic, 35, 174, 1957.

CHANGE IN DENSITY OF AMORPHOUS POLYMERS UNDER THE INFLUENCE OF HIGH COMPRESSION PRESSURES

L. A. Igonin, Yu. V. Ovchinnikov

Summary

The change in density of specimens pressed from a number of amorphous linear polymer powders has been studied in relation to the compression conditions. It has been found that the density of the specimens compressed at a single temperature but at different pressures passes through a maximum. In a study of the effect of all-sided compression on polymer density one must bear in mind that on the one hand pressure causes decrease in the free volume of the polymer and increase in density and on the other it hinders the segmental motion of the polymer chains and the repacking relaxation processes. The competitive action of these two factors is manifested in the density maximum of the compressed specimens. The importance of this effect in the processing polymer materials has been discussed.