

УДК 678.01:53+678.4.06

**К ЗАВИСИМОСТИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ РЕЗИН ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ
ХИМИЧЕСКИ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ**

Ю. С. Зуев, А. З. Борицевская

В связи с непрерывно возрастающими запросами новой техники, к полимерам предъявляются все более жесткие требования, в частности, относящиеся к работоспособности в агрессивных средах. Часть вопросов о влиянии концентрации агрессивной среды рассмотрена нами ранее [1]. Было показано, что: 1) имеется непрерывный переход от разрушения при статической усталости в отсутствие агрессивной среды к коррозионному разрушению в присутствии такой среды, причем в области концентраций, близких к нулю, время до разрыва (τ_p) практически не зависит от концентрации агрессора (c), а в области концентраций, далеких от нуля, имеет место зависимость вида

$$\tau_p = kc^{-a}; \quad (1)$$

2) имеется количественная связь между долговечностью и ползучестью; 3) для определения эффективности агрессивного воздействия предложено пользоваться таким показателем, как порог концентрации (P_c), представляющим собой минимальную концентрацию, при которой относительная долговечность $D = \tau_{ct} / \tau_p$ становится больше единицы (τ_{ct} — долговечность в отсутствие агрессивной среды). Помимо этих вопросов было интересно рассмотреть влияние величины напряжения на порог концентрации, а также проанализировать зависимость (1), что и проведено в настоящей работе.

Влияние напряжения

Влияние напряжения (деформации) на долговечность в агрессивной среде при наличии трещин описывается экстремальной кривой [2], причем в области малых деформаций и деформаций, близких к разрывным, τ_p уменьшается с ростом σ (т. е. имеет место «нормальная» зависимость τ_p от σ), а в промежуточной области τ_p увеличивается. В соответствии с этим можно было ожидать и различного влияния напряжения на P_c .

Для тех областей напряжений, где наблюдается «нормальная» зависимость времени до разрыва от напряжения, можно ожидать, что с ростом напряжения будет иметь место увеличение P_c , так как относительная роль напряжения в разрушении резины будет возрастать, и D будет уменьшаться, стремясь к единице. Это можно видеть на примере резины из наполненного СКС-30 в озоне (рис. 1, а). Если для $\sigma = 400 \text{ кГ/см}^2$ порог концентрации равен $\sim 3,6 \cdot 10^{-5}\%$, то для $\sigma = 200 \text{ кГ/см}^2$ он значительно меньше, чем $10^{-6}\%$ (порядок атмосферных концентраций озона). Этот вывод практически важен, так как он подтверждает, что в случае малых деформаций и напряжений, имеющих место в практике работы резиновых изделий, вполне правомерно экстраполировать данные, полученные при больших концентрациях озона, на его атмосферную концентрацию.

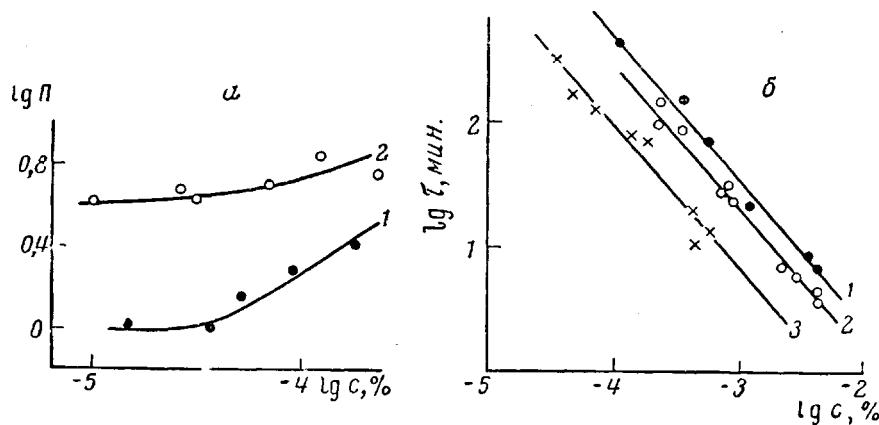


Рис. 1. Влияние концентрации озона: а — на скорость относительной ползучести ($\Pi = w_{O_3}/w_{возд}$) наполненной резины на основе СКС-30 при разных напряжениях при 35°:

1 — $\sigma = 400 \text{ кГ/см}^2$; 2 — $\sigma = 200 \text{ кГ/см}^2$;

б — на долговечность наполненной резины на основе НК при разных напряжениях при 35°:

1 — $\sigma = 35 \text{ кГ/см}^2$; 2 — $\sigma = 70 \text{ кГ/см}^2$; 3 — $\sigma = 200 \text{ кГ/см}^2$

В области напряжений, где имеет место упрочнение полимера, P_c с ростом напряжения сдвигается в сторону меньших концентраций. Это наблюдается, например, при испытании резины из СКС-30-1 в растворе HCl. При $\sigma = 15 \text{ кГ/см}^2$ (средняя деформация $\sim 100\%$) $P_c \approx 0,4 N$, в то время как для $\sigma = 84 \text{ кГ/см}^2$ (средняя деформация $\sim 400\%$) $P_c \approx 0,2 N$,

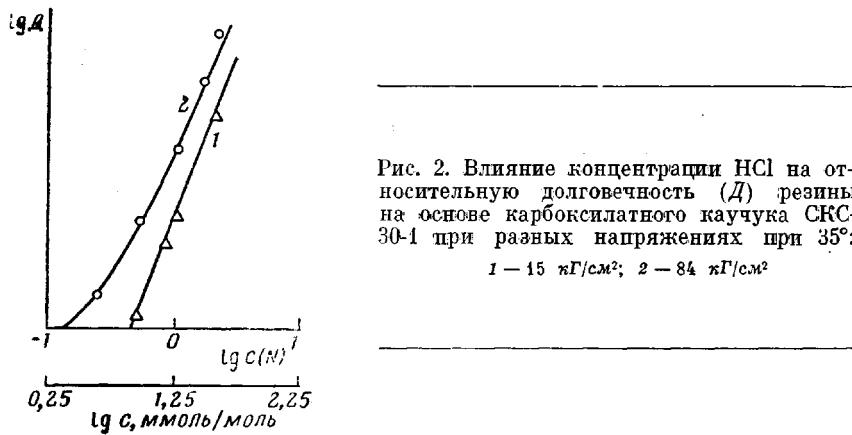


Рис. 2. Влияние концентрации HCl на относительную долговечность (Δ) резины на основе карбоксилатного каучука СКС-30-1 при разных напряжениях при 35°:

1 — 15 кГ/см^2 ; 2 — 84 кГ/см^2

т. е. в 2 раза меньше (рис. 2). ε_{kp} для этого случая равна $\sim 120\%$, т. е. в указанном интервале напряжений имеет место упрочнение, следствием чего является возрастание относительной роли коррозионного разрушения, по сравнению со статической усталостью, и сдвиг P_c в сторону меньших концентраций.

О характере количественной связи $\tau_p = f(c)$

В области концентрации агрессивной среды, где выполняется зависимость $\tau_p = kc^{-a}$, угол наклона прямых $lg \tau_p - lg c$ практически не зависит от величины напряжения (рис. 1, б) как в опытах, проводимых в озоне при постоянном номинальном напряжении σ (рис. 1, б), так и в опытах в условиях постоянной деформации в растворах уксусной кислоты (рис. 3), где сохраняется (после прохождения быстрых релаксационных процессов)

постоянным истинное напряжение в нерастягившейся части образца σ_h [3]. Параллельность прямых $\lg \tau_p - \lg c$ вытекает также из ранее установленной независимости угла наклона прямых $\lg \tau_p - \lg \tau$ при разных концентрациях [4]. Это подтверждает предположение, что в данной области процесс собственно статической усталости не играет роли, и энергия активации, характеризующая химическое взаимодействие полимера со средой, не должна зависеть от ее концентрации, что и наблюдалось при разрыве резин из карбоксилатного каучука в парах HCl (рис. 4, а) и растворах уксусной кислоты (рис. 4, б).

Так как взаимодействие агрессивной среды с полимером происходит после ее адсорбции, то наблюдаемый при сравнительно больших концентрациях вид зависимости (1) может быть связан с адсорбционным уравнением Фрейндлиха

$$c_0 = pc^m, \quad (2)$$

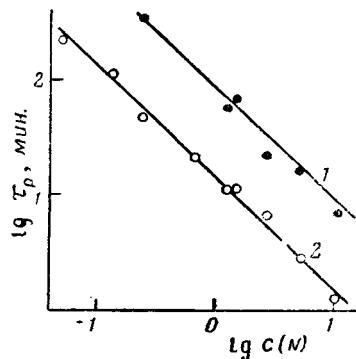


Рис. 3. Концентрационная зависимость времени до разрыва резины на основе карбоксилатного каучука СКС-30-1 в растворах CH_3COOH при разных деформациях:

1 — 40%; 2 — 200%

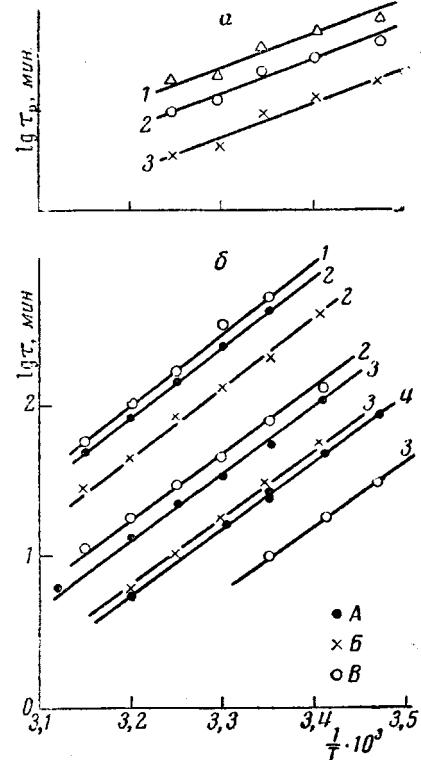


Рис. 4. Температурная зависимость времени до разрыва резины из карбоксилатного каучука СКС-30-1: а — в парах HCl различной концентрации:

1 — 0,02%; 2 — 0,0316%; 3 — 0,631%;

б — в растворах CH_3COOH различной концентрации при деформациях:

A — 30%; B — 40%; В — 75%;
1 — 0,05 н.; 2 — 0,24 н.; 3 — 1,25 н.; 4 — 5 н.

где c — концентрация агрессивного агента $|A|$ в объеме среды, c_0 — на поверхности резин, p и m — постоянные ($m \leq 1$). Упрощенно, в общем виде, химическое взаимодействие агрессивной среды с резиной можно представить таким образом:



(r и q — постоянные, Π — активные участки резины); (3) отражает взаимодействие, связанное с растрескиванием резины, а (4) — взаимодействие агрессора с компонентами резины (K), непосредственно не связанное с ее растрескиванием. В использованных нами экспериментальных условиях скорости обеих реакций независимы друг от друга и от подачи агрессив-

ной среды, так как процесс протекал при ее избытке. Скорость интересующей нас реакции (3) будет равна

$$v_1 = k_1[\Pi]c_0^q, \quad (5)$$

учитывая поверхностный характер взаимодействия, или

$$v_1 = k_1'[\Pi]c^{qm}. \quad (6)$$

Если принять: 1) что скорость роста трещин (v_p) при прочих равных условиях и в отсутствие диффузионных задержек пропорциональна скорости химического взаимодействия, т. е.

$$v_p = k_2v_1; \quad (7)$$

2) что концентрация активных участков полимера $[\Pi]$ остается постоянной и концентрация агрессивной среды также постоянна, то для тех случаев, в которых τ_p определяется в основном скоростью роста видимых трещин (v_p), получается выражение $\tau_p c^\alpha = \text{const}$, где $\alpha = qm$.

Если имеет место реакция 1-го порядка, как, например, при действии озона на ненасыщенные каучуки или при действии кислот на вулканизаты карбоксилатного каучука, то $q = 1$ и α должно быть ≤ 1 , что имеет место в большинстве случаев. Опыт показывает, однако, что, видимо, не все принятые предположения правильны, так как при 6 и -8° наблюдается резкое увеличение α до 2,5–5,8 при озонировании резин из наирита [5]. Анализ условий эксперимента и полученных результатов (независимость скорости от подачи озона, значительно большие скорости растрескивания в тех же экспериментальных условиях резин из нестойких к озону каучуков по сравнению с наиритом) позволяет сделать вывод о том, что процесс растрескивания резин протекает в кинетической области.

По-видимому, объяснение возрастания показателя α при переходе к низким температурам следует искать в несоблюдении постоянства $[\Pi]$. В самом деле, под $[\Pi]$ следует понимать не просто концентрацию активных участков полимера, а концентрацию напряженных активных участков, взаимодействующих в данных условиях с агрессивной средой, так как для разрастания трещин имеет значение взаимодействие агрессивной среды только с напряженными молекулами полимера в устье трещин. В общем случае $[\Pi]$ зависит от температуры, концентрации озона и от величины поверхности полимера в устьях трещин, фактически взаимодействующей с озоном, что связано с количеством и размерами трещин. Вследствие концентрации напряжений, возникающих при развитии трещин, количество напряженных молекул будет зависеть от скорости их релаксации и от скорости их взаимодействия с агрессором, а именно, $[\Pi]$ будет увеличиваться с понижением температуры, так как скорость релаксации напряжения при этом уменьшится, и с повышением концентрации озона, вследствие того, что при этом растет вероятность взаимодействия с ним менее напряженных участков. Последнее подтверждается тем, что наблюдается увеличение количества образующихся трещин с ростом концентрации озона, что также должно сопровождаться ростом α . При рассмотрении соотношения (6) видно, что увеличение $[\Pi]$ с ростом концентрации агрессора формально эквивалентно увеличению порядка реакции, т. е. увеличению показателя степени при c , так как множитель $k_1'[\Pi]$ мы принимаем неизменным.

Исходя из того, что испытания резин при $\sigma = \text{const}$ (или при $P = \text{const}$) проходят в условиях, когда при малых временах разрыва (больших концентрациях озона) релаксация напряжений не успевает произойти и распределение напряжений менее равномерное, чем в случае действия такого же среднего напряжения при $\epsilon = \text{const}$ (так как в последнем случае образцы специально подвергаются релаксации напряжений), можно ожидать, что для испытаний при σ или $P = \text{const}$ α будет больше, так как в этом случае доля молекул, напряженных до необходимого уровня, возрастает.

Опыт подтверждает это. Так, например α , определенное по данным Знаменского [6] для вулканизата СКБ, в области сравнительно больших концентраций озона равно 1,8, а при меньших концентрациях — 0,4. Пересчет данных Брэйдена и Гента [7] на координаты $\lg \tau_p - \lg c$ показывает, что для резин из НК $\alpha = 1$, для бутадиен-стирольного каучука $\alpha = 1,1$, в то время как при $\varepsilon = \text{const}$ для НК $\alpha = 0,6-1$, для бутадиен-стирольного $\alpha = 0,45-0,9$. Брэйден и Гент ставили опыты по определению скорости разрастания бокового надреза в образце, смазанном с поверхности силиконовой смазкой. В этих условиях молекулы полимера, находящегося на плоской поверхности образца перед устьем трещины, испытывающие сложные напряжения, не участвуют в процессе разрастания трещин, что должно было бы уменьшить α , так как в обычных условиях за счет этих молекул [П] возрастает. Несмотря на это обстоятельство α , как видно из приведенных данных, несколько больше или такого же порядка, как и при испытаниях в условиях $\varepsilon = \text{const}$. Сравнение наших результатов для неизированной резины из СКН-40 показывает, что при $\varepsilon = \text{const} \alpha = 0,75$, а при $\sigma = \text{const} \alpha = 1,2$. С другой стороны, параллельные испытания вулканизатов из карбоксилатного каучука СКС-30-1 в растворах уксусной и соляной кислот при $\varepsilon = \text{const}$ и при $\sigma = \text{const}$ показали одинаковые значения для α , что связано с набуханием поверхностного слоя образцов, рассасыванием напряжений и их более равномерным распределением.

Принципиальный и практический интерес представляет, с точки зрения концентрационной зависимости, переход от разрушения, сопровождающегося растрескиванием резин, к разрушению в агрессивной среде без появления видимых трещин. В последнем случае α всегда меньше единицы [1]. Так, для резин из фторкаучука типа Kel-F в HNO_3 $\alpha = 0,31$; для резин из бутилкаучука в HNO_3 при малых концентрациях $\alpha = 0,3$ (в то время как при больших концентрациях при наличии трещин $\alpha = 5,7$); для резин из СКС-30-1, вулканизованных серой, в HCl $\alpha = 0,63$. Это объясняется тем, что при разрушении в отсутствие макротрещин [П] можно считать постоянной. Изменение порядка и скорости реакции агрессивной среды с полимером при соблюдении изложенных выше условий будет отражаться на величине k и α в (1); однако это не должно отразиться на характере самой зависимости (1).

Выводы

1. Значение порога концентрации P_c зависит от величины приложенного напряжения. Если τ_p уменьшается с ростом σ , то P_c увеличивается; если τ_p растет с увеличением σ , то P_c уменьшается.

2. В области сравнительно больших концентраций, где коррозионное разрушение преобладает над процессами статической усталости, угол наклона прямых $\lg \tau_p - \lg c$ не зависит от величины напряжения ($\alpha = \text{const}$), а кажущаяся энергия активации процесса разрыва не зависит от концентрации среды.

3. В тех случаях, когда время до разрыва определяется скоростью роста трещин, а последняя пропорциональна скорости химического взаимодействия полимера со средой, коэффициент α зависит от адсорбционного взаимодействия (m), порядка химической реакции (q), а также от концентрации напряженных участков полимера [П].

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
4 I 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. С. Зуев, А. З. Борщевская, Докл. АН СССР, 144, 849, 1962.
- Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Докл. АН СССР, 116, 813, 1957.
- Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Труды НИИРП, сб. 3, 114, 1956.

4. Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Т. В. Лихтман, Высокомолек. соед., 5, 262, 1963.
5. Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Труды НИИРП, сб. 6, 3, 1960.
6. Н. Н. Знаменский, Ж. физ. химии, 30, 1092, 1956.
7. M. Braden, A. N. Gent, J. Appl. Polymer Sci., 3, 90, 1960; 3, 100, 1960; Kautschuk und Gummi, 14, 157, 1961; Proc. IPI, 8, 88, 1961.

DEPENDENCE OF THE LONGEVITY OF RUBBERS UPON THE CONCENTRATION OF THE CHEMICALLY AGGRESSIVE MEDIUM

Yu. S. Zuev, A. Z. Borshchevskaya

Summary

The value of the threshold concentration P_c depends upon the applied stress. If τ_p diminishes with increasing σ , P_c increases and if vice versa, it diminishes. In the region of comparatively large concentrations, when corrosive breakdown predominates over static fatigue processes, the slopes of the straight lines $\lg \tau_p - \lg c$ is independent of the stress (α -constant) and the apparent activation energy of rupture becomes independent of the concentration of the medium. In cases when the time up to rupture is determined by the rate of growth of cracks and the latter is proportional to the rate of chemical reaction between the polymer and the medium, the coefficient α depends upon the adsorption interaction (m), the order of the chemical reaction (q) and the concentration of the stressed regions of the polymer (P).