

УДК 678.01:539.2

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

Л. А. Игонин

Изучение термодинамических и кинетических свойств полимеров в условиях внешнего давления имеет важное значение для установления связи между структурой и свойствами этих веществ. Своеобразие строения высокомолекулярных соединений определяет существенные особенности в их поведении при сжатии в сравнении с низкомолекулярными веществами. Одной из таких интересных особенностей является резкое торможение релаксационных процессов в полимерах в условиях сравнительно невысокого внешнего давления. По этой причине внешнее давление оказывает существенное влияние на формирование структуры полимерного материала в блоке при его переработке в изделия.

Аморфные полимеры. а) **Самослипание** (аутогезия). Явление самослипания полимеров представляет собой одну из практически весьма важных и пока еще мало исследованных особенностей этих материалов. Вместе с тем роль аутогезии в процессе переработки полимерных материалов чрезвычайно велика, теснейшим образом связана со всем комплексом релаксационных процессов, протекающих в полимере при формировании изделия, и, как мы увидим далее, резко тормозится приложенным внешним давлением.

Значение указанных явлений можно видеть на примере простейшего вида переработки — изготовлении образцов из порошкообразных или гранулированных материалов путем прессования в цилиндрической обогреваемой пресс-форме. Этот случай рассмотрен в ряде работ [1—4, 5, 6], в которых прессовали образец диаметром 10 мм и высотой 4—5 мм. Температуру и давление, использовавшиеся при прессовании, изменяли в широких пределах. В зависимости от того, в какой момент на прессуемый материал накладывалось внешнее давление, различались два режима прессования: режим Р—Т и режим Т—Р. Режим Р—Т состоял в следующем: навеску полимера помещали в холодную пресс-форму и на нее давали заданное давление; после этого температуру пресс-формы поднимали до заданной величины и при этой температуре образец выдерживали определенное время (время выдержки). После охлаждения пресс-формы под давлением образец извлекали из пресс-формы и различными методами определяли его свойства. Режим Т—Р отличается от режима Р—Т тем, что полимер помещается в нагретую или холодную пресс-форму, которая разогревается до заданной температуры и только после этого дается заданное давление. В дальнейшем графики зависимости свойств образцов, изготовленных по режимам Р—Т или Т—Р, от температуры и давления прессования будут называться графиками Р—Т или Т—Р.

В работах [1—4] изучено изменение линейных размеров и прозрач-

ность для видимого света образцов, отпрессованных из порошкообразных термопластов при разных давлениях и температурах.

Наиболее интересным результатом, полученным в работах [1, 2], является обнаружение верхней границы давлений, при которых возможно образование прозрачных образцов.

На рис. 1 приведены кривые Р — Т для поливинилхлорида (1), блочного полистирола (2) и полиметилметакрилата (3), ограничивающие области температур и давлений, при которых образуются прозрачные образцы. Из рис. 1 видно, что при одной и той же температуре при повышении давления прессования вначале образуются непрозрачные об-

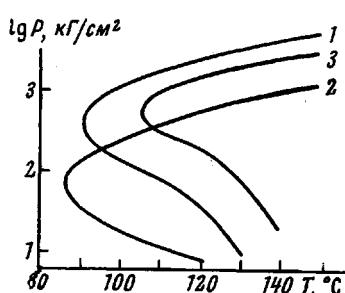


Рис. 1. Области образования прозрачных образцов (обозначения см. текст)

разы вплоть до давлений, ограниченных нижней ветвью кривой. Эта область соответствует росту площади контакта зерен материала при увеличении давления, что является необходимым условием для возникновения самослипания. Дальнейшее повышение давления приводит к образованию прозрачных образцов, т. е. к исчезновению границ раздела между зернами за счет частичной или полной коалесценции. Полная коалесценция для поливинилхлорида (ПВХ) при принятом времени выдержки осуществляется при температурах, превышающих T_c на 50°, т. е. при температурах выше 130° [2].

Верхняя ветвь кривой ограничивает давления прессования, выше которых вновь имеет место образование только непрозрачных образцов, т. е. при этих давлениях самослипание материала не проявляется. Наличие верхнего предела давлений было обнаружено также для ряда других аморфных полимеров.

Более наглядно эти зависимости можно наблюдать при прессовании по указанному выше режиму двух образцов полимера, вырезанных из листа. В этом случае монолитный прозрачный образец получают только при давлениях, ограниченных верхней и нижней кривыми.

Согласно существующим представлениям о механизме аутогезии, сращивание полимеров связано с процессами диффузии отрезков полимерных цепей через поверхности раздела частей материала, находящихся в контакте [7].

В случае прессования образцов в цилиндрической пресс-форме всестороннее сжатие материала в чистом виде не осуществляется. Под влиянием приложенного давления зерна материала деформируются, возрастает общая площадь контакта между ними, и если сохраняется определенная подвижность отрезков полимерных цепей, то происходит сращивание (аутогезия) материала в монолитный образец. В том случае, когда давление прессования велико, начинает играть роль снижение подвижности полимерных цепей. При этом происходит деформация и выпрямление цепей в плоскости сжатия, в результате чего обединяется конформационный набор полимерной цепи. Этот эффект наиболее заметен у полимеров с жесткими цепями. Для них верхний предел давлений, при которых исчезает способность к аутогезии, будет значительно ниже, чем для полимеров с гибкими цепями.

Таким образом, в этих работах было установлено, что внешнее давление снижает подвижность полимерных цепей, т. е. затрудняет молекулярные перегруппировки и увеличивает времена релаксационных процессов. В отличие от низкомолекулярных веществ, для полимеров эти эффекты резко проявляются в изменении структуры и комплекса их физических и физико-химических свойств в блоке.

В дальнейшем вывод о влиянии внешнего давления на подвижность молекулярных цепей полимеров был подтвержден другим независимым физическим методом — исследованием ЯМР полимеров под давлением [8].

б) Оценка эффективной гибкости (подвижности) молекулярных цепей. В работе [2] была сделана попытка использовать метод построения верхних ветвей кривой Р—Т в качестве метода оценки эффективной гибкости (подвижности) цепей некоторых полимеров.

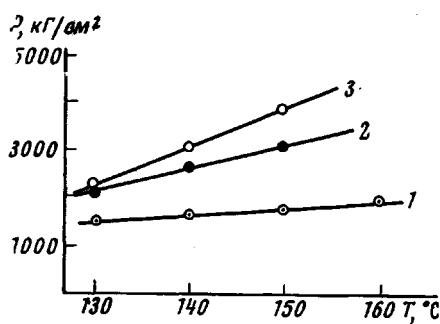


Рис. 2

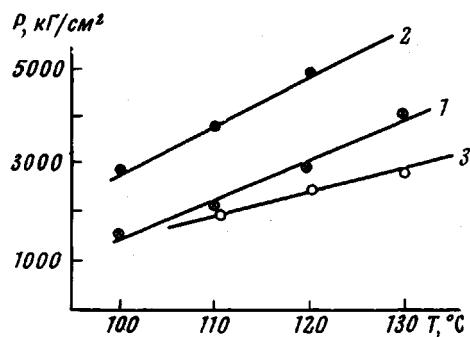


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость верхнего предела давлений при прессовании для некоторых эфиров целлюлозы:

1 — ацетилцеллюлоза; 2 — ацетобутират целлюлозы; 3 — трипропионат целлюлозы

Рис. 3. Температурная зависимость верхнего предела давлений при прессовании для ПВХ и его сополимеров:

1 — ПВХ; 2 — сополимер винилхлорида (90%) с бутилакрилатом (1%); 3 — сополимер винилхлорида (90%) с метил- α -хлоракрилатом (10%)

Понятие гибкости молекулярных цепей представляет собой один из сложных вопросов физики полимеров. В данной работе под гибкостью цепей понимается эффективность проявления наблюдавшихся нами явлений (аутогезии, релаксации напряжений и др.), в основе которых лежит тепловое движение полимерных цепей [9]. Верхнюю ветвь кривой Р—Т определяли по режиму, описанному выше. Устанавливали давление прессования, при котором заметно снижалась способность зерен материала к аутогезии, что приводило к образованию непрозрачных образцов. Этот переход от прозрачных к непрозрачным образцам при изменении давления лежал обычно в пределах от 50 до 100 кг/см². Из рис. 1 видно, что ПВХ обладает наибольшей гибкостью цепи, чем полистирол и полиметилметакрилат. При этом ПВХ имеет более резкую зависимость верхнего предела давлений от температуры. Полистирол обладает наиболее жесткой цепью и меньшей зависимостью верхнего предела давлений от температуры. Верхний предел давлений возрастает приблизительно линейно с повышением температуры в довольно широком интервале, как это и следует ожидать из кинетической теории высокозластических свойств полимеров. Эти данные согласуются с результатами работы [10], в которой рассмотрена связь между уменьшением объема (контракцией) при образовании полимеров и плотностью упаковки полимерных цепей. В указанной работе показано, что плотность упаковки определяется преимущественно гибкостью цепей, которая оценивается авторами величиной специфической удельной контракции. Последняя для винилхлорида составляет 0,260, для метакриловой кислоты 0,105.

На рис. 2 приведена температурная зависимость верхнего предела давлений для некоторых эфиров целлюлозы. Весьма высокая жесткость цепей целлюлозы общеизвестна. Данные, приведенные на рис. 2, иллюстрируют эффекты внутренней пластификации, характерные для эфиров целлюлозы. Наиболее гибкими цепями в исследованном ряду эфиров целлюлозы обладает трипропионат целлюлозы; ацетилцеллюлоза имеет наиболее жесткую цепь, ацетобутират целлюлозы занимает промежуточное

положение. Здесь сказывается пластифицирующее влияние алифатического радикала, возрастающее с увеличением длины его цепи.

На рис. 3 приведена температурная зависимость верхнего предела давлений для сополимера винилхлорида с 10% бутилакрилата и сополимера винилхлорида с 10% метилхлоракрилата. Сополимеризация винилхлорида с бутилакрилатом приводит к существенному возрастанию гибкости цепи сополимера в сравнении с ПВХ, в то время, как сополимеризация с метил- α -хлоракрилатом увеличивает жесткость цепи сополимера.

В работе [11] было показано, что структура ПВХ и полиметилметакрилата ПММА, переосажденных из растворов, отличается от структуры исходных полимеров: переосажденные полимеры имеют более рыхлую упаковку и меньшую упорядоченность. В соответствии с этим, наблюдается резкое смещение кривой Р — Т.

Из приведенных выше результатов следует, что построение верхних ветвей кривой Р — Т отражает структурные особенности полимеров. Можно полагать, что этот метод может быть полезен в качестве структурно-механического метода исследования, не требующего перевода исследуемого полимера в раствор.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что не удается установить

Рис. 4. Зависимость обратной температуры флотации образцов от величины давления:

1 — ПВХ; 2 — ПММА (температура прессования из порошка 130°)

какой-либо взаимосвязи между вершиной кривой Р — Т и температурой перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Для многих полимеров образование прозрачных образцов возможно в стеклообразном состоянии, что следует связать с некомпактностью полимерных стекол. В этом случае имеет место взаимная пенетрация на небольшую глубину участков цепи контактирующих поверхностей.

в) Плотность. В работе [5] рассмотрено влияние внешнего давления на изменение плотности линейных аморфных полимеров в зависимости от режимов прессования.

Объектами исследования служили порошкообразные полимеры: ПВХ, ПММА, полистирол, а также блочные стекла ПММА и полистирола. Исследовали плотность образцов, спрессованных из порошка при различных температурах и давлениях. Прессование производили в цилиндрической обогреваемой пресс-форме с внутренним диаметром 6 м.м. Для прессования использовали обычный режим Р — Т с выдержкой, равной 15 мин. При исследовании блочных стекол образцами для испытания служили таблетки, выточенные по диаметру пресс-формы. В этом случае образец прессовался по режиму, описанному выше.

Плотность образца определяли гидростатическим взвешиванием и методом измерения флотационных температур.

На рис. 4 представлена зависимость $1/T_f$ от давления прессования для образцов, отпрессованных из порошкообразных ПВХ и ПММА. 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 кг/см² наблюдается увеличение плотности образцов. Применение более высоких давлений приводит к уменьшению плотности. При других температурах прессования имеет место аналогичная своеобразная зависимость: плотность прессованных образцов проходит через максимум. Такие же результаты получены на образцах, выточенных из блока.

На рис. 5, а представлена зависимость $1/T_f$ от температуры прессования для блочного ПММА. Каждая кривая соответствует одному из давлений прессования.

Как видно из рис. 5, а, плотность образцов, отпрессованных до 60° , практически не зависит от давления. В интервале температур $60-140^\circ$ наложение на полимер внешнего давления до 220 кГ/см^2 (кривые 1 и 2) не вызывает увеличения плотности по мере увеличения температуры прессования. При более высоких давлениях — $450-1000 \text{ кГ/см}^2$ (кривые 3 и 4) плотность первоначально увеличивается сравнительно медленно, затем при $100-120^\circ$ ее значение начинает резко возрастать.

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

По данным рис. 5, а можно построить серию «изотерм» — кривых зависимости плотности от давления при данной температуре прессования. Такие кривые для интервала температур $40-140^\circ$ показаны на рис. 5, б.

Как видно из рис. 5, б, максимум на кривой $1/T_f$ с увеличением температуры прессования не только смещается к более высоким давлениям, но и возрастает по абсолютной величине. При давлениях 5000 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 высокоэластичном состоянии, то зависимость плотности от давления описывается кривыми с наличием максимума плотности. Такая закономерность в ходе кривых $1/T_f - p$ при выбранном режиме прессования, по-видимому, является характерной для аморфных линейных полимеров. Аналогичные результаты получены для ПВХ и полистирола. После отжига образцов, отпрессованных указанным выше способом, оказалось, что плотность всех образцов не изменяется по сравнению с исходными.

Кристаллизующиеся полимеры. а) Температура плавления. В работах [12—14] предложен метод и прибор для проведения точного дифференциального термического анализа (ДТА) полимеров под давлением до 3000 at и при температурах до 250° , который оказалось возможным применять не только для исследования фазовых превращений в полимерах в условиях внешнего давления, но и для изучения характера изменений кристаллической структуры полимеров в процессе тепловых и механических воздействий, в частности фотоокислительной деструкции [15] и т. д.

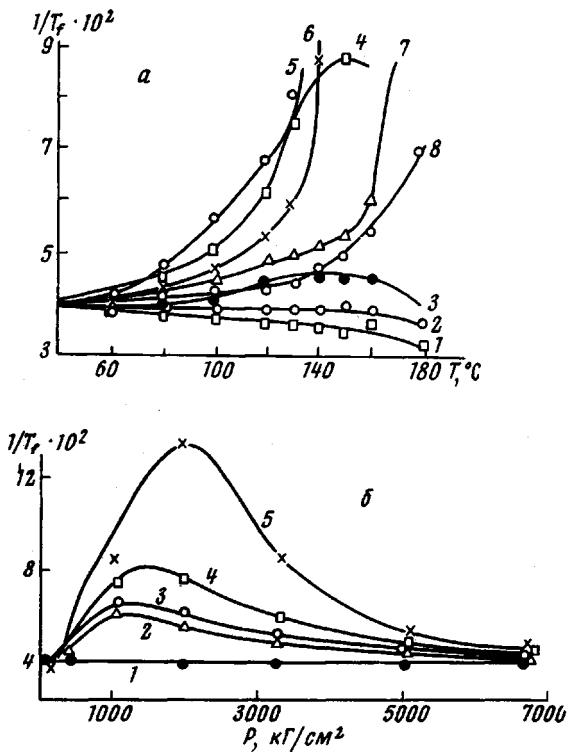


Рис. 5. Зависимость обратной температуры флотации:

а — от температуры прессования образцов из ПМА в блоке (обозначения кривых см. текст); б — от давления. Температура прессования: 1 — 40° ; 2 — 110° ; 3 — 120° ; 4 — 130° ; 5 — 140°

Термографическим методом исследовано плавление под давлением вплоть до 3000 ат трех основных типов полиэтилена: ПЭ высокого давления (ПЭВД), ПЭ низкого давления (ПЭНД) и ПЭ, полученного на окисных катализаторах, — среднего давления ПЭСД [13].

В результате обработки термограмм плавления получены термодинамические параметры плавления полиэтилена под давлением. Из положения пика плавления определена конечная температура плавления, из площади пика — тепловой эффект (энталпия) плавления. На основе этих величин рассчитана энтропия плавления. Из зависимости удельного объема от температуры при нагреве определено изменение объема при плавлении, рассчитаны коэффициенты термического расширения и сжимаемости. Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных была установлена в пределах ошибок опыта применимость закона Клаузуса — Клапейрона для всех трех типов полиэтилена.

Из анализа характера изменения энтропии при плавлении полиэтилена под давлением в работе [14] был сделан вывод о том, что с повышением давления разница между степенью совершенства твердого полимера и расплава уменьшается. Таким образом, с повышением давления степень упорядоченности расплава возрастает, что, по-видимому, связано с увеличением срока жизни и размеров пачек в расплаве.

Анализ термодинамических характеристик плавления полиэтилена под давлением, сделанный в работе [14], привел к общему выводу о том, что изменения термодинамических свойств от давления зависят от степени упорядоченности полиэтилена. Существенные изменения этих свойств имеют место только до давления порядка 1000 кГ/см², выше этого значения термодинамические свойства меняются незначительно и имеют примерно линейную зависимость от давления. Таким образом, следует различать две зоны действия давления: до 1000 кГ/см² и выше. В первой зоне происходит главным образом сжатие полимера за счет аморфных областей, а во второй — проявляется механизм сжатия кристаллического тела. Поэтому в уравнении состояния полиэтилена необходимо учитывать эти особенности действия внешнего давления на полимер.

В этих же работах [13, 14] по данным ДТА изучена кинетика плавления полиэтилена, т. е. характер изменения кристаллической структуры полимера при нагреве до ее разрушения и влияние внешнего давления на этот процесс. Полученные данные позволили высказать определенные соображения об особенностях кристаллической структуры полиэтилена, поскольку термическая устойчивость кристаллических образований зависит от их совершенства, размеров, наличия внешних или внутренних напряжений и т. д.

Опыт показал, что наиболее чувствительным к различным способам воздействия на полимер оказался наименее упорядоченный тип полиэтилена — ПЭВД. Было установлено, что плавление ПЭВД происходит в две стадии, которые были названы стадией (зоной) предплавления и стадией (зоной) истинного плавления рис. 6. Весьма интересны причины образования зоны предплавления и ее связь с предысторией образцов. Наиболее существенное влияние на характер зоны предплавления оказывает скорость охлаждения расплава. При медленном охлаждении зона предплавления увеличивается, в то время как в быстро охлажденном, закаленном образце эта зона практически отсутствует. Можно полагать, что для полиэтилена зона предплавления образуется в результате так называемой вторичной кристаллизации, когда основная масса полимера уже закристаллизована и происходит медленное совершенствование возникшей кристаллической структуры. В результате этого процесса несколько увеличивается степень кристалличности, $T_{пл}$ увеличивается на 1—2°, однако возникают локальные внутренние напряжения, понижающие устойчивость части кристаллической решетки. При длительной изотермической

кристаллизации полиэтилена удалось даже разделить эти зоны плавления на термограмме плавления на два отдельных пика [13].

Наличие локальных напряжений в дефектах кристаллической решетки и их роль в образовании зоны предплавления подтверждается снятием термограмм плавления полиэтилена в условиях высокого давления. Для образцов, полученных резким охлаждением расплава, термограммы плавления показывают узкую зону плавления при атмосферном давлении. При

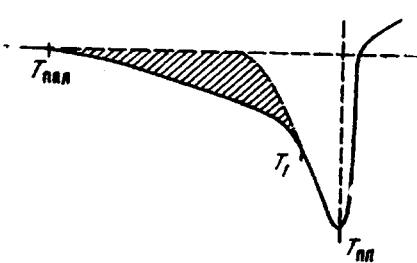


Рис. 6. Термограмма плавления ПЭВД. Стадия предплавления заштрихована

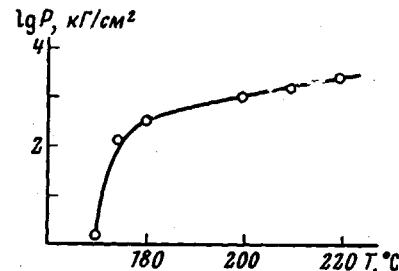


Рис. 7. Область образования прозрачных образцов для полипропилена

увеличении внешнего давления происходит расширение области плавления за счет сдвига зоны предплавления в сторону низких температур. Следует полагать, что причиной этого является возрастание локальных напряжений в дефектах кристаллической решетки при их деформировании под действием внешнего давления.

В соответствии с этими представлениями приобретает важное значение учет роли дефектов кристаллической решетки и локальных напряжений в них в формировании свойств кристаллического полимера (механических, фотоокислительной деструкции [15] и др.).

б) Аутогезия. Кристаллизующиеся полимеры характеризуются высокой регулярностью в построении молекулярной цепи, при этом гибкость цепей меняется в широких пределах. Не подлежит сомнению, что в процессе переработки кристаллических полимеров в условиях высоких давлений и ориентационных эффектов, которые при этом обычно имеют место, явления аутогезии играют существенную роль.

В работе [16] исследованы условия образования прозрачных образцов из стереорегулярного порошкообразного полипропилена. Образцы из полипропилена в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 2 мм были получены прессованием в цилиндрической обогреваемой пресс-форме, снабженной уплотнением из фторопласта, по обычному, описанному выше режиму $P - T$. При этом выдержка составляла 15 мин.

Серия запрессовок для ряда температур и давлений позволяла построить кривую $P - T$, ограничивающую область температур и давлений, при которых получаются прозрачные образцы. На рис. 7 приведена полученная таким образом кривая $P - T$ для полипропилена. В отличие от аналогичных кривых $P - T$ для аморфных полимеров, в этом случае наблюдается лишь верхняя ветвь кривой $P - T$, выше которой при выбранном режиме прессования образуются только непрозрачные образцы. Из рис. 7 видно, что кривая $P - T$ пересекает ось температур в точке, соответствующей $T_{пл}$ полипропилена. При любых давлениях при температурах ниже $T_{пл}$ не наблюдается аутогезия частиц материала с исчезновением границ раздела между ними. Выше $T_{пл}$ прозрачные образцы получаются при сколь угодно малых удельных давлениях. Малая вязкость расплавленного полипропилена, достаточная скорость диффузии цепных молекул обеспечивают образования монолитных образцов.

Таким образом, причиной образования непрозрачных образцов при давлениях, лежащих выше кривой $P - T$, является сдвиг $T_{пл}$ полипро-

пилена под влиянием приложенного внешнего давления и кривая Р — Т в данном случае характеризует зависимость $T_{пл}$ этого полимера от давления.

Была проведена также оценка прочностных характеристик образцов полипропилена, отпрессованных по режиму Р — Т при 200° и различных

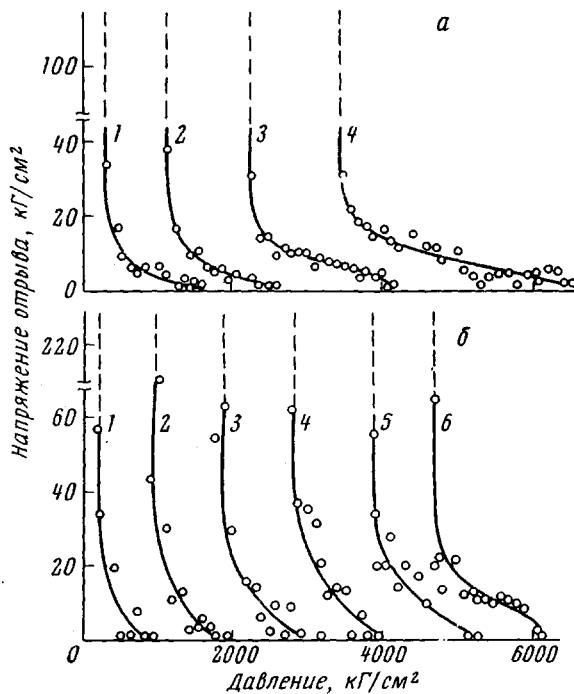


Рис. 8. Напряжение отрыва образцов полиэтилена в зависимости от давления прессования при постоянных температурах:

a — образцы ПЭ-1: 1 — 120; 2 — 140; 3 — 150; 4 — 180°;
b — образцы ПЭ-2: 1 — 140; 2 — 160; 3 — 180; 4 — 200;
5 — 220; 6 — 240°

давлениях. При давлениях прессования, превышающих значение указанного выше верхнего предела, наблюдается резкое уменьшение прочности и относительного удлинения образцов при разрыве.

Следует иметь в виду, что используемый авторами работы [16] режим прессования образцов в практике переработки вряд ли реализуется в чистом виде. Тем не менее необходимо учитывать резкий сдвиг $T_{пл}$ полимеров под давлением, особенно в тех случаях, когда температура расплата близка к $T_{пл}$ материала.

В работе [12] исследовали влияние степени молекулярной упорядоченности, температуры и внешнего давления на процесс аутогезии полиэтилена.

Для исследования использованы полиэтилены высокого (ПЭ-1) и низкого (ПЭ-2) давления, имеющие разную разветвленность (ПЭ-1 — 3,3 CH₃/100 CH₂ и ПЭ-2 — 0,8 CH₃/100 CH₂) и тем самым разную степень молекулярной упорядоченности.

Аутогезию изучали прессованием в заданных условиях двух образцов в цилиндрической пресс-форме и последующим отрывом их на разрывной машине в направлении, перпендикулярном поверхности слипания. Напряжение отрыва служило мерой аутогезии полиэтилена в заданных условиях прессования. Прессование проводили при давлении до 6000 ат

и температурах до 240° по следующему режиму: два образца полиэтилена диаметром 10 мм и толщиной 5 мм и тонкое кольцо из фторопласта-4 между ними во избежание слипания краев таблеток помещали в холодную пресс-форму, задавали необходимое давление и после этого температуру поднимали до заданной величины (режим Р — Т). Выдержка составляла 15 мин. После охлаждения пресс-формы давление снимали, образцы извлекали из пресс-формы и испытывали на отрыв в специальных зажимах со скоростью отрыва 18 мм/мин. Разброс данных не превышал $\pm 10\%$.

На рис. 8 представлены данные для ПЭ-1 и ПЭ-2, имеющего более регулярную структуру, чем ПЭ-1. Рассмотрение этих данных показывает, что зависимость напряжения отрыва от давления для каждой температуры имеет две четко ограниченные области: область частичного слипания образцов и область, в которой аутогезия быстро достигает величины когезионной прочности материала. На рис. 9 показаны области частичной аутогезии для обоих типов полиэтилена. При этом кривые 1 и 3 соответствуют началу аутогезии (см. рис. 8), а кривые 2 и 4 — переходу в область полного сращивания образцов, когда напряжение отрыва достигает когезионной прочности.

Из рис. 9 видно, что область частичной аутогезии для более регулярного ПЭ лежит выше, чем для менее регулярного. Обе области заметно расширяются с возрастанием давления, при этом кривые 3 и 4, ограничивающие область частичного сращивания для менее регулярного ПЭ, показывают заметную тенденцию к снижению зависимости от давления. Область частичной аутогезии располагается в пределах области начала и конца плавления ПЭ. Это подтверждается полученными авторами термограммами плавления ПЭ-1 под разными давлениями.

Таким образом, влияние внешнего давления на аутогезию полиэтилена прежде всего проявляется в повышении температуры его плавления, при этом с повышением внешнего давления расширяется и интервал плавления. Наличие широкого интервала плавления хорошо известно для всех кристаллических полимеров и обычно связывается с набором размеров вторичных структур. Очевидно, в области частичной аутогезии полиэтилена имеет место процесс рекристаллизации, в результате которого вблизи границы раздела двух образцов возникают новые вторичные образования с исчезновением границы раздела. Можно полагать, что возникновение области аутогезии подтверждает механизм рекристаллизации, состоящей в том, что рекристаллизация осуществляется через истинное плавление части кристаллической фазы.

Близи области полного плавления полиэтилена аутогезионная связь быстро достигает величины когезионной прочности.

Как указывалось выше, при увеличении внешнего давления наблюдается сдвиг области аутогезии к более высоким температурам и ее расширение (см. рис. 9). При этом с ростом давления заметно уменьшается зависимость величины сдвига от давления, что особенно заметно для менее упорядоченного полиэтилена. Этот эффект следует связать с общим характером действия внешнего давления на структуру полиэтилена, подробно разобранном в предыдущем разделе.

в) Кристаллизация. Для аморфных полимеров высокое внешнее давление, затрудняя молекулярные перегруппировки, в определенных

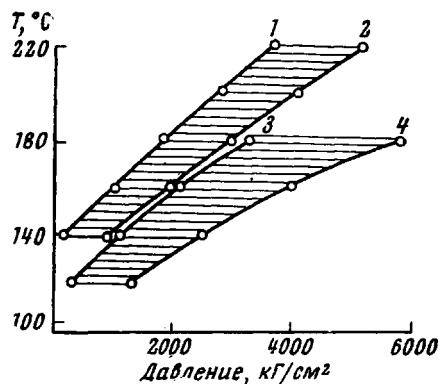


Рис. 9. Области аутогезии полиэтилена в зависимости от давления прессования образцов:

Кривые плавления — ПЭ-2 (1) и ПЭ-1 (2); начало аутогезии — ПЭ-2 (3) и ПЭ-1 (4)

условиях может вызвать ряд отрицательных явлений, ухудшающих качество монолитного изделия. Можно было полагать, что для кристаллизующихся полимеров в процессе формования изделия из расплава и последующей кристаллизации материала кинетические затруднения, вызываемые высоким внешним давлением, также будут иметь место. В работах [6, 17], по-видимому, впервые было получено подтверждение этих соображений.

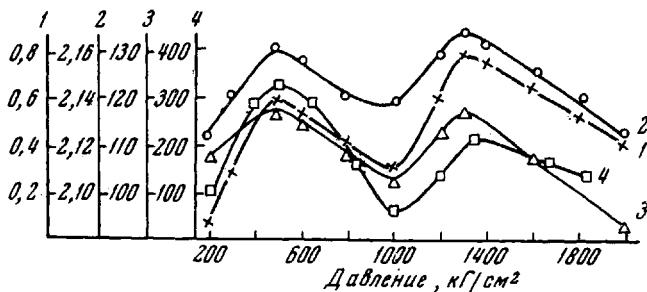


Рис. 10. Изменение свойств политетрафторэтилена в зависимости от величины давления при прессовании образцов:

1 — кристалличность; 2 — плотность; 3 — изменение высоты при отжиге; 4 — прочность при разрыве

В этих работах изучали влияние внешнего давления на кристаллизацию ряда полимеров; при этом использовали следующую методику: полимер в виде гранул или порошка помещали в цилиндрическую обогреваемую пресс-форму и нагревали без давления до температуры, превышающей $T_{пл}$ на 15—20°. После выдержки под давлением в течение 5 мин. образец охлаждали с постоянной заданной скоростью (около 2°/мин.) до комнатной температуры и затем извлекали из пресс-формы. Для каждого полимера прессовали серию образцов, режим изготовления которых отличался только величиной использованного внешнего давления. Полученные образцы исследовали рядом методов, в частности, определяли степень кристалличности, плотность, изменение размеров при отжиге, механические свойства.

Относительную степень кристалличности определяли с помощью дифрактометра УРС-50И по интенсивности характерного максимума на кривой рассеяния рентгеновских лучей. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. После отжига образцов (при температуре на 20° ниже $T_{пл}$ полимера) определяли относительное изменение их высоты. Последний параметр отражает степень аутогезии и изотропность полученных образцов.

На рис. 10 приведены результаты для одной из промышленных партий политетрафторэтилена (ПТФЭ). Как видно из этих данных, кристалличность, плотность, изменения высоты при отжиге и прочность при разрыве в зависимости от давления при прессовании дважды проходят через максимум. При этом положение максимумов для всех определявшихся параметров близко совпадает.

Изучение других промышленных партий ПТФЭ показало, что общий характер зависимости свойств от давления прессования сохраняется. При этом положение первого максимума несколько менялось от одной партии к другой, второй максимум соответствовал одному и тому же значению давления, равному 1350 кг/см² для всех партий.

В дальнейшем было установлено, что зависимость свойств полимеров от давления прессования, характерная для ПТФЭ, имеет место также для политетрафторэтилена, полиоксиметилена, полиэтилентерефталата и полиамидов.

На примере полиамидов была сделана попытка изучить влияние строения цепи и молекулярного веса полимеров на положение указанных выше

двух максимумов. Было установлено, что первый максимум для полiamида, имеющего наиболее гибкую цепочку (полигексаметиленсебацинамид) лежит при более низких давлениях. Для поликаапролактама, имеющего самую короткую алифатическую часть молекулярной цепи по сравнению с другими полiamидами, первый максимум наблюдается при более высоких давлениях прессования. Кроме того, четко обнаруживается влияние молекулярного веса полимера на изменение свойств от величины давления при прессовании: первый максимум появляется при более низких давлениях у более низкомолекулярных полимеров для всех типов полiamидов.

Следует отметить, что положение второго максимума в изменении свойств от величины давления при прессовании образцов для всех исследованных полiamидов было довольно постоянным и соответствовало 1350 кГ/см^2 .

Таким образом, для кристаллизующихся полимеров, так же как и для аморфных, наложение внешнего давления, с одной стороны, приводит к сокращению свободного объема и увеличению плотности упаковки, с другой стороны, затрудняет сегментальную подвижность и релаксационные процессы при кристаллизации. Этим следует объяснить наличие первого максимума на зависимости ряда свойств от величины внешнего давления.

Наличие второго максимума авторы работы [17] связывают с возможностью протекания механо-химических процессов при больших внешних давлениях.

Влияние давления на электрические релаксационные явления. В настоящее время электрические методы все шире используются в качестве независимого структурного метода исследования полимеров [18]. В связи с этим исследование влияния внешнего давления на электрические свойства важно как для понимания механизма сжатия полимеров, так и для изучения природы электрической релаксации.

В работе [19] проведено изучение температурной зависимости диэлектрических потерь ($\tg \delta$) аморфных линейных полимеров (полиметилакрилата, полиметилметакрилата, поливинилхлорида) под давлением. Аналогичное исследование проведено для кристаллизующегося полимера — полизилентерефталата (ПЭТФ) в нашей лаборатории Е. Б. Файнштейн. Эти исследования были выполнены с помощью специально сконструированной измерительной камеры, которая позволяла производить измерения ε и $\tg \delta$ в широком диапазоне температур и давлений. Для измерений использовали приборы МЛЕ-1 Е9-4, предназначенные для измерения емкостей и $\tg \delta$ в диапазоне частот $4 \cdot 10^2 - 10^6 \text{ Гц}$.

На рис. 11 приведена температурная зависимость $\tg \delta$ ПМА при различных давлениях на частоте 5000 Гц. Из рис. 11 видно, что максимум дипольно-сегментальных потерь под давлением резко смещается в область более высоких температур, что свидетельствует о торможении процесса электрической релаксации в результате наложения внешнего давления. Аналогичная зависимость получена и для других полимеров, в том числе и для аморфного ПЭТФ.

Поскольку механизм диэлектрических потерь является релаксационным, то появление максимума $\tg \delta$ при данной температуре зависит от частоты переменного поля. В работе [19] были изучены температурные зависимости $\tg \delta$ указанных выше полимеров на разных частотах при постоянных давлениях. При каждом выбранном давлении максимум

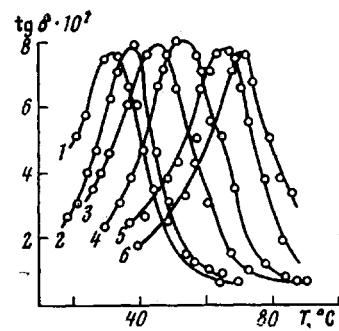


Рис. 11. Температурная зависимость $\tg \delta$ ПМА при различных давлениях на частоте 5000 Гц (кГ/см^2):
1 — 1; 2 — 306; 3 — 612; 4 — 1224;
5 — 1836; 6 — 2448

$\text{tg } \delta$ сдвигается к более высоким температурам при увеличении частоты.

Для ПМА в широком диапазоне давлений наблюдается прямая пропорциональность в сдвиге T_{\max} от давления и нелинейность появляется лишь при давлении выше 2000 кГ/см^2 . Для ПВХ такая нелинейность наблюдается при давлениях выше 1000 кГ/см^2 . Для ПЭТФ $\Delta T_{\max}/\Delta P$ при увеличении давления постепенно уменьшается от $0,019^\circ/\text{ат}$ при давлениях до 2000 ат и до $0,010^\circ/\text{ат}$ при давлениях выше 5000 ат .

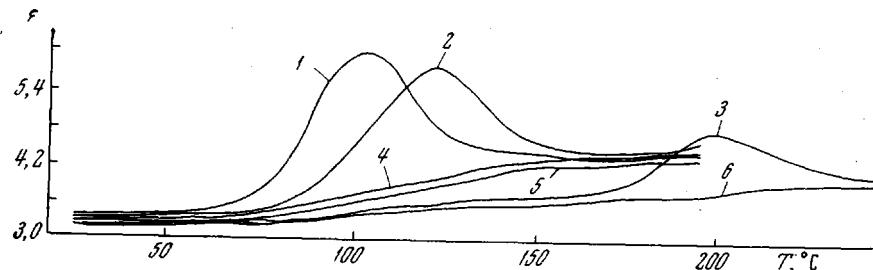


Рис. 12. Температурная зависимость ϵ аморфного и кристаллического полиэтилентерефталата:

1—3 — аморфный ПЭТФ; 4—6 — кристаллический ПЭТФ; давления 1500 и 7060 кГ/см^2 , соответственно

Внешнее давление смещает к высоким температурам область диэлектрической релаксации не только у аморфного, но и у кристаллического полимера (ПЭТФ).

Интересно отметить, что давление влияет не только на процесс дипольно-сегментальных потерь, но и на дипольно-групповые потери и на потери проводимости. Известно, что смещение области максимума потерь у полимеров наблюдается при их деформации и пластификации [18]. Введение в полимер пластификатора приводит к сдвигу области максимума потерь к более низким температурам в силу возрастания высокоэластических свойств полимера. У тех полимеров, полярные группы которых непосредственно связаны с основной цепью полимера (ПВХ), пластификация смещает к низким температурам как область дипольно-сегментальных, так и область дипольно-групповых потерь. Известно также, что пластификация, увеличивая подвижность полимерной цепи, увеличивает электропроводность, что вызывает рост потерь проводимости при сравнительно низких температурах. Приложение высоких давлений к полимерам приводит к обратному результату, т. е. имеет место возрастание эффективной жесткости цепей при наложении давления. Аналогичные эффекты наблюдаются в результате ориентации полимеров [18].

С помощью измерений ϵ и $\text{tg } \delta$ ПЭТФ оценено изменение скорости кристаллизации полимера под внешним давлением. На рис. 12 представлены температурные зависимости изменения ϵ ПЭТФ при различных давлениях и частоте электрического поля 1000 Гц . Наличие максимума на кривой $\epsilon = f(T)$, по-видимому, вызвано конкурирующим действием двух факторов: увеличением диэлектрической поляризации при возрастании температуры, с одной стороны, и уменьшением ее в связи с кристаллизацией, с другой стороны. При некоторой температуре роль кристаллизации начинает преобладать и ϵ уменьшается вплоть до значений, соответствующих ϵ закристаллизованного полимера. Таким образом, по положению максимума ϵ на температурной шкале можно судить о начале быстрой кристаллизации ПЭТФ при данном давлении. Из рис. 12 видно, что максимум кривой $\epsilon = f(T)$ с увеличением давления перемещается к высоким температурам, что свидетельствует о торможении процесса кристаллизации при наложении внешнего давления.

Влияние внешнего давления на деструкцию полимеров. По мере развития работ в области изучения влияния внешнего давления на свойства полимеров накапливалось все большее число данных, свидетельствовавших об активации процессов деструкции полимеров высоким внешним давлением. Одной из первых работ в этом направлении явилось обнаружение эффекта резкого ускорения процесса распада поливинилхлорида под влиянием внешнего давления [20, 21].

В работе [21] исследовали эмульсионный ПВХ марки ПФ-4. Навеску полимера 0,1 г прессовали в образец в форме диска диаметром 10,5 мм в пресс-форме, снабженной электрообогревом с системой водяного охлаждения. Режим прессования состоял в следующем: в пресс-форму, нагретую до заданной температуры, помещали навеску полимера, прогревали в пресс-форме под давлением 50 кГ/см² в течение трех минут, после чего давление поднимали до заданного значения. После определенной выдержки (время прессования) в этих условиях образец быстро охлаждали и извлекали из пресс-формы.

Для оценки степени деструкции ПВХ применяли метод определения оптической плотности (ΔD) образцов для $\lambda = 425$ мкм по отношению к фону при $\lambda = 730$ мкм. На рис. 13 показана зависимость степени деструкции ПВХ от величины давления прессования и времени выдержки в пресс-форме при 145°. Из этих данных отчетливо видна роль внешнего давления как активатора процесса деструкции ПВХ. В этой работе также исследовали влияние внешнего давления на деструкцию стабилизированного и пластифицированного ПВХ.

Можно полагать, что значительную роль в механизме действия внешнего давления на деструкцию ПВХ играет механо-химический разрыв основной цепи полимера в результате действия локальных внутренних напряжений с образованием свободных радикалов.

В последнее время получены новые данные о деструкции ПВХ под давлением. Аналогичный эффект влияния внешнего давления на деструкцию ПФА был обнаружен С. М. Ткачук. Эти результаты позволяют считать, что использование внешнего давления для изучения особенностей деструкции полимеров может явиться полезным структурно-механическим методом.

Выводы

Рассмотрена роль внешнего давления в формировании структуры и свойств полимеров в блоке. Показано, что своеобразие строения полимеров определяет существенные особенности в их поведении под давлением в сравнении с низкомолекулярными веществами. На примере ряда аморфных и кристаллических полимеров рассмотрено влияние внешнего давления на релаксационные процессы и показано значение этих явлений при переработке полимеров в изделия.

Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
10 XI 1967

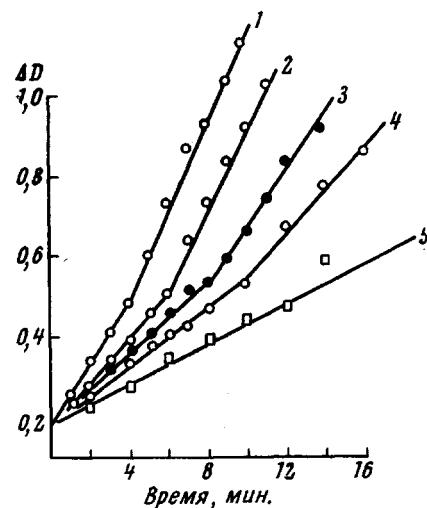


Рис. 13. Зависимость степени деструкции ПВХ от внешнего давления при 145° (кГ/см²):

1 — 2400; 2 — 1600; 3 — 1200; 4 — 800;
5 — 50

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, **120**, 1062, 1958.
2. Ю. В. Овчинников, Л. А. Игонин, Тр. по химии и химической технологии НИИХимии Университета им. Н. И. Лобачевского, Горький, вып. 2, 1959, стр. 453.
3. С. А. Аржаков, Ю. В. Овчинников, Л. А. Игонин, Сб. трудов конференции, Дзержинск, 1959.
4. Ю. В. Овчинников, Диссертация, 1960.
5. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, Высокомолек. соед., **3**, 1396, 1961.
6. Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Докл. АН СССР, **153**, 863, 1963.
7. С. С. Вояцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Гостехиздат, 1960.
8. A. W. Nolle, J. V. Billings, J. Chem. Phys., **30**, 84, 1959.
9. В. А. Каргин, Г. С. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 68.
10. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. Н. Китайгородский, Ж. физ. химии, **27**, 1217, 1953.
11. Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **1**, 1327, 1959.
12. Р. А. Балтенас, Л. А. Игонин, Докл. АН СССР, **156**, 634, 1964.
13. Р. А. Балтенас, Л. А. Игонин, Докл. АН СССР, **163**, 917, 1965.
14. Р. А. Балтенас, Диссертация, 1965.
15. Р. А. Балтенас, Е. Сакалаускене, Л. А. Игонин, Докл. АН СССР, **167**, 124, 1966.
16. Ю. В. Овчинников, К. С. Минскер, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., **2**, 306, 1960.
17. А. В. Ермолина, Л. А. Зезина, Л. А. Игонин, Механика полимеров, 1968, 200.
18. Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 404, 1961.
19. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **128**, 127, 1959.
20. Л. А. Игонин, А. И. Жебраускас, Программа XIII конференции по высокомолекулярным соединениям, М., 1962.
21. А. И. Жебраускас, И. И. Краусчунас, Материалы VI республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Вильнюс, 1965.

EFFECT OF EXTERNAL PRESSURE ON STRUCTURE AND BEHAVIOR OF POLYMERS

L. A. Igontin

Summary

Role of external pressure in development of structure and behavior of polymers in block has been considered. Peculiarities of polymer structure determine its different behavior in comparison with low molecular compounds. On example of series of amorphous and crystalline polymers influence of pressure on relaxation processes is considered and the role of the phenomena at processing of polymers into articles has been demonstrated.
