

УДК 678 : 620.192.5+677.861.85

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ АМОРФНОГО
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ЕГО ОРИЕНТАЦИОННОЙ
ВЫТЯЖКЕ

М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкин

Известно, что предварительная ориентационная вытяжка вызывает существенное изменение структуры и свойств твердых полимеров. Многие вопросы, посвященные изучению влияния ориентационной вытяжки на строение и деформационно-прочностные свойства аморфных полимеров, к настоящему времени изучены весьма подробно*. Однако вопрос о влиянии ориентационной вытяжки на плотность аморфных твердых полимеров еще недостаточно хорошо исследован. В литературе имеются весьма противоречивые данные о воздействии ориентации на плотность. Результаты некоторых работ свидетельствуют о том, что плотность непрерывно повышается с ориентацией как для полностью аморфного полимера [7], так и в аморфных участках кристаллизующихся полимеров [8]. Из результатов других работ [9] следует, что ориентационная вытяжка, наоборот, приводит к разрывлению структуры твердых аморфных полимеров, к понижению плотности упаковки их молекул.

Изучение влияния предварительной ориентационной вытяжки на плотность твердых полимеров представляет интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, величину плотности и ее изменение с ориентацией важно знать потому, что плотность входит в качестве основного параметра во многие уравнения, описывающие внутреннее состояние и макроскопические свойства полимеров. Результаты измерений плотности используются, например, для расчета степени кристалличности неориентированных и ориентированных образцов кристаллизующихся полимеров. Во-вторых, по изменению плотности (или удельного объема) можно судить о внутренних структурных превращениях, происходящих в аморфных полимерах. По величинам плотности оценивается, в частности, молекулярная упаковка в закаленных полимерных стеклах и степень их неравновесности [10].

В соответствии с представлениями [11, 12] молекулы любого аморфного полимера образуют сравнительно стабильные структурные элементы в форме пачек, глобул и т. д. Вариация строения полимеров на таком надмолекулярном уровне также должна отражаться на их плотности.

Цель данной работы — изучить влияние молекулярной ориентации на плотность стеклообразных аморфных полимеров линейного строения.

* Зависимость молекулярной ориентации аморфных полимеров от степени вытяжки, молекулярного веса, температуры и длительности вытяжки рассмотрена в [1—4]; изучению механических свойств ориентированных полимеров посвящены работы [3—5]; релаксационные явления, происходящие при вытяжке и при отжиге ориентированных полимеров, исследованы в [3, 4, 6].

Методическая часть

Образцы для исследования готовили в форме двусторонних лопаток из листов полиметилметакрилата (ПММА) промышленного производства толщиной 1, 4 и 30 мкм. Они обозначены соответственно ПММА-1, ПММА-4 и ПММА-30. Молекулярные веса M и температуры стеклования T_g исследованных образцов лежали в диапазонах $(2-4) \cdot 10^6$ и $100-120^\circ$. ПММА-1 содержал небольшое количество пластификатора ($\sim 5\%$), ПММА-4 и ПММА-30 — чистые материалы, не содержащие пластификатор.

Ориентационную вытяжку образцов ПММА осуществляли технологически так же, как и в работах [1—3, 5, 6]. К образцам, находящимся в размягченном состоянии, при постоянной температуре (130°), в определенный момент времени прикладывали грузы, под действием которых образцы деформировались в течение времени $t_{op} = 10$ сек. По истечении этого времени одноосноориентированные образцы охлаждали до комнатной температуры (20°), грузы с них снимали и определяли степень вытяжки, двойное лучепреломление Δn , которое измеряли на поляризационном микроскопе МП-6 с помощью компенсатора Берека, принимали в качестве характеристики относительной меры ориентации молекулярных сегментов образца в направлении его вытяжки. Из образцов вырезали маленькие кусочки, вес которых был равен ~ 5 мг, и определяли их плотность методом флотации в термоградиентной трубке (ТГТ). На верхнем и нижнем концах ТГТ температура была равна 17 и 42° . ТГТ заполняли раствором четыреххлористого углерода и бензина. В течение времени измерения плотности (~ 5 мин.) эта жидкость в исследуемые образцы не проникала. Чувствительность метода измерения плотности образцов ПММА $\pm 0,01\%$. Особое внимание обращали на то, чтобы кусочки, вырезаемые из блочных образцов и используемые для установления их плотности, не содержали внутри себя пузырьков и трещин, наличие которых может привести к погрешности в определении плотности образцов. Их отсутствие контролировали с помощью микроскопа и по рассеянию света. Разброс значений плотности для кусочков, вырезаемых из одного и того же образца, в большинстве случаев не превышал $\pm 0,02\%$. Все полученные нами данные по плотности отвечают одной температуре (20°).

В таблице представлены значения плотностей исследованных нами исходных неориентированных образцов ПММА. Плотность образцов измеряли после двухнедельной выдержки в условиях различной влажности воздуха. Из таблицы следует, что при повышении относительной влажности от 0 до 100% плотность образцов возрастает на 0,5—0,7%. Это уплотнение, по нашему мнению, свидетельствует о заполнении молекулами воды пор или «свободного» объема полимера. Сорбция воды и водяных паров образцами ПММА сопровождалась увеличением их веса. Причем в процентном отношении вес образцов возрастал сильнее, чем плотность. Это указывает на то, что при проникновении молекул воды внутрь образцов ПММА происходит также увеличение объема образцов.

Здесь будут представлены данные, относящиеся только к высушенным образцам. Сушку исходных образцов производили путем их выдерживания в вакуумном экскаторе с осушителем до установления постоянного веса. Последнее обстоятельство проверяли взвешиванием на аналитических весах контрольных образцов, имеющих форму тонких пластинок и вес, равный 10 г. Они проходили ту же операцию сушки, что и исследуемые образцы. После вытяжки и охлаждения образцы ПММА выдерживали при комнатной температуре в экскаторе в условиях нулевой влажности. Быстрое охлаждение (закаливание) ориентированных и неориентированных образцов от температуры вытяжки до комнатной создавали, резко погружая их либо в воду, либо в раствор четыреххлористого углерода и бензина. Эти жидкости не успевали проникать в образцы в процессе их охлаждения, так как время нахождения образцов в них не превышало 30 сек. Такое быстрое закаливание, по нашей оценке, соответствует скорости охлаждения образцов, равной ~ 1000 град/мин. Медленное охлаждение образцов производили на воздухе с нулевой влажностью в ультратермостате. Образцы охлаждали со скоростью 0,2 град/мин от 130 до 40° и затем опускали в ТГТ для определения их плотности.

Некоторые твердые образцы подвергали дополнительной вытяжке при комнатной температуре на лабораторной установке со скоростью, равной 10% / мин. В [4] показано, что наибольшая степень холодной вытяжки аморфных полимеров получается на умеренно ориентированных образцах; неориентированные и сильно ориентированные образцы вытягиваются в твердом состоянии хуже. Поэтому для опытов с деформированием образцов в твердом состоянии отбирали ориентированные образцы со степенью «горячей» вытяжки $\sim 100\%$ и $\Delta n = -2,5 \cdot 10^{-4}$. При холодной дополнитель-

Влияние влажности воздуха на плотность неориентированных образцов ПММА

Влажность, %	Образцы		
	ПММА-1	ПММА-4	ПММА-30
0	1,1848	1,1879	1,1868
20	1,1857	1,1890	1,1875
50	1,1875	1,1910	1,1892
100	1,1915	1,1965	1,1925

ления их плотности, не содержали внутри себя пузырьков и трещин, наличие которых может привести к погрешности в определении плотности образцов. Их отсутствие контролировали с помощью микроскопа и по рассеянию света. Разброс значений плотности для кусочков, вырезаемых из одного и того же образца, в большинстве случаев не превышал $\pm 0,02\%$. Все полученные нами данные по плотности отвечают одной температуре (20°).

В таблице представлены значения плотностей исследованных нами исходных неориентированных образцов ПММА. Плотность образцов измеряли после двухнедельной выдержки в условиях различной влажности воздуха. Из таблицы следует, что при повышении относительной влажности от 0 до 100% плотность образцов возрастает на 0,5—0,7%. Это уплотнение, по нашему мнению, свидетельствует о заполнении молекулами воды пор или «свободного» объема полимера. Сорбция воды и водяных паров образцами ПММА сопровождалась увеличением их веса. Причем в процентном отношении вес образцов возрастал сильнее, чем плотность. Это указывает на то, что при проникновении молекул воды внутрь образцов ПММА происходит также увеличение объема образцов.

Здесь будут представлены данные, относящиеся только к высушенным образцам. Сушку исходных образцов производили путем их выдерживания в вакуумном экскаторе с осушителем до установления постоянного веса. Последнее обстоятельство проверяли взвешиванием на аналитических весах контрольных образцов, имеющих форму тонких пластинок и вес, равный 10 г. Они проходили ту же операцию сушки, что и исследуемые образцы. После вытяжки и охлаждения образцы ПММА выдерживали при комнатной температуре в экскаторе в условиях нулевой влажности. Быстрое охлаждение (закаливание) ориентированных и неориентированных образцов от температуры вытяжки до комнатной создавали, резко погружая их либо в воду, либо в раствор четыреххлористого углерода и бензина. Эти жидкости не успевали проникать в образцы в процессе их охлаждения, так как время нахождения образцов в них не превышало 30 сек. Такое быстрое закаливание, по нашей оценке, соответствует скорости охлаждения образцов, равной ~ 1000 град/мин. Медленное охлаждение образцов производили на воздухе с нулевой влажностью в ультратермостате. Образцы охлаждали со скоростью 0,2 град/мин от 130 до 40° и затем опускали в ТГТ для определения их плотности.

Некоторые твердые образцы подвергали дополнительной вытяжке при комнатной температуре на лабораторной установке со скоростью, равной 10% / мин. В [4] показано, что наибольшая степень холодной вытяжки аморфных полимеров получается на умеренно ориентированных образцах; неориентированные и сильно ориентированные образцы вытягиваются в твердом состоянии хуже. Поэтому для опытов с деформированием образцов в твердом состоянии отбирали ориентированные образцы со степенью «горячей» вытяжки $\sim 100\%$ и $\Delta n = -2,5 \cdot 10^{-4}$. При холодной дополнитель-

ной вытяжке таких образцов происходило значительное их доориентирование (до $\Delta n = -1,3 \cdot 10^{-3}$), причем оно не сопровождалось помутнением образцов или образованием в них трещин. Поэтому мы считаем, что изменение плотности образцов, которое может произойти в результате их деформирования в твердом, а также и в высокозластическом состояниях, должно быть связано лишь с ориентированием молекул в образцах. Мы дополнительно вытягивали образцы как сразу же после их ориентирования и закалки ($t_{\text{отж}} = 10$ мин.), так и после длительного отжига ($t_{\text{отж}} = 10^5$ мин.) при комнатной температуре и нулевой влажности воздуха. Разная степень холодной дополнительной вытяжки образцов получалась в наших опытах за счет того, что деформирование образцов прерывалось на разных стадиях.

Результаты измерений

На рис. 1 представлены данные о зависимости плотности ρ от Δn для образцов ПММА-30. Кривая 1 отвечает данным, полученным на твердых образцах, спустя 10 мин. после их ориентационной вытяжки, кривая 2 — данным, полученным через 10^5 мин. после вытяжки. Время ($t = 10$ мин.) в наших опытах было минимальное. Оно тратилось на измерение степе-

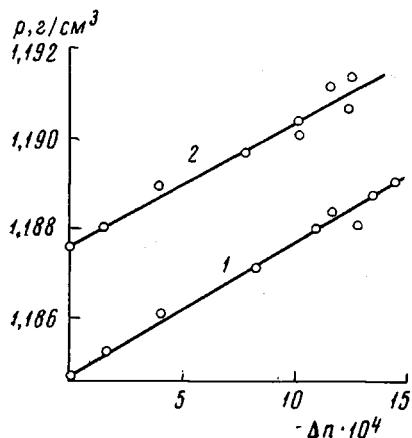


Рис. 1

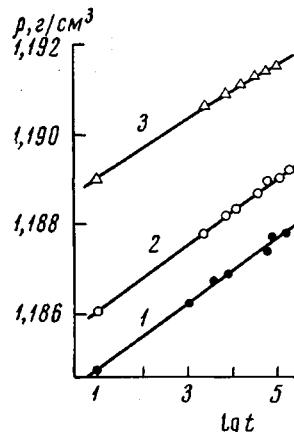


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость плотности от двойного лучепреломления для образцов ПММА-30 (см. текст)

Рис. 2. Изменение плотности образцов ПММА-30 от времени (мин.) при комнатной температуре; $-\Delta n = 0$ (1); $4 \cdot 10^{-4}$ (2) и $1,4 \cdot 10^{-3}$ (3)

ни вытяжки и двойного лучепреломления, вырезание из образцов кусочков и определения их плотности.

Характер зависимости плотности от времени (отжига) при комнатной температуре для некоторых образцов ПММА-30 показан на рис. 2, из которого видно, что время отжига ($t = 10^5$ мин.) является хотя и очень большим, но случайным, так как и по истечении 10^5 мин. плотность образцов продолжает возрастать со временем.

Данные, представленные на рис. 1 и 2, показывают, что одноосное ориентирование ПММА в размягченном состоянии приводит к уплотнению образцов в твердом состоянии и тем большему, чем больше степень ориентации молекул. Такие же закономерности получены и для образцов ПММА-1 и ПММА-4.

Фазовый переход ПММА из аморфного состояния в полностью кристаллическое при комнатной температуре соответствует возрастанию плотности от $1,188$ до $1,23 \text{ г}/\text{см}^3$, т. е. на $3,5\%$ [13, 14]. Максимальное ориентационное уплотнение, полученное на образцах аморфного ПММА, равно $0,35$ — $0,45\%$. Если учесть, что достижимый на опыте фактор ориентации аморфных полимеров сравнительно мал (в [2] показано, что можно ориен-

тировать в аморфном полимере — полистироле — лишь $\sim 1/4$ его сегментов), то наблюдаемый нами эффект ориентационного уплотнения следует считать значительным.

Данные рис. 1 и 2 показывают также, что ориентированные и неориентированные образцы при отжиге уплотняются примерно одинаково, хотя и имеется тенденция к уменьшению уплотнения от отжига с увеличением степени ориентации.

На рис. 3 сопоставлены зависимости плотности от времени отжига при 20° для двух неориентированных образцов ПММА-1, условия охлаждения (закалки) которых сильно различались. Первый образец охлаждался от 130 до 20° со скоростью $0,2$ град/мин (кривая 1), второй — со скоростью 1000 град/мин. (кривая 2). Видно, что в начальный момент после охлаждения ($t_{\text{отж}} = 10$ мин.) медленно охлажденный образец имел плотность более высокую (на $\sim 0,1\%$), чем быстро охлажденный образец. Далее с течением времени плотность медленно охлажденного образца повышалась

сравнительно слабо; плотность быстро охлажденного образца повышалась и после длительного отжига становилась заметно выше плотности исходных и медленно охлажденных образцов. Наибольшее уплотнение при длительном отжиге равно $0,25\%$ для второго и всего $0,04\%$ для первого образца.

Нам представляется, что увеличение плотности образцов ПММА при их отжиге происходит по двум причинам: из-за изменения структуры вследствие перехода вещества из неравновесного состояния с рыхлой упаковкой в более равновесное, характеризующееся более плотной молекулярной упаковкой [10], и из-за релаксации внутренних напряжений. Релаксация внутренних напряжений проходит во времени через стадию высокоэластических деформаций, сопровождающихся ориентацией молекул в отдельных областях твердого полимера. Молекулярная ориентация, в свою очередь, как показано выше, вызывает повышение плотности полимерных образцов.

В быстро охлажденном образце (кривая 2) имеются большие внутренние напряжения, и поэтому их релаксация приводит к значительному уплотнению образца. В медленно охлажденном образце (кривая 1) внутренние напряжения малы, и соответственно наблюдается незначительное уплотнение образца со временем.

Общность структурных изменений, происходящих при ориентационной вытяжке и при отжиге, объясняется образованием более ориентированной и более «упорядоченной» системы. Различие состоит в том, что при односторонней ориентационной вытяжке молекулярная ориентация создается в размягченном полимере действием внешней силы в одном преимущественном направлении, тогда как в твердом полимере при отжиге она возникает в малых областях от действия внутренних сил. Поскольку в последнем случае возникающие в объеме полимера пачки представляют собой области с ориентированным расположением молекул и не имеют преимущественного расположения в пространстве, образец в целом остается неориентированным (или его ориентация не меняется в случае частично ориентированного полимера), несмотря на происходящее изменение содержания таких пачек. Наличие пачек в аморфных полимерах доказано работами Каргина и других исследователей [11]. Малые размеры упорядочения, возникающие при отжиге, можно назвать по Бартеневу [12] «микропачками». При предельной ориентации молекул весь образец аморфного полимера следует считать одной пачкой.

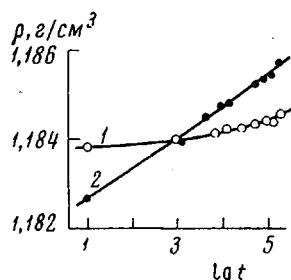


Рис. 3. Изменение плотности образцов ПММА-1 со временем при комнатной температуре. Охлаждение от 130 до 20° со скоростью $0,2$ (1) и 1000 град/мин (2)

360

Наши наблюдения показывают, что если твердый ориентированный и длительно отожженный образец ПММА кратковременно нагреть до температуры, близкой к T_c , и затем путем резкого охлаждения перевести в твердое состояние, он теряет то высокое значение плотности, которое ранее приобрел в результате отжига, и приобретает низкое значение плотности, отвечающее плотности ориентированного только что закаленного образца. При этом одноосная ориентация и соответствующее ей ориентационное уплотнение сохраняются практически неизменными. Этот результат показывает, что состояние полимера с ориентированным расположением молекул, полученное путем высокотемпературной вытяжки, более стабильно, чем состояние, возникающее при низкотемпературном отжиге. В работах [3, 6] показано, что полное дезориентирование образцов аморфных полимеров при отжиге наблюдается при тем больших температурах и временах отжига, чем длиннее молекулярные цепочки ориентированы в образцах. В соответствии с результатами этих работ, низкую стабильность структуры твердых длительно отожженных полимеров можно рассматривать как свидетельство того, что при низкотемпературном отжиге (20°) происходит упорядочение молекулярных цепочек меньшей длины, чем при ориентационной вытяжке.

Структурные элементы (микропачки), возникающие в твердых образцах в процессе их длительного отжига, легко разрушаются не только при нагреве образцов, но и в твердом состоянии, если образцы деформировать, превышая предел их упругости.

На рис. 4 представлены данные, показывающие изменение плотности с ориентацией в образцах ПММА-1. Ориентация создавалась путем холодной дополнительной вытяжки образцов. Кривая 1 отвечает образцам, дополнительно вытянутым при комнатной температуре сразу же после высокотемпературного ориентирования и быстрой закалки; кривая 2 — ориентированным образцам, которые перед дополнительной вытяжкой длительное время выдерживались при комнатной температуре. Видно, что если в первом случае эффект ориентационного уплотнения явно наблюдается, то во втором — заметен эффект уменьшения плотности образцов в начальной стадии дополнительной вытяжки.

Эти данные, так же как и опыты с кратковременным нагревом образцов, указывают на сравнительную легкость разрушения тех структурных элементов, которые создаются в образцах в процессе их низкотемпературного отжига.

При последующем выдерживании дополнительно вытянутых образцов при комнатной температуре структурные элементы создаются вновь, и для всех дополнительно вытянутых и длительно отожженных образцов, как видно из рис. 4, проявляется ориентационное уплотнение (кривая 3).

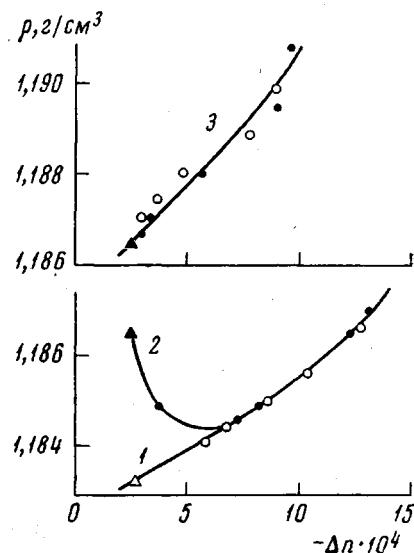


Рис. 4. Зависимость плотности от двойного лучепреломления для образцов ПММА-1:

Δ , Δ — исходные образцы, предварительно ориентированные при 130° и охлажденные до 20° со скоростью 1000 град/мин; параметры твердых образцов измерены через 10^4 (Δ) и 10^5 мин. (Δ) после ориентационной вытяжки; \circ , \bullet — исходные ориентированные образцы, дополнительно вытянутые при 20° ; параметры образцов измерены через 10 (1 и 2) и 10^5 мин. (3) после дополнительной вытяжки

Выводы

1. Показано, что молекулярная ориентация вызывает повышение плотности образцов аморфного полиметилметакрилата (ПММА).

2. Обнаружено, что при низкотемпературном отжиге (при комнатной температуре) плотность непрерывно возрастает со временем примерно в одинаковой степени для всех закаленных образцов ПММА как неориентированных, так и ориентированных.

3. Показано, что ориентационное уплотнение более стабильно, чем уплотнение, получающееся при низкотемпературном отжиге. Кратковременный нагрев твердых ориентированных и уплотненных последующим низкотемпературным отжигом образцов ПММА или их деформирование при 20° выше предела упругости может приводить к ликвидации уплотнения, полученного при отжиге. Ориентационное уплотнение в первом случае может сохраняться неизменным, а во втором даже увеличиваться за счет дополнительной ориентации полимера.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
13 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шишкін, М. Ф. Мілагін, А. Д. Габараева, Фізика твердого тіла, 4, 2681, 1962; 5, 3453, 1963.
2. А. Д. Габараева, М. Ф. Мілагін, Н. И. Шишкін, Механика полимеров, 1967, 1105; Высокомолек. соед., А12, 513, 1970.
3. М. Ф. Мілагін, Н. И. Шишкін, А. Д. Габараева, Фізика твердого тіла, 6, 1413, 1964.
4. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Фізика твердого тіла, 5, 3113, 1963; Механика полимеров, 1966, 163; 1967, 455, 579.
5. М. Ф. Мілагін, А. Д. Габараева, Н. И. Шишкін, Фізика твердого тіла, 6, 3636, 1964; Механика полимеров, 1967, 1048.
6. Н. И. Шишкін, М. Ф. Мілагін, Механика полимеров, 1966, 323.
7. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 1, 324, 1959.
8. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, доп. III, изд-во «Химия», 1969; G. Faggow, Polymer, 1, 330, 1960.
9. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1075, 1956.
10. А. I. Kovacs, J. Polymer Sci., 30, 121, 1958; Ю. А. Шаронов, М. В. Волькенштейн, Фізика твердого тіла, 5, 590, 1963; А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Фізика твердого тіла, 6, 888, 1964; Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
11. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957; В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
12. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., А12, 794, 1970.
13. T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Good, S. Gratch, J. K. Kintaid, A. Speall, J. D. Stroup, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1768, 1958.
14. J. D. Stroup, R. E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2341, 1958.

CHANGE OF THE DENSITY OF AMORPHOUS POLY(METHYL METHACRYLATE) DURING ORIENTATIONAL DRAWING

M. F. Milagin, N. I. Shishkin

Summary

It has been shown that preliminary molecular orientation (at high temperatures) leads to the increase of the density of solid samples of poly(methyl methacrylate). The greater is the orientation, the higher the density of the samples. At room temperature the density of quenched samples continuously increases with time. Unoriented and oriented samples show equal densification during low-temperature annealing. The retention of orientational densification as affected by temperature and stresses is better than in the case of densification due to annealing.