

УДК 539.3:541.64

**ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ДИМЕТАКРИЛАТЭТИЛЕНГЛИКОЛОМ
В РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ**

***Б. П. Штаркман, Н. Ю. Авербах, И. М. Монич,
С. А. Аржаков***

Исследованы образцы сополимеров метилметакрилата с различным содержанием диметакрилатэтиленгликоля в области давлений 0,1–700 MPa и температур до 220°. Приведены табулированные значения удельных объемов и изотермических коэффициентов сжимаемости полученных сополимеров. Получены зависимости температуры стеклования и свободного объема от давления. Различия коэффициентов сжимаемости сополимеров с неодинаковым содержанием сшивки объясняются различной гибкостью макромолекул и рыхлостью упаковки.

Введение связей (сшивок) между линейными макромолекулами приводит к существенному изменению свойств полимера. К числу наименее изученных свойств сшитых полимеров можно отнести сжимаемость.

Цель данной работы — определение равновесных удельных объемов сшитых сополимеров метилметакрилата (ММА) с различным содержанием диметакрилатэтиленгликоля (ДМЭГ) в широкой области температур и давлений, расчет на их основе коэффициентов изотермической сжимаемости и сравнение полученных данных с аналогичными зависимостями для ПММА [1].

Образцы сополимеров получали свободно-радикальной полимеризацией реакционной смеси при 20° с присутствием 0,042 вес.% дициклогексилпероксидикарбоната. Для полного исчерпания мономера в конце процесса температуру повышали до 115°.

Введение в реакционную смесь 3, 10, 20 вес.% ДМЭГ приводит к образованию пространственной сетки, параметры которой зависят от количества введенного ДМЭГ. Образцы характеризовали молекулярной массой звена, заключенного между сшивками M_c , температурой стеклования T_c и плотностью ρ .

M_c определяли двумя методами [2], первый из которых основан на термодинамике набухания сшитого полимера в «хорошем» растворителе (ацетоне). Экспериментально определяли равновесную степень набухания и по уравнению Флори рассчитывали величину M_c [3]. Второй метод основан на расчете структурных параметров полимерных сеток по теории высокоэластичной деформации. На релаксометре получили серию кривых релаксации напряжения при постоянной температуре эксперимента, превышающей T_c сополимера на 30° [4]. По релаксационным кривым определяли величину равновесного напряжения σ_∞ и рассчитывали величину M_c [5]. Температуру стеклования сшитых образцов определяли методом дифференциально-термического анализа и термомеханическим, а плотность — методом гидростатического взвешивания в воде при 25°. Значения M_c , T_c и ρ представлены в табл. 1.

Учитывая, что в основе методов расчета лежат разные теории, совпадение величин M_c можно считать удовлетворительным.

Схема установки для изучения сжимаемости полимеров в широкой области температур и давлений была представлена в работе [1]. Методика определения удельных объемов в зависимости от температуры и давления для сополимеров MMA с ДМЭГ аналогична методике линейного ПММА [1]. Максимальная температура тренирования образцов — 210–220°; время выравнивания температуры по объему образца при температуре тренировки не менее 5–7 мин.

Экспериментальные значения удельных объемов сополимеров $V_{уд}$ с различным содержанием диметакрилатэтиленгликоля в широкой области температур и давлений представлены в табл. 2. На рис. 1 в качестве примера приведено влияние концентрации ДМЭГ на зависимость $V_{уд}$ при 190° от давления. Увеличение содержания ДМЭГ в сополимере при атмосферном давлении приводит к закономерному уменьшению $V_{уд}$ при равных температурах [6, 7]. По мере увеличения давления разница в величинах удельных объемов сополимеров уменьшается и при высоких давлениях имеет место обратная зависимость.

На основании данных, представленных в табл. 2, рассчитаны коэффициенты изотермической сжимаемости в широкой области температур и давлений (табл. 3).

На рис. 2 представлены температурные зависимости сжимаемости сополимеров MMA с различным содержанием ДМЭГ при различных давлениях.

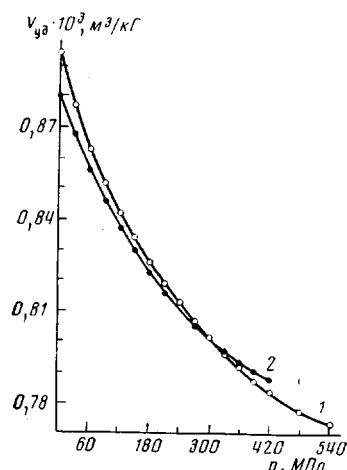


Рис. 1. Зависимость удельного объема сополимеров MMA и ДМЭГ от давления при 190° и содержании ДМЭГ: 3 (1) и 20 вес.% (2)

Видно, что в стеклообразном состоянии наибольшую сжимаемость имеет сополимер с максимальным содержанием ДМЭГ. Следует отметить, что изменение сжимаемости при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое уменьшается по мере увеличения количества ДМЭГ в сополимере. В высокоэластическом состоянии при равных температурах большую сжимаемость имеет сополимер с меньшим содержанием ДМЭГ. Сдвиг кривых в сторону более высоких температур связан с изменением T_c в результате увеличения концентрации ДМЭГ. T_c при различных давлениях определяли по зависимости удельного объема от температуры при постоянном давлении как пересечение прямолинейных участков данной зависимости, относящихся к высокоэластическому и стеклообразному состояниям. При наличии значительного разброса экспериментальных точек угловые коэффициенты прямолинейных участков рассчитывали методом наименьших квадратов.

Из рис. 3, на котором представлена зависимость T_c от давления при различном содержании диметакрилатэтиленгликоля в сополимере, видно, что общий характер зависимости температуры стеклования от давления для сополимеров MMA с ДМЭГ подобен данной зависимости для линейного ПММА [1]. Независимо от концентрации ДМЭГ можно выделить три области давлений, по-разному влияющих на T_c сополимеров, но, в отличие линейного ПММА, переходы между этими областями выражены менее четко. При всех давлениях T_c выше для сополимеров с большей степенью сшивки.

Таблица 1

Свойства сополимеров MMA и ДМЭГ

ДМЭГ, вес.%	$T_c, ^\circ\text{C}$		$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг}/\text{м}^3$	M_c по теории	
	DTA	термомеханический		равновесного набухания	высокоэластической деформации
0	120	117	1,1852	—	—
3	132	131	1,1868	1000	1000
10	136	135	1,1896	350	500
20	150	—	1,1985	140	200

Таблица 2

Удельный объем сополимера ($V_{уд} \cdot 10^3, м^3/кг$) ММА с ДМЭГ

Давление, $МПа$	Температура, °C											
	120	125	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220
3 в е с . % Д М Э Г												
0,1	0,8693	--	0,8687	0,8720	0,8763	0,8808	0,8854	0,8899	0,8945	0,8990	0,9036	--
29,4	0,8566	--	0,8552	0,8578	0,8617	0,8656	0,8692	0,8730	0,8769	0,8806	0,8846	--
58,8	0,8493	--	0,8444	0,8466	0,8501	0,8536	0,8564	0,8598	0,8633	0,8666	0,8701	--
88,2	0,8447	--	0,8364	0,8376	0,8404	0,8436	0,8459	0,8487	0,8520	0,8548	0,8577	--
117,6	0,8407	--	0,8309	0,8304	0,8323	0,8349	0,8368	0,8391	0,8422	0,8447	0,8473	--
147,0	0,8370	--	0,8269	0,8251	0,8252	0,8272	0,8288	0,8308	0,8337	0,8358	0,8382	--
176,4	0,8335	--	0,8233	0,8211	0,8188	0,8202	0,8215	0,8233	0,8261	0,8279	0,8302	--
205,8	0,8302	--	0,8199	0,8175	0,8134	0,8140	0,8149	0,8166	0,8192	0,8207	0,8230	--
235,2	0,8270	--	0,8166	0,8143	0,8038	0,8086	0,8089	0,8104	0,8128	0,8142	0,8162	--
264,6	--	--	0,8134	0,8113	0,8019	0,8039	0,8036	0,8048	0,8063	0,8082	0,8100	--
294,0	--	--	0,8103	0,8085	0,8014	0,7999	0,7989	0,7997	0,8015	0,8026	0,8043	--
323,4	--	--	0,8072	--	0,7932	0,7966	0,7948	0,7950	0,7964	0,7973	0,7989	--
352,8	--	--	--	--	0,7933	0,7936	0,7914	0,7907	0,7916	0,7924	0,7939	--
382,2	--	--	--	--	0,7925	0,7908	0,7885	0,7870	0,7872	0,7878	0,7893	--
411,6	--	--	--	--	--	0,7882	0,7859	0,7838	0,7833	0,7837	0,7849	--
470,4	--	--	--	--	--	0,7832	0,7815	0,7788	0,7771	0,7765	0,7771	--
529,2	--	--	--	--	--	0,7787	0,7775	0,7746	0,7727	0,7701	0,7705	--
588,0	--	--	--	--	--	--	0,7741	0,7707	0,7691	0,7643	0,7647	--
646,8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7591	0,7599	--
705,6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7561	--	--
764,7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7530	--	--
10 в е с . % Д М Э Г												
0,1	--	0,8612	--	0,8652	0,8658	0,8715	0,8772	0,8830	0,8887	0,8940	--	0,9060
29,4	--	0,8544	--	0,8541	0,8543	0,8589	0,8639	0,8690	0,8737	0,8783	--	0,8880
58,8	--	0,8481	--	0,8458	0,8446	0,8478	0,8521	0,8569	0,8607	0,8653	--	0,8735
88,2	--	0,8422	--	0,8390	0,8365	0,8386	0,8419	0,8464	0,8499	0,8543	--	0,8612
117,6	--	0,8368	--	0,8331	0,8296	0,8306	0,8329	0,8372	0,8404	0,8445	--	0,8507
147,0	--	0,8318	--	0,8279	0,8239	0,8237	0,8250	0,8292	0,8319	0,8358	--	0,8415
176,4	--	0,8272	--	0,8232	0,8189	0,8177	0,8180	0,8220	0,8243	0,8281	--	0,8333
205,8	--	0,8229	--	0,8189	0,8144	0,8124	0,8120	0,8155	0,8174	0,8211	--	0,8257
235,2	--	0	--	0	0,8103	0,8077	0,8067	0,8095	0,8111	0,8147	--	0,8188

Таблица 2 (продолжение)

548

Давление, MPa	Температура, °C												
	120	125	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	
264,6	--	--	--	--	0,8064	0,8035	0,8020	0,8041	0,8053	0,8038	--	0,8124	
294,0	--	--	--	--	0,8028	0,7996	0,7977	0,7992	0,8001	0,8034	--	0,8064	
323,4	--	--	--	--	--	--	0,7938	0,7949	0,7955	0,7986	--	0,8009	
352,8	--	--	--	--	--	--	0,7902	--	0,7915	0,7942	--	0,7958	
382,2	--	--	--	--	--	--	0,7869	--	0,7880	0,7902	--	0,7910	
411,6	--	--	--	--	--	--	0,7838	--	0,7848	0,7866	--	0,7865	
470,4	--	--	--	--	--	--	0,7784	--	0,7796	0,7802	--	0,7783	
529,2	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7752	0,7744	--	0,7710	
588,0	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7712	--	--	0,7645	
616,8	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7674	--	--	0,7587	
705,6	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7638	--	--	0,7537	
764,7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7493	
	20 в с. % ДМЭГ												
0,1	--	--	--	--	0,8550	0,8654	0,8698	0,8743	0,8769	0,8805	0,8840	0,8873	0,8917
29,4	--	--	--	--	0,8557	0,8556	0,8584	0,8651	0,8648	0,8677	0,8710	0,8738	0,8777
58,8	--	--	--	--	0,844	0,8476	0,8484	0,8521	0,8544	0,8565	0,8590	0,8615	0,8650
88,2	--	--	--	--	0,8398	0,8400	0,8395	0,8402	0,8449	0,8464	0,8484	0,8505	0,8535
117,6	--	--	--	--	0,8331	0,8334	0,8316	0,8373	0,8364	0,8375	0,8390	0,8408	0,8435
147,0	--	--	--	--	0,8271	0,8274	0,8247	0,8236	0,8238	0,8296	0,8309	0,8323	0,8347
176,4	--	--	--	--	0,8218	0,8220	0,8197	0,8189	0,8218	0,8225	0,8237	0,8248	0,8269
205,8	--	--	--	--	0,8170	--	0,8135	0,8114	0,8157	0,8161	0,8172	0,8181	0,8199
235,2	--	--	--	--	--	0,8087	0,8019	0,8102	0,8104	0,8115	0,8122	0,8137	
264,6	--	--	--	--	--	--	0,8046	0,8054	0,8036	0,8054	0,8063	0,8068	0,8081
294,0	--	--	--	--	--	--	--	0,8016	0,8009	0,8019	0,8019	0,8030	
323,4	--	--	--	--	--	--	--	0,7993	0,7968	0,7981	0,7974	0,7984	
352,8	--	--	--	--	--	--	--	0,7936	0,7934	0,7947	0,7933	0,7842	
382,2	--	--	--	--	--	--	--	0,7933	0,7903	0,7916	0,7896	0,7905	
411,6	--	--	--	--	--	--	--	0,7912	0,7875	0,7888	0,7863	0,7871	
470,4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7842	0,7812	0,7815	
529,2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7804	0,7772	0,7765	
588,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7768	0,7740	0,7719	
646,8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7714	0,7675	
705,6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7690	0,7633	
764,7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7670	--	

Таблица 3

Сжимаемость сополимера ММА с ДМЭГ ($\beta \cdot 10^4$, MPa^{-1})

Давление, MPa	Температура, °C									220
	120	125	130	140	150	160	170	180	190	
14,7	5,004	—	5,324	5,582	5,712	5,918	6,278	6,519	6,756	7,225
44,12	2,910	—	4,321	4,469	4,608	4,747	5,044	5,180	5,314	5,619
73,53	1,846	—	3,236	3,633	3,901	4,008	4,194	4,418	4,480	4,980
102,94	1,613	—	2,243	2,935	3,292	3,525	3,605	3,868	3,933	4,147
132,35	1,499	—	1,640	2,272	2,913	3,151	3,266	3,379	3,886	3,671
161,76	1,425	—	1,483	1,652	2,647	2,890	3,008	3,113	3,228	3,261
191,18	1,348	—	1,408	1,494	2,250	2,581	2,743	2,778	2,852	2,961
220,59	1,313	—	1,371	1,333	1,929	2,263	2,512	2,591	2,666	2,704
250,0	—	—	1,307	1,255	1,643	1,983	2,235	2,357	2,476	2,514
279,41	—	—	1,303	1,200	1,482	1,696	1,994	2,161	2,283	2,364
308,82	—	—	—	1,361	1,405	1,749	2,170	2,170	2,252	2,290
338,23	—	—	—	1,237	1,283	1,457	1,844	2,055	2,097	2,135
367,65	—	—	—	1,120	1,201	1,248	1,594	1,895	1,980	1,976
397,06	—	—	—	—	1,120	1,123	1,385	1,689	1,775	1,877
455,88	—	—	—	—	1,082	0,954	1,088	1,350	1,569	1,697
514,70	—	—	—	—	0,979	0,872	0,919	0,967	1,425	1,449
573,63	—	—	—	—	0,745	0,745	0,847	0,790	1,275	1,234
632,35	—	—	—	—	—	—	—	—	1,136	1,070
691,18	—	—	—	—	—	—	—	—	0,852	—
750,0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,699	—
14,7	4,390	—	4,546	4,951	5,195	5,433	5,787	6,024	6,746	—
44,12	2,695	—	2,656	3,882	4,423	4,675	5,097	5,069	5,674	—
73,53	—	2,516	—	3,276	3,710	4,094	4,192	4,293	4,821	—
102,94	—	2,373	—	2,374	3,259	3,654	3,716	3,822	4,171	—
132,35	—	2,187	—	2,339	2,816	2,837	3,240	3,263	3,696	—
161,76	—	2,038	—	2,129	2,344	2,486	2,897	3,457	3,521	—
191,18	—	1,885	—	1,936	2,070	2,211	2,503	2,965	3,120	3,329
220,59	—	1,772	—	1,781	1,871	2,211	2,503	2,699	2,858	3,115
250,0	—	—	—	1,716	1,973	2,227	2,510	2,630	2,660	2,853
—	—	—	—	1,640	1,773	1,987	2,276	2,440	2,471	2,668

Таблица 3 (продолжение)

Определены величины свободных объемов сополимеров при стекловании V_f , методом Симха – Бойера [8]: $V_f = \Delta\alpha T_c$, где $\Delta\alpha$ – разность коэффициентов теплового расширения выше и ниже T_c – температуры стеклования при данном давлении. На рис. 4 представлено влияние спшивки на зависимость

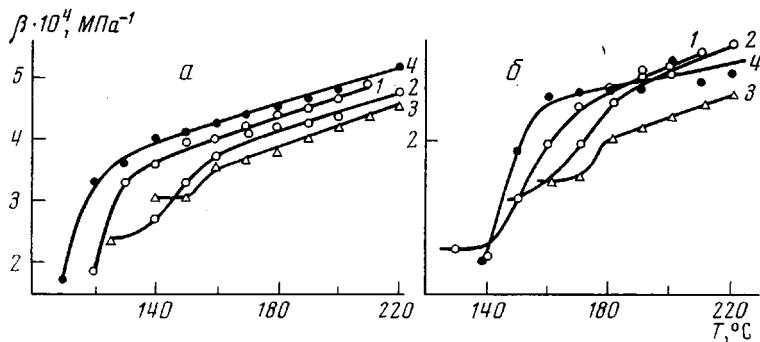


Рис. 2. Температурная зависимость сжимаемости сополимеров β ММА с ДМЭГ при $p=73,5$ (а) и 250 МПа (б). Здесь и на рис. 3, 4 содержание ДМЭГ: 3 (1), 10 (2), 20 (3) и 0 вес.% (4)

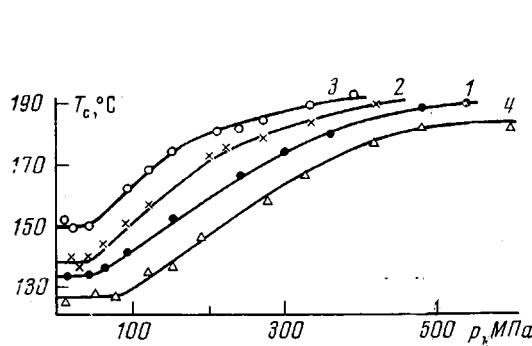


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования сополимеров ММА с ДМЭГ от давления

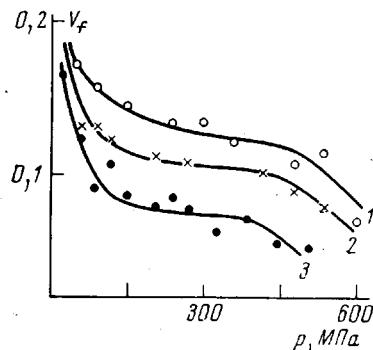


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость свободного объема V_f сополимеров ММА с ДМЭГ при T_c от давления

свободного объема от давления p . Как и для ПММА [1], для сополимеров ММА с ДМЭГ можно выделить три области давлений на кривой этой зависимости. В интервале давлений 88–400 МПа свободный объем сополимеров ММА с ДМЭГ как и у ПММА является практически постоянным. Однако, чем выше степень спшивки, тем меньше величина свободного объема на данном участке, что согласуется с данными работы [9].

Сложный характер зависимости T_c от p и V_f от p связан со структурной неоднородностью полимерного стекла, состоящего из элементов различной плотности.

Таким образом, общая картина влияния давления на свойства сополимеров ММА с ДМЭГ аналогична влиянию давления на линейный ПММА.

Тем не менее, наличие спшивок в ПММА ведет, с одной стороны, к изменению гибкости цепи и, следовательно, к изменению T_c и величины коэффициентов сжимаемости, а с другой, – к изменению рыхлости упаковки.

По методу, предложеному в работе [10], с учетом величины M_c нами рассчитаны коэффициенты упаковки макромолекул K сополимеров ММА с ДМЭГ (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость коэффициентов упаковки макромолекул от давления и степени сшивки

Давление, МПа	ДМЭГ, вес. %	К при T, °C		Давление, МПа	ДМЭГ, вес. %	К при T, °C	
		20	190			20	190
73,5	3	0,689	0,669	279,4	3	0,722	0,711
	10	0,671	0,657		10	0,705	0,695
	20	0,648	0,636		20	0,680	0,673

Результаты показывают, что с увеличением содержания ДМЭГ рыхлость упаковки макромолекул увеличивается. Этим, вероятно, можно объяснить влияние сшивок на величину сжимаемости в стеклообразном состоянии. При температуре выше T_c наблюдается та же зависимость коэффициента упаковки от содержания ДМЭГ, что и при $T < T_c$. Сопоставление этих данных со значениями K позволяет сделать вывод, что сжимаемость в высокоЭластичном состоянии определяется рыхлостью упаковки в меньшей степени, чем гибкостью цепей.

Поступила в редакцию
17 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Штаркман, И. М. Монич, С. А. Аржаков, Н. Ю. Авербах, Высокомолек. соед., A18, 1047, 1976.
2. Э. Е. Сайд-Галиев, Химия и технол. высокомолек. соед., 4, 104, 1973.
3. P. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1950.
4. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Е. С. Осипова, Н. И. Мозжечкова, Н. Ф. Пугачевская, О. И. Савичева, Г. М. Авдеева, Высокомолек. соед., A11, 2475, 1969.
5. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
6. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Л. В. Мозжухина, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., A16, 2290, 1974.
7. В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Е. В. Борисов, Высокомолек. соед., B17, 590, 1975.
8. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
9. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A15, 1517, 1973.
10. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. Н. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.