

УДК 678.01 : 53 + 678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА
ПОЛИМЕРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

II. ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЙ
ДИБУТИЛФТАЛАТОМ

C. A. Аржаков, Г. Л. Слонимский, В. И. Арулин

В предыдущей работе [1] были рассмотрены экспериментальные данные о зависимости удельного объема полиметилметакрилата (ПММА) от температуры и давления. Было показано, что при давлениях выше 1000 кГ/см^2 наблюдается резкое увеличение температуры стеклования этого полимера. Указанное явление объясняено уменьшением свободного объема между молекулами полимера под действием гидростатического давления и усилением межмолекулярного взаимодействия при наложении на полимер давления выше $P_{\text{кр}}$, равного, как указано, 1000 кГ/см^2 .

Представляло интерес изучить зависимость удельного объема от температуры и давления на пластифицированном ПММА, так как введение пластификатора приводит к уменьшению свободного объема в полимере, что должно отразиться на зависимости температуры стеклования от прилагаемого давления.

Исследование проводилось на ПММА, пластифицированном 5% дигидрофталата (ДБФ) и 20% ДБФ (ПММА I и ПММА II соответственно). Полимеры были получены блочной полимеризацией. Метод изготовления образцов и

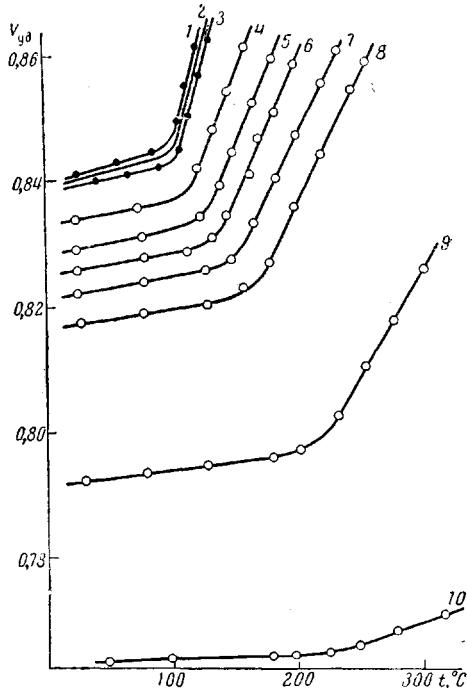


Рис. 1. Кривые теплового расширения ПММА, пластифицированного 5% ДБФ. Давление в kГ/см^2 : 1 — 50; 2 — 100; 3 — 250; 4 — 500; 5 — 750; 6 — 1000; 7 — 1250; 8 — 1500; 9 — 3000; 10 — 5000

применявшаяся аппаратура для снятия кривых теплового расширения (кривых $V - T$) описаны в сообщении [1].

На рис. 1 приведены данные о тепловом расширении ПММА I при различных постоянных давлениях. Аналогичные кривые были сняты также и с ПММА II. Как и в случае непластифицированного полимера, зависимость $V - T$ для ПММА I и ПММА II имеет четко выраженный переход между двумя прямолинейными участками, разделяющими

стеклообразное и высокоэластическое состояния. С увеличением давления кривая $V - T$ сдвигается в область меньших удельных объемов; при этом наблюдается сложная зависимость температуры стеклования от давления. На рис. 2 показаны кривые $T_c = f(\lg P)$ для ПММА (кривая 1), ПММА I (кривая 2) и ПММА II (кривая 3). Из этого рисунка видно, что кривые $T_c = f(\lg P)$ для ПММА I и ПММА II сильно отличаются от кривой, снятой с непластифицированного ПММА.

Как известно, пластификатор внедряется в пространство между молекулами, в результате чего свободный объем в полимере уменьшается. Поэтому снижается критическое давление, которое необходимо приложить к полимеру для того, чтобы вызвать повышение температуры стеклования (рис. 2, кривые 2 и 3). Кроме этого, при давлениях выше 2000 кГ/см^2 наблюдается меньшая скорость роста T_c с увеличением давления. Как было показано на ПММА, неизменность T_c до давлений P_{kp} связана с уменьшением свободного объема между молекулами полимера до такой величины, когда еще не наблюдается усиления межмолекулярного взаимодействия. Выше P_{kp} свободный объем, вероятно, в значительной степени исчерпывается, поэтому дальнейшее повышение давления вызывает рост T_c за счет усиления межмолекулярного взаимодействия. С другой стороны, очевидно, что повышение температуры стеклования, вызываемое увеличением внешнего давления, должно достичь предельной величины при определенной степени исчерпания свободного объема в полимере. В этом случае межмолекулярное взаимодействие, определяемое наиболее сильными связями между молекулами [2], также должно достичь предельного зна-

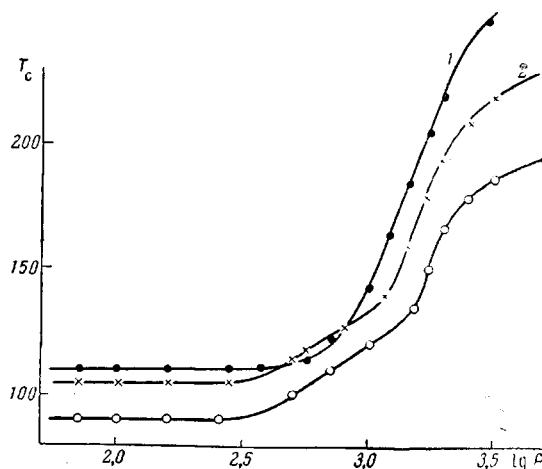


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования ПММА, ПММА I и ПММА II от логарифма давления

1 — ПММА; 2 — ПММА I; 3 — ПММА II

свободного объема между молекулами полимера до такой величины, когда еще не наблюдается усиления межмолекулярного взаимодействия. Выше P_{kp} свободный объем, вероятно, в значительной степени исчерпывается, поэтому дальнейшее повышение давления вызывает рост T_c за счет усиления межмолекулярного взаимодействия. С другой стороны, очевидно, что повышение температуры стеклования, вызываемое увеличением внешнего давления, должно достичь предельной величины при определенной степени исчерпания свободного объема в полимере. В этом случае межмолекулярное взаимодействие, определяемое наиболее сильными связями между молекулами [2], также должно достичь предельного зна-

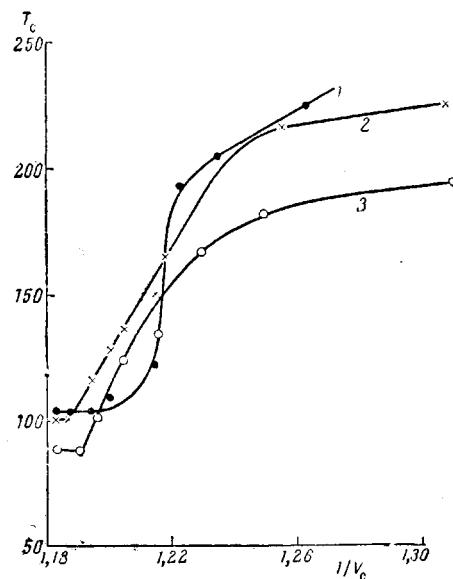


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ПММА, ПММА I и ПММА II от обратного удельного объема при температуре стеклования.

1 — ПММА; 2 — ПММА I; 3 — ПММА II

чения. Кривые 2 и 3 рис. 2, снятые с ПММА I и ПММА II до давления 5000 кГ/см^2 , свидетельствуют о значительном исчерпании свободного объема в полимере при этих давлениях. Для того чтобы достичь уменьшения скорости роста T_c с давлением у ПММА (кривая 1), необходимо приложить давления, большие 3000 кГ/см^2 .

На рис. 3 представлена зависимость T_c исследованных полимеров от обратного удельного объема в точке застеклования (V_c). За удельный объем полимера при температуре стеклования принималась проекция на ось ординат точки пересечения прямолинейных участков кривых $V - T$, соответствующих стеклообразному и высокоэластическому состояниям. При невысоких внешних давлениях, не вызывающих повышения T_c , происходит резкое уменьшение V_c , т. е. такое сжатие полимера не сопровождается еще усилением межмолекулярного взаимодействия, а приводит лишь к уменьшению свободного пространства в полимере. При более высоких давлениях наблюдается повышение T_c , однако V_c при этом уменьшается менее значительно. Из сравнения кривых рис. 3 легко заметить, что, с одной стороны, для ПММА характерен резкий рост T_c от 120 до 200° в очень узком интервале изменения V_c . Такой ход кривой можно объяснить тем, что при давлениях выше P_{kp} достаточно лишь очень незначительного сжатия полимера для того, чтобы достичь резкого увеличения межмолекулярного взаимодействия. В случае ПММА, пластифицированного ДБФ, наблюдается более плавный ход кривой зависимости T_c от $1/V_c$ вследствие изменения характера межмолекулярного взаимодействия при сжатии полимера, по сравнению с ПММА, из-за наличия между макромолекулами молекул пластификатора. С другой стороны, при наложении на исследованные полимеры давлений, равных P_{kp} , V_c у ПММА меньше, чем у пластифицированного ПММА. В силу указанных причин наблюдается пересечение кривых на участке резкого роста T_c . Следует также отметить, что при высоких давлениях, т. е. при значительном исчерпании свободного объема в полимере, когда увеличение давления не вызывает сильного усиления межмолекулярного взаимодействия, сжатие полимера сопровождается также более медленным увеличением T_c . В исследованном интервале давлений это хорошо заметно на ПММА I и ПММА II (кривые 2 и 3, рис. 3).

Как видно из кривых $V - T$ на рис. 1, с увеличением давления происходит изменение коэффициентов объемного теплового расширения полимера в стеклообразном (β_1) и высокоэластическом (β_2) состояниях. На рис. 4 показана зависимость β_1 ПММА, ПММА I и ПММА II от логарифма давления, при котором были сняты кривые теплового расширения. Известно [3], что в стеклообразном состоянии расширение полимеров подобно расширению кристаллических твердых тел. При данной температуре силы межмолекулярного притяжения и отталкивания находятся в равновесии. С повышением температуры силы отталкивания становятся больше сил притяжения, за счет чего происходит расширение тела. Процесс расширения происходит до тех пор, пока увеличение объема не приведет к равновесию сил притяжения и отталкивания. Наложение внешнего давления уменьшает объем (увеличивает плотность) вещества, т. е. противодействует силам отталкивания. Поэтому при давлениях выше атмосферного коэффициент теплового расширения полимера уменьшается. До

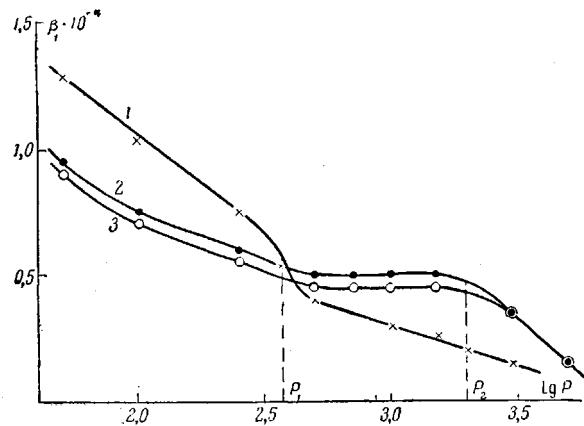


Рис. 4. Зависимость коэффициента объемного теплового расширения ПММА, ПММА I и ПММА II в стеклообразном состоянии от логарифма давления

1 — ПММА; 2 — ПММА I; 3 — ПММА II

давления P_1 коэффициенты теплового расширения рассматриваемых полимеров линейно зависят от логарифма давления. В этом интервале давлений T_c полимеров не изменяется (рис. 2), и сжатие полимеров сопровождается лишь уменьшением свободного объема без заметного изменения взаимодействия между молекулами. Усиление межмолекулярного взаимодействия в ПММА при давлениях выше P_1 приводит к резкому падению

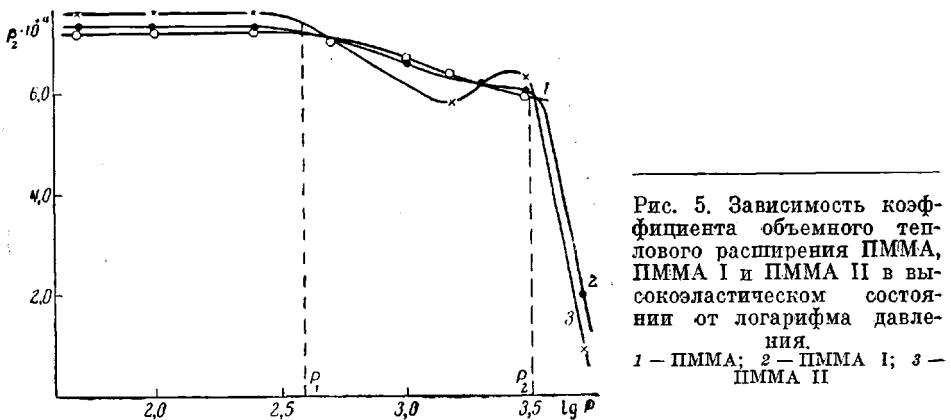


Рис. 5. Зависимость коэффициента объемного теплового расширения ПММА, ПММА I и ПММА II в высокоэластическом состоянии от логарифма давления.
1 – ПММА; 2 – ПММА I; 3 – ПММА II

β_1 (рис. 4, кривая 1), после чего кривая вновь переходит на линейный участок, который соответствует линейной зависимости T_c от $\lg P$ на кривой 1 рис. 2. Уменьшение наклона β_1 при давлениях выше P_1 можно объяснить меньшим изменением объема при этих давлениях.

Введение пластификатора в полимер приводит к уменьшению свободного объема и поэтому при давлениях ниже P_1 β_1 ПММА I и ПММА II меньше по сравнению с непластифицированным ПММА. Из-за меньшего свободного объема скорость уменьшения β_1 у пластифицированных полимеров ниже, чем у непластифицированного ПММА. При давлениях выше 2000 kG/cm^2 коэффициент объемного теплового расширения резко падает у ПММА I и ПММА II из-за значительного исчерпания свободного объема полимера, сопровождаемого приближением межмолекулярного взаимодействия к предельному значению.

Коэффициенты теплового расширения в высокоэластическом состоянии (рис. 5) уменьшаются лишь при наложении внешних давлений выше P_1 . Неизменность коэффициентов теплового расширения в высокоэластическом состоянии в указанном интервале давлений у исследованных полимеров объясняется тем, что такие давления не приводят еще к ухудшению высокоэластических свойств полимеров. Сравнительно невысокие давления приводят к незначительному изменению плотности полимера, которое еще не препятствует движению сегментов цепей. При более высоких давлениях наблюдается более сильное увеличение плотности, следствием чего является затруднение молекулярной переупаковки и обеднение конформационного набора макромолекул. Следствием этого является уменьшение коэффициентов теплового расширения. Резкое уменьшение β_2 при давлениях выше P_2 ясно из рассмотрения рис. 4.

На рис. 6 приведена зависимость разности коэффициентов теплового расширения исследованных полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях ($\Delta\beta$). Известно, что равновесное состояние полимера может наступить при наличии переупаковки всех макромолекул, т. е. в высокоэластическом состоянии. Понижение температуры приводит к росту времени, в течение которого осуществляется переупаковка и достижение равновесного состояния. Переход в застеклованное состояние вызывается прекращением переупаковки молекул во всем объеме. Дальнейшее

понижение температуры происходит в условиях неизменной упаковки большей части молекул, т. е. в условиях фиксированной структуры полимера. Другими словами, стеклообразное состояние полимера является неравновесным состоянием в отличие от высокоэластического, в котором время релаксации меньше времени эксперимента. Поэтому разность коэффициентов теплового расширения в стеклообразном и высокоэластическом

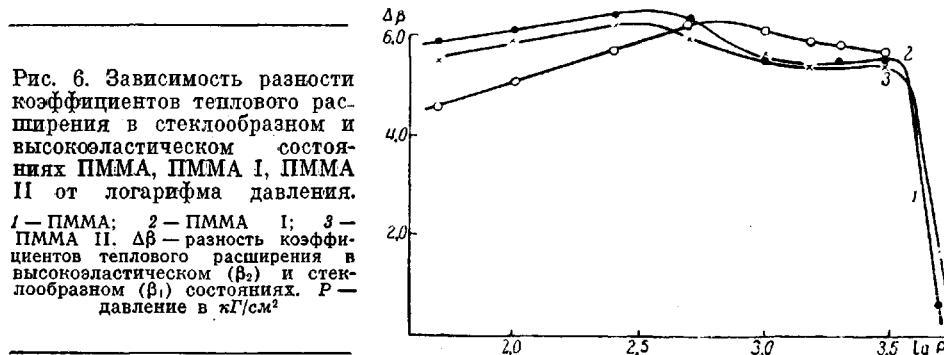


Рис. 6. Зависимость разности коэффициентов теплового расширения в стеклообразном и высокоэластическом состояниях ПММА, ПММА I, ПММА II от логарифма давления.

1 — ПММА; 2 — ПММА I; 3 — ПММА II. $\Delta\beta$ — разность коэффициентов теплового расширения в высокоэластическом (β_2) и стеклообразном (β_1) состояниях. P — давление в $\text{кг}/\text{см}^2$

состояниях может служить характеристикой степени неравновесности полимера при температурах ниже температуры стеклования. Зависимость $\Delta\beta$ от $\lg P$, приведенная на рис. 6, ясна из рассмотренного выше экспериментального материала.

Выводы

1. Изучена зависимость удельного объема от температуры и давления для ПММА, пластифицированного ДБФ.
2. Показано, что при введении пластификатора снижается давление, выше которого начинается рост T_c . Этот факт объяснен уменьшением свободного объема в полимере при пластификации.
3. При давлениях выше $2000 \text{ кг}/\text{см}^2$ T_c растет незначительно из-за исчерпания свободного объема в полимере до такой степени, когда межмолекулярное взаимодействие увеличивается с давлением мало.

Поступила в редакцию
29 XI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., 5, 1854, 1963.
2. Н. И. Шишкин, Ж. техн. физ., 26, 1056, 1955.
3. T. Alfrey, G. Coldefyngér, H. Mark, J. Appl. Phys., 14, 700, 1943.

TEMPERATURE AND PRESSURE DEPENDENCIES OF THE SPECIFIC VOLUME OF POLYMERS

II. POLYMETHYLMETHACRYLATE PLASTICIZED BY DIBUTYL PHTHALATE

S. A. Arzhakov, G. L. Slonimskii, V. I. Arulin

Summary

Determination of thermal expansion curves under pressure in the case of polymethylmethacrylate has shown that addition of plasticizer lowers the pressure above which growth in T_g sets in due to a lowering of the free volume of the polymer on plasticization. At high pressures (above $2000 \text{ kg}/\text{cm}^2$) the free volume is exhausted to a considerable degree and molecular interaction in the polymer increases very little with increase in pressure.