

УДК 541.64 : 539.3

© 1990 г. М. К. Курбаналиев, Р. Т. Кадыров, В. Е. Древаль

**ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ
В ЖИДКИХ СРЕДАХ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР
ВЫШЕ И НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ**

Изучены деформация и разрушение полибутилметакрилата при одноосном растяжении в спиртах (от этилового до амилового) и воде при температурах, лежащих выше и ниже T_c . В зависимости от длительности пребывания полимера в активной жидкой среде в условиях деформирования одна и та же среда при температурах выше T_c действует либо как объемный пластификатор, либо как среда с поверхностно-локальным действием, снижая долговечность и разрывные деформации полимера. Влияние среды резко усиливается в области $<T_c$, где она проявляет себя как поверхностно-локальный агент.

Ранее нами было изучено влияние физически активных жидкых сред на деформационное и прочностное поведение расплавов линейных гибкоцепных полимеров с узким ММР при значительном удалении от T_c полимера [1]. Разрушение таких полимеров под нагрузкой обусловлено их релаксационным переходом с ростом напряжения или скорости деформирования из текучего в вынужденное высокоэластическое и стеклообразное состояния [2, 3]. При их исследовании использовали среды с разной поверхностной активностью, в основном слабо взаимодействующие с полимером. Было найдено, что эти среды оказывают локальное поверхностное действие, снижая межфазное натяжение на границе раздела полимер — жидкость среда, а также пластифицируя поверхность полимера [1—4]. В последние годы широко изучено влияние активных сред и на механическое поведение твердых полимеров при их значительном удалении от T_c и T_{pl} [5—8]. Задача настоящей работы — изучение влияния физически активных жидких сред, в разной степени взаимодействующих с полимером, на деформационное и прочностное поведение линейного полимера с широким ММР на примере полибутилметакрилата (ПБМА) в области температур, лежащих выше и ниже T_c .

В работе исследовали ПБМА с $M=4,7 \cdot 10^4$, $M_w/M_n=2$ и $T_c=300$ К. В качестве жидкых сред использовали воду, этиловый, пропиловый, бутиловый и амидовый спирты. Взаимодействие ПБМА с водой и спиртами оценивали по его равновесному набуханию в этих средах. Деформационно-прочностные характеристики ПБМА при одноосном растяжении определяли в режиме постоянства истинного напряжения, как это описано ранее [9]. Полную ε^* , обратимую ε_e^* и необратимую ε_f^* деформации полимера выражали в логарифмических мерах Генки как $\varepsilon^* = \ln(l/l_0)$, $\varepsilon_e^* = \ln(l/l_f)$ и $\varepsilon_f^* = \ln(l_f/l_0)$, где l_0 — начальная длина, l и l_f — общая и остаточная компоненты длины образцы в данный момент времени. Опыты проводили при 243—343 К. При 243 К образцы имели форму узкой полоски с прямоугольным сечением и толщиной 1 мм, а при 283—343 К — форму цилиндров с диаметром 3 и 5 мм. Разброс отдельных данных при измерении долговечности не превышал 60%. Каждая точка на приводимых ниже рисунках по долговечности является средней величиной из 4—5 измерений.

На рис. 1 и 2 представлена соответственно в полулогарифмических и логарифмических координатах зависимость долговечности τ^* , т. е. время от начала деформирования до разрушения полимера, от приложенного напряжения σ при испытании ПБМА в спиртах, воде и на воздухе при разном удалении от T_c . Видно (рис. 1), что в области $T < T_c$ зависимость

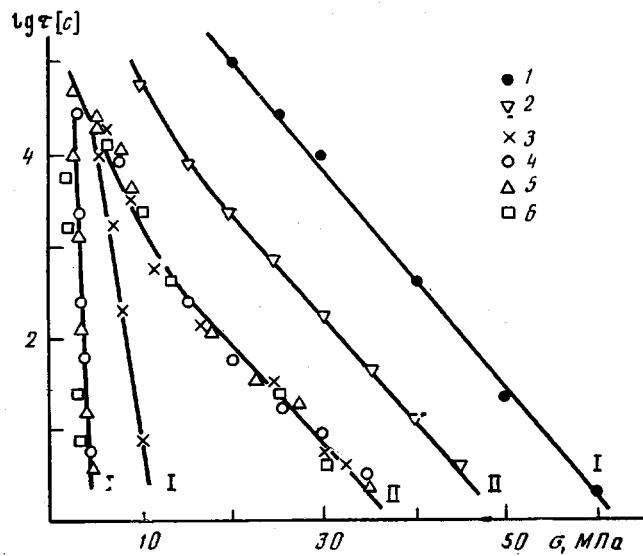


Рис. 1. Зависимость долговечности ПБМА в разных средах от напряжения при 243 (I) и 283 К (II). Здесь и на рис. 2, 3: 1 – воздух, 2 – вода, 3 – этанол, 4 – пропанол, 5 – бутанол, 6 – аминол

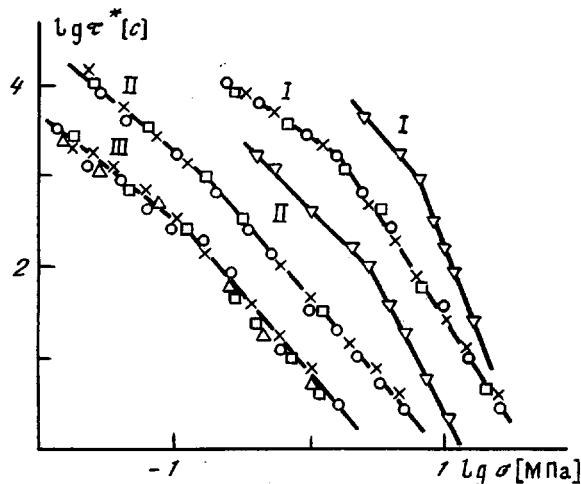


Рис. 2. Зависимость долговечности ПБМА в разных средах при 303 (I), 323 (II) и 343 К (III)

$\tau^*(\sigma)$ во всех средах может быть точно (при 243 К) или приближенно (при 283 К) описана экспоненциальной зависимостью, характерной для твердых полимеров.

Для линейных полимеров с узким ММР при $T > T_c$ $\tau^*(\sigma)$ описывается степенной функцией [1]. Однако для ПБМА при $T > T_c$ $\tau^*(\sigma)$ в логарифмических координатах (рис. 2) может быть аппроксимирована двумя пересекающимися прямыми, наклон которых, а также координаты точек их пересечения зависят от температуры и природы жидкой среды. В случае водной среды тангенс угла наклона прямых $\lg \tau^* - \lg \sigma$ в области низких σ до пересечения прямых равен -2 , при больших σ $-3,5$. В случае спиртовых сред тангенс угла наклона прямых изменяется в диапазоне от $-1,2$ до -2 . По-видимому, нелинейный ход зависимости $\lg \tau^*$ от $\lg \sigma$ для ПБМА может быть в этом случае обусловлен изменением реологических характеристик полимеров в процессе нагружения. В частности, в работе [10] отмечалось падение продольной вязкости ПБМА с ростом напряжения при $\sigma \geq 2-3$ МПа, что приводило к дополнительному снижению τ^* полимера.

Из данных рис. 1 и 2 следует, что при переходе от измерений в воде

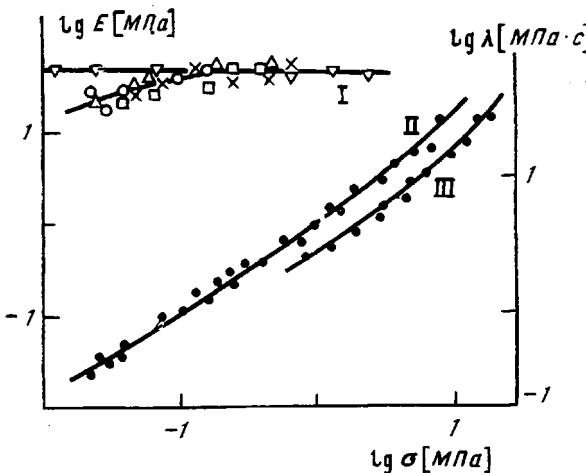


Рис. 3. Зависимость от напряжения продольной вязкости в разных средах при 343 К (I) и модуля высокомодульности в спиртах (II) и в воде (III) при 303–343 К

или на воздухе к измерениям в спиртах может происходить сильное изменение долговечности. Ранее полученные данные [10] свидетельствуют о том, что значения τ^* ПБМА, измеренные в воде и на воздухе, практически совпадают. Наиболее сильно влияют спирты на τ^* при $T < T_c$. В случае $T \ll T_c$ (243 К) переход к спиртовым средам снижает τ^* в десятки-сотни тысяч раз. Это различие проявляется больше при переходе от воздуха к этанолу и от него к пропанолу, бутанолу и аминолу. Из-за сжатого масштаба на оси абсцисс различие во влиянии трех последних спиртов на τ^* на рис. 1 не просматривается. Однако анализ реальных экспериментальных данных показывает, что переход от пропанола к аминолу снижает τ^* в 20–30 раз. При $T \geq 283$ К все спирты снижают τ^* в одинаковой степени, и их влияние на τ^* ослабевает с ростом температуры. Характерно для области $T \geq T_c$ также ослабление влияния спиртов на τ^* по мере роста напряжения. Так, при низких значениях σ долговечности, измеренные в воде и спиртах, отличаются в ~10–15 раз, а при напряжениях ~1–3 МПа – в 2–3 раза.

Очевидно, понижение τ^* в спиртах может быть связано с их взаимодействием с ПБМА. Такое взаимодействие может проявляться, в частности, в изменении межфазного напряжения на границе раздела полимер – жидкость, в набухании поверхностных слоев полимера, а также в объемном набухании образца. Оценочный расчет по формулам, приведенным в монографии [11] с использованием справочных данных по поверхностному напряжению спиртов [12], показывает, что при 298 К межфазные напряжения на границе раздела ПБМА с этиловым, пропиловым, бутиловым и амиловым спиртами соотносятся как 2,5 : 1,8 : 1,4 : 1,0. В той же последовательности изменяются и рассчитанные межфазные напряжения на границе раздела 1,2-полибутадиена с рассматриваемыми спиртами, что качественно согласуется с экспериментальными данными для этого полимера [1, 4].

Результаты исследования равновесной степени набухания Q показали, что при 283–343 К ПБМА практически не набухает в воде ($Q \leq 0,3\%$), т. е. для этого полимера вода является неактивной средой. В этаноле в зависимости от температуры Q изменяется от малой величины ~1% при 283 К до 7% при 313 К и 15% при 343 К. Для остальных спиртов при повышенных температурах наблюдали не только набухание, но даже частичное растворение поверхностного слоя образца, которое слабо зависит от природы спирта.

Рассмотренное изменение межфазного напряжения на границе раздела ПБМА – спирты коррелирует с падением τ^* этого полимера при переходе от этанола к аминолу. По-видимому, именно оно ответственно за сниже-

ние прочности ПБМА с уменьшением межфазного натяжения при низких температурах в отсутствие заметного набухания полимера, как это наблюдали ранее и для 1,2-полибутадиена [1, 4, 9].

Для уточнения механизма действия спиртов на τ^* ПБМА при $T \geq T_c$ были исследованы его реологические свойства, измеренные в спиртах, а также в воде. Из рис. 3 видно, что при всех изученных температурах эффективные модули высокой эластичности $E = \sigma/\varepsilon_e^*$, где ε_e^* — обратимая деформация в момент разрыва образца, не зависят от природы спирта (кривая II). Величины E , измеренные в воде, располагаются на ~0,3 десятичного порядка ниже (кривая III). Значения E , измеренные при разных температурах, совпадают. Они возрастают с увеличением σ . Из-за большого числа исследованных систем при разных температурах обозначить данные для каждой из них на кривых II и III разными символами не представлялось возможным. Там же на рис. 3 приведены зависимости продольной вязкости $\lambda = \sigma/\dot{\varepsilon}_f$ от напряжения, где $\dot{\varepsilon}_f$ — скорость накопления необратимой деформации. Эти результаты приведены для 343 К, т. е. в условиях, когда в максимальной степени могло проявляться объемное набухание ПБМА. Видно, что вязкости, измеренные в разных спиртах, близки друг к другу. В области $\sigma \approx 0,1$ –1 МПа они не зависят от σ и близки к вязкости ПБМА в воде, рассчитанной по данным работы [10]. При меньших величинах σ они убывают с падением напряжения, в то время как вязкость ПБМА в воде остается неизменной. Этот случай будет рассмотрен ниже отдельно. Пока же из приведенных данных следует, что рассматриваемые активные жидкости оказывают слабое влияние на реологические свойства ПБМА в широких диапазонах времен исследования и напряжений.

По-видимому, основную роль в снижении τ^* ПБМА $T \geq T_c$ в широкой области достаточно больших σ играет локально-поверхностное действие исследуемых активных жидкостей сред, заключающееся главным образом в поверхностной пластификации полимера. При этом уменьшение времени поверхностного набухания ПБМА в среде по мере падения τ^* с ростом σ ослабляет влияние жидкости среды на долговечность. В пользу локально-поверхностного действия спиртов в рассматриваемых условиях свидетельствуют и близкие эффективные энергии активации U процесса разрушения ПБМА в спиртах и воде, оцененные по данным рис. 1 и 2. Так, при $\sigma = 10$ МПа для спиртовых сред $U = 153$ кДж/моль, а в случае воды 162 кДж/моль.

Вместе с тем при высоких температурах, низких значениях σ и отвечающих им большим величинам τ^* , т. е. длительному пребыванию полимера в активной жидкости среде, реализуется другой случай. Ему соответствуют значительные объемные набухания ПБМА, а следовательно, снижение его вязкости и вызванное этим относительное уменьшение долговечности. По данным работ [1–4], величина τ^* пропорциональна вязкости полимера. Сказанное подтверждается результатами полуколичественного сравнения данных рис. 2 и 3, полученных в спиртовых средах при 343 К. Так, из рис. 3 следует, что переход к $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-2}$ МПа приводит к снижению λ на 0,3–0,4 десятичного порядка. Последнему значению σ отвечает $\tau^* = 2,5 \cdot 10^3$ с, и за это время ПБМА успевает набухнуть в этаноле на 8%. В то же время в области $\sigma > 0,1$ МПа величины τ^* в десятки и тысячи раз ниже, и объемным набуханием полимера можно пренебречь. Из данных рис. 2 вытекает, что разность $\lg \tau^* - \lg \tau^*$, где τ^* — величина, которую имела бы долговечность при линейной экстраполяции $\lg \tau^*$ из области $\sigma \geq 0,1$ МПа к $\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$ МПа, также равна 0,3–0,4 десятичного порядка. По-видимому, с проявлением объемного набухания ПБМА связано и ослабление зависимости τ^* от σ , а также появление излома на графике $\lg \tau^* - \lg \sigma$ в области низких значений σ (рис. 2).

Наряду с рассмотренными случаями при некоторых температурах возможны и промежуточные варианты, при которых одни спирты действуют как ПАВ, снижающие межфазное натяжение, а другие оказывают локальное пластифицирующее действие. Так, при 283 К, т. е. при температуре, близкой, но меньшей T_c ПБМА, в случае этанола, набухание в котором

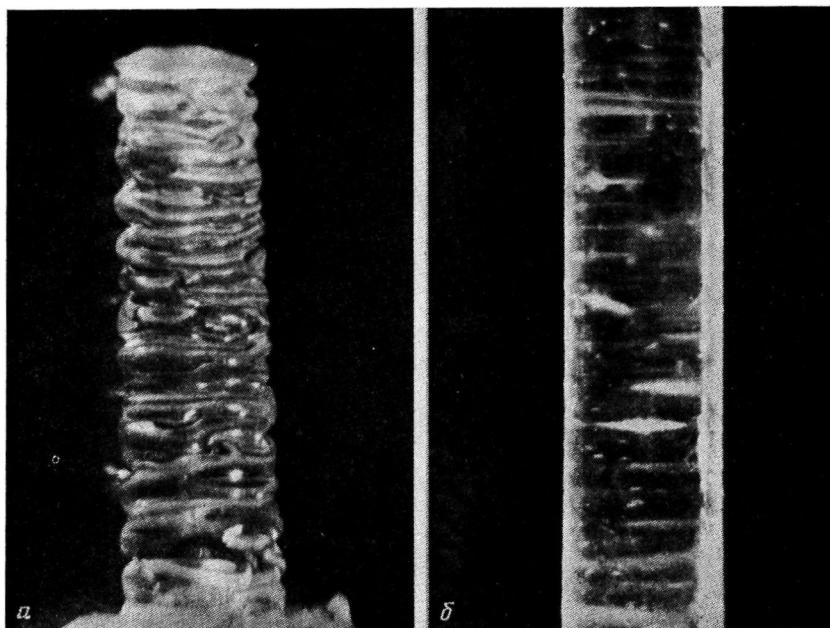


Рис. 4. Фотография образца ПБМА после испытания при $T > T_c$ в спиртах (а) и воде (б)

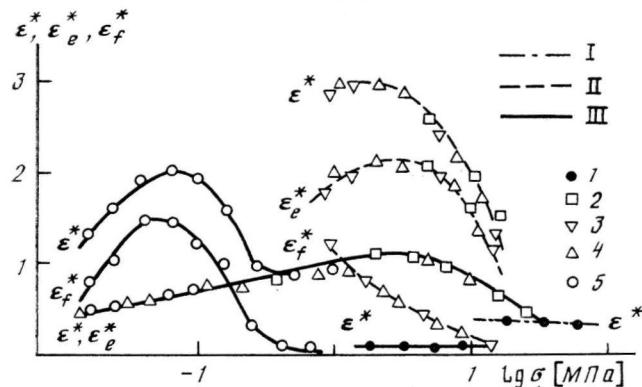


Рис. 5. Зависимость общей разрывной деформации и ее обратимой и необратимой составляющих в разных средах от напряжения: I – воздух, II – вода, III – спирты при 243 (1), 303 (2), 313 (3), 323 (4) и 343 К (5)

мало, основная роль спирта заключается в снижении межфазного натяжения на границе раздела с полимером. В то же время остальные изученные спирты, очевидно, могут действовать и как агенты, снижающие межфазное натяжение, и как среды, вызывающие пластификацию поверхностных слоев полимера.

Рис. 4, а демонстрирует внешний вид образца ПБМА после испытания ПБМА в спиртах при $T > T_c$. Видно, что набухший наружный слой полимера собирается в складки в процессе релаксации деформации центральной ненабухшей части разорванного образца. В то же время характер поверхности образцов, испытанных в воде, а также в спиртах, при $T < T_c$ остается практически неизменным (рис. 4, б).

Говоря о роли набухания, заметим, что, как известно, оно может зависеть от действия нагрузки. Однако рис. 2 свидетельствует об одинаковом порядке расположения кривых $\tau^*(\sigma)$ в разных спиртах при больших и малых σ . Это заставляет предположить в данной работе определяющую роль набухания, достигаемого в отсутствие нагрузки.

Полученные результаты показывают, что при исследованных температурах активные жидкие среды сильно снижают разрывные деформации

ПБМА, а также могут менять их зависимость от σ (рис. 5). Причиной более низких значений ϵ^* в спиртах являются, очевидно, меньшие значения τ^* по сравнению с τ^* при измерениях на воздухе или в воде. Анализ полученных данных показывает, что в первом приближении все изученные спирты в одинаковой степени влияют на ϵ^* и ее компоненты, поэтому точки для них на рис. 5 обозначены одинаково. Однако характер изменения ϵ^* и ее компонент с напряжением сильно зависит от удаленности температуры опыта от T_c полимера. Так, при $T \ll T_c$ (243 К) ПБМА в спиртах претерпевает хрупкий разрыв при деформациях, составляющих при всех исследованных σ лишь несколько процентов. В то же время на воздухе $\epsilon^* \approx 0,4$, чему соответствует относительная деформация, равная $\sim 50\%$. Повышение температуры до 283 К увеличивает ϵ^* в спиртах до $\sim 0,3-0,4$, а в воде — до ~ 1 .

При $T \geq T_c$ величины ϵ^* в воде не зависят от температуры, что известно для линейных гибкоцепных полимеров с узким ММР [1-4]. То же самое наблюдается и для величин ϵ_e^* и ϵ_i^* . При этом $\epsilon^*(\sigma)$ и $\epsilon_e^*(\sigma)$ изменяются по кривой с максимумом в области 30–40 МПа, а $\epsilon_i^*(\sigma)$ резко убывает с увеличением σ , стремясь к нулю. Такое изменение $\epsilon^*(\sigma)$, $\epsilon_e^*(\sigma)$ и $\epsilon_i^*(\sigma)$, как это было показано ранее [1, 2], обусловлено релаксационным переходом ПБМА с ростом интенсивности внешнего воздействия из вынужденного высокоэластического в вынужденное стеклообразное состояние. Снижение σ по сравнению с его величиной, соответствующей максимумам кривых $\epsilon^*(\sigma)$ и $\epsilon_e^*(\sigma)$, должно приводить сначала к падению, а затем к резкому увеличению ϵ^* из-за перехода полимера в текучее состояние. Этому же отвечает резкое увеличение ϵ_i^* и достижение предельного значения обратимой разрывной деформации $(\epsilon_e^*)_{kp} = 0,5$ [1, 2]. Однако этот переход для ПБМА в воде не был достигнут из-за приборных ограничений при измерении очень больших ϵ^* .

По кривой с максимумом в области больших σ при $T \geq T_c$ меняется ϵ^* и при испытании ПБМА в спиртах. При 303 и 323 К, т. е. вблизи T_c полимера, из-за большой вязкости, а также пониженной долговечности в спиртах, ϵ^* не успевает развиться, и ϵ^* носит практически полностью обратимый характер. Однако снижение вязкости с ростом температуры и увеличением объемного набухания полимера в области низких σ могут существенно изменять зависимость $\epsilon^*(\sigma)$ по сравнению с полученной в неактивной жидкой среде. Так, при 343 К, когда вязкость ПБМА снижается до нескольких десятков МПа·с, общая разрывная деформация справа от рассмотренного максимума кривой $\epsilon^*(\sigma)$ может включать в себя необратимую компоненту, которая с уменьшением σ сначала возрастает, а затем неожиданно падает. Следствие этого — появление второго максимума на зависимости $\epsilon^*(\sigma)$ при низком напряжении $6 \cdot 10^{-2}$ МПа. Этой величине σ приближенно соответствует излом на зависимости $\lg \tau^* - \lg \sigma$ (рис. 2). Очевидно, уменьшение ϵ^* при $\sigma < 6 \cdot 10^{-2}$ МПа обусловлено замедлением возрастаания долговечности с падением σ в этой области и относительным уменьшением времени накопления необратимой деформации. Однако и в этом случае, судя по данным рис. 5, остается, по-видимому, справедливым критерий перехода из вынужденного высокоэластического в текучее состояние, т. е. $(\epsilon_e^*)_{kp} = 0,5$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курбаналиев М. К., Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2032.
2. Виноградов Г. В., Древаль В. Е., Борисенкова Е. К., Курбаналиев М. К., Шалгanova B. G. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2627.
3. Borisenkova E. K., Dreval V. E., Vinogradov G. V., Kurbanaliev M. K., Moiseev V. V., Shalgalanova V. G. // Polymer. 1982. № 1. P. 100.
4. Виноградов Г. В., Курбаналиев М. К., Древаль В. Е., Малкин А. Я. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 386.
5. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
6. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2112.

7. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 804.
8. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
9. Курбаналиев М. К. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1982. 267 с.
10. Виноградов Г. В., Древаль В. Е., Курбаналиев М. К., Борисенкова Е. К., Забугина М. П., Кадыров Р. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1705.
11. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
12. Справочник химика. Т. 1. Л., 1971. С. 1015.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
13.07.89

M. K. Kurbanaliev, R. T. Kadyrov, V. Ye. Dreval'

**STRAIN-STRENGTH BEHAVIOUR OF POLYBUTYL
METHACRYLATE UNDER UNIAXIAL STRETCHING
IN LIQUID MEDIA ABOVE AND BELOW GLASS
TRANSITION TEMPERATURE**

S u m m a r y

Strain and fracture of polybutyl methacrylate under uniaxial stretching in alcohols (from ethyl to amyl ones) and water have been studied at temperatures above and below T_g . Depending on duration of polymer exposition in the active liquid medium in strain conditions the same medium at temperatures above T_g acts either as a volume plasticizer or as the medium with the surface-local action decreasing durability and tensile strains of a polymer. The medium effect is essentially intensified at temperatures below T_g where the medium acts as a surface-local agent.