

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Л. СЛОНИМСКИЙ, академик В. А. КАРГИН, Г. Н. БУИКО,  
Е. В. РЕЦОВА и М. ЛЬЮИС-РИЕРА

126

**К ВОПРОСУ ОБ УТОМЛЕНИИ РЕЗИН**

В процессе эксплуатации полимерные изделия подвергаются различным физическим и химическим воздействиям, вследствие чего постепенно изменяют свои свойства. Особый интерес представляет изучение явления утомления полимерных материалов при длительных периодических деформациях, которым подвержены в процессе эксплуатации многие изделия и, в частности, шины.

Следует заметить, что если бы после каждого цикла деформации исходные свойства материала оставались неизменными, то такие изделия работали бы неограниченно долго. Ограниченный срок службы изделий указывает на то, что после каждого цикла деформации происходят какие-то, иногда очень небольшие, изменения механических свойств материала, которые, накапливаясь, в конце концов приводят к потере работоспособности изделия. Эти изменения могут быть вызваны как химическими реакциями (окисление, образование связей между химически активными группами в молекулах, деструкция молекул и пр.), так и физическими процессами (ориентационные явления, изменение плотности и пр.).

Прежде всего необходимо выяснить, в какой связи с механическими воздействиями находятся химические изменения материала. Очевидно, что напряженное состояние полимерных цепных молекул должно приводить к разрывам молекул на части с образованием свободных радикалов. Эти разрывы могут происходить либо непосредственно вследствие механического воздействия на молекулы, либо, как показали А. С. Кузьминский и М. Г. Майзельс<sup>(1)</sup>, вследствие понижения в механическом поле энергии активации реакции деструкции. Образование свободных радикалов может, по нашему мнению, послужить (даже при незначительном их количестве) источником развития цепных химических реакций в полимере, способных существенно изменить химическую природу полимера, а следовательно, и его механические свойства.

В связи с этим мы изучили влияние многократных небольших деформаций сдвига на молекулярный вес полиизобутилена. Выбор этого материала в качестве объекта был обусловлен его относительно высокой химической стойкостью и регулярным линейным строением молекул, что позволяло рассчитывать на выделение в чистом виде процесса механической деструкции полимера при малых, но длительных механических воздействиях. Результаты экспериментов (см. табл. 1) показывают, что в этих условиях, действительно, происходит уменьшение молекулярного веса в несколько раз.

Аналогичные результаты были получены нами для бутил-каучука. Кроме того, в полном соответствии с вискозиметрическими данными была найдена повышенная способность к набуханию утомленных ненаполненных вулканизатов бутил-каучука.

Таким образом, было ясно установлено, что даже при малых механических воздействиях в полимерных телах происходят разрывы цепных молекул. Однако изучение набухания и механических свойств утомленных и неутомленных образцов вулканизатов натурального и ряда синтетических каучуков показало, что в этих случаях наблюдаются также и противоположного характера эффекты — утомленные образцы набухают меньше и становятся жестче исходных. Это указывает на большую роль химических реакций, развивающихся в упомянутых материалах в процессе утомления при температурах не выше 40°.

Таблица 1

№ образцов	Число циклов деформации* в млн.	Мол. вес $\times 10^{-4}$ (по Флори)
1	0	0,63
	5,7	0,35
	8,6	0,22
2	0	7,0
	7,2	1,6

\* Начальная высота образцов 12 мм; амплитуда деформации сдвига 4 мм; температура 35—40°.

полимерах. Действительно, если скорость реакции определяется только скоростью диффузии, то деформации материала, всегда приводящие к значительным взаимным перемещениям участков гибких молекул, должны резко повышать вероятность столкновения реагирующих групп. Скорости химических реакций в стеклообразных и высокоэластических полимерных телах практически всегда определяются скоростью диффузии больших цепных молекул. Эта скорость диффузии настолько мала, что заметная реакционная способность у полимеров появляется лишь при переходе в вязко-текущее состояние.

Для более отчетливого выяснения влияния деформаций на скорость химических реакций были изучены механические свойства утомленных при 100° резин, а также неутомленных и неутомленных, но выдержанных соответствующее время при 100° резин того же состава. Было обнаружено, что утомление с прогревом приводит к значительно большему изменению механических свойств, чем простой прогрев той же длительности (см. рис. 1). Как видно из рисунка, изменение упругих свойств при испытании лопаток, вырубленных продольно и поперечно к направлению многократного растяжения, различно. Таким образом, оказалось, что утомление резиновых образцов приводит к появлению механической анизотропии и ускорению процессов изменения структуры. Оба обнаруженных нами эффекта представляют несомненный интерес для развития представлений о строении резин. Помимо исследования влияния малых многократных деформаций рас-

нх и неутомленных образцов вулканизатов натурального и ряда синтетических каучуков показало, что в этих случаях наблюдаются также и противоположного характера эффекты — утомленные образцы набухают меньше и становятся жестче исходных. Это указывает на большую роль химических реакций, развивающихся в упомянутых материалах в процессе утомления при температурах не выше 40°. В связи с этим следует заметить, что влияние механических воздействий на скорость химических процессов, как показано для фенолформальдегидных смол (2), может быть связано с медленностью диффузионных процессов в

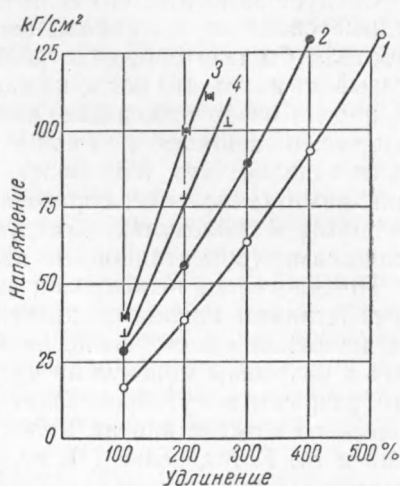


Рис. 1. Влияние утомления (1,5 млн. циклов, длительность утомления 48 час., амплитуда деформации растяжения 10%, температура 100°) на зависимость между напряжением и деформацией для наполненного вулканизата СКБ. 1 — неутомленный образец, 2 — неутомленный образец, выдержанный 48 час. при 100°; 3 — утомленный образец (направление растяжения при испытании совпадает с направлением деформаций при утомлении); 4 — утомленный образец (направление растяжения при испытании перпендикулярно направлению деформаций при утомлении)

тяжения (амплитуда 50%, частота 500 циклов в минуту, длительность утомления 48 час.), изучалось влияние длительной постоянной деформации (100% удлинения, длительность утомления 48 час.). Было обнаружено, что в последнем случае возникает значительно бóльшая анизотропия упругих свойств.

Сушественно отметить, что в то время как у резин на основе натрий-бутадиенового каучука (СКБ) свойства утомленных образцов отклоняются от свойств прогретых образцов в одну и ту же сторону, у резин на основе натурального каучука (НК) изменения упругих свойств утомленных образцов в продольном и поперечном направлениях оказываются по отношению к свойствам прогретого образца противоположными. Изменения свойств в поперечном направлении оказались во всех случаях меньшими, чем в продольном направлении, но при этом они могут быть как больше, так и меньше изменений, вызванных одним только прогревом.

Возникновение анизотропии упругих свойств наблюдается и в процессе утомления многократными деформациями при комнатной температуре. В этом случае резины на основе СКБ становятся в процессе утомления более жесткими в продольном направлении, но почти не изменяются в поперечном. Резины же на основе НК проявляют и в этом случае противоположные изменения свойств, становясь жестче исходных резин в продольном направлении и мягче в поперечном.

Существенным различием между механической анизотропией, возникающей при 100°, и механической анизотропией, возникающей при комнатной температуре, является релаксационный характер последней. Если подвергнуть освобожденные утомленные образцы отдыху или кратковременному прогреву, то анизотропия, возникшая при 100°, практически не уменьшается, в то время как утомленные без нагрева образцы полностью восстанавливают исходное изотропное состояние. Таким образом, появление анизотропии упругости при утомлении резин связано с двумя различными механизмами изменения структуры. Во-первых, это ориентационные процессы в системе перепутанных и связанных в единую пространственную сетку цепных молекул, а во-вторых, глубокая перестройка самой пространственной структуры. В то время как первый процесс развивается при любых температурах выше температуры застеклования резины и приводит к неустойчивой анизотропии свойств, второй процесс наблюдается лишь при высоких температурах (выше 100°) и вызывает появление устойчивой анизотропии.

Изменения пространственной структуры резин под влиянием механических воздействий при высоких температурах могут иметь характер перегруппировки существовавших ранее связей, а также быть следствием изменения их количества. В первом случае возникновение анизотропии обусловлено зависимостью величин энергий связей от расположения связей в пространстве, что вызывает превращение невыгодно расположенных связей в связи, расположенные по отношению к силовому полю более энергетически выгодно. Во втором случае процессы деструкции или структурирования должны обладать пространственной направленностью, т. е. неравенством вероятностей разрушения (или образования) связей в различных по отношению к силовому полю направлениях.

Поскольку перегруппировка связей может происходить лишь в случае достаточной их подвижности, нами была исследована степень подвижности связей, образующих вулканизат. У образцов ненаполненных вулканизатов смокед-шита, подвергнутых одноосному растяжению, удалось получить истинные остаточные деформации до 100%, что свидетельствует о наличии подвижности связей в вулканизате. Кроме того, было установлено, что ненаполненные вулканизаты смокед-шита и бутил-каучука способны полностью растворяться (под вакуумом) в углеводородах

(вазелиновое масло, тетралин, декалин) при 160—170°. Наконец, исследование образования «резиновых» студней при вулканизации растворов каучуков и растворимости этих студней также убедительно подтвердило вывод о подвижности вулканизационной структуры резин. Данные по релаксационным свойствам резин<sup>(3)</sup> находятся в полном согласии с этим выводом.

В процессе утомления, помимо изменения упругих свойств резин, изменяются и разрывные характеристики. Не останавливаясь здесь подробно на этих вопросах, заметим только, что при длительных многократных деформациях с амплитудой, значительно меньшей разрывного удлинения, наблюдается существенное изменение как прочности, так и разрывного удлинения. Так например, наполненный вулканизат СКБ после 1500 циклов деформации растяжения с амплитудой 300% (при 20°) понизил свою прочность на  $\frac{1}{5}$  при некотором снижении разрывного удлинения. При высоких же температурах эти изменения еще резче. При той же амплитуде деформации, но при 100° уже после 40 циклов прочность снизилась почти вдвое, а разрывное удлинение на  $\frac{1}{4}$ .

Таким образом, разрывные характеристики резины в процессе утомления изменяются как вследствие химических процессов (окисление, структурирование), вызывающих, в зависимости от химической природы полимера, либо упрочнение, либо потерю прочности, так и вследствие глубокого разрушения пространственной структуры под влиянием механических воздействий. Как нам удалось показать, это предразрушение может происходить при воздействии относительно малых, но длительных многократных деформаций или напряжений.

Из всего изложенного вытекает, что утомление резин является сложным комплексом протекающих взаимосвязанно химических и физических изменений. В процессе деформации происходят разрывы цепных молекул, вследствие чего образуются химически активные свободные радикалы. Химические реакции, развивающиеся благодаря наличию в полимере реакционноспособных групп, а также свободных радикалов, ускоряются деформацией как за счет снижения энергии активации, так и за счет повышения вероятности столкновений между реагирующими группами. Химические изменения структуры приводят к постепенному изменению упругих и разрывных характеристик материала. Кроме того, механические воздействия вызывают перестройку вулканизационной структуры и пространственную направленность химических реакций, что приводит к появлению анизотропии механических свойств материала. На весь этот комплекс изменений накладываются еще релаксационные процессы, протекающие в тесном взаимодействии с химическими процессами. Постепенное изменение свойств резины в процессе утомления приводит, в конце концов, к явлению разрушения, которое мы не рассматриваем.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступило  
27 VIII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. С. Кузьминский, М. Г. Майзельс, Н. Н. Лежнев, Сборн. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1952, стр. 99.  
<sup>2</sup> Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Л. И. Голубенкова, ДАН, 93, № 2 (1953).  
<sup>3</sup> Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, ДАН, 85, 1069 (1952).