

**МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ
И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВУЛКАНИЗАТОВ
ПРИ СТАТИЧЕСКОМ И ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ**

C. M. Кавун, M. M. Подколзина, Z. N. Тарасова

Деструктивные процессы в вулканизационных сетках, протекающие при термическом и термоокислительном воздействиях, складываются из реакций разрыва молекулярных цепей и поперечных связей. Это приводит к потере ряда технических свойств резин (усталости) и сокращает срок службы изделий из них.

Метод химической релаксации напряжений, впервые предложенный Тобольским [1] и нашедший свое дальнейшее развитие в работах других авторов [2—4], позволяет исследовать термическую и термоокислительную деструкцию вулканизационной сетки в условиях постоянства деформаций.

Особый интерес представляет исследование влияния динамического нагружения на скорость распада вулканизационной сетки. Регистрация напряжения в вулканизатах, подвергаемых динамическому (циклическому и многократному) нагружению, несмотря на кажущуюся сложность, не является принципиальной проблемой. Применение различных тензодатчиков с последующим усилением поступающего с них электрического сигнала позволяет осуществлять этот процесс непрерывно с помощью электронных или шлейф-осциллографов. Поскольку величина динамической составляющей напряжения при достаточно высоких температурах подчиняется тем же закономерностям, что и статическая составляющая, эти измерения «динамической релаксации» в принципе позволяют рассчитать скорость деструкции сетки ненаполненных вулканизатов.

Осложняющим обстоятельством исследований в динамическом режиме является быстрое накопление в вулканизате остаточной деформации и поэтому более удобным и строгим методом является испытание на динамическую ползучесть (крип) [5].

**Значения констант скорости статической ($k_{ст}$) и динамической ($k_{дин}$)
ползучести серных вулканизатов НК в вакууме при 110°**

Показатели	Состав вулканизатов, вес. % на 100 вес. % каучука				
	сантокюр : сера		дифенилгуанидин : сера		тетратио-диморфолин
	1,5 : 1	0,8 : 2	1 : 1	1 : 2	3,6
$k_{ст} \cdot 10^3$ мин.	2,8	6,0	7,0	9,2	5,0
$k_{дин} \cdot 10^3$ мин.	6,3	13,5	19,3	27,6	7,9
Коэффициент активации	2,2	2,2	2,8	3,0	1,5
$k_{дин}/k_{ст}$					

Проведенные ранее работы [6, 7], в которых исследовалась динамическая ползучесть резин, давали лишь качественную информацию, а использованные приборы не позволяли количественно оценить влияние динамического нагружения на скорость химической деструкции вулканизатов.

Динамическое нагружение в принципе может ускорять, прежде всего, термический распад вулканизационной сетки. Кроме того, динамическая ползучесть резин в присутствии кислорода воздуха может ускоряться и реакциями окислительной деструкции. Поэтому для того чтобы установить, на какие стадии химической деструкции вулканизатов влияет динамическое нагружение, необходимо проводить исследования не только на воздухе, но и в вакууме в достаточно широком диапазоне температур (80—170°). Существующие конструкции приборов не дают такой возможности, так как в их рабочих терmostатируемых камерах расположены элементы электрической и механической схем — электродвигатели, редукторы, реле, соленоиды и т. п.

В предлагаемой конструкции (рис. 1) указанные недостатки были устранены.

Образец 1, помещенный в терmostатирующую камеру 2, зажимами 3 и 4 скреплен со штоками 11 и 6. Нижний шток 6 соединен с эксцентриковым механизмом вибратора 7 с плавноМеняющимся эксцентриком. Эксцентриковый механизм снабжен приводом 8. Для осуществления передачи вибрации с эксцентрика на нижний зажим

в любой газовой среде и вакууме шток 6 герметизирован резиновым вакуумным шлангом, аналогично прибору, описанному в [8]. Шток 5 верхнего зажима шарнирно соединен с подвижным динамометром 9, представляющим собой плоскую стальную пружину с наклеенным на нее проволочным тензодатчиком 10. Динамометр через шток 11, также помещенный в резиновый шланг 12, соединен с ходовой гайкой 13, перемещающейся по винту 14, жестко соединенному с валом реверсивного двигателя 15. Тензодатчик 10 соединен с тензометрическим усилителем 16 типа 8-АНЧ, на выходе которого формируется электрическое напряжение, пропорциональное механическому напряжению в образце. Напряжение с выхода тензометрического усилителя поступает через микровыключатель 17 на дифференциальный вольтметр 18 (милливольтметр типа Н-373 с нулевой отметкой в центре шкалы).

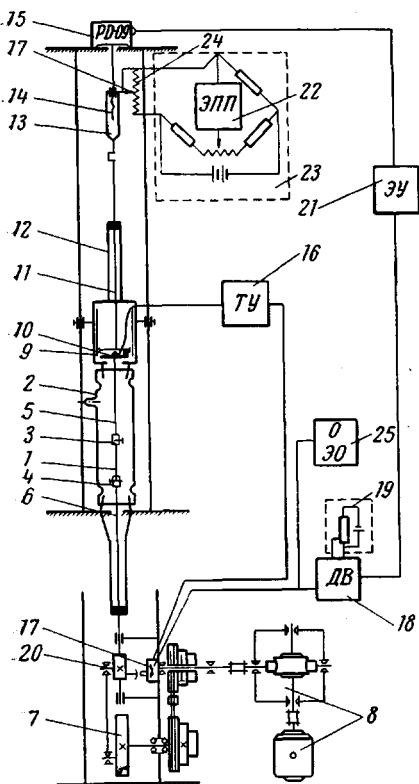


Рис. 1. Схема прибора для измерения динамической ползучести

ность замыкания микровыключателя составляет 0,03—0,05 сек. (при длительности цикла нагружения 0,1—0,4 сек.), на экране наблюдается синусоида, прерываемая всплесками, соответствующими моментам замыкания микровыключателя. Для соблюдения требуемого режима всплески должны располагаться по оси наблюдаемой на экране синусоиды, что достигается перемещением микровыключателя относительно плунжера 20 с помощью микровинта и его последующей фиксации.

После установки микровыключателя и перевода его в режим измерения на вход дифференциального вольтметра будут поступать импульсы напряжения, равные разнице между заданными напряжением и значением напряжения на выходе усилителя 16, соответствующего средней нагрузке в образце. В случае разбаланса заданного напряжения с напряжением, соответствующим средней нагрузке в образце, стрелка дифференциального вольтметра в момент сравнения отклонится в зависимости от знака разбаланса в ту или иную сторону. На шкале дифференциального вольтметра по обе стороны от нулевой отметки расположены контактные пары, замыкаемые стрелкой. Контактные пары подключены к «электронному ключу» 21, анодные цепи которого нагружены на высокоомное реле, причем включение последних вызывает вращение реверсивного двигателя 15, перемещающего динамометр 9 в нужном направлении до устранения разбаланса дифференциального вольтметра 18. В режиме разбаланса стрелка вольтметра с частотой, равной частоте нагрузки образца, ударялась бы о правую или левую контактные пары. Конструкция электронного ключа такова, что сразу же за первым замыканием любой контактной пары система реле отключает вольтметр 18 от измерительной схемы и в течение нескольких секунд корректирует λ.

Так как в испытуемом образце средняя нагрузка за цикл поддерживается постоянной, образец все время вытягивается. Эта величина динамической ползучести регистрируется самоизощущим потенциометром 22, включенным в диагональ моста

В течение каждого цикла растяжения напряжение в момент, соответствующий среднему значению нагрузки в образце (статическая составляющая), с помощью микровыключателя с выхода тензометрического усилителя подается на дифференциальный вольтметр и сравнивается с заданным постоянным напряжением 19, пропорциональным статической составляющей. Для фиксации включения микровыключателя в момент среднего растяжения образца предусмотрено перемещение его относительно плунжера 20, совершающего обратно-поступательные движения в фазе с растяжением (деформированием) образца. Для поддержания указанного режима необходимо контролировать среднее значение нагрузки f_0 за цикл. С этой целью в приборе предусмотрено вспомогательное приспособление, позволяющее установить микровыключатель в положение, соответствующее его замыканию в момент среднего значения нагрузки в образце за цикл. Приспособление включает низкочастотный осциллограф (типа ЭНО-1), присоединенный на выходе усилителя 16 и тумблер, соединяющий контакты микровыключателя со входом осциллографа. Поскольку длительность замыкания микровыключателя составляет 0,03—0,05 сек. (при длительности цикла нагружения 0,1—0,4 сек.), на экране наблюдается синусоида, прерываемая всплесками, соответствующими моментам замыкания микровыключателя. Для соблюдения требуемого режима всплески должны располагаться по оси наблюдаемой на экране синусоиды, что достигается перемещением микровыключателя относительно плунжера 20 с помощью микровинта и его последующей фиксации.

После установки микровыключателя и перевода его в режим измерения на вход дифференциального вольтметра будут поступать импульсы напряжения, равные разнице между заданными напряжением и значением напряжения на выходе усилителя 16, соответствующего средней нагрузке в образце. В случае разбаланса заданного напряжения с напряжением, соответствующим средней нагрузке в образце, стрелка дифференциального вольтметра в момент сравнения отклонится в зависимости от знака разбаланса в ту или иную сторону. На шкале дифференциального вольтметра по обе стороны от нулевой отметки расположены контактные пары, замыкаемые стрелкой. Контактные пары подключены к «электронному ключу» 21, анодные цепи которого нагружены на высокоомное реле, причем включение последних вызывает вращение реверсивного двигателя 15, перемещающего динамометр 9 в нужном направлении до устранения разбаланса дифференциального вольтметра 18. В режиме разбаланса стрелка вольтметра с частотой, равной частоте нагрузки образца, ударялась бы о правую или левую контактные пары. Конструкция электронного ключа такова, что сразу же за первым замыканием любой контактной пары система реле отключает вольтметр 18 от измерительной схемы и в течение нескольких секунд корректирует λ.

Так как в испытуемом образце средняя нагрузка за цикл поддерживается постоянной, образец все время вытягивается. Эта величина динамической ползучести регистрируется самоизощущим потенциометром 22, включенным в диагональ моста

Уинстона 23, одним из плеч которого является прямолинейный реохорд 24; подвижный контакт реохорда 17 соединен с ходовой гайкой 13. Смещение последней по абсолютной величине равно увеличению статической составляющей деформации образца в ходе опыта.

Падение амплитуды динамической составляющей напряжения можно регистрировать с помощью шлейфного или электронного осциллографа 25. Герметичная терmostатируемая камера 2 из стекла соединена с вакуумной установкой (форвакуумный и диффузионный масляные насосы), что позволяет проводить испытания в вакууме или в инертной среде. Контроль температуры образца и ее регулирование

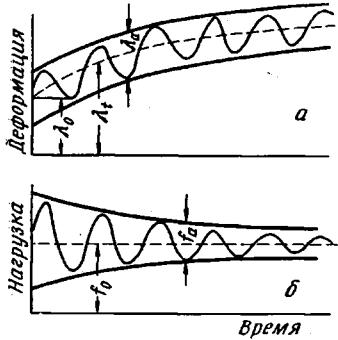


Рис. 2. Зависимость деформации (а) и напряжения (б) от времени:
а — амплитуда динамической составляющей деформации $\lambda_d = \text{const}$; б — статическая нагрузка $f_0 = \text{const}$

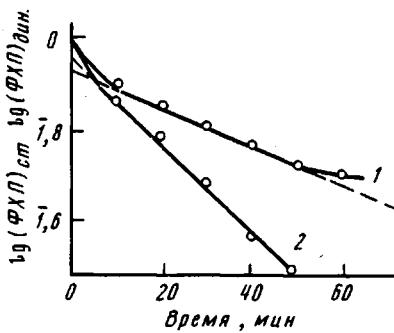


Рис. 3. Кинетика статической (1) и динамической (2) ползучести сернокорного вулканизата НК: $\lambda_0 = 200$; $\lambda_a = 100\%$

осуществляется с помощью хромель-копелевой термопары, которая при необходимости может быть приведена в контакт с образцом. Термопара присоединена к регулирующему электронному потенциометру типа ЭПВ.

На рис. 2 представлены временные зависимости напряжения и деформации в образце, подвергаемом утомлению в режиме динамической ползучести. Можно видеть, что выбранный режим утомления аналогичен режиму статической ползучести, различие состоит лишь в наложении динамической составляющей деформации.

Динамическая ползучесть аналогично статической обусловлена деструкцией пространственной сетки вулканизата. Согласно классическому соотношению теории высокозластичности напряжение в образце ненаполненного вулканизата, растянутом в λ раз, отнесенное к его начальному сечению, f определяется из соотношения

$$f = 3N_t kT (\lambda_t - 1/\lambda_t^2), \quad (1)$$

где N_t — концентрация эластически активных цепей вулканизационной сетки, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, индекс t относится к времени от начала опыта.

В режиме статической ползучести f поддерживается постоянным и длина образца увеличивается вследствие деструкции (уменьшение N_t). Используя соотношение (1), Тобольский показал [9], что данные химической ползучести подобно результатам по химической релаксации напряжения могут быть использованы для определения констант скорости распада вулканизационной сетки.

С этой целью Тобольский ввел функцию химической ползучести ($\Phi\chi\pi$)

$$\Phi\chi\pi = \frac{\lambda_0 - \lambda_0^{-2}}{\lambda_t - \lambda_t^{-2}}, \quad (2)$$

где индекс 0 — относится к началу опыта.

Если распад сетки происходит по реакции первого порядка, то полулогарифмическая зависимость $\Phi\chi\pi$ от времени позволяет найти константу скорости этой реакции (k'):

$$\lg \frac{\lambda_0 - \lambda_0^{-2}}{\lambda_t - \lambda_t^{-2}} = \lg \frac{N_t}{N_0} = -k't \quad (3)$$

На практике имеется, по крайней мере, два ограничения для использования этой зависимости.

Уравнение (3) не учитывает замедления ползучести вследствие протекания вторичных процессов, ведущих к структурированию.

В действительности уравнение состояния для ненаполненных вулканизатов описывается не теоретической зависимостью (1), а полуэмпирической формулой, предложенной Муни и Ривлинем [10, 11]

$$f = 2A_0 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) (\lambda^2 - 1/\lambda), \quad (4)$$

где A_0 — начальное сечение образца, член C_1 — имеет классическое толкование ($C_1 = NkT / 2$), тогда как физический смысл эмпирической константы C_2 до настоящего времени не вполне ясен.

Имеются предположения, что параметр C_2 связан с межмолекулярным отталкиванием «непересекаемостью» макромолекул [12], которое не учитывается в теории высокопластичности.

Несмотря на эти ограничения, очевидным является тот факт, что они в одинаковой мере должны повлиять на величину констант статической и динамической ползучести, ибо деформационный режим, в котором проводятся эти опыты, по существу одинаков. Различие состоит лишь в наложении относительно небольшой синусоидальной составляющей нагрузки.

Таким образом, хотя количественная интерпретация констант, определяемых по уравнению (3), затруднительна, их сопоставление в принципе позволяет ответить на вопрос, влияет ли динамический режим нагружения на скорость деструкции вулканизационной сетки. Для иллюстрации на рис. 3 сопоставлена кинетика динамической и статической ползучести серных вулканизатов НК при 100° в вакууме (соотношение сантокюра и серы в вулканизате 1,5 : 1).

Как видно, на начальных участках кинетических кривых (до 10 мин.) в координатах $\lg \Phi_{ХП}$ — время наблюдается быстрый спад, после чего в течение 50 мин. зависимость остается линейной. Далее происходит постепенное замедление процесса, обусловленное, по-видимому, вторичным сшиванием.

Значения констант скорости термической деструкции серных вулканизатов НК (в вакууме) в условиях статической и динамической ползучести приведены в таблице, из которой следует, что многократное динамическое нагружение ускоряет (активирует) термический распад вулканизационной сетки в 1,5—3 раза в зависимости от структуры вулканизата.

Таким образом, предложенная в данной работе конструкция прибора для измерения динамической ползучести позволяет дифференцированно изучать роль динамического нагружения и химических реакций при утомлении резин, обнаружить механическую активацию реакции деструкции, исследовать ее природу и роль в утомлении.

Выводы

Предложен метод измерения динамической ползучести резин, позволяющий исследовать распад вулканизационной сетки при термическом и термоокислительном воздействии в условиях динамического нагружения.

Установлено, что измерение динамической ползучести дает количественную информацию о влиянии многократного циклического нагружения на скорость химической деструкции вулканизатов в процессе утомления.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
17 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Tobolsky, J. B. Prettman, J. H. Dillon, J. Appl. phys., 15, 309, 1944.
2. P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 56, 722, 1960.
3. А. С. Лыкин, Коллоидн. ж., 26, 697, 1964.
4. J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 57, 839, 1961.
5. Д. Диллон, Сб. Усталость высокополимеров, Госхимиздат, 1957.
6. В. Г. Эпштейн, Сб. Старение и утомление каучуков и резин, Госхимиздат, 1952.
7. Б. А. Догадкин, К. Г. Куанышев, В. Е. Гуль, Коллоидн. ж., 27, 182, 1965.
8. A. Gent, J. Polymer Sci., 6, 497, 1962.
9. А. В. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
10. M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.
11. S. M. Gamble, L. Mullinz, R. S. Rivlin, Trans. Faraday Soc., 43, 1095, 1953.
12. Л. С. Присс, Ж. техн. физики, 28, 636, 1958.

METHOD OF INVESTIGATION OF THERMAL
AND THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF VULCANIZATES
UNDER STATIC AND DYNAMIC LOADS

S. M. Kavun, M. M. Podkolzina, Z. N. Tarasova

S u m m a r y

A method for measuring dynamic creep is described, which permits to investigate the vulcanization network rupture during thermal and thermal-oxidative ageing. It has been found that, just as static creep, dynamic creep results from degradation of the vulcanization network. The dynamic creep measurement affords quantitative information on the effect of multiple cyclic load on the rate of chemical degradation of the vulcanization network due to fatigue. A new design of the instrument is suggested, which, unlike the earlier ones, permits to conduct tests not only in air, but also under vacuum in a wide temperature range (80-170°).
