

УДК 541.64:539.3

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ ВЯЗКОУПРУГОСТИ И РАЗРУШЕНИЯ

Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А., Алексеев В. В.

Данные, полученные при исследовании температурно-временных зависимостей комплекса важнейших механических характеристик спищих и неспищих эластомеров (релаксация напряжения, вязкое течение, процессы разрушения, связанные с долговечностью и разрывным напряжением), и их анализа приводят к выводу, что выше температуры стеклования и ниже температуры химической релаксации температурная зависимость вязкоупругих процессов и процессов разрушения характеризуется одной и той же энергией активации. Так как такая же энергия активации характерна и для λ -процессов релаксации в эластомере, то, следовательно, механизм процессов вязкоупругости и разрушения эластомера определяется молекулярной подвижностью надмолекулярных структур — микроблоков. Различие между всеми процессами заключается в нетемпературных коэффициентах в уравнениях вязкости, релаксации напряжения, долговечности. Разрывное напряжение характеризуется более сложной температурной зависимостью. Энергия активации указанных процессов инвариантна относительно напряжений (до 100 кГ/см²), деформации растяжений (до 300%) и не зависит от того, спищ или не спищ эластомер.

Релаксационные процессы в эластомерах являются основой для понимания природы процессов вязкоупругости в этих материалах. Эластомеры характеризуются двумя основными релаксационными механизмами [1]. Один из них — α -процесс связан с молекулярной подвижностью свободных сегментов, не входящих в микроблоки надмолекулярных структур. Он ответствен за быструю высокоэластическую деформацию и релаксационные процессы в переходной области от стеклообразного к высокоэластическому состоянию (процесс стеклования и др.); другой — относится к группе λ -процессов, связанных с термофлуктуационной природой микроблоков (упорядоченных микрообластей) в эластомерах. Процессы λ -релаксации характеризуются различными дискретными временами релаксации с одной и той же энергией активации. Эти процессы протекают в области высокоэластического плато и ответственны за медленный физический процесс релаксации и вязкое течение. В спищих эластомерах кроме α - и λ -процессов при высоких температурах наблюдается δ -процесс химической релаксации.

В работе [2] на основе данных, полученных при исследовании различных механических свойств эластомеров, было отмечено совпадение энергий активации процессов вязкоупругости и разрушения. Из этого следовало предположение об общности природы этих процессов. Однако полной уверенности в этом утверждении не было, так как исследования проводили разные авторы на разных партиях и марках эластомеров, а также не был четко решен вопрос, насколько широки температурно-силовые диапазоны, в которых справедлива инвариантность температурного коэффициента (энергии активации).

Релаксационные процессы в полимерах имеют термоактивационный механизм, и температурная зависимость их вязкоупругих свойств характеризуется энергией активации этих процессов. Из кинетической концеп-

ции разрушения твердых тел Журкова [3—5] следует, что процессы разрушения также имеют термоактивационную природу. Так, хрупкое разрушение полимеров не относится к релаксационным процессам, но его механизм связан с термофлуктуационным разрывом химических связей. При переходе из хрупкого в нехрупкое, а затем в высокоэластическое состояние роль процессов вязкоупругости возрастает и становится определяющей в кинетике разрушения [5, 6]. Одновременно с этим начинают играть роль и становятся определяющими в кинетике разрушения межмолекулярные взаимодействия в эластомерах [7].

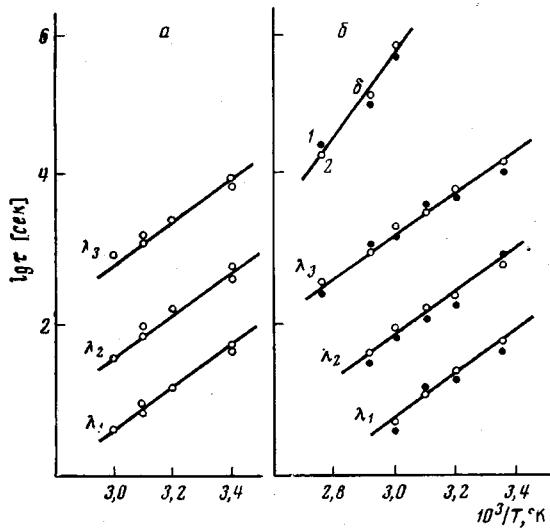


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость логарифма времени релаксации для трех λ_i -процессов медленной стадии физической релаксации:

а — неспицтого, б — спицтого эластомера СКС-30 с 2% S; данные получены из максимума непрерывного спектра времени релаксации (1) и из дискретного спектра (2); δ -процесс химической релаксации

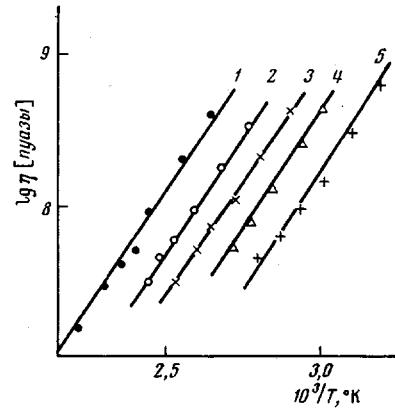


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость логарифма вязкости эластомера СКС-30 при различных постоянных напряжениях:

1 — 0,4; 2 — 0,75; 3 — 0,88; 4 — 1,0; 5 — 1,15 kG/cm^2

Ниже приводятся данные по исследованию температурной зависимости комплекса характеристик: релаксации напряжения, вязкости, процессов разрушения (долговечности и разрывного напряжения). Для исследований в качестве основного эластомера был выбран бутадиен-стирольный каучук — СКС-30 ($T_c = -58^\circ$). Аналогичные результаты получены и для других некристаллизующихся эластомеров. Условия опытов охватывают широкий диапазон напряжений и деформаций растяжения и сдвига (несколько порядков величины). Исследования проводили на одной партии эластомера при одних и тех же технологических режимах приготовления образцов (переработка и вулканизация). Такая постановка опытов позволила уверенно провести сравнительный анализ результатов, полученных для различных физических процессов.

Р е л а к с а ц и я н а п р я ж е н и я . Из длительных кривых релаксации напряжения неспицтого и спицтого СКС-30 при различных деформациях растяжения $\epsilon = \text{const}$ (от 20 до 150 %) в диапазоне температур от 20 до 100° были определены непрерывные и дискретные релаксационные спектры по методу [8]. Как и в исследовании [8] для итальянского Юропрена-1500 (СКС-30А), на непрерывном спектре наблюдались три максимума, соответствующие трем дискретным λ -процессам ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) и трем временем релаксации τ_1, τ_2, τ_3 , температурная зависимость которых опи-

сывается известным уравнением

$$\tau_i^R = B_i e^{U/kT} \quad (1)$$

Как следует из рис. 1, энергия активации для всех λ -процессов одна и та же и равна 13,0 ккал/моль. При этом величина энергии активации не зависит от того, спит или не спит эластомер (в пределах содержания серы до 5–6%). Согласно трактовке природы λ -процессов, они связаны с временем жизни различных микроблоков надмолекулярных структур, причем кинетической единицей для всех микроблоков является так называемый связанный сегмент. Именно его молекулярная подвижность характеризуется энергией активации $U=13$ ккал/моль.

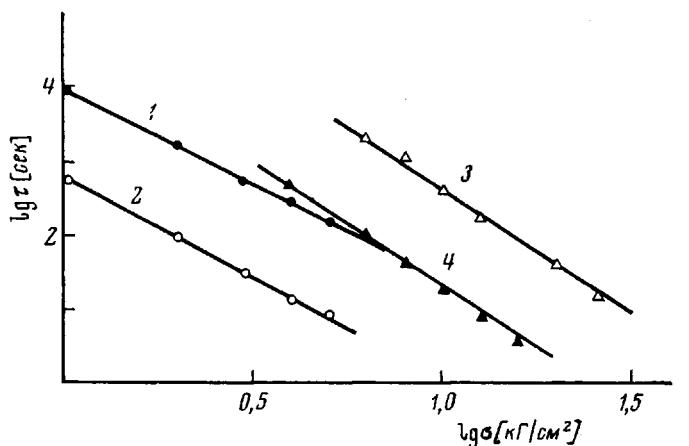


Рис. 3. Временные зависимости долговечности неспитого (1, 2) и спитого (3, 4) эластомера СКС-30 (1% S) при 60° (1, 3) и 120° (2, 4)

Вязкое течение. Вязкость эластомера определялась на ротационном вискозиметре в области малых скоростей деформации. Как следует из рис. 2, температурный коэффициент логарифма вязкости не зависит от напряжения сдвига в исследуемом диапазоне. При этом энергия активации вязкого течения равна 13,2 ккал/моль, что практически совпадает с энергией активации λ -процессов релаксации. Этот факт отмечался ранее, исходя из данных, полученных на разных марках СКС-30 [8]. Очевидно, что вязкое течение определяется самым медленным λ_3 -процессом.

Долговечность. Известно, что временная зависимость прочности эластомеров подчиняется степенному закону [5, 9]. Соответствующее уравнение долговечности имеет вид

$$\tau = C \sigma^{-b} e^{U/kT}, \quad (2)$$

где τ – долговечность при заданных растягивающих истинных напряжениях $\sigma=\text{const}$, U – энергия активации процесса разрушения. При заданной температуре уравнение (2) принимает следующий вид:

$$\tau = B \sigma^{-b} \quad (3)$$

или

$$\lg \tau = \lg B - b \lg \sigma,$$

где $B=C \exp(U/kT)$. Например, из рис. 3 видно, что для исследуемого спитого эластомера СКС-30 экспериментальные данные в логарифмических координатах ложатся на прямые. Постоянная b , найденная из наклона прямых, не зависит от температуры и равна 3,4 для спитых и 2,7 для неспитого эластомера. Энергия активации определена для этих же образцов из прямых в координатах $\lg \tau - 1/T$ (рис. 4) и равна 13,3 ккал/моль

для спицкого и 13,1 ккал/моль для неспицкого эластомера. Видно, что она совпадает с энергией активации вязкоупругих процессов. Отсюда следует [5, 9], что кинетика процесса разрушения эластомера определяется не разрывом химических связей, а процессами вязкоупругости в местах концентрации напряжения (в очагах разрушения). Из этого не следует, что полимерные цепи не разрушаются при разрыве образца. Дело обстоит таким образом, что вклад вязкоупругих процессов в кинетику процесса разрушения является определяющим, в отличие от хрупкого разрушения полимера, где основной вклад в кинетику разрушения дают термофлуктуационные разрывы химических связей полимерных цепей.

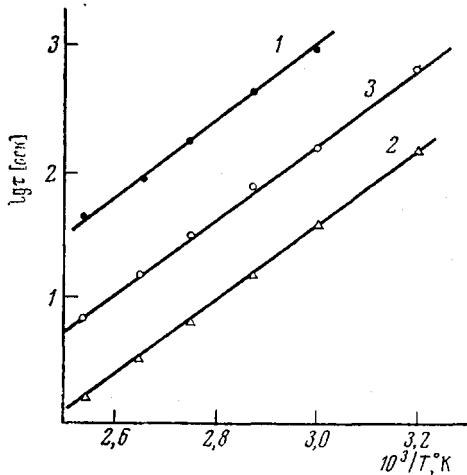


Рис. 4

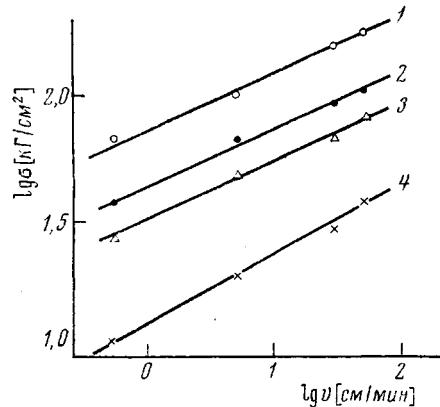


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость долговечности спицкого (1, 2) и неспицкого (3) эластомера СКС-30 (1% S) при напряжениях 9 (1), 20 (2) и 5 кГ/см² (3)

Рис. 5. Зависимость истинной прочности спицких (1-3) и неспицкого эластомера СКС-30 с различным содержанием серы (4) от скорости деформации растяжения при 20°; 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 0% S

Разрывное напряжение. С помощью критерия Бейли можно на основании известного для данного материала уравнения долговечности (2) рассчитать прочностные характеристики при других режимах деформации [5, гл. VII]. Наиболее распространенным в практике для эластомеров является режим постоянной скорости деформации растяжения $v=de/dt=\text{const}$ на разрывных машинах (ГОСТ 270-64). Применение критерия Бейли приводит к следующему уравнению для разрывного (истинного) напряжения:

$$\sigma = A v^{1/m} e^{U/mkT}, \quad (4)$$

где $m=1+b$, а b – константа, входящая в уравнение долговечности (2), U – энергия активации процесса разрушения, постоянная $A=(mCE)^{1/m}$, где C – постоянная в уравнении (2), $E=E(v)$ – модуль высокой эластичности. Строго говоря, $E(v)$ зависит от скорости растяжения эластомера, однако изменение модуля в пределах скоростей деформации от 10^{-5} до 10^3 сек⁻¹ несущественно (для спицких эластомеров <2 раз).

Согласно приведенным выше данным по долговечности для спицких эластомеров $b=3,4$ или $m=4,4$, а для неспицкого $b=2,7$ или $m=3,7$. Но значение m можно найти независимо и из опытов по разрывной прочности по наклону прямых в координатах $\lg \sigma - \lg v$ (рис. 5). Для спицких эластомеров с содержанием серы 1, 2 и 3% m равно 4,3, 4,4 и 4,5 соответственно. Как видно, значения m , найденные из долговечности и разрывной проч-

ности, практически совпадают. Для неспицкого эластомера $m=3,7-3,8$, причем постоянная m в том и другом случае не зависит от температуры (20–120°).

Из уравнения (4) следует, что в координатах $\lg \sigma - 1/T$ экспериментальные данные ложиться на прямые, что и подтверждается

(рис. 6). Прямые наблюдаются при всех скоростях растяжения от 0,5 до 50 см/мин с одинаковым наклоном, равным для спицких эластомеров $0,63 \cdot 10^3$ град $^{-1}$, а для неспицкого эластомера — $0,75 \cdot 10^3$ град $^{-1}$. Эти величины равны $U/2,3mk$. Отсюда по уже известному значению m можно найти энергию активации. Она находится для спицких эластомеров в пределах от 12,3 до 13,0 при изменении m от 4,3 до 4,5, а для неспицкого эластомера от 12,8 до 13,1 ккал/моль.

Все данные по энергии активации рассматриваемых процессов, полученные в различных диапазонах напряжений и деформаций, для сдвига и растяжения, для спицкого и неспицкого эластомера, приведены на рис. 7 в зависимости от величины напряжения. Видно, что энергия активации различных процессов вязкоупругости и разрушения исследуемого эластомера в пределах ошибок измерения совпадает и равна 13 ккал/моль. Из этого следует, что коэффициенты температурной зависимости вязкости, релаксации

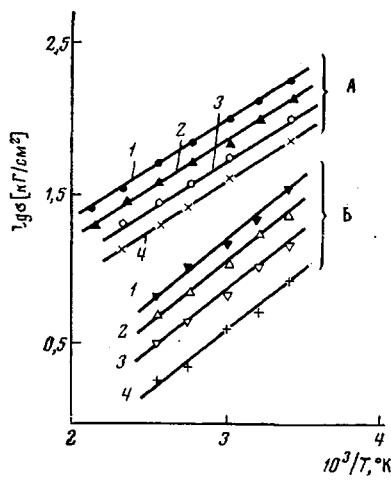
Рис. 6. Температурные зависимости истинной разрывной прочности спицкого (1% S) (серия А) и неспицкого эластомера СКС-30 (серия Б) при скоростях деформации растяжения $\dot{\epsilon}=50$ (1), 30 (2), 5 (3) и 0,5 см/мин (4)

напряжения и долговечности одинаковы в широком диапазоне приложенных напряжений от 0 до 100 кГ/см 2 . Что касается разрывного напряжения, то его температурный коэффициент определяется отношением U/m , где $U=13$ ккал/моль, а $m=4,5$.

Как видно из рис. 7, в области больших напряжений (>100 кГ/см 2) энергия активации становится несколько меньше 13 ккал/моль. Такая тенденция может быть объяснена влиянием больших напряжений, снижающих энергию активации. Действительно, согласно теории Эйринга, эффективная энергия активации процесса в поле механических сил равна $U-\alpha\sigma$, где α — объем кинетической единицы, σ — напряжение растяжения, сдвига и т. д. В нашем случае кинетической единицей является сегмент макромолекулы СКС-30, для которого $\alpha \approx 10^{-21}$ см 3 . Для напряжения $\sigma=-100$ кГ/см 2 величина $\alpha\sigma$ порядка 1 ккал/моль, что как раз снижает энергию активации до 12 ккал/моль (константа m при этом напряжении уменьшается от 4,5 до 4,3).

Следует ожидать, что инвариантность энергии активации будет наблюдаться в тех опытах, длительность которых находится в интервале времен, где практически реализуются только λ -процессы. Иначе говоря, время наблюдения должно быть больше, чем время релаксации α -процесса, и меньше, чем время релаксации δ -процесса (химической релаксации). Например, при 20° для эластомеров характерное время α -релаксации равно $\sim 10^{-5}$ сек, а время релаксации δ -процесса 10 9 сек. С повышением температуры этот интервал от 10 $^{-5}$ до 10 9 сек. смещается в сторону малых времен. Для заданного времени наблюдения λ -процессы наблюдаются выше температуры механического стеклования T_m и ниже температуры химического распада вулканизационной сетки соответственно.

Из приведенных данных следует вывод, что линейные и спицкие полимеры в высокоэластическом состоянии обладают инвариантностью энергии



активации для самых различных физических процессов в широком интервале напряжений (до 100 кГ/см^2), деформаций растяжения и сдвига (до 300%), температур ($20\text{--}120^\circ$) и для различных степеней поперечного спиления (от 0 до 5% S).

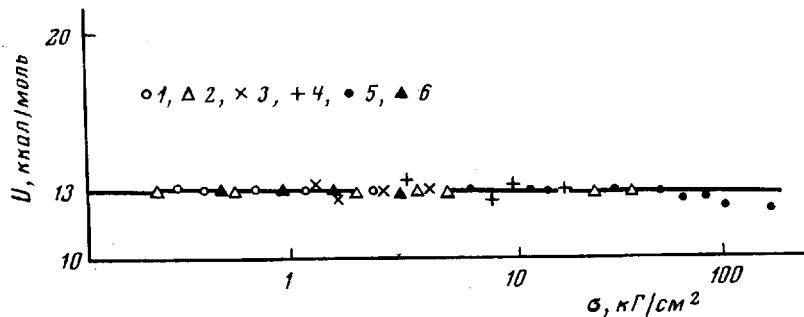


Рис. 7. Энергия активации различных физических процессов в эластомере СКС-30 в широком интервале напряжений по данным вязкого течения при сдвиге (1); релаксации напряжения неспиленого и спиленого эластомера (2); долговечности неспиленого (3) и спиленого эластомера (4); разрывного напряжения спиленого (5) и неспиленого эластомера (6)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процессы деформации и разрушения определяются флуктуационной природой надмолекулярных структур и их молекулярной подвижностью, характеризуемой временами релаксации λ -процессов в эластомерах. Результаты имеют важное значение для методов прогнозирования физических процессов в полимерах, учитывая, что аналогичные релаксационные и реологические свойства и степенной закон долговечности вида [10, 11] наблюдаются для различных типов полимеров.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
14 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976.
- Г. М. Бартенев, Труды Международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 13.
- С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
- Б. Р. Регель, А. И. Служкин, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 560.
- Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964, стр. 387.
- Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A11, 2341, 1969.
- Б. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971, стр. 344.
- Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 1970; Докл. АН СССР, 201, 1130, 1971.
- Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, 28, 287, 1958.
- В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., A9, 288, 1967.
- G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, V. V. Volosevitch, Appl. Polymer Symp., 1975, № 27, 47.