

УДК 541.64:539.58.

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ*Б. П. Штаркман, И. М. Монич, С. А. Аржаков,
Н. Ю. Авербах*

Описан прибор, применяемый для определения равновесных значений удельного объема полимеров в интервале давлений $1 - 9000 \text{ кг/см}^2$ и температур до 220° . Приведены табулированные значения удельных объемов и изотермических коэффициентов сжимаемости ПММА; получены зависимости температуры стеклования и свободного объема ПММА от давления. Предполагается, что характер указанных зависимостей обусловлен структурной неоднородностью ПММА.

Связь между давлением, температурой и удельным объемом полимера является фундаментальной характеристикой, на основе которой может быть получена разнообразная информация о термодинамических параметрах и структуре объекта, а также некоторые характеристики, важные для технологии. Поэтому изучение этой связи в различных аспектах составило предмет ряда исследований, охватывающих полимеры различных типов. Классическим объектом, относящимся к группе типично аморфных полярных полимеров, является ПММА. Получение данных о связи $P - V - T$ для ПММА представляет не только научный, но и практический интерес в связи с заметным ростом объема производства и переработки этого полимера. Тем не менее имеющиеся в литературе [1-4] данные о связи $P - V - T$ для ПММА недостаточно полны. Особенно заметно отсутствие данных, относящихся к сравнительно низким (менее 500 кг/см^2) и высоким (более 2000 кг/см^2) давлениям. Вследствие этого весьма затруднительно представить общую картину поведения ПММА в широкой области температур и давлений, охватывающей различные физические состояния полимера. Кроме того, литературные данные трудно сопоставимы между собой из-за существенных различий в технике эксперимента, в том числе в способах подготовки образцов.

В данной работе мы преследовали цель определить равновесные значения удельного объема ПММА в широкой области температур и давлений, используя единообразную экспериментальную технику и способ подготовки образцов, а также найти границу, разделяющую стеклообразное и высокоэластическое состояние в изученных пределах давлений.

Для исследования мы избрали метод, основанный на изотермическом сжатии образца полимера в ячейке компрессионного (не гидростатического) типа. Преимуществами компрессионных ячеек являются сравнительная простота измерения объема при высоких давлениях и меньшая тепловая инерция. Несмотря на сложность изготовления высококачественных ячеек и некоторые сомнения в однородности распределения давления по высоте образца, компрессионные ячейки применялись в различных вариантах во многих исследованиях [2-5]. Что касается изотермического режима со ступенчатым повышением давления, то выбор его продиктован необходимостью получения равновесных значений удельного объема. Следует иметь в виду, что для этой цели не пригодны результаты, полученные в изотермическом экспери-

менте при некоторой постоянной скорости деформирования. В этом случае значения удельных объемов будут зависеть от соотношения скоростей деформирования и релаксационных процессов в полимере. Так как время релаксации при постоянной температуре есть функция давления, то, во-первых, при достаточно высоких значениях скорости деформирования степень приближения значений удельного объема к равновесным будет уменьшаться с увеличением давления p , во-вторых, для достижения равновесных значений в широком интервале давлений необходимо предварительно определить время релаксации при максимальном давлении.

Мы использовали аппаратуру, схема которой приведена на рис. 1. Образец 1 диаметром 6 мм и высотой 40 мм помещали в ячейку 2-3, подвижный пуансон 3 кото-

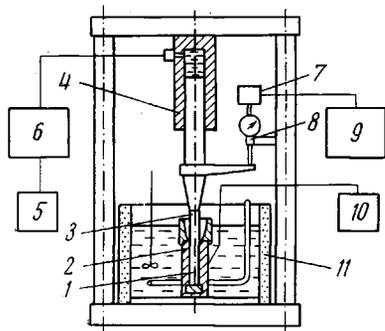


Рис. 1

Рис. 1. Схема аппаратуры для изучения изотермической сжимаемости полимеров. Пояснения см. текст

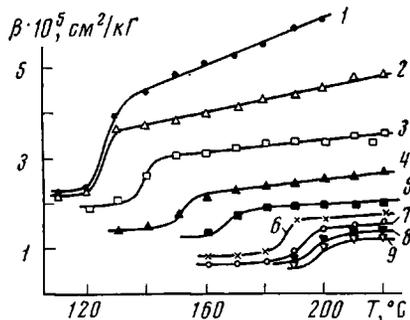


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость сжимаемости ПММА от температуры при различных давлениях:

1 — 150, 2 — 600, 3 — 1200, 4 — 2100, 5 — 3000, 6 — 3900, 7 — 4800, 8 — 6000, 9 — 6900 кг/см^2

рой плотно притерт к стенкам матрицы 2. Изменение высоты образца измерялось индикатором 8 с ценой деления 0,01 мм и регистрировалось электронным самопишущим прибором 9 с датчиком линейного перемещения 7. Ячейку с образцом помещали в масляный термостат 11, в котором два электрических нагревателя мощностью 1000 и 250 вт обеспечивали при изотермических исследованиях постоянную температуру с точностью $\pm 0,2^\circ$, и устройство для точного регулирования и регистрации температуры 10. Для создания и измерения давления использовали грузопоршневой манометр МП-600 6. Минимально возможные ступени давления составляли 75 кг/см^2 с точностью $\pm 0,1\%$. Применяемая аппаратура позволяла изучать сжимаемость полимера при действии давлений до 9000 кг/см^2 и температур до 225° .

Образцы перед исследованиями тренировали непосредственно в измерительной ячейке по следующему режиму: образец нагревали до $225-227^\circ$, выдерживали при этой температуре в течение 5-10 мин. и охлаждали со скоростью 0,2 град/мин под давлением 150 кг/см^2 до температуры эксперимента. Состояние веса образца, молекулярных характеристик и содержания остаточного мономера свидетельствовало о том, что тренирование не приводило к существенным изменениям в полимере. Перед началом измерений образцы выдерживали при температуре эксперимента и атмосферном давлении до полной релаксации объема полимера. В результате тренирования, во-первых, исключалось влияние предистории образца и, во-вторых, увеличивалась точность расчета удельного объема полимера по изменению высоты образца, поскольку диаметр образца в процессе эксперимента точно соответствует диаметру канала ячейки.

Были проведены две серии опытов: при постоянных температуре и давлении. В изотермическом эксперименте давление повышали ступенчато увеличением груза на манометре. Изменение высоты образца во времени при изменении давления, т. е. релаксацию объема полимера, регистрировали автоматически. По релаксационным кривым определяли время выдержки под давлением, достаточное для того, чтобы объем полимера достиг практически равновесного значения. После достижения равновесия по индикатору определяли изменение высоты образца и рассчитывали удельный объем полимера. С учетом всех поправок точность измерения удельного объема ПММА составила $\pm 0,25\%$.

Для исследования использовали ПММА, полученный свободно-радикальной полимеризацией в изотермических условиях при температуре 20° (для полного исчерпания мономера в конце процесса температуру повышали до 115°). Молекулярная масса полимера по вискозиметрическим данным составляла $\sim 2 \cdot 10^6$.

Таблица 1

Удельный объем ($\text{см}^3/\text{г}$) ПММА марки СО-120

Давление, $\text{кг}/\text{см}^2$	Температура, °C											
	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220
1	0,8665	0,8674	0,87195	0,87685	0,8809	0,8855	0,8916	0,8977	0,9013	0,90749	0,9131	0,9186
300	0,8620	0,8587	0,8592	0,8626	0,8663	0,8700	0,8762	0,8824	0,8845	0,8903	0,8949	0,89967
600	0,8576	0,8487	0,8488	0,8512	0,8541	0,8569	0,8627	0,8672	0,8698	0,8750	0,8794	0,8828
900	0,8533	0,8404	0,8398	0,8411	0,8437	0,84608	0,8515	0,8556	0,8578	0,8624	0,8666	0,8694
1200	0,8494	0,8359	0,8319	0,8329	0,8352	0,8384	0,8422	0,8452	0,8478	0,8520	0,8558	0,8582
1500		0,8321	0,8265	0,8255	0,8275	0,8303	0,8338	0,8365	0,83895	0,8427	0,8461	0,8483
1800		0,8285	0,8226	0,8186	0,8205	0,8230	0,8262	0,8287	0,8310	0,8345	0,8377	0,8396
2100			0,8192	0,8125	0,8142	0,8164	0,8195	0,8218	0,8240	0,8274	0,8299	0,8323
2400				0,8090	0,8086	0,8107	0,8136	0,8159	0,8179	0,8212	0,8237	0,8259
2700				0,8061	0,8040	0,8052	0,8080	0,81029	0,81223	0,8154	0,8178	0,8199
3000					0,8025	0,8000	0,8027	0,8048	0,8069	0,8091	0,8122	0,8142
3300						0,7963	0,7975	0,7997	0,80166	0,8036	0,8069	0,8088
3600						0,7937	0,7931	0,7951	0,79695	0,7988	0,8021	0,8040
3900						0,7917	0,7892	0,7909	0,7925	0,7943	0,7975	0,7995
4200							0,7861	0,7869	0,7885	0,7900	0,7932	0,7995
4800							0,7816	0,7801	0,7809	0,7820	0,7854	0,7871
5400							0,7773	0,7752	0,7741	0,7749	0,7785	0,7797
6000							0,7736	0,7715	0,7694	0,7688	0,7723	0,7734
6600							0,7703	0,7704	0,7661	0,7631	0,7667	0,7675
7200								0,7682	0,7634	0,7580	0,7612	0,7620
7800								0,7659	0,7609	0,7532	0,7562	0,7579

В табл. 1 приведены равновесные значения удельных объемов ПММА, полученные из серии изотерм сжатия полимера. Значения удельных объемов при любых промежуточных значениях давлений могут быть определены по коэффициентам изотермической сжимаемости, представляющим собой относительное изменение объема при увеличении давления на 1 кг/см^2 ,

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_{T=\text{const}}.$$

В табл. 2 приведены значения коэффициентов изотер-

мической сжимаемости ПММА, определенные в тех же пределах температур и давлений, что и значения удельных объемов. Эти данные позволяют проследить влияние давления и температуры на сжимаемость ПММА. В изученном интервале температур увеличение давления от 1 до $6000 -$

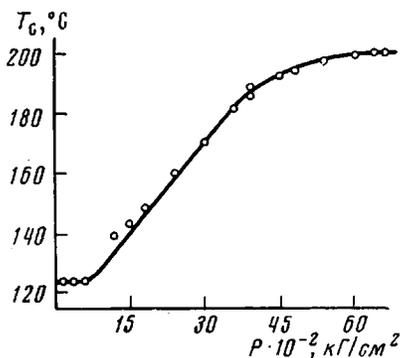


Рис. 3

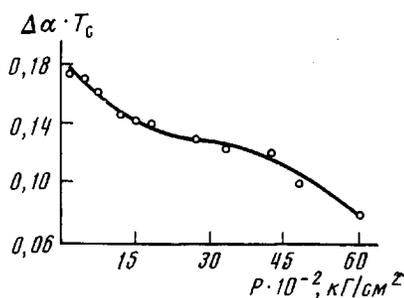


Рис. 4

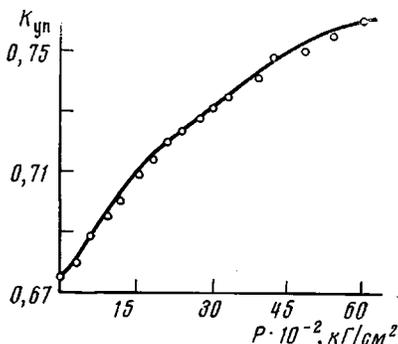


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ПММА от давления

Рис. 4. Зависимость свободного объема полиметилметакрилата $\Delta\alpha \cdot T_g$ от давления при температуре стеклования

Рис. 5. Зависимость коэффициента упаковки макромолекул ПММА от давления при температуре стеклования

7000 кг/см^2 сопровождается уменьшением сжимаемости в 8–10 раз. Из табл. 2 следует также, что дальнейшее увеличение давления не оказывает заметного влияния на сжимаемость полимера.

Полную качественную картину влияния давления на сжимаемость ПММА дают температурные зависимости коэффициентов сжимаемости при различных давлениях (рис. 2). На приведенных кривых можно во всех давлениях отчетливо выделить участки, относящиеся к стеклообразному и высокоэластичному состоянию полимера. Область скачкообразного изменения коэффициентов сжимаемости соответствует области перехода полимера в высокоэластическое состояние при данном давлении. Давление оказывает наиболее заметное влияние на сжимаемость ПММА в высокоэластическом состоянии: при этом изменяется не только величина коэффициентов сжимаемости, но и температурная зависимость коэффициентов сжимаемости. При давлениях выше 4000 кг/см^2 значения коэффициента сжимаемости ПММА в высокоэластическом состоянии во всем изученном

Таблица 2

Сжимаемость $\beta \cdot 10^5$ ($\text{см}^2/\text{кг}$) ПММА

Давле- ние, $\text{кг}/\text{см}^2$	Температура, °C											
	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220
1	1,73	3,34	4,89	5,41	5,50	5,83	5,76	6,05	6,22	6,31	6,63	6,87
300	1,70	3,88	4,25	4,38	4,70	5,0	5,13	5,37	5,52	5,72	5,76	6,26
600	1,65	3,25	3,54	3,96	4,05	4,21	4,327	4,45	4,59	4,75	4,86	5,11
900	1,52	1,75	3,13	3,25	3,40	3,55	3,65	4,04	3,90	4,03	4,17	4,30
1200		1,50	2,37	2,97	3,05	3,19	3,31	3,43	3,48	3,63	3,76	3,83
1500		1,43	1,61	2,77	2,83	2,91	3,03	3,07	3,16	3,241	3,302	3,36
1800			1,37	2,46	2,56	2,68	2,73	2,77	2,80	2,83	2,87	2,89
2100				1,44	2,29	2,34	2,37	2,39	2,46	2,48	2,49	2,56
2400				1,196	1,91	2,27	2,29	2,29	2,31	2,50	2,37	2,43
2700					1,44	2,16	2,201	2,239	2,20	2,41	2,281	2,33
3000						1,53	2,12	2,13	2,15	2,253	2,50	2,19
3300						1,08	1,87	1,90	1,96	2,01	2,01	2,00
3600						0,80	1,61	1,77	1,84	1,86	1,88	1,86
3900							1,31	1,67	1,71	1,79	1,79	1,80
4200							0,935	1,44	1,60	1,69	1,63	1,71
4800							0,91	1,04	1,46	1,50	1,45	1,57
5400							0,77	0,795	1,01	1,3	1,33	1,35
6000							0,70	0,475	0,71	1,24	1,21	1,27
6600								0,476	0,59	1,12	1,19	1,19
7200								0,500	0,540	1,06	1,10	0,9

интервале температур оказываются ниже, чем в стеклообразном состоянии при давлениях до $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$. Чем выше давление, тем меньшее влияние на сжимаемость полимера оказывает температура. При давлениях выше $4000 \text{ кг}/\text{см}^2$ сжимаемость ПММА в высокоэластическом состоянии практически не зависит от температуры.

Величина скачкообразного изменения сжимаемости в области стеклования также зависит от давления. При увеличении давления эта величина уменьшается, тем не менее для ПММА изменение коэффициента сжимаемости в области стеклования отчетливо проявляется до высоких давлений ($6000-7000 \text{ кг}/\text{см}^2$). Это позволяет определить зависимость температуры стеклования полимера от давления с большей точностью и до больших давлений, чем это возможно непосредственно по изотермам сжатия полимера. На рис. 3 представлена зависимость температуры стеклования ПММА от давления. Прежде всего следует отметить, что линейный характер зависимости T_c от давления, установленный в ряде работ [1, 5], имеет место только в определенном интервале давлений ($600-4000 \text{ кг}/\text{см}^2$). Увеличение T_c в этой области давлений $19-20^\circ/1000 \text{ кг}/\text{см}^2$, что также соответствует данным [1, 4]. Сравним зависимость температуры стеклования ПММА от давления (рис. 3) с изменением свободного объема полимера, определенного по методу [6], при различных степенях сжатия (рис. 4): до давления $600 \text{ кг}/\text{см}^2$ происходит значительное уменьшение свободного объема полимера, не приводящее, однако, к заметному изменению значения межмолекулярного взаимодействия, определяющего температуру стеклования полимера (судя по постоянству T_c). Увеличение T_c при более высоких давлениях обусловлено, как было показано в работе [7], существенным ростом коэффициента упаковки макромолекул полимерного тела, оказывающего влияние на характер релаксационных процессов в полимере. При давлениях выше $4000 \text{ кг}/\text{см}^2$ рост температуры стеклования ПММА с увеличением давления замедляется, свидетельствуя, очевидно, о незначительном изменении характера межмолекулярной упаковки полимера. На основании представлений, развитых в работах [7, 9], были рассчитаны коэффициенты упаковки макромолекул ПММА при температуре стеклования для различных давлений (рис. 5). Из этих данных действи-

тельно следует, что при давлении выше 4000—4500 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ коэффициент упаковки изменяется незначительно.

Такая зависимость может быть связана только с неоднородностью упаковки полимерного тела, состоящего из структурных элементов различной плотности [8]. Возможно, что при давлениях 4000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ межструктурный свободный объем в значительной мере исчерпан, и дальнейшее уменьшение свободного объема будет определяться в основном сжатием структурных элементов. Это в свою очередь приводит к сложной зависимости свободного объема от давления.

Поступила в редакцию
2 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hellwege, H. Knappe, P. Lehman, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 183, 110, 1962.
 2. P. Heydemann, H. D. Gutcking, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 193, 16, 1963.
 3. С. А. Аржаков, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, *Высокомолек. соед.*, 5, 1854, 1963.
 4. R. W. Warfield, *Polymer Engng Sci.*, 6, 176, 1966.
 5. N. Waldman, G. H. Beyer, R. G. Griskey, *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 1507, 1970.
 6. R. F. Boyer, R. Simha, *J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed.*, 11, 33, 1973.
 7. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, *Высокомолек. соед.*, A16, 424, 1974.
 8. Ю. С. Середа, Б. П. Штаркман, С. А. Аржаков, *Докл. АН СССР*, 214, 1358, 1974.
 9. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, *Высокомолек. соед.*, A12, 494, 1970.
-