

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЕРЕХОДА КАУЧУКА СКН-40
ИЗ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО В СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ
НА ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНУЮ АНАЛОГИЮ
РАЗРУШАЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ**

***Соловьев Е. М., Китаев Ю. Б., Гуль В. Е.,
Захаров Н. Д.***

Показано, что температура стеклования, определенная по максимуму на зависимости «истинной» прочности каучука СКН-40, не смещается в область положительных температур при изменении скорости растяжения от $17 \cdot 10^{-4}$ до 10 м/сек. В то же время имеется смещение температуры стеклования, определенное по модулю упругости на $\sim 25\text{--}30^\circ$. Предложено объяснение этому явлению. Получены обобщенные кривые температурно-скоростной зависимости прочности для квазизотермического (при малых скоростях растяжения) и адиабатического (при высоких скоростях растяжения) режимов деформирования. По разности факторов при ведения сделана оценка разогревания образцов при высокоскоростном деформировании.

Известно, что переход полимеров из высокоэластического состояния в стеклообразное может быть осуществлен либо понижением температуры, либо повышением скорости растяжения (механическое стеклование) [1, 2]. Влияние скорости (частоты) деформирования на температуру стеклования, определенную по температурно-частотной зависимости модуля упругости, тангенса механических потерь, достаточно хорошо изучено. Однако вопрос о влиянии механического стеклования на предельные свойства эластомеров до настоящего времени остается открытым.

Ранее [3] была получена температурная зависимость прочности вулканизатов бутадиен-нитрильного каучука при скоростях растяжения до 28 м/сек. Однако при этом исследовали область температур выше T_c . В настоящей работе исследовано влияние скорости растяжения в пределах от $17 \cdot 10^{-4}$ до 30 м/сек на температуру стеклования, определенную по температурной зависимости прочности [4] и модулю упругости каучука СКН-40. Кроме того, предпринята попытка прогнозирования прочностных свойств, а также анализа поведения каучука СКН-40 при высоких (до 30 м/сек) скоростях растяжения с помощью метода температурно-скоростной аналогии.

Объектом исследования выбран каучук СКН-40 с содержанием звеньев акрилонитрила 38% и $M=178\,000$. Температура стеклования, определенная методом дилатометрии, составила 246° К. Кольцеобразные образцы средним диаметром 19,4 и сечением 3×3 мм вырезали быстровращающимся штанцевым ножом из пластин каучука, полученных испарением 2%-ного раствора СКН-40 в ацетоне.

Кривые усилие – деформация при скоростях растяжения от $4 \cdot 10^{-4}$ до $1,3 \cdot 10^{-2}$ м/сек получали на малоинерционном динамометре с индуктивным силоизмерителем. Испытания в диапазоне скоростей растяжения от 0,16 до 30 м/сек проводили на ротационном копре с термостатирующей камерой и приводом, аналогичным [5], однако в отличие от него позволяющим испытывать образцы при деформации одноосного растяжения. Измерение усилий осуществляли пьезоэлектрическим динамометром с частотой собственных колебаний 25 кГц. Кривые усилие – время регистрировали фотоприставкой с экрана электронного осциллографа. Охлаждение осущ-

ствляли с помощью жидкого азота. Погрешность при термостатировании находилась в пределах $\pm 1^\circ$. Температуру контролировали параллельно внутри термостатирующей камеры и внутри образца-дублера с помощью встроенной в него термопары. Каждое значение прочности получали усреднением результатов испытания 25 образцов. При построении обобщенных кривых применяли методику [2]. Энтропийную поправку использовали в виде T_0/T , поскольку изменение плотности образцов в исследованном интервале температур невелико и составляет 0,4%. Модуль упругости определяли по кривым усилие – время. Для повышения точности измерения модуля скорость развертки по оси времени подбирали так, чтобы на экране осциллографа фиксировалась только начальная часть кривой усилие – время.

Приведенная на рис. 1 зависимость мгновенного модуля упругости, измеренного в начальный момент деформирования, от температуры при различных скоростях растяжения позволяет заключить, что при изменении

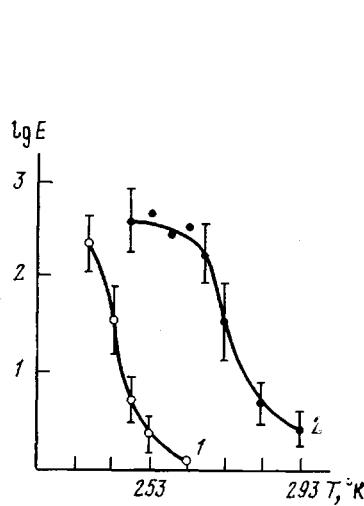


Рис. 1

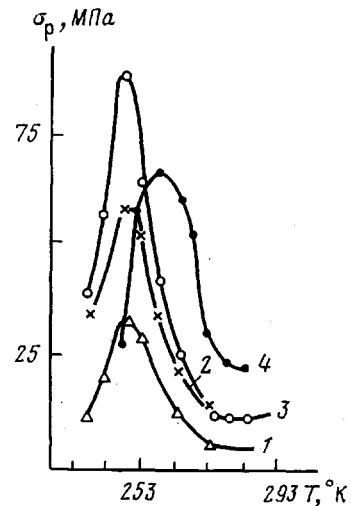


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость модуля упругости каучука СКН-40 при начальной скорости деформации $0,057$ (1) и $3,3 \cdot 10^2$ с/сек (2) и скорости растяжения $0,0017$ (1) и 10 м/сек (2)

Рис. 2. Температурная зависимость разрушающего напряжения каучука СКН-40, рассчитанного на «истинное» сечение, при скоростях растяжения $0,0017$ (1), $4,5$ (2), 10 (3) и 30 м/сек (4)

скорости растяжения от $1,7 \cdot 10^{-3}$ до 10 м/сек (т. е. на ~ 4 порядка) температура стеклования сдвигается на $\sim 30^\circ$, что соответствует данным, полученным при циклических нагружениях с малыми амплитудами [1, 2]. Тем не менее температурная зависимость «истинной» прочности (рис. 2) не обнаруживает существенного смещения максимума, соответствующего температуре стеклования. Следует отметить, что соотношение скоростей деформирования нормированных по предразрывной длине образцов в пределах 10% осталось прежним, так как скорость растяжения существенно не влияет на разрывные удлинения образцов в области T_c . Естественно предположить, что при высокоскоростном деформировании происходит обратный переход из стеклообразного состояния в вынужденно-эластическое. Факторами, способствующими этому переходу, могут быть: а) увеличение свободного объема вследствие уменьшения коэффициента Пуассона в начальной стадии деформирования застеклованного образца, приводящее к активации элементарных актов вынужденной эластической деформации [6–8]; б) саморазогревание образцов при высокоскоростном деформировании вследствие адиабатичности процесса.

Измерение интегральных тепловых эффектов в эластомерах при адиабатических режимах деформирования производили неоднократно [9–11]. По данным микрокалориметрии, общее разогревание при деформировании аморфных ненаполненных эластомеров может достигать 10–15°. Предполагается при этом, что локальные разогревы могут быть существенно выше [9].

Механизм разрушения в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние изучали ранее на примере ПЭТФ [12]. При этом было установлено, что по мере приближения к стеклообразному состоянию высокоэластические деформации локализуются в зоне разрушения. Логично предположить, что подобные зоны высокоэластической деформации локализуются и в других наиболее напряженных микрообластях образца. Вследствие локализации вязко-упругих процессов они могут не оказывать влияния на форму зависимости напряжение — деформация, как показано в работе [13]. Возникновение локальных вязко-упругих процессов несомненно должно сопровождаться повышением температуры в этих областях образца полимера. По-видимому, описанные выше процессы локального разогревания и изменения свободного объема при растяжении приводят к действию противоположному механическому стеклованию. В результате при весьма высоких скоростях растяжения пизкотемпературная область существования высокоэластического механизма разрушения существенно не изменяется.

Представлялось интересным проверить возможность прогнозирования прочности эластомера при высоких скоростях растяжения с помощью метода температурно-временной аналогии, используя данные, полученные при обычных в лабораторной практике скоростях растяжения $4 \cdot 10^{-4}$ – $1,3 \cdot 10^{-2}$ м/сек. Не менее важно, на наш взгляд, установить, в какой мере подчиняются принципу температурно-скоростной аналогии значения прочности, полученные при скоростях растяжения 0,16–30 м/сек, поскольку тепловой режим деформирования в этом случае является адиабатическим, что должно накладывать свое действие на температурно-скоростную зависимость прочности. В связи с этим была предпринята попытка построения обобщенной температурно-скоростной зависимости прочности по методу температурно-временной суперпозиции отдельно для адиабатического (при скоростях растяжения 0,16–30 м/сек) и квазизотермического (при скоростях растяжения $4 \cdot 10^{-4}$ – $1,3 \cdot 10^{-2}$ м/сек) режимов деформирования.

Исходные кривые зависимости разрушающего напряжения σ_p от логарифма скорости растяжения v_p и обобщенная кривая для квазизотермического режима деформирования представлены на рис. 3. Зависимость фактора приведения от температуры удовлетворительно описывается уравнением Вильяма — Ландела — Ферри с постоянными коэффициентами во всем диапазоне температур (рис. 4, кривая 1) при температуре приведения $T_0=273^\circ\text{K}$.

$$\lg a_T = \frac{-9,27(T-273)}{105,8+(T-273)} \quad (1)$$

Полученная кривая предсказывает значения прочности в диапазоне скоростей растяжения от $4 \cdot 10^{-4}$ до 30 м/сек при 273°K .

Представленные на рис. 5, а зависимости $\sigma_p=f(v_p)$ для каучука СКН-40, полученные при высоких скоростях растяжения в области температур ниже 263°K , имеют экстремальный характер, наблюдавшийся ранее для кристаллизующихся и наполненных эластомеров [14–16]. Как было показано в работах [17, 18], температурно-скоростная зависимость разрушающего напряжения подчиняется уравнению

$$\sigma_p = K v_p e^{U/RT}, \quad (2)$$

где K — параметр уравнения, отражающий влияние свободного объема, изменения энтропии при формировании «активного комплекса» в элементар-

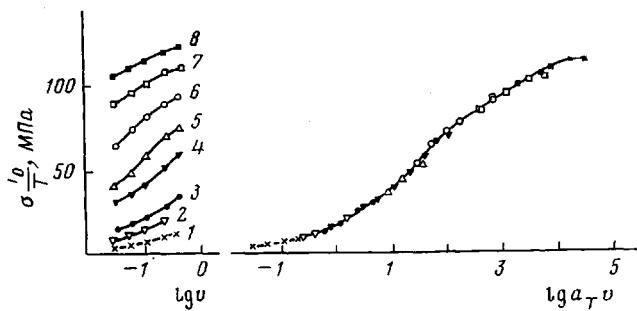


Рис. 3

Рис. 3. Температурно-скоростная зависимость прочности, полученная при квазизотермическом режиме деформирования

Здесь и на рис. 5 температура испытания: 1 — 273, 2 — 268, 3 — 263, 4 — 258, 5 — 253, 6 — 248, 7 — 243, 8 — 238 °К

Рис. 4. Температурная зависимость фактора приведения для квазизотермического (1) и адиабатического режимов нагружения (2)

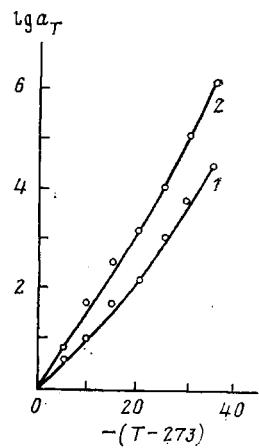


Рис. 4

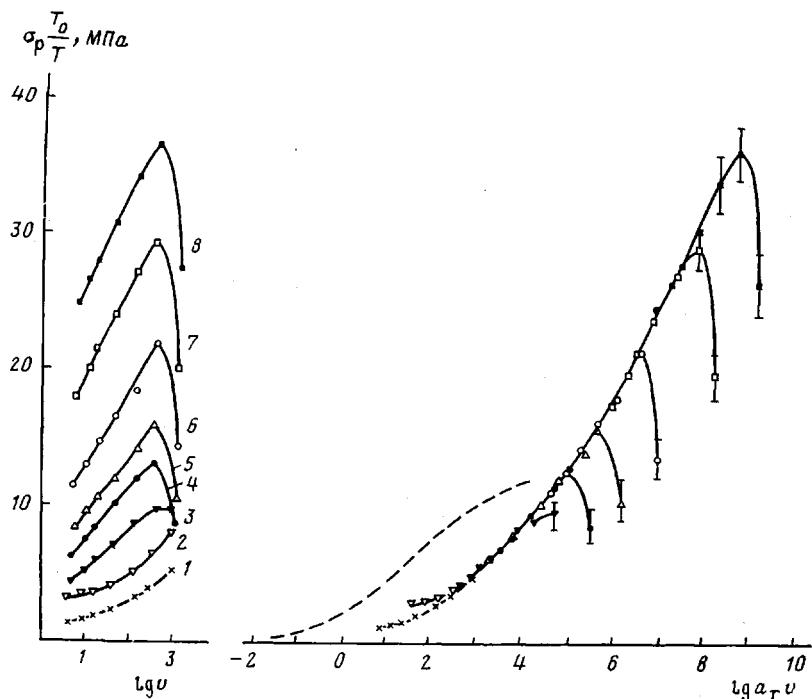


Рис. 5. Температурно-скоростная зависимость прочности СKh-40, полученная при скоростях растяжения 0,16–30 м/сек. Пунктиром показано положение обобщенной кривой для квазизотермического режима растяжения

ном акте разрушения и другие факторы; v_p — скорость растяжения*; U — энергия активации процесса разрыва. Параметры уравнения сохраняют постоянное значение только в пределах одного механизма разрушения, где имеет место монотонное повышение значений σ_p с ростом скорости

* Точнее, скорость разрыва связей, которая может быть выражена через скорость растяжения.

растяжения или понижением температуры. Однако для эластомеров характерно наличие температурной области, в которой понижение температуры или повышение скорости растяжения сопровождается уменьшением степени ориентации материала в месте роста дефекта [18] и, следовательно, понижением разрушающего напряжения, приводящим в общем случае к экстремальной зависимости $\sigma_p = f(v_p)$, как это имеет место для кристаллизующихся и наполненных эластомеров. Кривые $\sigma_p = f(v_p)$, приведенные на рис. 5, а, показывают, что при достаточно высоких скоростях растяжения и низких температурах это правило, сформулированное в работе [18], справедливо и для аморфных эластомеров. Естественно, что принцип температурно-скоростной аналогии соблюдается в пределах одного механизма разрушения, т. е. в пределах постоянства параметров уравнения (2), или, другими словами, в температурных (скоростных) областях монотонного измерения σ_p . Поэтому обобщенную кривую в этом случае (рис. 5, б) получали совмещением доэкстремальных участков зависимостей $\sigma_p = f(v_p)$. Зависимость фактора приведения от температуры также удовлетворительно описывается уравнением Вильяма — Ландела — Ферри с постоянными коэффициентами

$$\lg a_t = \frac{-49,6(T-273)}{315+(T-273)} \quad (3)$$

Полученная обобщенная кривая предсказывает значения прочности в диапазоне скоростей растяжения 0,16—300 м/сек при адиабатическом режиме растяжения для температуры испытания 273° К. Наличие отклонений от полученной зависимости прочности при значении $\lg v_p > 4$ свидетельствует о том, что в этой области скоростей обобщенная кривая не имеет предсказательного смысла. Формальное соблюдение принципа температурно-скоростной аналогии, демонстрируемое обобщенной кривой (рис. 5, б), позволяет заключить, что при изменении скорости растяжения от 0,16 до 10 м/сек разрушение каучука СКН-40 в области температур 238—273° К происходит по единому механизму. При повышении скорости растяжения выше 10 м/сек для температур испытания ниже 263° К имеет место изменение механизма разрушения, что проявляется в нарушении принципа температурно-скоростной аналогии. Сравнение обобщенных кривых, полученных для квазизотермического и адиабатического (рис. 5, б) режимов деформирования, показывает, что значения прочности при высоких скоростях растяжения значительно ниже предсказанных обобщенной кривой, полученной для квазизотермических условий деформирования. Однако нетрудно убедиться, что эти кривые удовлетворительно совпадают в случае, если значения прочности, полученные при высоких скоростях испытания, привести к температуре на 10° ниже. Следовательно, при высокоскоростном растяжении образцов с начальной температурой 273° К в них протекают процессы, приводящие к ослаблению действия временного фактора в степени, соответствующей повышению его температуры на ~10°, что согласуется с литературными данными [9, 10, 19]. Об ослаблении влияния скорости деформирования на разрушающее напряжение в случае адиабатического режима растяжения свидетельствуют более высокие, чем для квазизотермического режима, значения фактора приведения (рис. 4).

Таким образом, в принципе можно прогнозировать поведение эластомеров в динамическом режиме, используя данные, полученные при малых скоростях растяжения, при условии введения температурной поправки, обусловленной адиабатическим режимом высокоскоростного деформирования. Однако возможности такого прогноза для линейных эластомеров ограничены по причине узкой температурно-скоростной области существования одного механизма разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 110, 805, 1956.
2. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 634.
3. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Е. Г. Еремина, Высокомолек. соед., 2, 1616, 1960.
4. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, «Химия», 1964, стр. 387.
5. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Авт. свид. СССР 138085, Бюлл. изобретений, 1961, № 9.
6. Yu. S. Lazurkin, J. Polymer Sci., 39, 595, 1958.
7. R. R. Robertson, J. Appl. Polymer Sci., 7, 445, 1963.
8. S. B. Newman, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2297, 1965.
9. Ю. Р. Годоеский, Техофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, стр. 211.
10. Z. Glazer, F. R. Firich, J. Polymer Sci., C31, 275, 1970.
11. P. G. Fox, K. N. Fuller, Nature Phys. Sci., 234, 13, 1971.
12. В. Е. Гуль, И. М. Чернин, Высокомолек. соед., 2, 1613, 1960.
13. А. П. Волынский, А. Г. Алексеев, А. С. Кечекьян, Т. Б. Заварова, А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., Б19, 301, 1977.
14. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 146, 656, 1962.
15. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, Э. Е. Томашевский, Высокомолек. соед., 4, 196, 1962.
16. D. S. Villars, Rubber Chem. Technol., 24, J. Appl. Phys., 21, 565, 1950.
17. В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1968, 474.
18. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1978.
19. Ф. Р. Эйрих, Т. Л. Смит, В кн. Разрушение, под ред. Г. Либовица, «Мир», 1976, стр. 262.

THE EFFECT OF FEATURES OF RUBBER SKN-40 TRANSITION FROM HIGH ELASTIC TO GLASS-LIKE STATE ON TEMPERATURE-RATE ANALOGY OF FRACTURING STRESS

Solov'yev Ye. M., Kitayev Yu. B., Gul' V. Ye., Zakharov N. D.

Summary

It has been shown that the glass transition temperature, defined by the maximum on the dependence of rubber SKN-40 «true» strength, does not displace to the positive temperature region under variation of extension rate within range $17 \cdot 10^{-4} - 10$ m/sec. In the same time there is $25-30^\circ$ of glass transition temperature displacement defined by elasticity modulo. An explanation of the phenomena was suggested. Generalized temperature-rate dependences of strength were found for pseudoisothermal (under small extension rates) and adiabatic (under high extension rates) deformation regimes. Using the difference of the reducing factors, an estimation has been done for the heating of specimens under high rate deformations.
