

УДК 541.64:539.3

О РОЛИ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ПРОЦЕССЕ РАЗРУШЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

*М. Г. Фальковский, В. И. Железнов, Ю. А. Антонов,
Л. Д. Гальперина, Н. Ф. Матвеева*

Изучены закономерности разрушения вулканизата каучука СКН-18-1 в переходном и развитом высокоэластическом состояниях. Показано, что наблюдаемая на опыте зависимость прочности от времени и температуры является следствием участия в механизме разрушения эластомера главным образом физических связей. Подтверждено существование безопасного напряжения и предложен способ его оценки.

Согласно кинетической концепции прочности, механическое разрушение полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, рассматривается как процесс последовательного разрыва тепловыми флуктуациями нагруженных химических связей [1, 2]. Есть также работы, в которых эта концепция распространяется на высокоэластическое состояние полимеров и, в частности, на сшитые эластомеры [3, 4].

Между тем рядом авторов высказываются иные точки зрения о механизме разрушения полимеров. Так, например, в работах [5–8] полагается, что при определенных условиях разрушение может представлять собой сложный процесс последовательного распада как химических, так и физических связей. Причем в исследованиях [9–13] эти предположения нашли свое экспериментальное подтверждение. Что касается разрушения эластомеров, то некоторые авторы [14] приписывают решающую роль в этом процессе последовательному распаду межмолекулярных связей. Другие же [15, 16] считают, что природа механического разрушения эластомеров различна в зависимости от их жесткости. По мнению этих авторов разрушение низкомодульных резин определяется последовательным разрывом межмолекулярных физических связей, а высокомодульных — разрывом химических связей.

Как будет показано в настоящей работе, вопрос о роли химических и физических связей в процессе разрушения полимеров тесно связан с вопросом о существовании важной для инженерных расчетов характеристики — безопасного напряжения или, точнее, предела статической усталости. На сегодня остается невыясненным, существует ли такое напряжение, ниже которого полимер принципиально не должен разрушаться (если, конечно, он термически устойчив, не подвержен воздействию агрессивных сред, пониженциальному облучению и т. д.). Известен ряд работ [16–20], в которых в той или иной форме высказываются предположения или предпринимаются попытки обоснования существования безопасного напряжения для твердых хрупких тел, для полимеров и эластомеров. Однако экспериментального подтверждения эти работы пока не получили. Следует отметить, что в научном плане этот вопрос чрезвычайно сложен, так как с помощью общепринятых методов физико-механических испытаний вряд ли возможно доказать принципиальное существование безопасного напряжения.

Цель настоящей работы — выяснение роли химических и физических связей полимеров в процессе их разрушения, а также получение на этой основе дополнительной информации о существовании предела статической усталости.

Наиболее удобными объектами для подобного рода исследований являются вулканизаты каучуков. Именно в сшитых полимерах можно, сохранив заданную химическую структуру (строение и плотность пространственной химической сетки), сравнительно просто * и в довольно широких пределах регулировать интенсивность межмолекулярного физического взаимодействия.

В данной работе объектом исследования служил карбоксилсодержащий дивинилнитрильный каучук СКН-18-1, отверженный эпоксидной смолой ЭД-20. Испытания проводили под действием растягивающих напряжений по методике и на приборах, описанных в [21, 22].

Чтобы выявить условия разрушения эластомера (температурные области его физических состояний), первоначально были получены термомеханические кривые (ТМК), т. е. зависимости относительного удлинения ε от температуры T для времени действия нагрузки $t=1$ и 1000 сек. (соответственно кривые I и I' на рис. 1). Как видно из рис. 1, диапазон температур -30 — $+90^\circ$ соответствует области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В этой области температур наиболее ярко проявляют себя процессы внутри- и межмолекулярных перегруппировок: ползучесть носит запаздывающий, релаксационный характер (деформация существенно зависит от времени действия нагрузки). При $90 \leq T \leq 150^\circ$ наблюдается область развитого высокоэластического состояния, в котором конформационные превращения успевают пройти за время, меньшее времени нагружения (<1 сек.); с приложением нагрузки деформация практически сразу достигает своего равновесного значения (ТМК для разного времени действия нагрузки, отличающегося на три порядка, сливаются). Из рис. 1 видно также, что в набухшем состоянии во всей исследованной области температур (-30 до $+80^\circ$) эластомер находится в развитом высокоэластическом состоянии; процессы конформационных перегруппировок протекают за время, меньшее времени нагружения (кривые для $t=1$ и 1000 сек. совпадают).

Таким образом, термомеханические исследования позволили выделить достаточно широкую область развитого высокоэластического состояния (-30 — $+80^\circ$ — для набухших образцов и 90 — 150° — для ненабухших), в пределах которой физическое взаимодействие предельно ослаблено и им практически можно пренебречь при изучении влияния природы связей на процесс разрушения эластомера. Можно принять, что в развитом высокоэластическом состоянии сопротивление разрушению будут оказывать только химические связи его пространственной сетки. В переходной же области ($-30 \leq T < 90^\circ$), где физическим взаимодействием пренебречь нельзя, в противодействии разрушению эластомера будут участвовать, кроме химических, также и физические связи.

Перейдем теперь к исследованию прочностных свойств эластомера. Как видно из рис. 2 **, в исследованном диапазоне температур, соответствующем области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, прочность носит четко выраженный временевой характер. Причем, чем ниже температура, тем более ярко проявляется зависимость прочности от времени (тем более пологи кривые $\lg \tau(\sigma)$). Наоборот, с ростом температуры временная зависимость прочности становится слабее (кривые $\lg \tau(\sigma)$ круче). Заметим, что увеличение времени действия нагрузки, подобно

* Например, варьируя температуру или подвергая эластомер набуханию в растворителях.

** Каждая точка на кривых является усредненным значением нескольких испытаний. Доверительные интервалы рассчитаны для вероятности 0,95.

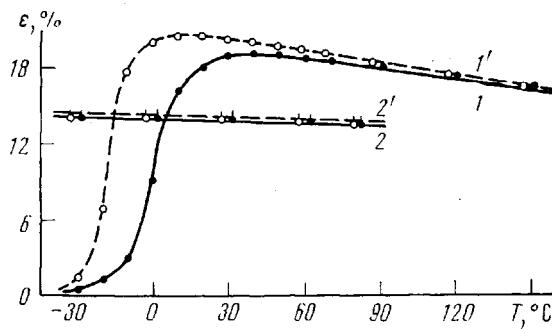


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения от температуры при $\sigma=0,02 \text{ кГ/мм}^2$ для ненабухших образцов (1, 1') и образцов, набухших в ДМФА (2, 2') при времени действия нагрузки 1 (1, 2) и 1000 сек. (1', 2')

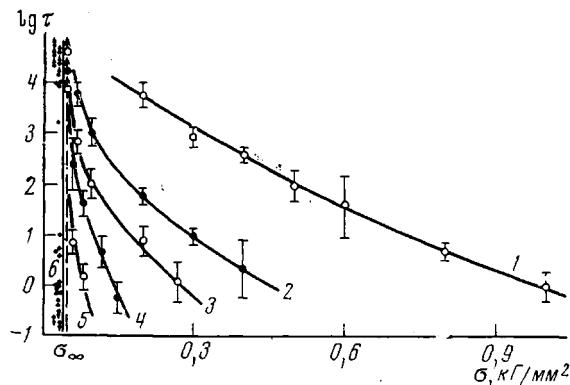


Рис. 2. Зависимость долговечности (τ , сек.) от напряжения при -10 (1), 0 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5) и 90° (6)

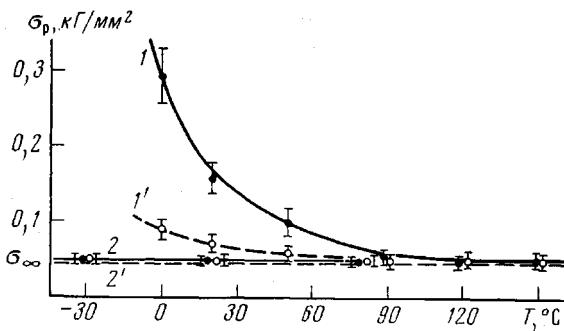


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения от температуры для ненабухших образцов (1, 1') и образцов, набухших в ДМФА (2, 2') при $v=10^{-2}$ (1, 2) и $10^{-5} \text{ кГ/мм}^2 \cdot \text{сек}$ (1', 2')

росту температуры, также приводит к вырождению зависимости прочности от времени — кривые $\lg \tau(\sigma)$ при высоких уровнях долговечности становятся все более и более крутыми.

С переходом в область развитого высокоэластического состояния установить зависимость долговечности от напряжения становится практически невозможным вследствие очень большого разброса экспериментальных данных. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты испытаний

для $T=90^\circ$ и $c=0,05 \text{ кГ/мм}^2$ (кривая 6*). Видно, что при одном и том же напряжении лишь часть образцов разрушилась за конечное время; для остальных образцов уровни долговечности фактически не измерены. Известно лишь, что их значения либо стремятся вверх (что и обозначено стрелками вверху), либо долговечность образцов составляет величину, меньшую времени нагружения (стрелки внизу). Полученные результаты позволяют считать, что с переходом в область развитого высокоэластического состояния прочность образцов практически полностью перестает зависеть от времени (кривая 6 приближается к вертикали).

Примечательно, что в развитом высокоэластическом состоянии прочность сплошного эластомера оказалась независящей не только от времени, но и от температуры. Так, изменение температуры от 90 до 150° для ненабухших и от -30 до 80° для набухших образцов не повлияло на результаты измерения долговечности. Во всех случаях вблизи одного и того же значения $\sigma=0,05 \text{ кГ/мм}^2$ мы, как правило, наблюдали два крайних случая: образец либо разрушался сразу (в момент нагружения), либо стоял под нагрузкой столь долго, что нельзя было дождаться его разрушения. Можно поэтому предположить, что при всех температурах, соответствующих развитому высокоэластическому состоянию вулканизата, зависимости $\lg \tau(\sigma)$ вырождаются в единую вертикальную прямую (пунктирная линия на рис. 2). Эта прямая $\sigma=\sigma_\infty$ является, по-видимому, пределом, к которому стремятся (с ростом долговечности) кривые $\lg \tau(\sigma)$ в переходной области температур (кривые 1—5). Само же значение σ_∞ может, видимо, рассматриваться как предел статической усталости эластомера.

Итак, изучение с кинетических позиций прочности сплошного эластомера в высокоэластическом состоянии показывает, что зависимость прочности от времени и температуры обнаруживается лишь в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, т. е. только тогда, когда в сопротивлении разрушению помимо химических связей участвует и физическое взаимодействие. Это дает основание полагать, что разрушение эластомера в переходной области определяется, главным образом, процессами перегруппировок, актами постепенного преодоления физических связей. Если же процессы межмолекулярных перегруппировок успевают пройти за время, меньшее времени нагружения (в условиях развитого высокоэластического состояния), и противодействие разрыву оказывают только химические связи пространственной сетки эластомера, то его прочность перестает зависеть как от времени, так и от температуры.

Высказанное предположение представляется настолько важным, что для его признания требуются дополнительные подтверждения иными методами. В настоящей работе мы воспользовались методом испытания образцов с постоянной скоростью роста напряжения, позволяющим получить более подробную информацию об особенностях разрушения эластомера в развитом высокоэластическом состоянии. Использовали две скорости нагружения v , различающиеся между собой в 1000 раз.

Из рис. 3 видно, что для ненабухшего эластомера в диапазоне температур 0 — 90° , соответствующем области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, величина разрушающего напряжения монотонно падает с ростом температуры. Причем меньшей скорости нагружения соответствует меньшее значение σ_p и значительно более пологая зависимость σ_p от T . В области развитого высокоэластического состояния (при $T \geq 90^\circ$) величина разрушающего напряжения перестает зависеть как от температуры, так и от скорости нагружения. Для набухших же образцов значения σ_p во всем исследованном диапазоне температур (-30 — $+80^\circ$) оказались не зависящими ни от температуры, ни от скорости нагружения и совпали с прочностью ненабухших образцов для области температур 90 — 150° .

* Для наглядности значения долговечности при 90° условно смешены влево по оси абсцисс.

Данные рис. 3 полностью подтверждают высказанные выше предположения. Они позволяют сделать заключение о том, что зависимость прочности пространственно-спирального эластомера от времени и температуры проявляется в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние и обусловлена деформационными процессами, преодолением физических связей. В условиях же развитого высокоэластического состояния, когда физическое взаимодействие макромолекул эластомера предельно ослаблено (безразлично каким путем, за счет ли повышения энергии теплового движения или за счет введения в полимер растворителя), т. е. когда противодействие разрушению оказывают только химические связи пространственной сетки, на опыте наблюдается практическая независимость прочности образца σ_p от времени действия нагрузки (скорости нагружения) и температуры. Это означает, что когда влияние физических связей на сопротивление разрыву полностью исключено, говорить о ведущей роли тепловых флуктуаций в механизме разрушения пространственной химической сетки полимера невозможно. Если даже и допустить, что в этих условиях в принципе сохраняется термофлуктуационный характер разрушения химических связей сетки, то скорость этого процесса столь ничтожна, что экспериментально не обнаруживается.

Действительно, как видно из рис. 3, в интервале температур $-30 - +150^\circ$, который соответствует развитому высокоэластическому состоянию эластомера, величина σ_p выражается прямой, параллельной оси абсцисс, т. е. не зависит ни от температуры, ни от скорости нагружения. Поэтому в инженерных расчетах можно с уверенностью считать, что разрушение химической сетки (если она, конечно, достаточно термостойка) наступает критически и атермически, а прочность этой сетки можно принять в качестве безопасного напряжения или точнее предела статической усталости σ_∞ , ниже которого эластомер не должен разрушаться сколь угодно долго. Значение σ_∞ может быть определено при испытании набухших в «сильных» растворителях образцов с постоянной скоростью нагружения. Критерием правильного определения σ_∞ следует принять совпадение значений разрушающего напряжения при испытаниях с различающейся на несколько порядков скоростью нагружения.

Следует заметить, что результаты настоящей работы находятся в согласии с экспериментальными данными, полученными ранее. Так в работе [23] было установлено, что сопротивление разрыву бутадиенстирольного каучука СКС-30 резко понижается с ростом температуры в области $10 - 80^\circ$, а далее вплоть до 140° меняется незначительно. В работе [14] на примере вулканизатов СКН-18, 26 и 40, различающихся только концентрацией полярных нитрильных групп, показано, что с ростом интенсивности межмолекулярного взаимодействия прочность эластомера при обычных методах испытания возрастает. В то же время при так называемом квазивновесном способе деформирования образцов их прочность, независимо от полярности, нивелируется. Значению квазивновесного разрушающего напряжения авторы придают смысл прочности химической пространственной сетки и полагают, что она не зависит ни от температуры, ни от скорости деформирования. Можно привести и еще ряд работ [24-27], результаты которых в той или иной степени подкрепляют развивающуюся в настоящей работе концепцию.

Исходя из изложенного выше, можно высказать некоторые рекомендации для решения практических задач по научно-обоснованному выбору эластомеров с заданными свойствами и для повышения их надежности при эксплуатации в конкретных условиях. Так, например, если данная деталь или конструкция должна длительное время оказывать сопротивление статическим нагрузкам, необходимо в первую очередь повысить ее предел статической усталости σ_∞ . Поскольку этот предел определяется прочностью пространственной химической сетки, повысить его можно за счет синтеза эластомера с более прочными химическими связями сетки,

за счет повышения ее регулярности, выбора оптимальной плотности сетки и т. д. Если же по условиям эксплуатации на конструкцию действуют значительные нагрузки, но в течение сравнительно небольшого отрезка времени, то для этой цели следует использовать эластомер с достаточно сильным межмолекулярным физическим взаимодействием. Естественно, что последнее должно регулироваться в разумных пределах, чтобы полимер не потерял своих ценных свойств эластомера.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
19 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
2. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физ. наук, 106, 193, 1972.
3. М. М. Резниковский, К. Н. Лазарева, Механика полимеров, 1965, № 6, 85.
4. В. Р. Регель, Механика полимеров, 1971, 98.
5. A. V. Tobolsky, H. Eyring, J. Chem. Phys., 11, 125, 1943.
6. B. D. Coleman, J. Polymer Sci., 20, 447, 1956.
7. F. Bueche, J. Appl. Phys., 29, 1231, 1958.
8. В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1968, 474.
9. Л. С. Мороз, Ю. Д. Хесин, Т. К. Маринец, Физ. металлов и металловед., 13, 912, 1962.
10. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Физика твердого тела, 6, 1430, 1964.
11. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов, Высокомолек. соед., А9, 365, 1967.
12. Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Механика полимеров, 1967, 1054.
13. В. А. Мальчевский, В. Р. Регель, В. И. Железнов, М. Г. Фальковский, Механика полимеров, 1973, 355.
14. В. Е. Гуль, Н. Я. Сиднева, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 13, 422, 1951.
15. Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, 28, 287, 1958.
16. Г. М. Бартенев, С. В. Буров, Ж. техн. физики, 26, 2558, 1956.
17. A. Holland, W. Turner, J. Soc. Glass Technol., 24, 101, 1940; 32, 5, 1948.
18. Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 9, 53.
19. F. Bueche, J. Appl. Phys., 26, 1133, 1955.
20. О. Ф. Шленский, В. В. Лаврентьев, Механика полимеров, 1970, 668.
21. В. И. Железнов, М. Г. Фальковский, В. А. Мальчевский, Заводск. лаб., 39, 476, 1973.
22. В. И. Железнов, М. Г. Фальковский, В. А. Мальчевский, Заводск. лаб., 40, 745, 1974.
23. Б. А. Догадкин, Д. М. Сандромирский, Коллоидн. ж., 13, 267, 1951.
24. В. Е. Гуль, И. И. Фарберова, Коллоидн. ж., 18, 660, 1955.
25. H. K. Muller, W. G. Knauss, Trans. Soc. Rheol., 15, 217, 1971.
26. В. И. Железнов, Л. Д. Гальперина, Н. С. Кондаков, К. Г. Мисюк, М. Г. Фальковский, Труды МХТИ, 1972, вып. 70, стр. 263.
27. К. Г. Мисюк, М. Г. Фальковский, А. Ф. Кривошепов, М. А. Лагутин, В. Г. Плещаков, Синтез и физико-химия полимеров, 1973, № 12, 72.