

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 9

УДК 541.64:539.3

### РАЗРУШЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИБУТАДИЕНА ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

*Курбаналиев М. К., Виноградов Г. В., Малкин А. Я.*

Исследована кинетика разрушения и деформационное поведение линейного полибутадиена при температурах выше температуры стеклования в низкомолекулярных спиртах. Обнаружено, что долговечность и полная разрывная деформация сильно зависят от природы жидкой среды. Упругая составляющая деформации не зависит от природы спиртов, тогда как развитие необратимой деформации вязкого течения в значительной степени зависит от природы жидкой среды. Установлена корреляция между долговечностью и значениями коэффициента межфазного поверхностного напряжения полимер — жидккая среда. Получено эмпирическое уравнение для долговечности полибутадиена при его растяжении в жидких средах.

Интерес к изучению влияния жидкых сред на механическое поведение полимеров во многом обусловлен тем, что эксплуатация полимерных изделий часто протекает в контакте со средами различной природы, некоторые из которых способны резко изменять физико-механические свойства материала. При этом возможны два крайних случая: либо жидкости могут пластифицировать полимер [1–3], либо роль жидкой среды связана с адсорбционным понижением межфазной поверхности энергии на границе полимер — среда [4–6].

Вопрос о влиянии адсорбционно-активных жидкостей на механические свойства полимеров рассматривался в литературе применительно к твердым веществам — стеклообразным и кристаллическим [6–11], а также к резинам [12]. Однако влияние жидкостей на деформационно-прочностные свойства текучих полимеров (расплавов) осталось практически не изученным. Между тем важность этой проблемы связана не только с постановкой общей задачи о взаимодействии полимера с жидкими адсорбционно-активными средами, но и с применением полимеров в промышленности. При формировании пленок и волокон растворенный или расплавленный полимер часто попадает в различные жидкые среды, деформирование которых приводит к изменению структуры материала и свойств формируемого изделия.

Анализ поведения текучих полимеров при их деформировании в жидкостях должен опираться на установленные общие принципиальные результаты исследования одноосного растяжения линейных полимеров выше их температуры стеклования [13, 14]. В связи с этим важно выяснить, как влияют поверхностно-активные жидкости на условия перехода полимера из текучего в высокоэластическое состояние, на соотношение между обратимыми и необратимыми деформациями и на условия разрушения жидких струй.

Исследования проводили на аморфном линейном 1,2-полибутадиене (ПБ), характеризуемом следующими показателями:  $M_v = 135\ 000$ ;  $M_w/M_n = 1,75$ ; содержание

звеньев в 1,2-положении 84%;  $T_c=18^\circ$ <sup>1</sup>. Образцы цилиндрической формы готовили в пресс-форме длиной 30 и диаметром 5 мм. Все измерения проводили при температуре  $10^\circ$  и на образцах одинакового размера с целью исключения влияния относительных размеров поверхности на результаты опытов [15]. В качестве жидких сред были использованы нормальные спирты (этиловый, пропиоловый, бутиловый, амиловый, изопропиоловый) и вода. Для оценки степени набухания ПБ в этих средах изучали кинетику набухания (рис. 1). Из данных рисунка следует, что полимер сравнительно слабо набухает в этих жидкостях. Максимальное набухание в течение 14 сут имеет место в амиловом спирте и составляет 4%.

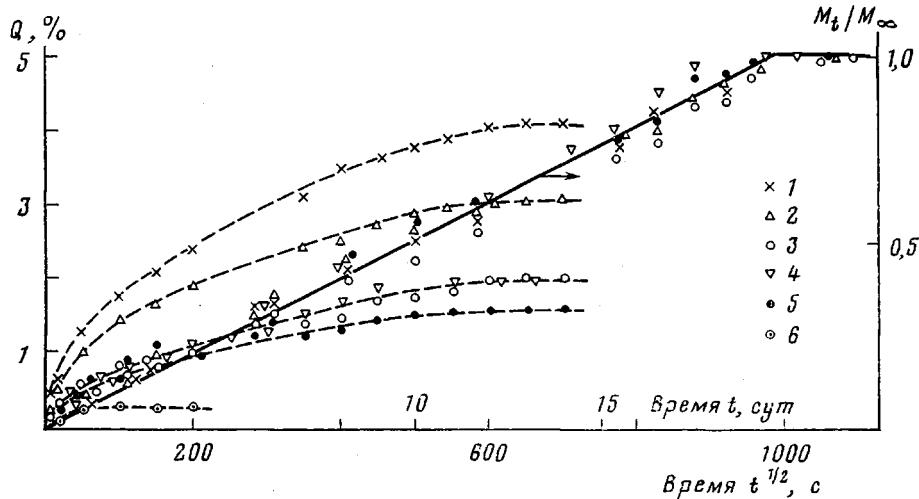


Рис. 1. Кинетика набухания ПБ и относительного изменения массы образцов в жидкостях средах (сплошная линия относится к шкале  $t^{1/2}$ ). Здесь и на рис. 2 и 3: 1 – амиловый; 2 – бутиловый; 3 – пропиоловый, 4 – изопропиоловый, 5 – этиловый спирт; 6 – вода

Измерения реологических свойств при одностороннем растяжении выполняли в режиме ползучести при разных значениях истинных напряжений на приборе, аналогичном описанному в работе [16]. В качестве количественной меры деформаций использовали относительную деформацию по Генки [17]. Это необходимо, поскольку при растяжении происходит наложение двух составляющих деформации (обратимой и необратимой), а результат суммирования не должен зависеть от способа и порядка развития полной деформации.

Полную деформацию  $\varepsilon$ , ее высокоэластическую  $\varepsilon_e$  и необратимую  $\varepsilon_f$  компоненты определяли как

$$\varepsilon = \ln(l/l_0), \quad \varepsilon_e = \ln(l/l_f), \quad \varepsilon_f = \ln(l_f/l_0),$$

где  $l_0$  – начальная,  $l_f$  – остаточная (отрелаксированная), а  $l$  – полная длина образца.

Применяемая методика (нагружение в режиме различных постоянных напряжений  $\sigma=\text{const}$ ) позволяет измерить долговечность  $\tau$  ПБ в различных средах, провести последовательное разделение полной деформации на ее составляющие и тем самым определить, влияет ли жидкость среда на вязкость и высокоэластические свойства материала.

На рис. 2, а приведены результаты измерения долговечности  $\tau(\sigma)$  образцов в изотермических условиях в разных жидкостях средах. Прежде всего следует отметить линейность зависимости долговечности  $\tau$  от напряжения  $\sigma$  в двойных логарифмических координатах, так что зависимость  $\tau(\sigma)$  для линейного ПБ описывается уравнением  $\tau=A\sigma^{-\alpha}$ .

Уравнение такого типа было предложено для резин [18], а впоследствии перенесено и на линейные полимеры [13, 14]. Возможность такого перенесения является одним из доводов в пользу того, что линейные полимеры при больших деформациях и при разрыве ведут себя подобно

<sup>1</sup> Полимер был синтезирован в Воронежском филиале ВНИИСК В. Г. Шалгановой, которой авторы выражают за это искреннюю благодарность.

спищим эластомерам, а роль трехмерных химических связей играет сетка механических зацеплений.

Значения констант  $A$  и  $\alpha$  степенного уравнения для долговечности приведены в таблице. Как видно, параметры  $A$  и  $\alpha$  изменяются в зависимости от природы жидкой среды. С увеличением активности среды  $\alpha$  уменьшается от 3,0 для воздуха до 1,4 для амилового спирта. Полученные результаты в этом отношении согласуются с известной закономерностью, установленной Бартеневым [18]: значение параметра  $\alpha$ , согласно его дан-

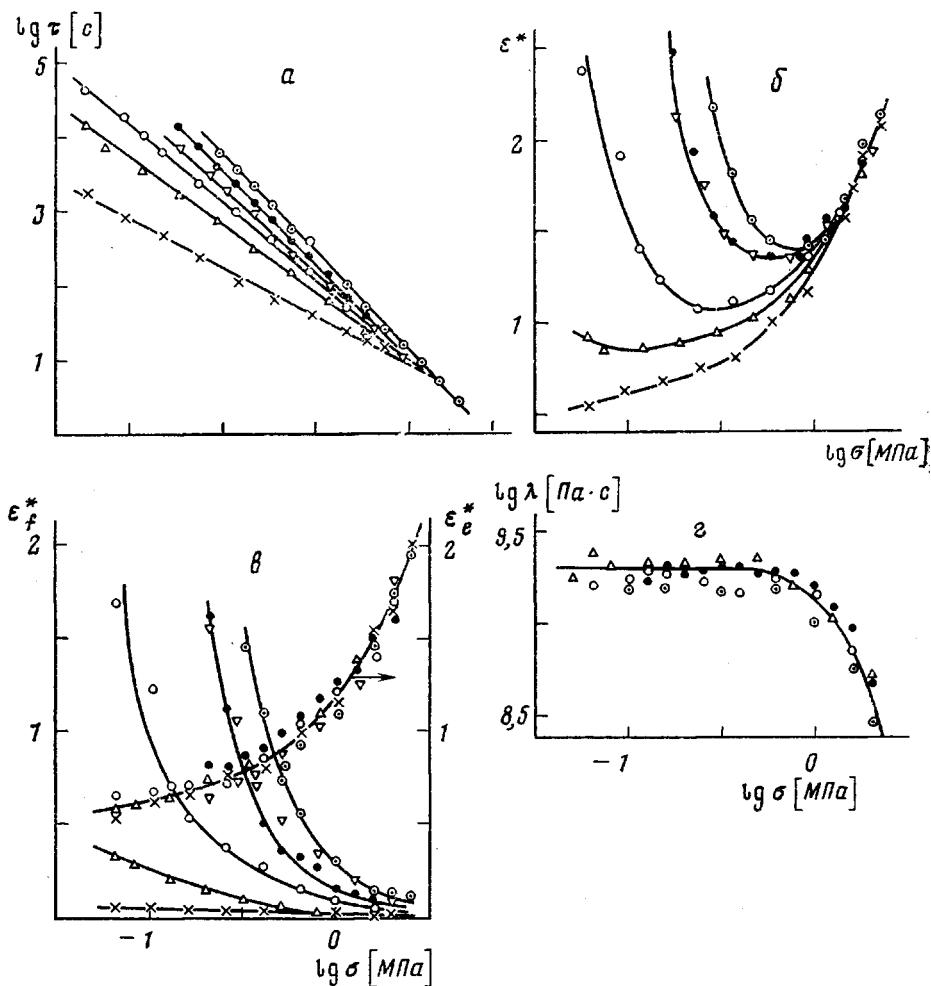


Рис. 2. Зависимость долговечности (а), полной разрывной деформации (б), упругой составляющей деформации (штриховая линия) и необратимой деформации вязкого течения (в) и продольной вязкости (г) от напряжения для образцов, растягиваемых в различных жидкостях

ным, для резин лежит в пределах от 3 до 12, увеличиваясь с повышением жесткости материала. Линейному эластомеру, испытанному в данной работе на воздухе и в воде, отвечает крайнее значение  $\alpha$  из этого диапазона ( $\alpha \approx 3$ ). Это вновь подчеркивает аналогию в поведении резин и линейного эластомера при высоких напряжениях, как это описывалось в работах [13, 14]. Введение активных жидкостей сред еще в большей степени повышает деформируемость эластомера, приводя к уменьшению показателя  $\alpha$  с 3,0 до 1,4. По-видимому, этот показатель может быть количественной мерой понижения жесткости эластомера в зависимости от природы среды,

в которой осуществляется его деформация. При рассмотрении рис. 2, а обращает на себя внимание то, что при  $\sigma > 3$  МПа (малых  $\tau$ ) кривые долговечности сближаются. Возможно, это связано с кинетическими причинами, поскольку коэффициенты диффузии рассматриваемых жидкостей практически одинаковы. Прямые измерения показали, что они во всех случаях приближаются к  $1,2 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, несмотря на различные значения вязкостей исследованных жидкостей.

В области сравнительно низких напряжений, когда в материале развивается течение, влияние среды проявляется тем сильнее, чем больше долговечность образца. В связи с этим важно рассмотреть влияние жидких сред на предельные значения общей деформации  $\varepsilon^*$  в момент разрыва и ее составляющих: упругой  $\varepsilon_e^*$  и вязкой  $\varepsilon_v^*$ .

**Значения констант, входящих в уравнение для долговечности, и коэффициента межфазного поверхностного натяжения полимер – жидкость**

Среда	A	a	$\gamma \cdot 10^3$ , Н/м
Аминол	40	1,4	3,4
Бутанол	100	1,8	6,9
Пропанол	140	2,1	8,2
Изопропанол	170	2,4	9,8
Этанол	240	2,6	11,7
Вода	320	2,8	12,9
Воздух	320	3,0	—

Как видно из рис. 2, б, зависимость полной разрывной деформации  $\varepsilon^*$  от разрывного напряжения  $\sigma$  в разных жидкостях средах имеет экстремальный характер, а именно: на кривых наблюдаются минимумы. Причина такого хода зависимости  $\varepsilon^*(\sigma)$  была выяснена в работах [13, 14]. Она связана с уменьшением с ростом  $\sigma$  необратимой  $\varepsilon_v^*$  и с возрастанием обратимой деформации  $\varepsilon_e^*$ . Отсутствие минимума на зависимости  $\varepsilon^*(\sigma)$ , полученной для случая растяжения в среде амилового спирта, по-видимому, связано с тем, что он должен был бы наблюдаваться при очень низких напряжениях, лежащих на пределе чувствительности прибора. Из анализа рис. 2, б можно заключить, что по мере возрастания активности окружающей среды имеет место смещение зависимости  $\varepsilon^*(\sigma)$  в сторону низких напряжений. С этим же связано резкое различие значений  $\varepsilon^*$  в области низких напряжений в зависимости от природы среды (так, например, при  $\sigma=0,3$  МПа в воде образец может быть растянут в 8 раз, а в среде амилового спирта лишь в 2 раза). В области высоких напряжений (при  $\sigma > \sigma_0$ , где значение  $\sigma_0$  отвечает своеобразному «полюсу» на рис. 2, а) влияние среды на ход восходящей ветви  $\varepsilon^*(\sigma)$  отсутствует. Это означает, что в области  $\sigma > \sigma_0$ , где практически нет вязкого течения, развитие упругих деформаций образца нечувствительно к природе окружающей его среды. Таким образом, очевидно, что различие в поведении полимера при  $\sigma < \sigma_0$  связано с влиянием жидкостных сред на развитие необратимых деформаций течения. Это наглядно иллюстрирует рис. 2, в, из которого видно, что предельная разрывная упругая деформация не зависит от наличия окружающей среды во всем исследованном диапазоне напряжений, в то время как возможность развития вязкого течения в очень сильной степени зависит от природы среды. Ранее [19] было установлено, что  $\varepsilon_e^*$  инвариантна по отношению к температуре и режиму деформирования. Полученные в настоящей работе данные обобщают этот вывод, поскольку они показывают, что уровень накопленных упругих деформаций имеет решающее значение для определения условий разрушения вязкотекучих полимеров,

характеризуемое зависимостью  $\epsilon_e^*(\sigma)$ , аналогичной «огибающей разрывов» резин [20].

При растяжении линейного ПБ на воздухе и в воде в области достаточно больших напряжений ( $\sigma \geq 0,1 - 0,15$  МПа) деформации становятся неоднородными — образуется «шейка». При этом с ростом активности жидкой среды наблюдается монотонное смещение напряжений, при которых образуется шейка, в сторону больших значений.

Изменения механических свойств полимеров в активных средах могут быть обусловлены либо пластификацией образцов, либо адсорбционным

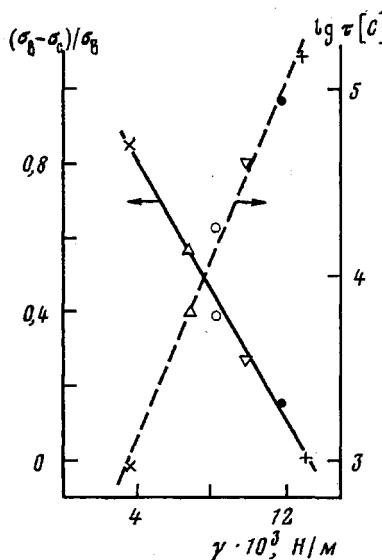


Рис. 3. Зависимость долговечности при  $\sigma=0,1$  МПа и относительного изменения прочности при  $\tau=10^3$  с от величины коэффициента межфазного поверхностного натяжения на границе раздела полимер — жидккая среда

понижением межфазной поверхностной энергии на границе полимер — среда. Равновесное набухание использованного в настоящей работе полимера в большинстве перечисленных жидкостей неизначительно (1–2%, лишь в амиловом спирте 4%), а за время проведения опытов поглощение жидкости не превышает десятых долей процентов. Поэтому говорить об объемной пластификации образцов, видимо, не приходится. Приводимые данные по сорбции относятся, однако, к ненапряженным образцам. Сорбция образцов под нагрузкой может оказаться иной, так что этот фактор, возможно, играет свою роль. Тем не менее как вязкость (рис. 2, 2), так и модуль упругости полимера не изменяются при растяжении.

Изменения долговечности и предельных (разрывных) деформаций ПБ происходят, по-видимому, вследствие адсорбционного понижения межфазной поверхностной энергии и локальной пластификации поверхностных слоев полимера физически активными жидкими средами.

Для того чтобы выяснить, существует ли корреляция между долговечностью полимера в различных жидких средах и характером поверхностного взаимодействия, для серии изученных жидкостей были определены значения коэффициентов поверхностного натяжения  $\gamma$  на границе полимер — жидкая среда. Значения  $\gamma$  вычисляли по результатам измерения углов смачивания  $\theta$  с использованием уравнения Юнга [21]

$$\gamma = \gamma_p - \gamma_{jk} \cos \theta$$

Из данных рис. 3, где показана зависимость долговечности при заданном напряжении от величины поверхностного натяжения на границе полимер — жидккая среда, следует, что с ростом  $\gamma$  долговечность образцов увеличивается экспоненциально. Определение вида зависимостей параметров  $A$  и  $\alpha$  уравнений долговечности от  $\gamma$  позволило получить эмпирическую формулу для долговечности ПБ, общую применительно ко всем изученным жидкостям

$$\tau = C e^{k\gamma} \cdot \sigma^{-(\alpha_0 + b\gamma)},$$

где эмпирические константы имеют следующие значения:  $C=25$ ;  $k=0,2$ ;  $\alpha_0=0,9$  и  $b=0,146$ .

Расчеты по этой формуле показали, что с ошибкой до 0,1 десятичного порядка она хорошо описывает долговечность образцов ПБ, растягиваемых

в изученных жидкостях. Такая ошибка не превышает обычной погрешности при измерении долговечности.

Данные, представленные на рис. 2, а и 3, позволяют утверждать, что хотя процесс разрушения является объемным, его скорость, оцениваемая долговечностью, в исследованных случаях определяется состоянием поверхностных слоев: чем больше «повреждена» поверхность полимера жидкими средами, тем меньше  $\gamma$  и тем ниже долговечность материала.

В заключение следует отметить, что в качестве количественной меры воздействия жидких сред на полимер может быть использовано относительное изменение прочности на воздухе и в среде в зависимости от  $\gamma$ . Из рис. 3 следует, что имеет место линейная корреляция между относительным изменением прочности  $(\sigma_b - \sigma_c)/\sigma_b$  ( $\sigma_b$  — прочность в воздухе,  $\sigma_c$  — в среде) и коэффициентом  $\gamma$  для изученных жидких сред.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Перцов Н. В., Иванова Н. И.* Влияние различных жидких сред на прочностные и деформационные свойства полиэтилентерефталата.— *Физ.-хим. мех. матер.*, 1974, № 3, с. 56.
2. *Тынны А. Н., Григорьев В. И., Гордиенко В. П.* О влиянии жидких сред на характер разрушения полиэтилена. *Физ.-хим. мех. материалов*, 1974, № 2, с. 61.
3. *Надарийшили Л. И., Лобжанидзе В. В.* О механизме влияния неполярных жидкостей на деформируемость полиэтилена.— *Физ.-хим. мех. материалов*, 1974, № 2, с. 67.
4. *Рыжков А. А., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф.* Связь внутримолекулярной подвижности в стеклообразном полистироле и природы влияния жидких сред на его механические свойства.— *Высокомолек. соед. А*, 1980, т. 22, № 7, с. 1226.
5. *Fisher S., Brown N.* Deformations of Polytetrafluorethylene from 78 to 298K and the Effects of Environmental Crazing.— *J. Appl. Phys.*, 1973, v. 44, № 10, p. 4322.
6. *Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф.* Адсорбционное влияние жидких сред на механические свойства полимеров.— *Докл. АН СССР*, 1973, т. 212, № 6, с. 1383.
7. *Бокшицкий М. Н., Негрей Н. Ф., Знаменский Н. Н., Козлов П. В.* Прогнозирование долговечности полимеров при воздействии некоторых сред. *Физ.-хим. мех. матер.*, 1974, № 2, с. 76.
8. *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* О природе больших обратимых деформаций в стеклообразных полимерах.— *Высокомолек. соед. А*, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
9. *Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова Л. Е., Аржанов С. А., Бакеев Н. Ф.* Влияние адсорбционно-активных сред и каучукового наполнителя на механическое поведение стеклообразного поливинилхлорида.— *Высокомолек. соед. А*, 1977, т. 19, № 4, с. 845.
10. *Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Низкотемпературная усадка аморфных стеклообразных полимеров, ориентированных в адсорбционно-активных средах.— *Высокомолек. соед. А*, 1977, т. 19, № 9, с. 2112.
11. *Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.* Большие обратимые деформации кристаллических полимеров в жидких средах.— *Высокомолек. соед. Б*, 1977, т. 19, № 11, с. 804.
12. *Зуев Ю. С.* Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1972, с. 229.
13. *Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Volosevitch V. V., Shatalov V. P., Yudin V. P.* Flow High-Elastic (Recoverable) Deformations and Rupture of Uncured High Molecular Weight Linear Polymers in Uniaxial Extension.— *J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1975, v. 13, № 9, p. 1721.
14. *Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Volosevitch V. V.* Some Fundamental Problems in Viscoelastic Behavior of Polymers in Shear and Extension.— *Appl. Polymer Symp.*, 1975, № 27, p. 47.
15. *Синевич Е. А., Рыжков А. А., Бакеев Н. Ф.* Зависимость эффективности действия адсорбционно-активных сред от толщины полимерных образцов.— *Высокомолек. соед. Б*, 1977, т. 19, № 9, с. 687.
16. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 23, 330.
17. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 32.
18. *Бартенев Г. М., Зуев Ю. С.* Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964, с. 172.
19. *Borisenkova E. K., Sabsai O. Yu., Kurbanaliev M. K., Dreval V. E., Vinogradov G. V.* Criterion of Ultimate Strength of Fluid High Polymers in Uniaxial Extension.— *Polymer*, 1978, v. 19, p. 1473.
20. *Smith T. L.* Ultimate Tensile Properties of Elastomers. 1. Characterization by a Time and Temperature Independent Failure Envelope.— *J. Polymer Sci. A*, 1963, v. 1, p. 3597.

21. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров / Под ред. А. Я. Малкина. М.: Химия 1976, с. 98.

Таджикский государственный  
университет им. В. И. Ленина  
Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР  
Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»

Поступила в редакцию  
3.VII.1980

**FRACTURE OF LINEAR POLYMERS IN LIQUID MEDIA ABOVE GLASS  
TRANSITION TEMPERATURE**

**Kurbanaliev M. K., Vinogradov G. V., Malkin A. Ya.**

**S u m m a r y**

The kinetics of the fracture and strain behaviour of linear polybutadiene above glass transition temperature in low-molecular alcohols has been studied. The significant dependence of durability and total fracture strain on the nature of liquid medium was found. The elastic component of the strain does not depend on the alcohol nature, while the development of the irreversible strain of viscous flow depends significantly on the nature of liquid medium. The correlation between durability and values of the coefficient of interfacial tension : polymer – liquid medium was found. The empirical equation for durability of polybutadiene under stretching in liquid media was obtained.