

УДК 541(127+64):539.3:542.943

**СОПОСТАВИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛЗУЧЕСТИ  
И ОКИСЛЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТА ПОЛИИЗОПРЕНА  
В ПОЛЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛ**

Хабибуллоев Х., Юсупова Д., Саидов Д., Нельсон К. В.

Исследована зависимость ползучести предварительно растянутых на 350% серных вулканизатов СКИ-3, от величины внешней нагрузки при различных температурах. Обнаружено существование области, в которой наблюдается торможение процесса ползучести. Методом ИК-спектроскопии обнаружено существование области торможения образования групп C=O с ростом нагрузки.

Исследования ползучести полимеров, с привлечением прямых физических методов (ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и других) позволили выявить молекулярные процессы, лежащие в ее основе. Эти исследования проведены в основном для предельно ориентированных стеклообразных полимеров, надмолекулярная структура которых практически не изменяется в процессе опыта [1].

Интересно изучить механизм ползучести полимеров в условиях, когда в процессе опыта изменяется надмолекулярная структура образца. Удобными объектами для таких экспериментов являются стереорегулярные эластомеры.

В настоящей работе излагаются результаты исследований ползучести и окисления серного ненаполненного вулканизата СКИ-3.

Вулканизуемая смесь имела следующий состав (в вес. ч.): сера 1,0; альтакс 0,6; ДФГ 3,0; ZnO 5; стеариновая кислота 1,0; каучук 100. Ингредиенты вулканизации вводили в каучук на микровальцах в стандартном режиме. Определенное количество смеси (10–30 г) вулканизовали между листами из целлофана при 406 К под горячим прессом в течение 30 мин. Варьирование давления в интервале 3,5–10 МПа давало возможность получать пленки толщиной 80–190 мкм.

Учитывая, что в вулканизате СКИ-3 заметные изменения надмолекулярной структуры происходят при удлинениях  $>300\%$  [2], образцы с размерами 4×5 мм перед испытанием предварительно растягивали до 350% при 300 К. Для измерения ползучести использовали рычажное устройство [3], позволяющее поддерживать постоянной величину приложенного напряжения  $\sigma$ . Повышение чувствительности рычажного устройства к малым значениям деформации достигалось путем уменьшения ее инерционности, а также использования фотоизмерительной системы [4]. Применяя в качестве источника излучения лазера ЛГ-56, можно измерять величину относительного удлинения с ошибкой  $<0,1\%$ . Температуру измерительной камеры регулировали с помощью терmostата U-10. ИК-спектры регистрировали на двухлучевом спектрофотометре «Spectord IR-75».

Известно [5], что общая деформация  $\varepsilon$  образца к некоему времени  $t$  после его нагружения состоит из условно «мгновенной» составляющей  $\varepsilon_{t0}$  и деформации ползучести  $\varepsilon_{pl}$ .

В качестве меры деформации в дальнейшем была принята величина  $\varepsilon_{pl}$ , вычисляемая из соотношения  $\varepsilon_{pl} = \frac{l_t - l_0}{l_{0n}}$ , где  $l_t$  – текущая,  $l_0$  – «мгновенная» длина образца непосредственно после нагружения,  $l_{0n}$  – начальная длина предварительно растянутого, но ненагруженного образца.

На рис. 1 приведены графики ползучести образцов при различных значениях  $\sigma$  и 300 К. Как видно, на начальном участке кривых значение  $\varepsilon_{pl}$  резко возрастает, а затем темп изменения  $\varepsilon_{pl}$  постепенно уменьшается. По мере повышения  $\sigma$  кривые ползучести располагаются ниже, т. е. чем боль-

шее значение  $\sigma$ , тем меньше значение и скорость процесса ползучести образца, тогда как обычно в стеклообразных полимерах увеличение  $\sigma$  сопровождается ростом величины деформации и скорости процесса ползучести [1].

Далее были проведены опыты при варировании  $\sigma$  и температуры. Из типичных кривых ползучести, представленных на рис. 1, были вычислены графическим дифференцированием значения скорости процесса ползучести в начальный период  $\dot{\varepsilon}_{\text{пп}}$ . На рис. 2 приведены графики зависимости  $\dot{\varepsilon}_{\text{пп}}$  от  $\sigma$  при различных  $T$ . Видно, что при комнатной температуре (кривая 1) с повышением значения  $\sigma$  величина  $\lg \dot{\varepsilon}_{\text{пп}}$  уменьшается (до  $\sigma=30$  МПа), далее она с ростом  $\sigma$  практически не изменяется, т. е. в интервале  $10 \leq \sigma \leq 30$  МПа увеличение внешней нагрузки тормозит ползучесть образца. При 320 К (кривая 2) зависимость  $\lg \dot{\varepsilon}_{\text{пп}}$  от  $\sigma$  имеет более сложный вид и на ней появляются две точки экстремума. Эту кривую можно формально разделить на три участка. С повышением  $\sigma$  на первом участке значение  $\lg \dot{\varepsilon}_{\text{пп}}$  увеличивается достаточно резко, на втором участке  $\lg \dot{\varepsilon}_{\text{пп}}$  уменьшается и на третьем наблюдается повышение  $\lg \dot{\varepsilon}_{\text{пп}}$ . Рост температуры до 340 К (кривая 3) не меняя общего характера зависимости  $\lg \dot{\varepsilon}_{\text{пп}} = f(\sigma)$  изменяет положения экстремальных точек.

Если рассматривать деформацию как кинетический процесс, скорость процесса ползучести  $\dot{\varepsilon}_{\text{пп}}$  можно представить в виде [5]

$$\dot{\varepsilon}_{\text{пп}} = \dot{\varepsilon}_0 \exp \left\{ \frac{-Q_0 - \alpha t_m}{kT} \right\}, \quad (1)$$

где  $\dot{\varepsilon}_0$  — эффективный частотный фактор,  $Q_0$  — эффективная энергия активации,  $\alpha$  — активационный объем,  $t_m$  — напряжение сдвига,  $k$  — постоянная Больцмана.

Установлено [5], что кинетические параметры  $Q_0$ ,  $\alpha$ ,  $\dot{\varepsilon}_0$  уравнения (1) существенно зависят от стадии деформации образца. Допуская применимость этих представлений к интерпретации наших экспериментов, можно предположить существование зависимости между  $\dot{\varepsilon}_{\text{пп}}$  и  $\varepsilon_{t_0}$ . Для иллюстрации изложенного на рис. 3 приведены графики зависимости  $\varepsilon_{t_0}$  от  $\sigma$  при 300 и 320 К. Как видно, кривая «мгновенной» деформации при 300 К нелинейно возрастает. При 320 К (рис. 3) она имеет S-образный вид, и ее можно формально разделить на три участка. На начальном участке увеличение  $\sigma$  сопровождается линейным ростом  $\varepsilon_{t_0}$ , в средней части с повышением  $\sigma$   $\varepsilon_{t_0}$  практически не изменяется, далее увеличение  $\sigma$  сопровождается слабым возрастанием  $\varepsilon_{t_0}$ . Сравнивая кривые, приведенные на рис. 2 и 3, можно отметить, что зависимости  $\lg \dot{\varepsilon}_{\text{пп}} = f(\sigma)$  и  $\varepsilon_{t_0} = f(\sigma)$  при 300 и 320 К имеют качественно сходные особенности. Вероятно, наблюдаемые особенности в зависимостях  $\lg \dot{\varepsilon}_{\text{пп}} = f(\sigma)$  и  $\varepsilon_{t_0} = f(\sigma)$  можно связать со структурой образцов при достижении ими деформации  $\varepsilon_{t_0}$ .

Изменение структуры СКИ-3 при нагружении изучали с использованием метода ИК-спектроскопии. Методика экспериментов подробно изложена в работе [6]. В таблице приведены частоты и отнесение полос поглощения в ИК-спектре СКИ-3 выбранных нами в качестве рабочих.

За величину, пропорциональную изменению содержания структурной единицы, принимали  $D/d_e$ , где  $D$  — оптическая плотность полосы поглоще-

#### Отнесение полос поглощения в ИК-спектре СКИ-3

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Отнесение	Чувствительность к структуре	Литература
1359	$\beta(\text{CH}_3); Q(\text{C}-\text{C})$	Кристаллическая	[6-8]
1308	$Q(\text{C}-\text{C}); \beta(\text{CH}_3)$	Аморфная, свернутые участки ( <i>кус</i> )	[6-9]
1286	$\beta(\text{CH}_2)$	Вытянутые участки ( <i>транс</i> )	[8, 9]
1665	$Q(\text{C}=\text{C})$	Нечувствительна	[6-8]

Примечание.  $Q$  — валентные колебания,  $\beta$  — деформационные.

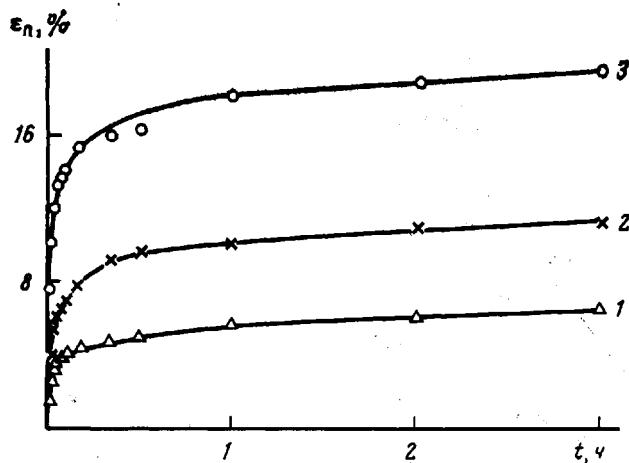


Рис. 1. Ползучесть вулканизата СКИ-3 при 300 К и  $\sigma=35$  (1), 20 (2) и 14 МПа (3)

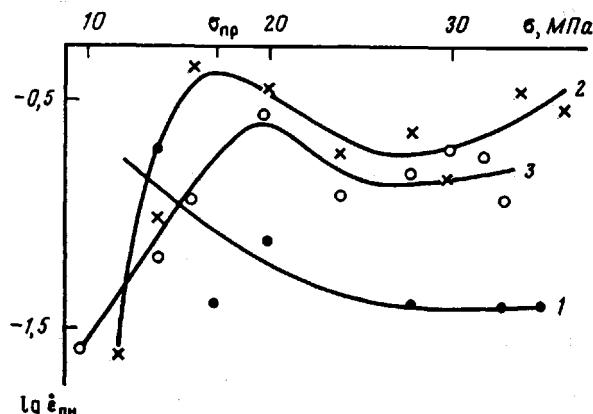


Рис. 2. Зависимость  $\lg \dot{\epsilon}_{\text{пп}}$  от  $\sigma$  СКИ-3 при 300 (1), 320 (2) и 340 К (3)

ния в максимуме ( $D$  — вычисляли с учетом ориентационного эффекта [6]),  $d_e$  — толщина растянутого образца. Фактор ориентации вычисляли по формуле  $f(R)=(R-1)/(R+2)$ , где  $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$ ,  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  — оптическая плотность полосы поглощения для параллельной и перпендикулярной составляющей излучения соответственно.

Из рис. 4 видно, что при нагружении образца с увеличением  $\epsilon_{t_0}$  нелинейно возрастает содержание кристаллической фазы (кривая 1), линейно увеличивается ориентация участков цепи, включенных в кристаллические области (кривая 2). Изменение  $f(R)$  по полосе  $1665 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4, кривая 3) сложное, фактор ориентации линейно увеличивается до  $\epsilon_{t_0} \approx 60\%$ , далее с ростом  $\sigma$  достигается плато. Как следует из рис. 5, рост  $\epsilon_{t_0}$  сопровождается уменьшением количества свернутых (*гωш*) изомеров (кривая 1) и возрастанием вытянутых (*транс*) изомеров (кривая 2).

Описанные выше изменения структуры образца могут влиять на параметры уравнения (1), а именно  $Q_0$ ,  $\alpha$ ,  $\dot{\epsilon}_0$ . Рассмотрим возможные причины изменения  $Q_0$ ,  $\alpha$ ,  $\dot{\epsilon}_0$ , придерживаясь их физического смысла согласно работе [5]. Снижение  $\dot{\epsilon}_0$  можно связать с уменьшением количества свернутых изомеров, играющих роль одной из кинетических «единиц течения» с уменьшением цепи макромолекул при растяжении, поскольку при  $\epsilon \geq 350\%$  вклад энергетической составляющей в общую деформацию становится ощутимым.

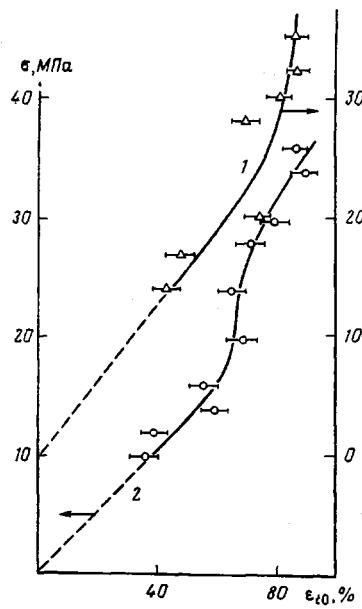


Рис. 3

Рис. 3. «Мгновенная» деформация предварительно растянутых ( $\epsilon=350\%$ ) вулканизатов СКИ-3 при 300 (1) и 320 К (2)

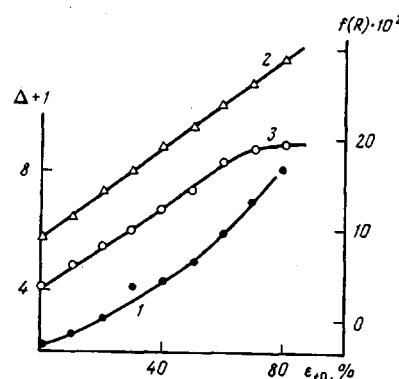


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости «кристалличности»  $\Delta+1$  ( $\Delta = \frac{D}{d_e} - \frac{D}{d_{\text{исх}}}$ ) (1) и фактора ориентации (2, 3) от «мгновенной» деформации вулканизатов СКИ-3, вычисленной по полосам 1359 (1, 2) и  $1665 \text{ см}^{-1}$  (3)

Рост  $\alpha$  обусловлен увеличением кооперативности движения сегментов в ориентированном состоянии. Поскольку  $Q_0 = \sum_{i=1}^m g_i$  ( $g_i$  — энергия межмолекулярного взаимодействия мономера,  $m$  — количество мономеров в активационном объеме), повышение взаимной ориентации цепей при росте  $\epsilon_{10}$ , увеличивая  $m$ , также приводит к повышению  $Q_0$ .

Из вида уравнения (1) следует, что рассмотренные изменения  $Q_0$ ,  $\alpha$ ,  $\dot{\epsilon}_0$  с ростом  $\epsilon_{10}$  (т. е.  $\sigma$ ) приводят к уменьшению скорости процесса ползучести  $\dot{\epsilon}_{\text{пп}}$  при 300 К на начальном участке (рис. 2, кривая 1). При 320 и 340 К интенсивность теплового движения сегментов в образцах больше, поэтому при величинах  $\sigma$ , соответствующих начальному (первому) участку (рис. 2, кривые 2, 3), существенных изменений параметров  $Q_0$ ,  $\alpha$ ,  $\dot{\epsilon}_0$ , обусловленных описанным механизмом, может не происходить, и в соответствии с соотношением (1) увеличение  $\sigma$  вызывает рост  $\dot{\epsilon}_{\text{пп}}$ .

Эффекты торможения при этих температурах наблюдаются после достижения определенных значений  $\epsilon_{10}$ . Эти значения  $\epsilon_{10}$  тем больше, чем выше температура образца (на рис. 2 эти точки отмечены как  $\sigma_{\text{пр}}$ ). При больших значениях  $\sigma$  наступает «ориентационное стеклование», для которого применимы представления кинетической концепции прочности полимеров [1]. Разрыв макромолекул полимеров в стеклообразном состоянии [1] сопровождается образованием структурных дефектов. Вклад этого механизма в увеличение скорости процесса ползучести  $\dot{\epsilon}_{\text{пп}}$  с ростом  $\sigma$  [5], компенсируя уменьшение  $\dot{\epsilon}_{\text{пп}}$ , может привести к появлению плато (рис. 2, кривая 1), а при еще больших значениях  $\sigma$  и к повышению  $\dot{\epsilon}_{\text{пп}}$  с увеличением  $\sigma$  (рис. 2, третий участок на кривых 2, 3).

В присутствии кислорода образование разрывов сплошности, обусловленных разрушением макромолекул, сопровождается появлением групп C=O [1]. При этом было показано [10, 11], что в СКИ-3 группы C=O образуются спустя некоторое время после нагружения. Примем это время  $\tau$

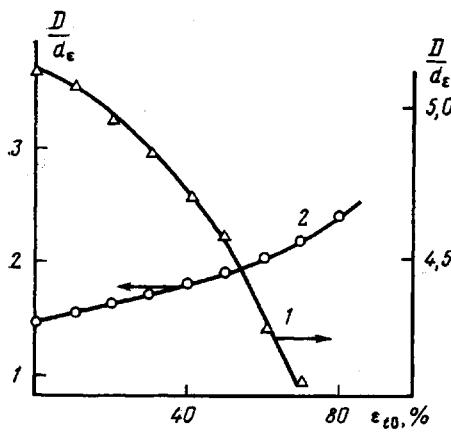


Рис. 5

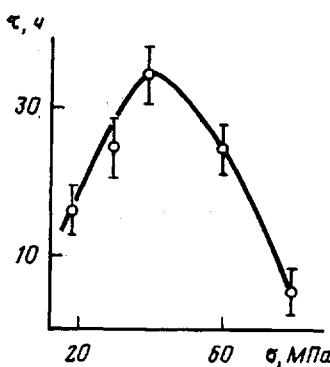


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости содержания гош-изомеров ( $1308 \text{ см}^{-1}$ ) (1) и транс-изомеров ( $1286 \text{ см}^{-1}$ ) (2) от «мгновенной» деформации вулканизатов СКИ-3

Рис. 6. Зависимость эффективного периода индукции появления групп  $\text{C}=\text{O}$   $\tau$  от внешней нагрузки для вулканизата СКИ-3

в качестве эффективного периода индукции. Принимая во внимание существенную зависимость скорости химических реакций в полимерах от структуры [12–14], можно предположить, что зависимости  $\tau=f(\sigma)$  и  $\lg \dot{\epsilon}_{\text{пп}}=f(\sigma)$  качественно аналогичны. Для проверки этого предположения были проведены опыты методом ИК-спектроскопии.

На рис. 6 приведены графики зависимости  $\tau$  от  $\sigma$  при  $300 \text{ K}$ . Видно, что зависимость имеет экстремальный характер и состоит из двух участков. Вначале при малых  $\sigma$  с ростом  $\sigma$  значения  $\tau$  увеличиваются, далее, пройдя через максимум, уменьшаются. При этом область значений  $\sigma$ , в которой меняется характер хода функций  $\lg \dot{\epsilon}_{\text{пп}}$ ,  $\tau$  и  $f(R)$ , приблизительно одна и та же. Этот факт подкрепляет обоснованность предположения о вкладе разрывов химических связей в увеличение значения  $\lg \dot{\epsilon}_{\text{пп}}$  на третьем участке кривых, приведенных на рис. 2 (кривые 2, 3).

Таким образом, скорость процесса ползучести нагруженного эластомера определяется сложным конкурирующим взаимоотношением микропроцессов деформирования, изменения структуры образца, разрушения химических связей. В благоприятных условиях в определенных интервалах  $\sigma$  и  $T$  процесс изменения структуры (ориентации цепей, кристаллизации и других) при нагружении может тормозить ползучесть и окисление эластомеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Регель В. В., Слуцкер А. И., Томашевский Е. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
- Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров/Пер. с англ. под ред. Волькенштейна М. В. М., 1952. 620 с.
- Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. // Завод. лаб. 1963. Т. 29. № 8. С. 994.
- Журков С. Н., Санфирова Т. П. // Журн. техн. физики. 1958. Т. 28. № 8. С. 1719.
- Степанов В. Н., Песчанская Н. Н., Шнейzman В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 246 с.
- Нельсон К. В., Соловникова Г. С. // Тр. II Всесоюз. межвуз. конф. по прочности ориентированных полимеров. Душанбе, 1970. С. 172.
- Дезант Й., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Пер. с нем. под ред. Олейника Э. Ф. М., 1976. 471 с.
- Кофман В. Л., Кондратов О. И., Грибов Л. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. № 1. С. 85.
- Хабибуллоев Х. Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Отд. теплофиз. АН УзССР. 1983. 20 с.
- Нельсон К. В., Хабибуллоев Х., Сайдов Д. // Фазово-агрегатное состояние и свойства эластомеров. М., 1982. С. 94.
- Сайдов Д., Хабибуллоев Х. // Докл. АН Тадж.ССР. 1981. Т. 24. № 11. С. 668.

12. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. С. 159.
13. Кузьминский А. С., Седов В. В., Киршеништейн Н. И. // Каучук и резина. 1975. № 5. С. 40.
14. Рапонорт Н. Я., Миллер В. Б. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 4. С. 911.

Физико-технический институт  
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
4.III.1987

**COMPARATIVE STUDY OF CREEP KINETICS AND OXIDATION  
OF POLYISOPRENE VULCANIZATE IN MECHANICAL FIELD**

Khabibulloev Kh., Yusupova D., Saidov D., Nel'son K. V.

**S u m m a r y**

The dependence of creep of sulfur vulcanizates of isoprene rubber preliminary elongated by 350% on the value of external load has been studied for various temperatures. The existence of the creep retardation region was found. The retardation of C=O groups formation with increase of the load was observed using IR-spectroscopy.