

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА  
ПОЛИМЕРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ**

I. ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

*С. А. Аржаков, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман,  
В. А. Каргин*

Развитие производства синтетических материалов в последние годы привело к усиленному изучению реологических свойств полимеров. Эти исследования были направлены на решение двух практических задач: выяснение поведения материала в условиях эксплуатации и поведения его при переработке. В обоих указанных случаях понимание сложной природы совместного воздействия на полимер температуры и давления очень важно для изучения условий переработки и свойств получаемой продукции. Однако, несмотря на научное и прикладное значение исследования поведения полимеров в условиях всестороннего сжатия и действия высоких температур, этот вопрос до настоящего времени недостаточно изучен. Известно всего лишь несколько работ, касающихся поведения линейных аморфных полимеров под действием давления. Так, в работе Спенсера и Джилмора [1] рассмотрены объемно-температурные соотношения при различных давлениях для полистирола. Было показано, что в вязко-текущем состоянии этот полимер сжимаем, причем коэффициент сжимаемости для полистирола, как и для жидкости, не является постоянной величиной, а зависит от температуры и давления. Авторы предложили уравнение состояния для полистирола, аналогичное уравнению Ван-дер-Ваальса. Максвелл и Юнг [2] показали, что вследствие заметной сжимаемости расплава полистирола наложение гидростатического давления может приводить к значительному увеличению вязкости полимера.

Подробное исследование процессов, имеющих место при наложении на полимеры всестороннего сжатия, проведено в работе Максвелла и Мапуока [3]. Они исследовали поведение линейных полимеров при гидростатическом давлении в широком диапазоне температур и пришли к выводу, что уменьшение свободного объема при наложении всестороннего сжатия является основным фактором, обусловливающим повышение температуры стеклования. Более подробно в литературе освещен вопрос о влиянии давления на каучук [4—5]. После работы [6], в которой показано влияние давления на кристалличность каучука, появился ряд работ, в которых проведен термодинамический анализ свойств при переходе полимера из кристаллического состояния в аморфное для других кристаллизующихся полимеров [7—10].

В ряде работ по изучению условий образования монолитных твердых тел из порошкообразных термопластов было показано, что при наложении на полимер внешнего давления выше определенной величины, характерной для каждого полимера, температура стеклования его повышается [11—13]. Важность этих исследований для практики переработки полимеров состоит в том, что вопреки мнению некоторых авторов [14] показано отрицательное влияние сравнительно высоких давлений на свойства

получаемых изделий вследствие механического застеклования полимера. Это явление впервые было обнаружено при изучении деформации гидрат-целлюлозных волокон [15]. В области давлений, близких к давлению застеклования, высокомодульные свойства полимеров реализуются незначительно и не обеспечивают условий монолитизации, что и обуславливает образование непрозрачных изделий при прессовании порошкообразных аморфных полимеров.

В работе [16] на примере полиметилметакрилата непосредственно было показано, что температура стеклования полимеров повышается при наложении на них внешнего давления, большего определенной величины.

Ниже приводятся более подробные данные о зависимости удельного объема полиметилметакрилата (ПММА) от температуры и давления, полученные путем снятия кривых теплового расширения (кривых  $V - T$ ) при различных постоянных давлениях.

### Аппаратура и методика

Для изучения теплового расширения полимеров при различных постоянных давлениях была применена аппаратура, схематически показанная на рис. 1.

Образец полимера 4 высотой 30 мм и диаметром 8 мм помещали в цилиндрическую пресс-форму между пuhanсонами 2, плотно притертными к стенкам матрицы 1. Во избежание возможных подтеков полимера в зазоры между пuhanсонами и матрицей при высоких температурах и давлениях были применены тefлоновые прокладки 5. Все приспособление устанавливали между плитами универсальной испытательной машины мощностью 2500 кг. Изменение высоты образца измеряли индикатором с ценой деления 0,01 мм, что отвечало  $3,3 \cdot 10^{-2}\%$  от объема испытуемого полимера. Индикатор устанавливали между плитами машины, применяемой в качестве пресса. При снятии кривых скимаемости, необходимых для определения начального объема образца при данном давлении, применяли постоянную скорость нагружения, равную во всех случаях 0,07 мм/мин.

Образцы полимера высотой 30 мм, применяющиеся для исследования, изготавливали на токарном стакне строго по диаметру пресс-формы. Образцы большей высоты не использовались из-за значительного перепада давления по высоте образца, а также из-за трудности достижения постоянства диаметра. При меньшей высоте образца возникают трудности с измерением изменения высоты в процессе нагревания при работе с используемым индикатором.

Снятие кривых  $V - T$  производилось по следующей методике. Образец полимера помещали в холодную пресс-форму, канал которой предварительно смазывали тонким слоем силоконового масла для уменьшения трения образца о стенки матрицы. После этого пресс-форму с надетым между плитами универсальной испытательной машины. Нагружение образца до заданного давления проводили при помощи мотора со скоростью 0,07 мм/мин. Затем включали обогрев и проводили нагревание со скоростью 0,8°/мин, при этом давление автоматически поддерживалось постоянным. Через определенные интервалы температур по индикатору определяли изменение высоты образца. Затем рассчитывали удельный объем при различных температурах и строили зависимость  $V - T$  для определенного давления.

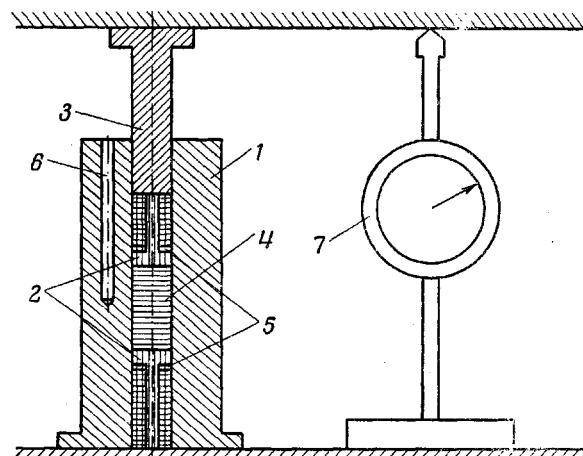


Рис. 1. Установка для снятия кривых  $V - T$  при различных постоянных давлениях:

1 — матрица; 2 и 3 — пuhanсоны; 4 — образец полимера; 5 — тefлоновые прокладки; 6 — отверстие для термопары; 7 — индикатор

уменьшения трения образца о стенки матрицы. После электрическим обогревательным устройством ставили между плитами универсальной испытательной машины. Нагружение образца до заданного давления проводили при помощи мотора со скоростью 0,07 мм/мин. Затем включали обогрев и проводили нагревание со скоростью 0,8°/мин, при этом давление автоматически поддерживалось постоянным. Через определенные интервалы температур по индикатору определяли изменение высоты образца. Затем рассчитывали удельный объем при различных температурах и строили зависимость  $V - T$  для определенного давления.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 2 приведены данные о тепловом расширении полиметилметакрилата для различных постоянных давлений. Из этих данных видно,

что зависимость объема от температуры, снятая с ПММА при повышенных давлениях, представляется двумя прямолинейными участками с довольно четко выраженным переходом между ними. За температуру стеклования нами принималась проекция точки пересечения прямолинейных участков на ось температур.

Увеличение объема с ростом температуры объясняется внутренними изменениями, происходящими при повышении температуры [17].

При нагревании какого-либо вещества при постоянном давлении увеличивается энергия колебательного движения молекул и происходит возрастание объема. Совершаемая при этом работа затрачивается на преодоление сил сцепления. Наложение гидростатического давления уменьшает расстояние между молекулами и, следовательно, изменяет межмолекулярное взаимодействие. Таким образом, гидростатическое давление противодействует эффекту, вызываемому повышением температуры. Оно стремится сохранить распределение конформаций, отвечающее состоянию с большей плотностью.

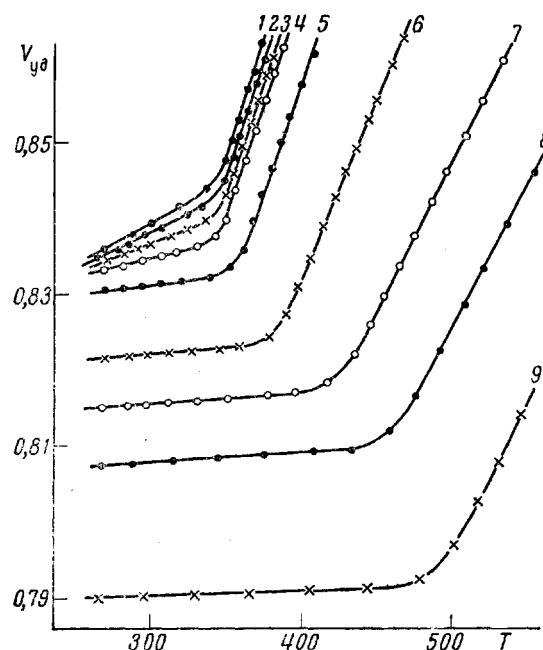


Рис. 2. Зависимость  $V - T$  для полиметилметакрилата при различных давлениях

Давление, кГ/см<sup>2</sup>: 1 — 20; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 250; 5 — 500; 6 — 1000; 7 — 1500; 8 — 2000; 9 — 3000.  $V_{уд}$  — удельный объем в см<sup>3</sup>/г;  $T$  — абсолютная температура

и при более высоких температурах, они становятся переупаковкой молекул. Понижение давления приводят к росту времени, в течение которого осуществляется переупаковка и достигается равновесное состояние. Коэффициент теплового расширения полимера в высокоэластическом состоянии уменьшается лишь при наложении внешнего давления выше определенной величины. Это указывает на то, что сравнительно невысокие давления приводят только к незначительному изменению плотности полимера. Такое увеличение плотности еще не препятствует движению сегментов цепей. При дальнейшем увеличении давления наблюдается более сильное уменьшение объема (увеличение плотности), следствием чего является затруднение молекулярной переупаковки и обеднение конформационного набора макромолекул. Это приводит к уменьшению коэффициента теплового расширения при наложении внешнего давления выше определенной величины  $P_{кр}$ .

Из серии кривых  $V - T$ , приведенных на рис. 2, видно, что повышение температуры стеклования ПММА начинается лишь при давлениях, выше  $P_{кр}$ . На рис. 3 приведена зависимость температуры стеклования полиметилметакрилата от прилагаемого внешнего давления.

Данные для построения такой зависимости взяты из рис. 2. Давление  $P_{kp}$ , выше которого наблюдается сильный рост  $T_c$ , равно для полиметилметакрилата примерно  $1000 \text{ кГ/см}^2$ . Кроме этого, из кривых  $V - T$  следует, что при увеличении внешнего давления наблюдается уменьшение удельного объема при застекловании. При этом повышение температуры стеклования, вызываемое наложением внешнего давления, начинается лишь при уменьшении удельного объема при застекловании до определенной величины. Основной причиной уменьшения удельного объема (увеличения плотности) при застекловании является уменьшение свободного пространства между

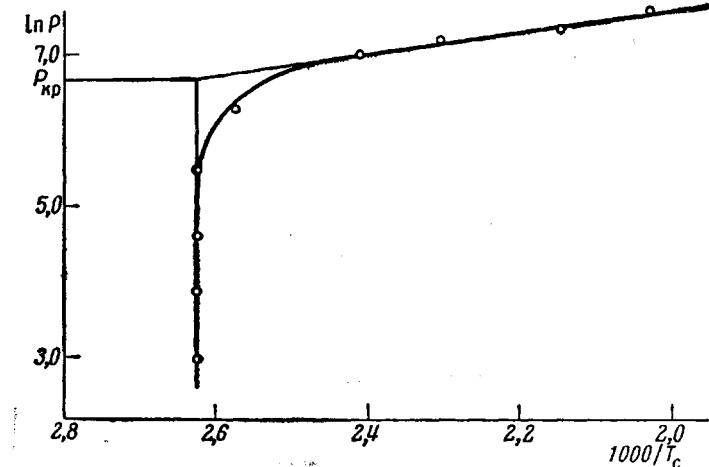


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования полиметилметакрилата от прилагаемого давления:

$P$  — давление в  $\text{kГ/см}^2$ ;  $T_c$  — температура стеклования в  $^\circ\text{К}$

молекулами, т. е. уменьшение свободного объема [17]. Внешнее давление, с одной стороны, изменяет общий объем или плотность вещества, с другой стороны — изменяет концентрацию межмолекулярных связей. Оба эти фактора — плотность и концентрация межмолекулярных связей — имеют существенное значение в явлении застеклования. Нам представляется, что неизменность  $T_c$  до давления  $P_{kp}$  связана с уменьшением свободного объема полимера до такой степени, когда еще не наблюдается усиления межмолекулярного взаимодействия.

Выше  $P_{kp}$  свободный объем, вероятно, в значительной степени исчерпан, поэтому дальнейшее повышение давления приводит к росту  $T_c$  за счет усиления межмолекулярного взаимодействия, величина которого связана с концентрацией наиболее сильных связей между молекулами [18].

Хорошо известно [19], что застеклование полимера характеризуется определенной вязкостью, принимаемой обычно равной  $10^{13} \text{ пуз}$ . Поэтому для зависимости  $\ln P = f(1/T_c)$  (рис. 3) выше  $P_{kp}$  можно написать:

$$\eta(T_c) = \eta_0 e^{U(P)/RT_c(P)} \quad (1)$$

или

$$\ln \eta(T_c) = \ln \eta_0 + \frac{U(P)}{R T_c(P)}. \quad (2)$$

Уравнение (2) можно записать в следующем виде:

$$\ln \eta(T_c) = \ln \eta_0 + \frac{U(P)}{R T_c(P)} + \ln \frac{P}{P_0} + \frac{b}{T_c(P)}, \quad (3)$$

так как при  $P > P_{kp}$  из рис. 3 следует, что

$$\ln P = a - \frac{b}{T_c(P)} \quad \text{или} \quad \ln \frac{P}{P_0} = - \frac{b}{T_c(P)}. \quad (4)$$

Тогда

$$\eta(T_c) = \eta_0 \frac{P}{P_0} \cdot e^{U(P)/R T_c(P)} \cdot e^{-b T_c(P)}, \quad (5)$$

Это соотношение дает связь между вязкостью при застекловании и температурой стеклования при давлениях, выше  $P_{kp}$ . В соотношении (5)  $P_0$  — константа, численно равная давлению, при котором температура стеклования равна бесконечности, т. е.  $T_c(P_0) = \infty$ .

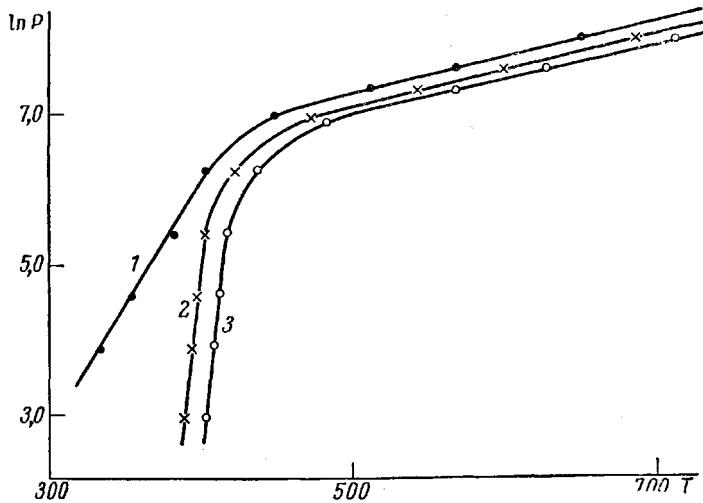


Рис. 4. Зависимость логарифма давления от температуры, соответствующей постоянному объему:

1 — удельный объем  $0,84 \text{ см}^3/\text{г}$ ; 2 —  $0,85$ ; 3 —  $0,86$ .  $P$  — давление в  $\text{kG}/\text{cm}^2$ ;  $T$  — абсолютная температура

Уравнению (4) можно придать и другую форму (заменив  $b$  на  $U_0/P$ ).

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{U_0}{R T_c(P)} \quad (6)^*$$

или

$$U_0 = R T_c(P) \ln \frac{P_0}{P}. \quad (7)$$

При

$$\frac{P_0}{P} = e, \quad U_0 = R T_c \left( \frac{P_0}{e} \right).$$

Следовательно,  $U_0$  — энергия теплового движения, соответствующая той температуре стеклования, при которой давление в  $e$  раз меньше  $P_0$ . Подсчет величины  $U_0$  из (6) при  $P > P_{kp}$  по данным рис. 3 дал значение  $U_0$  около 4 ккал/моль.

На рис. 4 дано изменение давления с абсолютной температурой при постоянном значении объема полимера. Приведенные кривые получены из данных рис. 2 сечением семейства кривых прямыми  $V = \text{const}$ . При давлениях выше  $P_{kp}$  наблюдается линейная зависимость между температурой и логарифмом давления, из которой видно, что

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = C, \quad (1)$$

\* Заметим, что уравнение (4) может быть записано также в форме

$$\ln \frac{P_{kp}}{P} = \frac{U_0}{R} \left[ \frac{1}{T_c(P)} - \frac{1}{T_c(P_{kp})} \right].$$

где  $C = \text{const}$ . Если  $P = f(T, V)$ , то

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV. \quad (2)$$

При  $P = \text{const}$   $dp = 0$  и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha \cdot K \quad (3)$$

$$\alpha \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha \cdot K}{P} = \text{const}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплового объемного расширения  $(1/V) (\partial V / \partial T)_P$ , а  $K$  — модуль изотермического объемного сжатия —  $V (\partial P / \partial V)_T$ , с другой стороны,

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (5)$$

Однако

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (6)$$

Поэтому

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (8)$$

Разность  $T(\partial P / \partial T)_V - P$ , равная  $(\partial U / \partial V)_T$ , называется внутренним давлением  $P_{\text{вн}}$ . Оно характеризует силы взаимодействия между молекулами в полимере. Из (1) и (8) легко показать, что

$$\frac{P_{\text{вн}} + P}{P} = T \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_V = T \cdot C, \quad (9)$$

откуда

$$P_{\text{вн}} = P(T \cdot C - 1). \quad (10)$$

Это соотношение дает простую связь между внутренним давлением, внешним давлением и температурой для полимера при  $P > P_{\text{кр}}$ .

### Выводы

1. Изучена зависимость удельного объема полиметилметакрилата от температуры и давления.

2. Показано, что при давлениях  $P > P_{\text{кр}}$  (выше  $1000 \text{ кГ/см}^2$ ) наблюдается резкое повышение температуры стеклования полиметилметакрилата. Это явление объяснено уменьшением свободного объема между молекулами полимера под действием гидростатического давления и усилением межмолекулярного взаимодействия.

3. Из полученных данных найдено соотношение между внутренним давлением в полиметилметакрилате, внешним давлением (при  $P > P_{\text{кр}}$ ) и температурой.

Поступила в редакцию  
25 VI 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Spence r, C. D. Gilmore, J. Appl. Phys., **20**, 502, 1949.
2. B. Maxwell, A. Jung, Mod. Plas., **35**, 174, 1957.
3. S. Matsukawa, B. Maxwell, J. Polymer Sci., **32**, 131, 1958.
4. A. H. Scott, J. Res. Nat. Bur. Standards, **14**, 99, 1935.

5. L. E. Copeland, J. Appl. Phys., **19**, 445, 1948.
  6. A. H. Thiesse n, W. Kirsch, Naturwiss., **26**, 387, 1938; **27**, 390, 1939.
  7. R. B. Dow, J. Chem. Phys., **7**, 201, 1939.
  8. L. A. Wood, H. Bekkedahl, O. O. Gibson, J. Chem. Phys., **13**, 475, 1945.
  9. P. Z. Geer, O. O. Duns, J. Chem. Phys., **20**, 1813, 1952.
  10. W. Parks, R. B. Richards, Trans. Faraday Soc., **45**, 203, 1949.
  11. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, **120**, 1062, 1958.
  12. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **128**, 127, 1959.
  13. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., **1**, 1351, 1357, 1959.
  14. О. О. Бранденбургер, Основы прессования изделий из пластмасс, Гос-техиздат, 1956 г.
  15. В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, В. И. Елинек, Исследования в области высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР. М — Л, 1949.
  16. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., **1**, 1438, 1959.
  17. Н. И. Шишкин, Ж. техн. физ., **25**, 188, 204, 1955.
  18. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Докл. АН СССР, **22**, 209, 1950. Вестник Лен. гос. унив., **3**, 45, 1950.
  19. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952 г.
- 

## TEMPERATURE AND PRESSURE DEPENDENCE OF THE SPECIFIC VOLUME OF POLYMERS. I. POLYMETHYLMETHACRYLATE

*S. A. Arzhakov, G. L. Slonimskii, B. P. Shtarkman, V. A. Kargin*

### Summary

A study of the thermal expansion curves of polymethylmethacrylate at constant pressures has revealed a sharp rise in the glass temperature above  $1000 \text{ kg/cm}^2$ . This is explained by decrease in free intermolecular volume under the action of hydrostatic pressure and augmentation of molecular interaction.