Том (А) XXIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1981 № 6

УДК 541.64:539.3

РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПРИРОДА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ СШИТЫХ И НЕСШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.

Исследована долговечность и прочность несшитых и сшитых эластомеров с различной степенью поперечного сшивания. Наблюдается степенной закон долговечности и степенной закон прочности с показателями степени, слабо зависящими от числа поперечных химических связей в 1 см³ полимера N. Энергия активации процесса разрушения не зависит от N и совпадает с энергией активации релаксационных λ-переходов, но прочностные и релаксационные характеристики существенно зависят от степени поперечного сшивания, проходя через максимум, что объясняется влиянием химической сетки на нетемпературные коэффициенты долговечности и времен релаксации и соответственно на размеры микрообластей надмолекулярной микроструктуры. Результаты свидетельствуют о единой релаксационной природе процессов вязкоупругости и разрушения.

Результаты исследования температурно-временных зависимостей комплекса механических свойств эластомеров (релаксации напряжения, вязкого течения, процессов разрушения и их характеристик — долговечности и разрывного напряжения) и их анализ [1—4] привели к заключению, что выше температуры стеклования и ниже температуры текучести (для несшитых) и температуры химической релаксации (для сшитых эластомеров) они определяются релаксационными процессами, протекающими при зарождении и развитии дефектов. Хотя при разрушении происходит разрыв химических связей, этот процесс не является ведущим в разрушении эластомеров. Характерно, что при этом температурная зависимость процессов вязкоупругости и разрушения определяются одной и той же величиной энергии активации. Эта энергия активации характерна и для λ-процессов релаксации, наблюдаемых на высокоэластическом плато (молекулярный механизм λ-процессов определяется подвижностью надмолекулярных структур в этих материалах в виде упорядоченных микрообластей, играющих роль физических узлов молекулярной сетки полимера). Различие между указанными процессами заключается в нетемпературных коэффициентах, входящих в уравнения вязкости, релаксации напряжения, долговечности. Энергия активации этих процессов не только одинакова, но и инвариантна относительно напряжений до ~10 МН/м², а относительно деформации до 300% и не зависит от того, сшит или не сшит эластомер.

Представляло интерес исследовать влияние степени поперечного сшивания эластомеров в широком диапазоне изменения числа эффективных поперечных химических связей на взаимосвязь релаксационных свойств и процессов разрушения эластомеров.

Для этой цели были выбраны неполярные эластомеры (бутадиенстирольный СКС-30 и бутадиенметилстирольный СКМС-10), исследованы температурные зависимости процессов их разрушения и проведено сопоставление их с релаксационными

свойствами. Исследовали исходные образцы эластомеров (несшитые), а также сшитые с различной степенью поперечного сшивания. Для этого образцы вулканизовали при 143° в оптимуме с содержанием серы от 0,5 до 4,5 вес.% S (таблица). Для расчета числа эффективных химических узлов пространственной сетки по методике [5] был измерен равновесный модуль E_∞ по релаксации напряжения при растяжении и 70° в течение 2 ч. Число узлов пространственной сетки эластомеров было рассчитано двумя способами. Во-первых, исходя из классической теории высокоэластичности [6] по формуле

$$N=E_\infty/3kT \qquad (1)$$

и, во-вторых, по формуле

$$N=C(E_\infty/T)^{3/2}, \qquad (2)$$

следующей из теории высокой эластичности полимерных сеток, предложенной в работах [7—9], где N — число цепей в 1 см³ полимера, C — константа, зависящая от химической структуры полимерных цепей (град/кГ)$^{2/3}$, T — абсолютная температура, E_∞ — равновесный модуль в МН/м².

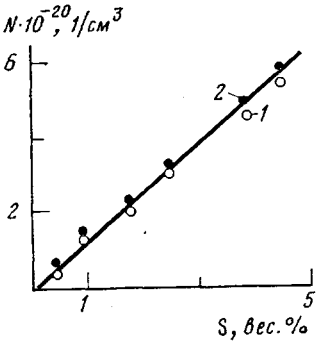

Рис. 1. Зависимость между числом узлов химической сетки и содержанием серы в сшитых полимерах: 1 – СКС-30, 2 – СКМС-10

Естественно ожидать, что число химических узлов будет пропорционально содержанию серы, введенной в эластомер. Это, действительно, подтверждено данными, приведенными на рис. 1, где N рассчитано по формуле (2). Если N рассчитать по формуле (1), то пропорциональность не наблюдается. Поэтому для определения N мы в дальнейшем применяли формулу (2). Результаты приведены в таблице. Из рис. 1 следует, что $N=C'\cdot S\%$, где $C'=1{,}25\cdot10^{20}$ не зависит от типа эластомера.

Рассмотрим вначале прочностные характеристики исследуемых эластомеров. Как известно, под долговечностью τ_D понимается время, необходимое для разрушения образца, находящегося при заданном напряжении. Долговечность полимеров в высокоэластическом состоянии зависит от напряжения (истинного) и подчиняется степенному закону, предложенному Бартеневым и Брюхановой [10]

$$\tau_D=c_0\sigma^{-b}e^{U/kT}, \qquad (3)$$

где U — энергия активации процесса разрушения. Как видно из рис. 2, данные в координатах $\lg\tau_D$, $\lg\sigma$ для всех степеней поперечного сшивания ложатся на прямые. Постоянная b, найденная из наклона прямых, зависит от степени поперечного сшивания, в то время как энергия активации, определенная из наклона прямых в координатах $\lg\tau_D$, $1/T$ не за-

Характеристика образцов исследуемых эластомеров

Образец, №	Эластомер	S, вес.%	E_∞, МН/м²	$N\cdot10^{20}$, 1/см³
1	СКС-30	0	0	0
2		0,5	0,5	0,26
3		0,95	1,4	1,3
4		1,8	1,9	1,95
5		2,5	2,5	3,0
6		3,9	3,3	4,4
7		4,5	3,8	5,4
8	СКМС-10	0	0	0
9		0,5	0,8	0,5
10		0,95	1,6	1,5
11		1,8	2,1	2,3
12		2,5	2,6	3,2
13		3,9	3,5	4,9
14		4,5	3,9	5,9

висит от числа узлов пространственной сетки и равна 55 для СКС-30 и 50 кДж/моль для СКМС-10.

При испытании на разрывных машинах задавали постоянную скорость деформации и измеряли разрывное напряжение (рассчитанное на действительное поперечное сечение растянутого образца в момент разрыва).

С помощью критерия Бейли на основании известного для данного материала уравнения долговечности (3) рассчитываются прочностные характеристики при других режимах деформации [11, 12]. Наиболее распространенным в практике испытаний полимеров является режим постоянной скорости деформации растяжения $v=d\varepsilon/dt=\text{const}$. Применение

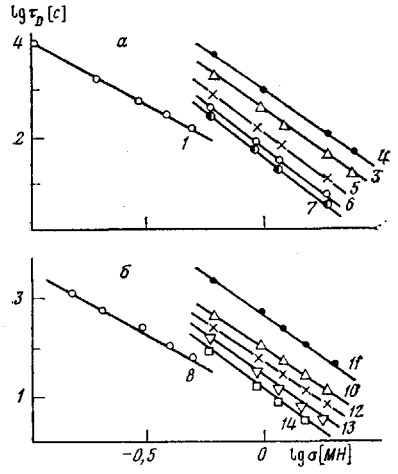

Рис. 2

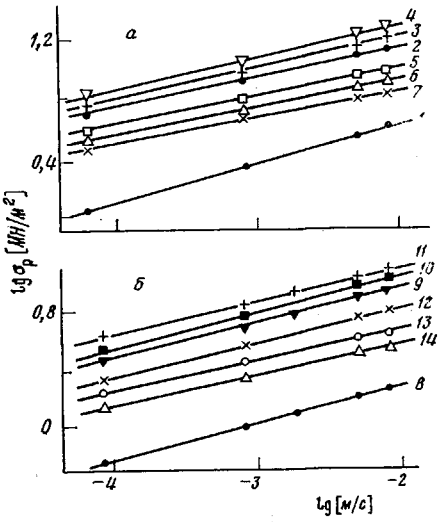

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость логарифма долговечности от логарифма растягивающего напряжения для образцов эластомера СКС-30 (*а*) и СКМС-10 (*б*). Здесь и на рис. 3 и 5 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 3. Зависимости логарифма истинного разрывного напряжения образцов эластомера СКС-30 (*а*) и СКМС-10 (*б*) с различной степенью поперечного сшивания от логарифма скорости деформации растяжения

критерия Бейли к этому режиму испытания приводит к следующему уравнению для разрывного напряжения:

$$\sigma_p=Av^{1/m}e^{U/mkT}, \qquad (4)$$

где $m=1+b$ (b — константа, входящая в уравнение долговечности (3)), U — энергия активации процесса разрушения, постоянная $A=(mC_0E)^{1/m}$ (C_0 — постоянная, входящая в уравнение долговечности (3)), E — модуль высокоэластичности. Аналогичным уравнением описывается прочность полимеров в высокоэластическом состоянии, полученным из других соображений [13].

Для определения энергии активации из уравнения (4) необходимо знать постоянную m, которую можно найти двумя методами. Во-первых, из данных по долговечности в координатах $\lg \tau_D$, $\lg \sigma$ (рис. 2) в соответствии с уравнением (3). Значение константы b, полученное этим методом, позволяет найти m, учитывая, что $m=1+b$. Во-вторых, из наклона прямых рис. 3.

Из рис. 4 видно, что постоянная m слабо зависит от числа химических узлов пространственной сетки, причем наблюдается единая линейная зависимость $m=a+bN$, где постоянные $a=4$ и $b=1{,}7\cdot10^{-21}$ см^3 не зависят от температуры (20—200°).

Из наклона прямых в координатах $\lg \sigma_p$, $1/T$ (рис. 5) можно найти энергию активации процесса разрушения, которая равна 55 для СКС-30 и 50 кДж/моль для СКМС-10 и не зависит от числа химических узлов пространственной сетки.

Данные для энергии активации процессов разрушения и релаксации напряжения [14, 15], полученные для СКС-30 и СКМС-10 с различной густотой пространственной сетки, приведены на рис. 6. Как видно, энергия активации этих процессов совпадает в пределах ошибок измерения

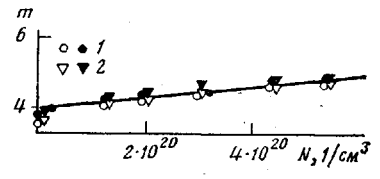

Рис. 4

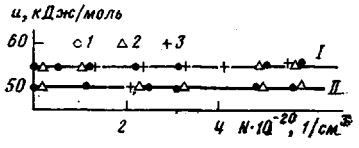

Рис. 6

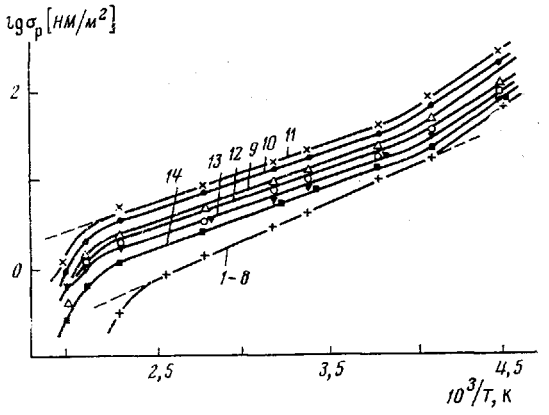

Рис. 5

Рис. 4. Значение m для эластомеров СКС-30 (темные точки) и СКМС-10 (светлые) с различным числом поперечных связей, полученное из зависимости $\lg \sigma_p - \lg v$ (*1*) и из выражения $m=1+b$ (*2*), где b найдено из зависимости $\lg \tau_D - \lg \sigma$

Рис. 5. Температурные зависимости логарифма истинного разрывного напряжения при скорости деформации растяжения $v=0{,}084$ м/с для образцов эластомера СКМС-10 с различным числом поперечных связей

Рис. 6. Энергии активации различных процессов в эластомерах СКС-30 (I) и СКМС-10 (II) с различной степенью поперечного сшивания: *1* – разрывное напряжение, *2* – долговечность, *3* – релаксация напряжения

и не зависит от густоты пространственной сетки в исследуемом диапазоне N (от 0 до $5{,}5 \cdot 10^{20}$ 1/см^3).

На рис. 7 представлены значения энергии активации процессов разрушения (долговечность, разрывное напряжение) и релаксации напряжения по данным [14], полученные в различных диапазонах деформаций и напряжений для СКС-30 с $N=2 \cdot 10^{20}$ 1/см^3. Видно, что энергия активации указанных процессов для исследуемого эластомера совпадает и в среднем равна 55±1 кДж/моль в широком диапазоне напряжений (от 0 до 10 МН/м^2). В области больших напряжений (~10 МН/м^2) энергия активации становится несколько меньше 55 кДж/моль. Такая тенденция может быть объяснена влиянием больших напряжений, снижающих энергию активации.

В ранее приведенных работах [1–4] прослеживалась связь релаксационных свойств и прочностных характеристик исследуемых эластомеров. Так, было установлено, что энергии активации процессов вязкоупругости и разрушения определяются одной и той же величиной, инвариантность энергии активации наблюдается в области высокоэластического плато, где практически реализуются только λ-процессы релаксации (энергия активации которых совпадает с энергией активации процессов разрушения), связанные с термофлуктуационной природой микроблоков (упорядоченных микрообластей) в эластомерах. Это позволило считать, что механизмы процессов вязкоупругости и разрушения определяются λ-процессами релаксации в полимерах. О единстве механизма этих процессов может сви-

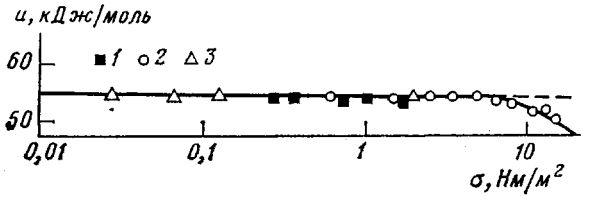

Рис. 7. Энергия активации в зависимости от величины растягивающего напряжения для СКС-30 с содержанием серы 1,8 вес.% ($N=2\cdot10^{20}$ 1/см³) по данным долговечности (*1*) разрывного напряжения (*2*) и релаксации напряжения (*3*)

детельствовать также один и тот же характер зависимостей разрывного напряжения и времени релаксации λ-процессов от густоты пространственной сетки эластомера (рис. 8). На рис. 8 представлены зависимости разрывного напряжения от степени поперечного сшивания при различных температурах в эластомере СКС-30 в виде кривых, проходящих через максимум, который можно объяснить следующим образом: с увеличением степени поперечного сшивания, когда расстояние между узлами еще велико, подвижность свободных сегментов не изменяется. Поскольку подвижность свободных сегментов не меняется, то можно предположить, что для редких сеток вулканизационная сетка способствует процессам структурной упорядоченности, при этом прочность, долговечность и размеры микроблоков увеличиваются. При дальнейшем увеличении степени поперечного сшивания длины цепей сетки уменьшаются, а так как линейные размеры микроблоков не могут превышать размеры отдельных цепей сетки, то способность к молекулярной ориентации и размеры микроблоков становятся все меньше, в результате чего прочность и время релаксации уменьшаются. Современные данные по релаксационной спектрометрии, относящейся к структурным методам исследования эластомеров, подтверждают точку зрения на подобные явление (наличие максимума), связанное с перестройкой надмолекулярных структур. Так, по данным [14], зависимость времени релаксации λ-процессов в эластомере СКС-30 от степени его сшивания наблюдается в виде кривых, проходящих через максимум (рис. 8), который авторы объяснили своеобразным влиянием пространственной сетки вулканизата на размеры микроблоков надмолекулярной структуры. Наблюдаемое совпадение максимумов (при $N=2\cdot10^{20}$ 1/см³) на зависимостях разрывного напряжения и времени λ-процессов релаксации свидетельствует о едином механизме этого явления.

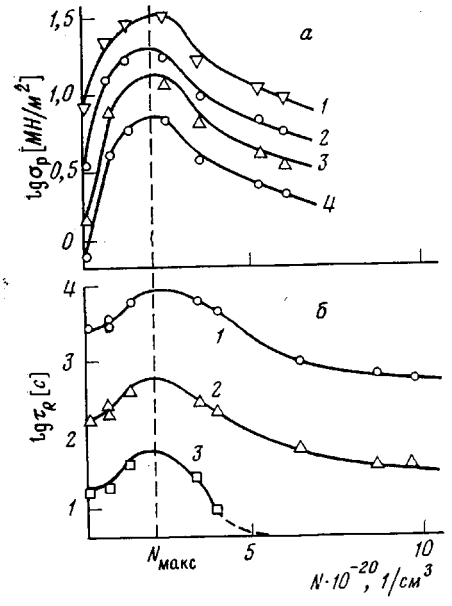

Рис. 8. Зависимость $\lg\sigma_p$ (*а*) и $\lg\tau_R$ (λ-процессов) (*б*) от числа узлов в пространственной сетке эластомера: *а*: *1* – –10, *2* – 20, *3* – 60 и *4* – 120°; *б*: *1* – λ_1-, *2* – λ_2- и *3* – λ_3-процесс релаксации; 40°

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А., Алексеев В. А.* Взаимосвязь процессов вязкоупругости и разрушения.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2126.
2. *Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.* Границы применимости степенного закона долговечности.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 625.

3. *Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.* Взаимосвязь процессов вязкоупругости и разрушения в эластомерах.— Механика эластомеров, 1978, т. 2, с. 13; Gemeinsamkeiten im viskoclastischen und im Bruchverhalten von Polymeren im hocheelastischen zustand.— Plaste und Kautschuk, 1978, B. 25, S. 677.
4. *Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.* Zum Relaxationscharakter des Bruch prozess in polaren Elastomeren.— Plaste und Kautschuk, 1980, B. 27, S. 379.
5. *Вишницкая Л. С.* Методика измерения равновесного модуля резины.— Тр. н.-и. ин-та резиновой промышленности, Москва, 1954, № 1.
6. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
7. *Вишницкая Л. С.* К расчету узлов пространственной сетки каучукоподобных материалов.— Коллоидн. ж., 1959, т. 21, № 3, с. 370.
8. *Бартенев Г. М., Хазанович Л. А.* О законе высокоэластических деформаций сеточных полимеров.— Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 1, с. 20.
9. *Бартенев Г. М., Вишницкая Л. С.* О законе деформации высокоэластических материалов.— Изв. АН СССР, отд. техн. н., 1961, № 4, с. 175; О сравнении различных уравнений деформации сеточных полимеров с опытом.— Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 9, 1324.
10. *Бартенев Г. М., Брюханова Л. С.* Влияние межмолекулярного взаимодействия, поперечного сшивания и температуры на разрушение и временную зависимость прочности каучукоподобных полимеров.— Ж. техн. физики, 1968, т. 28, с. 287.
11. *Бартенев Г. М., Зуев Ю. С.* Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964.
12. *Бартенев Г. М., Зуев Ю. С., Киршенштейн Н. И.* О расчете долговечности резин при различных режимах испытаний.— Каучук и резина, 1964, № 9, с. 14.
13. *Ратнер С. Б.* Критерий ведущего процесса при разрушении и ползучести полимеров и природа безопасного напряжения.— Докл. АН СССР, 1976, т. 247, № 6, с. 1416.
14. *Бартенев Г. М., Алексеев В. А., Лялина Н. М.* Relaxationsverhalten vernetzter Elastomere.— Plaste und Kautschuk, 1980, B. 27, S. 82.
15. *Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М.* О взаимосвязи релаксации напряжения и механических потерь в резинах.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1450.

Институт физической
химии АН СССР

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
30.IV.1980

RELAXATIONAL NATURE AND REGULARITIES OF THE FRACTURE OF CROSS-LINKED AND NON-CROSS-LINKED POLYMERS IN RUBBERLIKE STATE

Bartenev G. M., Sinitchkina Yu. A.

Summary

The durability and strength of non-cross-linked and cross-linked elastomers with various degrees of cross-linking have been studied. The power dependence of durability and strength with exponents non depending on the number of chemical cross-linkages in 1 cm^3 of a polymer (N) is observed. The activation energy does not depend on N too beeng equal to the activation energy of relaxational λ-transitions, but the strength and relaxational characteristics essentialy depend on the degree of cross-linking passing through a maximum. This fact is explained by the influence of a chemical network on non-temperature factors of durability and relaxation times and respectively on dimensions of microdomains of supermolecular microstructure. These results confirm the general relaxational nature of viscoelasticity and rupture processes.