

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 11

1965

УДК 678.01 : 53+678.746

**РЕЛАКСАЦИЯ ОБЪЕМА И ОБЪЕМНАЯ ВЯЗКОСТЬ ПОЛИСТИРОЛА
В ОБЛАСТИ РАЗМЯГЧЕНИЯ**

M. M. Мартынюк

В работе [1] было показано, что объемная деформация полимеров зависит от скорости приложения давления, однако подробного исследования этого явления не производилось. Используя ранее описанную методику [2], мы произвели измерение временной зависимости объема полистирола после быстрого изменения давления от 400 до 200 кГ/см² для температур в области размягчения. По полученным данным нами были рассчитаны соответствующие кривые сжимаемости (рис. 1). Из этих кривых следует, что объемная сжимаемость полистирола состоит из упругой сжимаемости, развивающейся практически мгновенно, и из сжимаемости, зависящей от времени. Упругая составляющая сжимаемости для полистирола и других аморфных полимеров (полиметилметакрилат, поли- α -метилстирол, поликарбонат) в интервале давлений 200—400 кГ/см², согласно нашим измерениям, составляет $\sim 10^{-11}$ см²/дн. Временная составляющая сжимаемости полистирола, с точностью до ошибок измерений $\pm 6\%$, может быть представлена экспоненциальной функцией

$$\beta_{2,\tau} = \beta_{2,\infty} (1 - e^{-\tau/\tau_0}), \quad (1)$$

где τ_0 — время релаксации объема, $\beta_{2,\infty}$ — равновесное значение временной составляющей сжимаемости. Такое представление дает выражение для объемной вязкости полистирола:

$$\mu = \frac{\tau_0}{\beta_{2,\infty}}. \quad (2)$$

По этой формуле с использованием полученных экспериментальных данных для τ_0 и $\beta_{2,\infty}$ (рис. 1) нами были рассчитаны температурная зависимость объемной вязкости полистирола в области размягчения (рис. 2 и таблица).

Из полученных результатов следует, что при понижении температуры от 103,6 до 82,7° объемная вязкость полистирола возрастает с $2,9 \cdot 10^{13}$ до

**Равновесная временная составляющая сжимаемости, время релаксации объема и
объемная вязкость полистирола в области размягчения**

Температура, °C	$\beta_{2,\infty} \cdot 10^{12},$ см ² /дн	$\tau_0, \text{сек}$	$\mu \cdot 10^{-13},$ ньютоны	Температура, °C	$\beta_{2,\infty} \cdot 10^{12},$ см ² /дн	$\tau_0, \text{сек}$	$\mu \cdot 10^{-13},$ ньютоны
82,7	14,7	871	592	100,2	35,7	95,5	26,8
87,4	23,3	676	290	103,6	36,8	10,7	2,9
94,1	31,5	525	167				

$592 \cdot 10^{13}$ пуз, что соответствует увеличению времени релаксации объема с 10,7 сек. до 871 сек.

Проведенные нами измерения сжимаемости образцов полистирола с различными молекулярными весами [3] показывают, что для молекулярных весов менее 35 000 при 101° наблюдается уменьшение объемной вязкости полистирола с уменьшением молекулярного веса.

В заключение следует указать на значение объемной вязкости при уплотнении полимерных стекол. Уплотнение, сообщенное веществу путем приложения давления при высокой температуре, становится необратимым

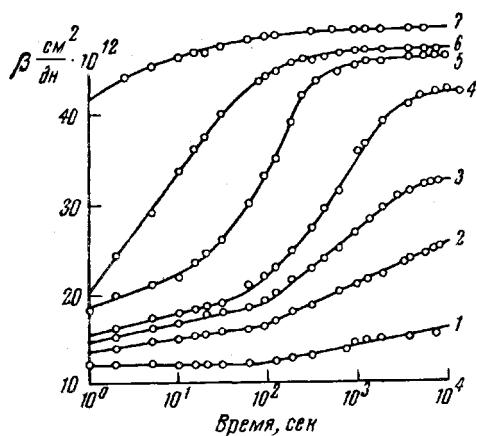


Рис. 1

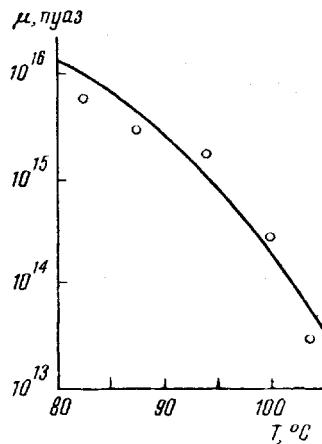


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость сжимаемости полистирола от времени после быстрого изменения давления от 400 до 200 кГ/см² для температур в области размягчения: 1 — 77,2°, 2 — 82,7°, 3 — 87,4°, 4 — 94,1°, 5 — 100,2°, 6 — 103,6°, 7 — 108,7°

Рис. 2. Температурная зависимость объемной вязкости полистирола в области размягчения

вследствие резкого увеличения объемной вязкости при его стекловании под давлением [4]. Следует отметить, что аналогичное явление не наблюдается в случае кристаллизации низкомолекулярных веществ: кристаллы, полученные путем кристаллизации при различных давлениях, имеют одинаковую плотность [5]. Это обстоятельство указывает на то, что кристаллическая структура, в отличие от аморфной структуры, не характеризуется объемной вязкостью.

Выводы

1. Исследована зависимость объемной сжимаемости полистирола от времени отсчета после быстрого изменения давления от 400 до 200 кГ/см² для температур в области размягчения. Установлено, что объемная сжимаемость полистирола состоит из упругой сжимаемости и сжимаемости, зависящей от времени.

2. Установлена связь между объемной вязкостью вещества, временем релаксации объема и временной составляющей сжимаемости. Рассчитана объемная вязкость полистирола в области размягчения.

3. Отмечено значение объемной вязкости в процессе уплотнения стеклообразного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Matsuoka, B. Maxwell, J. Polymer. Sci., 32, 131, 1958.
 2. М. М. Мартынюк, В. К. Семенченко, Коллоидн. ж., 25, 190, 1963.
 3. М. М. Мартынюк, З. А. Мачионис, Б. В. Ерофеев, К. К. Семенченко, Докл. АН БССР, 7, 170, 1963.
 4. Н. И. Шишкин, Физика твердого тела, 2, 350, 1960.
 5. Г. Г. Тамма, Стеклообразное состояние, Гостехиздат, 1935.
-

VOLUME RELAXATION AND BULK VISCOSITY OF POLYSTYRENE IN THE SOFTENING REGION

M. M. Martinyuk

Summary

The dependence of the compressibility of polystyrene on the time of measuring the volume changes after rapid pressure change from 400 to 200 kg/cm² has been measured at the softening region. It has been shown that the compressibility of polystyrene is the sum of the elastic compressibility and the time-dependent compressibility. The bulk viscosity and the volume relaxation time of polystyrene have been calculated from the experimental data obtained. On lowering the temperature from 103.6° to 82.7°C the bulk viscosity of polystyrene increases from $2.9 \cdot 10^{13}$ to $592 \cdot 10^{13}$ poise, corresponding to an increase in volume relaxation time from 10.7 to 871 sec.
