

УДК 541.64:539.3

**ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ПОЛИБУТАДИЕНА ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ
В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

***Курбаналиев М. К., Виноградов Г. В., Древаль В. Е.,
Мирджанов М. Х.***

Рассмотрены деформационно-прочностные и вязкостные свойства линейного полибутадиена при одноосном растяжении в низкомолекулярных спиртах (от этилового до амилового), в метилэтилкетоне и воде при равновесном и неравновесном набухании полимера и $T > T_c$. В зависимости от длительности пребывания полимера в жидкой среде и условий деформирования одна и та же среда действует как объемный пластификатор или проявляет себя в поверхностно-локальном действии. Последнее обнаруживается преимущественно в кратковременных опытах.

Влияние жидкой среды на деформационно-прочностные характеристики полимера может осуществляться вследствие понижения межфазной поверхности энергии на границе полимер — среда, а также в результате объемной пластификации. Ранее [1, 2] нами были исследованы деформационные и прочностные свойства линейного несшитого полибутадиена (ПБ) при одноосном растяжении в жидких средах, в качестве которых были использованы нормальные низкомолекулярные спирты от этилового до амилового, а также изопропиловый спирт и вода. Было показано, что при временах растяжения образцов от нескольких секунд до 3–5 ч продольная вязкость образцов не зависит от природы действующих сред, поскольку этот параметр определяется объемной характеристикой полимера. С другой стороны, в указанных спиртах происходит существенное изменение долговечности разрывных деформаций ПБ. Полученные результаты обусловлены адсорбционным влиянием и поверхностно-локальной пластификацией полимера. В связи с этим цель настоящей работы — изучение свойств равновесно набухших образцов.

Следовало также обратить внимание на влияние малых концентраций спиртов в водных растворах на деформационно-прочностные характеристики полибутадиена.

Эксперименты выполняли на аморфном линейном несшитом 1,2-полибутадиене со средневязкостной $M=1,35 \cdot 10^5$, степенью полидисперсности 1,75, содержанием 1,2-звеньев в цепи 84%, температурой стеклования $T_c=255$ К. Испытывали образцы цилиндрической формы с рабочей длиной 30 мм и диаметром 5 мм. Использовали те же жидкие среды, что и в работах [1, 2], а также метилэтилкетон. Образцы предварительно выдерживали в жидких средах в течение 15 сут. При такой экспозиции полимера достигали равновесную степень набухания, составлявшую для прошлогодового спирта 2,0, бутилового 3,1 и амилового 4,1, для метилэтилкетона 60%. Образцы растягивали на установке, описанной в работе [3], которая работает в режиме постоянного истинного напряжения ($\sigma=\text{const}$). Такой режим деформирования удобен для измерения прочности и долговечности. Он позволяет также провести последовательное разделение полной деформации на ее составляющие и определить продольную вязкость [4]. Все измерения выполняли на образцах одинакового размера в изотермических условиях при 283 К.

На рис. 1 приведены результаты измерения долговечности равновесно-набухших образцов при постоянной температуре в разных жидкых средах. Здесь же для сравнения показана зависимость $t^*(\sigma)$ образцов, растянутых в бутиловом спирте без предварительного набухания [1, 2] и в водно-спиртовых растворах. Прежде всего следует отметить линейность зависимости долговечности t^* от величины растягивающего напряжения σ в двойных логарифмических координатах для предельно-набухших и для образцов без предварительного набухания, что свидетельствует о степенной зависимости $t^*(\sigma)$, описываемой уравнением типа $t^*=K\sigma^{-\alpha}$, установленным

для долговечности резин [5]. Параметры K и α , характеризующие прочностные свойства материала, оказались весьма чувствительными к действию жидких сред на полимер. С увеличением степени равновесного набухания величина α уменьшается от 3,0 в воздухе до 2,1 в амиловом спирте. Заслуживает внимание то, что для исходного ПБ, а также для образцов, предварительно набухших, но испытанных на воздухе, наблюдаются боль-

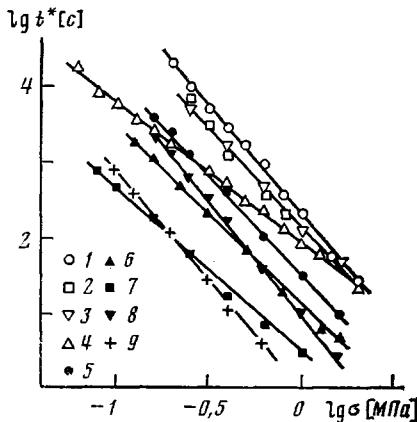


Рис. 1

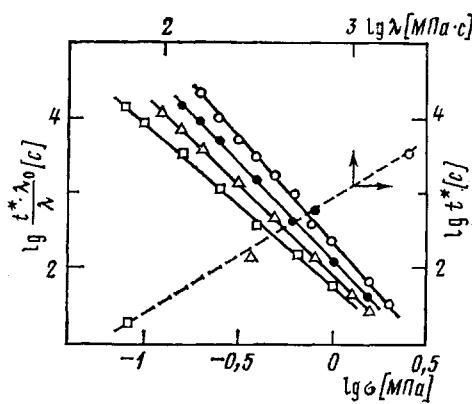


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость долговечности от напряжения при 283 К для образцов ПБ, разрушаемых на воздухе без предварительного набухания (1) или после достижения равновесной степени набухания в бутаноле (8) и аминоле (9), а также разрушаемых в различных жидкостях средах: водном растворе бутанола в воде с концентрацией 0,1 моль/л (2), пропаноле (3, 5), бутаноле (4, 6), аминоле (7). 1–4 – образцы, предварительно не подвергавшиеся набуханию; 5–9 – равновесно-набухшие образцы

Рис. 2. Зависимости долговечности, пронормированной по продольной вязкости, от напряжения и долговечности при $\sigma=0,4$ МПа от продольной вязкости для равновесно-набухших образцов. Обозначения те же, что и на рис. 1

шие значения α , нежели для набухших образцов, растянутых в различных жидкостях.

Существенно, что параметр K , а следовательно, и долговечность ПБ при $T>T_c$ изменяется пропорционально продольной вязкости (рис. 2) и этим самым определяется зависимостью вязкости от температуры и ММ полимера [6]. На этом же рисунке представлены данные по значениям долговечности, пронормированной по отношению продольной вязкости исходного и набухшего полимера.

Заслуживают внимания опыты, проведенные в водных растворах бутилового и амилового спиртов. Даже небольшая концентрация (0,03 моль/л) этих спиртов заметно снижает долговечность. Однако последующие увеличения концентрации бутанола в 3,2 раза не приводили к дальнейшему снижению долговечности.

Из данных рис. 1 следует, что с увеличением величины растягивающего напряжения σ различие долговечностей постепенно уменьшается и при достаточно высоких напряжениях прямые $t^*(\sigma)$ для исходных образцов и предельно-набухших сходятся в одной точке с координатами $t_{\infty}^* \approx 10^{-3}$ с и $\sigma_{\infty} \approx 50$ МПа.

Обращает на себя внимание параллельность зависимостей $t^*(\sigma)$, полученных в опытах с исходным полимером на воздухе и для предельно-набухшего образца, испытанного на воздухе. Различие результатов измерения долговечности в случае кратковременного контакта полимера со спиртом и на воздухе позволяют предположить, что оно определяется состоянием поверхностного слоя, а именно образованием в нем трещин. Иллюстрацией сказанного может служить сравнение фотографий образцов (рис. 3), растянутых при одном и том же напряжении при кратковременном и длительном набухании в том же спирте.

Действие среды более сильно проявляется на разрывных деформационных характеристиках, чем на долговечности. Это следует из рис. 4, где

представлены зависимости общей разрывной деформации $\varepsilon^* = \ln(l^*/l_0)$ и ее необратимой составляющей $\varepsilon_f^* = \ln(l_f^*/l_0)$, выраженные в шкале Генки [6], от растягивающего напряжения σ . Видно, что с увеличением σ общая разрывная деформация ε^* сначала снижается, проходя через минимум, затем возрастает, а необратимая составляющая ε_f^* асимптотически уменьшается почти до нулевого значения.

Существенно, что при высоких напряжениях, где $\varepsilon_f^* \rightarrow 0$, что свидетельствует о переходе полимера в резиноподобное состояние [7] (область правее минимума $\varepsilon^* - \sigma$), общая разрывная деформация, состоящая практически из высокоэластической компоненты ε_e^* , инвариантна относительно действия среды. Инвариантная зависимость $\varepsilon_e^*(\sigma)$ для равновесно набухших образцов соответствует более высоким значениям ε_e^* , причем в этом случае проявляется несколько больший разброс результатов, чем в случае кратковременных испытаний.

Влияние характера испытаний сильно сказывается на величине ε_f^* . Существенно, что различие ε^* и ε_f^* для равновесно-набухших образцов в зависимости от природы жидкой среды намного меньше, чем для образцов, растянутых в жидких средах без предварительного набухания, хотя долговечность последних выше, чем у равновесно-набухшего в конкретной среде. Очевидно, это связано, во-первых, с тем, что вязкость равновесно-набухших образцов меньше, во-вторых, разрушение пластифицированных образцов происходит по единичным надрывам, образующимся при деформировании, тогда как в опытах без предварительного набухания образуются многочисленные трещины разрушения, т. е. происходит растрескивание поверхности образца так, как это показано на рис. 3, а.

В проблеме изучения влияния жидких сред на деформационно-прочностные свойства полимеров одним из принципиальных вопросов остается установление критериев, позволяющих определить границы поверхностно-локального действия и пластифицирующей роли среды. Это важно, так как при контакте полимера со средой проявляются оба фактора, существенно влияющие на свойства материала. Проведенные нами исследования показывают, что для этой цели может быть полезным измерение продольной вязкости или кривых податливости (ползучести) при растяжении в жидких средах. Результаты таких измерений показаны на рис. 5 и 6. Из данных рис. 5, где показана зависимость продольной вязкости $\lambda = \sigma/\varepsilon_f^*$ от напряжения σ , следует, что в случае растяжения ПБ в жидких средах без предварительного набухания продольная вязкость инвариантна, т. е. не зависит от природы использованной среды [1, 2], хотя при этом происходит весьма существенное изменение долговечности и разрывных деформаций. В случае равновесно-набухших, т. е. пластифицированных образцов происходит заметное монотонное уменьшение λ с возрастанием степени набухания в жидких средах. То же самое наблюдается при растяжении полимера в жидкости, в которой во время испытания успевает произойти

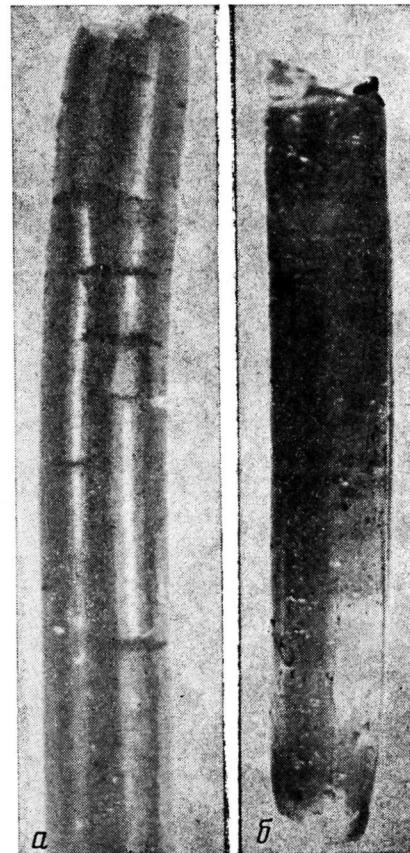


Рис. 3. Вид поверхности образцов ПБ, испытанных в бутаноле при $\sigma = 0,2$ МПа в момент разрыва при кратковременном (а) или после длительного набухания (б) в спирте.
Масштаб 1 : 1

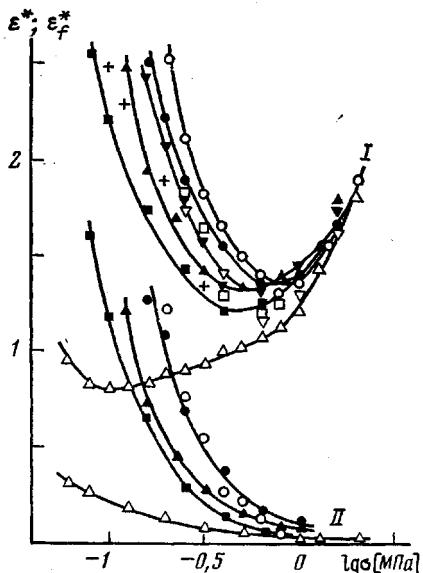


Рис. 4

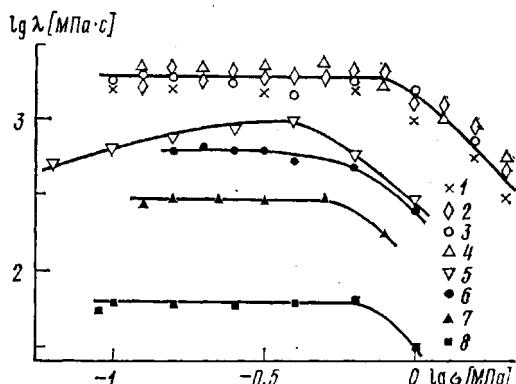


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость общей разрывной деформации ϵ^* (I) и ее необратимой составляющей ϵ_f^* (II) от напряжения разрыва для ПБ, растянутого в различных средах.
Обозначения те же, что и на рис. 1

Рис. 5. Зависимости продольной вязкости от напряжения для образцов, растянутых в различных средах без предварительного набухания на воздухе (1), в этаноле (2), пропаноле (3), бутаноле (4), метилэтилкетоне (5) и равновесно-набухших образцов в пропаноле (6), бутаноле (7) и амилиоле (8)

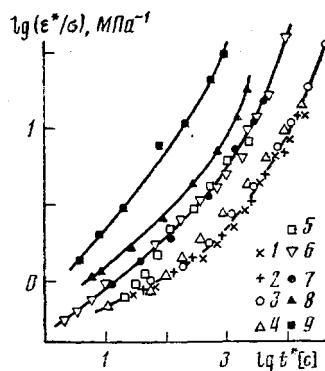


Рис. 6

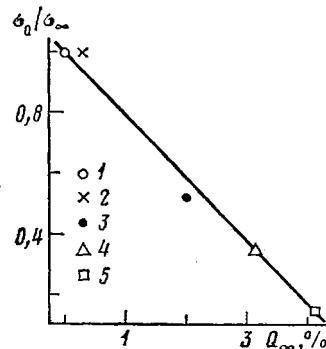


Рис. 7

Рис. 6. Зависимости податливости от времени деформирования до разрыва для равновесно-набухших образцов и образцов без предварительного набухания в различных средах при 283 К. Обозначения те же, что и на рис. 5

Рис. 7. Относительное изменение прочности равновесно-набухших образцов в зависимости от равновесной степени набухания на воздухе (1), в воде (2), пропаноле (3), бутаноле (4) и амилиоле (5) при 283 К и $t^*=10^3$ с

заметное набухание, как это имеет место при растяжении ПБ в метилэтилкетоне.

Процедура измерения продольной вязкости весьма трудоемка, особенно в области температур, близких к температуре стеклования, и высоких скоростях деформации. В этом случае оценку поверхностно-локального и пластифицирующего действия среды на механические свойства материала можно осуществлять измерением кривых податливости. Это подтверждается данными рис. 6, где показана зависимость величины податливости от долговечности. Эти результаты наглядно демонстрируют, что в отсутствие заметного набухания полимера в жидкой среде податливость, измеренная в разных средах, ложится на единую кривую $\epsilon^*/\sigma-t^*$, как это

имеет место в случае растяжения образцов без предварительного набухания. Для предельно-набухших образцов или же при растяжении ПБ в жидкости, в которой происходит заметное набухание его во время опыта, наблюдается смещение кривых податливости в сторону ее высоких значений по мере увеличения степени набухания (пластифицирующего действия среды). Таким образом, из данных рис. 5 и 6 видно, что при набухании образца в процессе его испытания в жидкой среде (или же если образцы были заранее пластифицированы) заметно уменьшаются значения продольной вязкости или происходит возрастание величины податливости с увеличением степени набухания в жидких средах различной природы.

Для определения относительной роли поверхностно-локального и пластифицирующего действия среды на механические свойства полимера существенно также изменение величины показателя степени α . В случае поверхностно-локального действия жидких сред (для кратковременных испытаний) наблюдается более резкое уменьшение значений α при переходе из менее активной среды в более активную, тогда как при пластифицирующем действии среды на полимер (предельно-набухшие образцы) изменение α с ростом степени набухания выражено менее резко (рис. 1).

Эффективность действия жидких сред на прочностные свойства полимера может быть оценена по относительному изменению прочности исходного полимера на воздухе σ_0 к величине прочности равновесно-набухшего полимера σ_∞ в зависимости от величины равновесной степени набухания Q_∞ . Эти результаты представлены на рис. 7, из которого следует, что с увеличением значения Q_∞ отношение σ_0/σ_∞ линейно снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Курбаналиев М. К., Древаль В. Е., Малкин А. Я. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 2, с. 386.
2. Курбаналиев М. К., Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2032.
3. Регель В. Г., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
4. Карагин В. А., Соголова Т. И. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, вып. 5, с. 551.
5. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964. 387 с.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
7. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Volosevitch V. V., Shatalov V. P., Yudin V. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, p. 1721.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
9.XI.1981

DURABILITY AND STRAIN BEHAVIOUR OF POLYBUTADIENE DURING UNIAXIAL STRETCHING IN LIQUID MEDIA

*Kurbanaliev M. K., Vinogradov G. V., Dreval' V. Ye.,
Mirdzhanov M. Kh.*

Summary

The strain-strength and viscosity properties of linear polybutadiene during uniaxial stretching in low-molecular alcohols (from ethyl to allyl alcohol), methylethyl ketone and water have been studied at $T > T_g$ for equilibrium and non-equilibrium swelling of a polymer. Depending on the durability of the action of liquid media and conditions of deformation the same medium can act as a volume plasticizer or a surface-local one. The second case is observed presumably in short experiments.