

УДК 678.01:53+678.742

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА
ПУТЕМ РАСТЯЖЕНИЯ И ПЕНЕТРАЦИИ**

**Б. А. Фоменко, В. П. Володин, А. В. Сидорович,
Е. В. Кувшинский**

Исследовался полиизобутилен (ПИБ) двух молекулярных весов. Низкомолекулярный полимер получался путем термоокислительной деструкции высокомолекулярного продукта прогревом его на воздухе при $160\text{--}170^\circ$ в течение 50 час. Характеристические вязкости $[\eta]$ и молекулярные веса \bar{M}_w были: $[\eta_1] = 2,32$; $[\eta_2] = 5,40$; 100 мл/г ; $\bar{M}_{w_1} = 0,55 \cdot 10^6$ и $\bar{M}_{w_2} = 1,86 \cdot 10^6$. Молекулярный вес рассчитывался по формуле Флори [5]:

$$\lg \bar{M}_w = 1,47 \lg [\eta] + 5,20,$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость при 20° в четыреххлористом углероде.

В отличие от исследований, выполненных нами ранее [1—4], ПИБ изучали как при одноосном растяжении полосок пленок постоянной силой, так и путем периодической «пенетрации»* таблеток при ступенчатом повышении температуры. Образцы представляли собой: а) полоски длиной 50 мм, шириной 5 мм, вырубленные из пленок толщиной от 0,2 до 0,8 мм; б) таблетки толщиной $h_0 = 3\text{--}4 \text{ мм}$, диаметром 10 мм, вырубленные из листа исходного материала.

Пленки получали формированием на стекле из 4%-ного раствора ПИБ в толуоле или четыреххлористом углероде. Растворитель удаляли спачала сушкой при атмосферных условиях, затем в вакуумной камере при давлении 2—3 мм. Температуру повышали ступенями по 20° через каждые 10—15 час. При 80° пленки выдерживали 50—60 час. Когда изменение веса пленки в течение 10—15 час. становилось меньшим 0,1%, сушку заканчивали.

На рис. 1, а, б представлены термомеханические кривые растяжения, полученные при различных номинальных напряжениях $\sigma_0 = F/S_0$ (F — усилие, S_0 — начальное сечение). Так же, как и у других высокомолекулярных линейных полимеров [1], при $\sigma_0 \leqslant 2,25 \text{ кг/см}^2$ у ПИБ с $\bar{M}_{w_2} = 1,86 \cdot 10^6$ на кривых можно различить четыре участка: 1 — низкотемпературный, где деформации малы ($\theta < -80^\circ$); 2 — резкого нарастания деформаций ($-80\text{--}-50^\circ$), соответствующих переходу в высокоэластическое состояние; 3 — сравнительно пологое «плато» ($-50\text{--}0^\circ$), переходящее в участок 4 — резкого увеличения деформации — высокотемпературную ветвь ($\theta > 0^\circ$).

Кривые с индексом 0 ($\sigma_0 = 0$) отвечают тепловому расширению свободно висящих образцов; линейный коэффициент теплового расширения был $a \sim 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ } 1/\text{ }^\circ\text{C}$.

При $\sigma_0 = 2\text{--}10 \text{ кг/см}^2$ деформации нарастили очень резко при достижении температуры $-80\text{--}-60^\circ$, и мы могли фиксировать только первые два участка кривых. С уменьшением напряжения изгибы кривых в области стыка этих участков становятся менее заметными. По точке пересечения продолжений линейных участков, расположенных по обе стороны от изгиба, мы определяли температуру размягчения θ_p . Температура раз-

* Пенетрация производилась путем нажатия тупым цилиндрическим индентором диаметром 3 мм (динамометрические весы завода «Арсенал», г. Киев).

мягчения линейно зависит от напряжения — у ПИБ с $\bar{M}_{w_1} = 0,55 \cdot 10^6$ эта зависимость более резка (рис. 2).

Экстраполяция прямых на нулевое напряжение дала для обоих полимеров температуру $\theta_c = -65^\circ$, совпадающую с температурой стеклования, определенной линейно-дилатометрическим методом при той же скорости нагревания [2, 8]. Слабая зависимость температуры стеклования от молекулярного веса полимеров при $\bar{M}_w > 10^5$ отмечалась многими авторами [5].

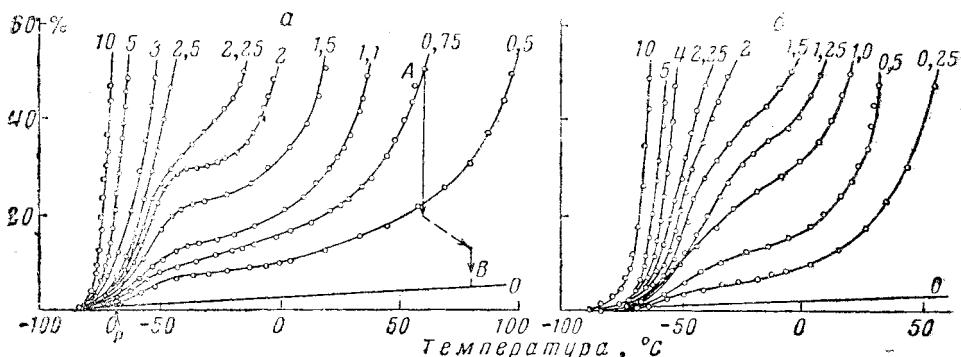


Рис. 1. Полиизобутилен. Термомеханические кривые растяжения

Скорость нагревания $d\theta/dt = 60^\circ/\text{час.}$ Цифры у кривых — номинальные напряжения на начальное сечение образца $\sigma_0 \text{ кг}/\text{см}^2$. О — тепловое расширение; а — молекулярный вес $\bar{M}_{w_2} = 1.86 \cdot 10^6$; А — точка разгрузки образца, стрелки — сокращение после разгрузки и при нагреве. θ_p — температура размягчения; б — $\bar{M}_{w_1} = 0.55 \cdot 10^6$. По оси ординат $(l_0 - l_{-\infty}) / l_{-\infty}, \%$

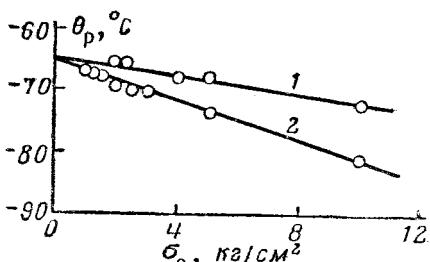


Рис. 2. Полиизобутилен. Зависимость температуры размягчения от номинального напряжения растяжения σ_0

Скорость нагревания $d\theta/dt = 60^\circ/\text{час.}$ 1 — $\bar{M}_{w_1} = 0.55 \cdot 10^6$; 2 — $\bar{M}_{w_2} = 1.86 \cdot 10^6$

Рассекая семейство кривых (рис. 1) прямыми, отвечающими различным постоянным температурам, мы находим кривые податливости D .

$$D = \frac{l_0 - l_0}{l_0 \sigma} = \frac{l_0 - l_0}{l_0 \sigma_0} = D(\sigma),$$

где $l_0 = l_{(\sigma_0 = 0)}$

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{\sigma_0 S_0}{S_0} = \sigma_0 \frac{l_0}{l_0}; \quad \frac{S_0}{S_\theta} \cong \frac{l_0}{l_\theta}.$$

Из рис. 3 видно, что зависимость податливости от температуры при напряжениях $\sigma \leq 2,25 \text{ кг}/\text{см}^2$ во всей области температур передается одной кривой. (Иначе говоря, при $\sigma \leq 2,25 \text{ кг}/\text{см}^2$ деформации прямо пропорциональны действующему напряжению — σ). При больших напряжениях податливость заметно растет с увеличением напряжения. Это наблюдалось ранее у других полимеров [1]. Кривые податливости по форме подобны термомеханическим кривым. У ПИБ, более низкого молекулярного веса (рис. 1, б, 3, б), вместо «плато» на кривых возникает колено, из которого берет начало высокотемпературная крутая ветвь.

Наличие этой ветви не свидетельствует о переходе полиизобутилена в вязко-текущее состояние, как принято считать [5—7]. у ПИБ обоих мо-

лекулярных весов эти ветви в наших опытах были обусловлены развитием высокоэластических деформаций. Это видно из ряда контрольных опытов. Так, в точке A термомеханической кривой при $\sigma_0 = 0,75 \text{ кг}/\text{см}^2$ при $\theta = 60^\circ$ (рис. 1, a) образец был внезапно разгружен. Этому соответствовало

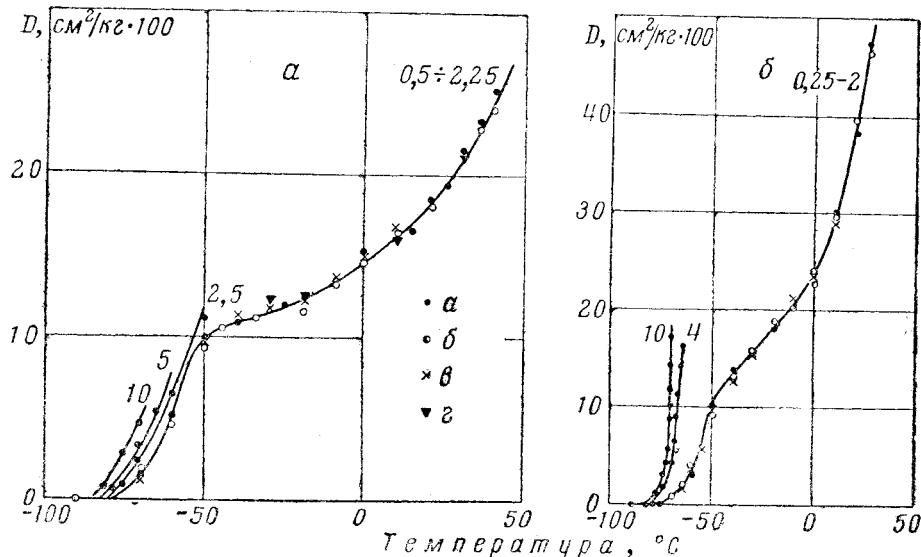


Рис. 3. Полиизобутилен. Температурная зависимость податливости при растяжении. Скорость нагревания $d\theta/dt = 60^\circ/\text{час}$. Цифры у кривых — номинальные напряжения $\sigma_0, \text{ кг}/\text{см}^2$: a, b, e , $e, - 0,5; 1; 1,5; 2,25 \text{ кг}/\text{см}^2$; a — молекулярный вес $\bar{M}_{w_2} = 2,86 \cdot 10^6$, b — $\bar{M}_{w_1} = 0,55 \cdot 10^6$

резкое сокращение длины (вертикальная стрелка). Разгруженный образец был нагрет до 80° и при этой температуре отжигался в течение 1,5—2 час. Он все время сокращался и в конце отжига «остаточные деформации»

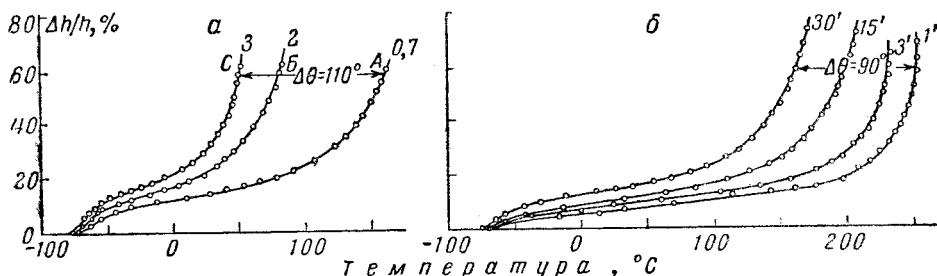


Рис. 4. Полиизобутилен. Термомеханические кривые пенетрации, $\bar{M}_{w_2} = 1,86 \cdot 10^6$
а — при различных удельных нагрузках на индентор ($f, \text{ кг}/\text{см}^2$), (цифры на кривых). Длительность
нажатия $t = 30$ мин. $A, B, C, -$ точки, соответствующие глубине пенетрации $\Delta h/h_0 = 0,6$;
б — при различных временах нажатия, цифры у кривых — время t мин. Удельная нагрузка
 $f = 0,7 \text{ кг}/\text{см}^2$

упали до 5—7% (точка B). Они соответствовали термическому расширению и высокоэластическим деформациям образца, нагруженного весом зажима. Дополнительный отжиг образца в свободном состоянии привел к полному восстановлению первоначального расстояния между реферными метками на его среднем участке (при $\theta = 20^\circ$).

Полиизобутилен с $\bar{M}_{w_2} = 1,86 \cdot 10^6$ был изучен как методом растяжения, так и методом пенетрации (метод Каргина и Соголовой).

Имелось в виду выяснение: а) факторов, существенно определяющих форму пенетрационных термомеханических кривых; б) соответствие термомеханических характеристик полимеров, даваемых обоими методами испытаний.

Между термомеханическими кривыми пенетрации (рис. 4) и одноосного растяжения ПИБ (рис. 1) существует значительное сходство. Вплоть до погружения $\Delta h/h_0 = 0,6 \div 0,8$ кривые подобны по форме. В полном соответствии с [5] уменьшение молекулярного веса полимера сокращало протяженность пологих участков и увеличивало крутизну высокотемпературных ветвей. Заметное парастание деформаций начинается в одной и той же области температур, вблизи θ_c — температуры стеклования.

Как в случае растяжения, так и в случае пенетрации, крутые высокотемпературные ветви в наших опытах отражали развитие высокоэластических деформаций (а не течения полимера). В опытах пенетрации об этом судили по ряду контрольных наблюдений. В частности, после того как индентор погружали на $\Delta h/h_0 = 0,60$ от первоначальной толщины образца (рис. 4, a, точки A, B, C, кривые при $\sigma_0 = 0,7; 2; 3 \text{ кг}/\text{см}^2$) испытания прекращали. Образцы извлекали из прибора и помещали в термостат. После нескольких часов пребывания при 90° лунки, выдавленные индентором, полностью исчезали. На поверхности образцов можно было заметить лишь кольцеобразные следы соприкосновения полимера с острыми краями индентора. В то же время сквозные отверстия, вырезанные в образцах трубчатым трехмиллиметровым сверлом, оставались практически неизменными при прогреве в течение суток.

Форма и расположение термомеханических кривых пенетрации по температурной шкале, их крутизна при испытаниях образцов одного и того же полимера существенно зависят от F — нагрузки индентора, t — длительности нажатия, d — диаметра индентора и, наконец, от h_0 — исходной толщины образца. Увеличение удельной нагрузки $f = 4F/\pi d^2$ от $f = 0,7 \text{ кг}/\text{см}^2$ до $3 \text{ кг}/\text{см}^2$ приводило к удвоению Δh — погружения при 30° и учетверению при 50° . При этом крутая ветвь кривой смешалась на 110° в сторону низких температур (рис. 4, a). Увеличение длительности нажатия с $t = 1 \text{ мин}$ до $t = 30 \text{ мин}$ ($f = 0,7 \text{ кг}/\text{см}^2$, та же, что в [5]) приводило к увеличению погружения Δh при 100° в 2 раза, при 170° в 5 раз. Крутая ветвь термомеханической кривой смешалась соответственно на 90° в область низких температур (рис. 4, б). Уменьшение d — диаметра индентора в 3 раза требовало увеличения f — удельной нагрузки в 2 раза, для обеспечения одинакового погружения индентора на пологом участке кривой ($\theta \sim 20^\circ$).

Простого однозначного соответствия между термомеханическими кривыми пенетрации, снятыми при разных условиях проведения испытаний, а также кривыми одноосного растяжения, не удалось установить. В противоположность одноосному растяжению, при пенетрации возникает в образце сложное напряженное состояние. По мере погружения индентора оно меняется, поэтому термомеханические кривые пенетрации отражают не только изменение свойств полимера при нагревании, но и трудно учитываемые изменения условий деформирования его на разных этапах испытания. Очевидно, без соответствующего количественного анализа процесса деформирования вещества в пенетрационных испытаниях, невозможно обоснованно судить о том, как же собственно меняются реологические характеристики полимера.

Рекомендуемый в [5] режим проведения термомеханических испытаний ($f = 0,7 \text{ кг}/\text{см}^2$, $t = 10 \text{ сек}$) позволяет продолжать испытания вплоть до температур, при которых в испытуемых полимерах возникают процессы структурирования и деструкции. Путем кратковременного периодического погружения индентора легко обнаруживается развитие процессов спиривания макромолекул. Обнаружение же температуры начала деструкции этим способом не представляется возможным. В случае ПИБ, 30 мин . про-

трева при 200° достаточно для того, чтобы молекулярный вес полимера образца упал более, чем в 3 раза. Крутые ветви кривых, полученных при временах нагружения $1'$ и $3'$ (рис. 4, б), заведомо отражают не только увеличение податливости, связанное с ростом температуры, но и ее нарастание из-за деструкции ПИБ. Но ни форма термомеханических кривых, ни абсолютная величина погружения индентора не сигнализируют о возникновении этого процесса*.

Выводы

1. Проведенное термомеханическое изучение полиизобутилена различного молекулярного веса в условиях одноосного растяжения показало, что термомеханическое поведение этого полимера аналогично поведению других линейных полимеров [1].

2. Сравнение термомеханических кривых, полученных методом одноосного растяжения постоянной силой и методом пенетрации на динамометрических весах, показало, что, несмотря на качественное подобие кривых, количественное сопоставление невозможно из-за большого различия в характере напряженного состояния в образцах, исследуемых разными методами.

3. Показано, что у ПИБ так же, как и у других аморфных полимеров, деформации, соответствующие крутой ветви термомеханической кривой, имеют высокоэластическую природу.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 3, 1698, 1961.
2. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физ., 29, 514, 1959.
3. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаборат., 26, 100, 1960.
4. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 773, 1960.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. хим., 23, 530, 1949.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Докл. АН СССР, 62, 238, 1948; Ж. физ. хим., 23, 563, 1949.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
8. Э. И. Барг, Д. М. Спятковский, Н. М. Мельтева, Докл. АН СССР, 85, 1061, 1952.

THERMOMECHANICAL STUDY OF POLYISOBUTYLENE BY DRAWING AND PENETRATION TESTS

B. A. Fomenko, V. P. Volodin, A. V. Sidorovich, E. V. Kuvshinskii

S u m m a r y

A thermomechanical study has been made of polyisobutylene of varying molecular weights by drawing and penetration tests, the latter being carried out by compression with a blunt needle. The thermomechanical drawing and penetration curves are qualitatively similar. No quantitative comparison can be made, owing to the difference in character of the stressed state in the two methods. It has been shown that, as with other amorphous polymers, deformation of polyisobutylene, corresponding to the steep branch of the thermomechanical curve, is of a high elastic nature.

* По-видимому, процессы деструкции ПИБ имели место при испытаниях, описанных в [5].