Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. БАРТЕНЕВ и Ф. А. ГАЛИЛ-ОГЛЫ

ДИНАМИЧЕСКАЯ УСТАЛОСТЬ И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ РЕЗИН ПРИ МНОГОКРАТНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 22 V 1954)

Под явлением динамической усталости понимается снижение предела прочности материала под действием многократных периодических нагрузок или деформаций. Динамическая усталость резины ([1–5]) в основном является следствием химических окислительных процессов, а разрушение резины при многократных деформациях происходит путем обрыва цепей каучука во всем объеме ее под действием механически активированных химических процессов. Физические факторы также оказывают влияние на динамическую усталость. Однако вопрос о природе и механизме динамической усталости резин до сих пор остается открытым, не выяснена также связь между усталостными и прочностными свойствами резины. Ниже приводятся результаты исследований, позволившие установить основные закономерности динамической усталости резины и механизм разрушения резины при многократных растяжениях.

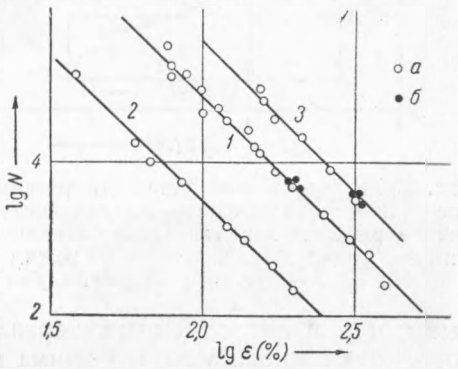


Рис. 1. Зависимость числа циклов до разрушения от величины максимальной деформации. *1* — при режиме $\varepsilon = \text{const}$; *2* и *3* — при режиме $f = \text{const}$; *2* — для начальной максимальной и *3* — для разрывной деформации *а* — при частоте 256 мин$^{-1}$, *б* — при частотах 88, 200 и 560 мин$^{-1}$. Толщина образцов 1 мм

Для исследования были применены два распространенных синусоидальных режима испытания при многократных растяжениях: 1) режим постоянных (максимальных) удлинений или деформаций $\varepsilon = \text{const}$; 2) режим постоянных (максимальных) нагрузок или условных напряжений $f = \text{const}$. При испытаниях определялось число циклов до разрушения N и время до разрыва или долговечность образца. При первом режиме разрывная нагрузка, фиксируемая прибором, была вследствие процесса «динамической» релаксации ниже начальной максимальной нагрузки, а при втором равна ей. Разрывная нагрузка, отнесенная к начальному или разрывному сечению образца, дает соответственно условную f и истинную σ динамическую прочность образца.

При испытании наблюдался значительный разброс числовых значений измеряемых величин от образца к образцу. Поэтому прочность, число циклов и время до разрушения определялись как средние из

15—20 испытаний. Данные на рис. 1—4 относятся к ненаполненной резине из СКС-30А (при температуре образцов 30°)*.

Для обоих режимов характер зависимости числа циклов от величины максимальной деформации, частоты и температуры аналогичен. На рис. 1 приведены зависимости числа циклов от деформации. Для первого режима начальная максимальная деформация является в то же время и разрывной; для второго начальная и разрывная деформации различаются вследствие вытяжки образца под действием нагрузки. Соответственно этому, на графике для режима $f = \text{const}$ приведены две характеристики.

Из рис. 1 видно, что «жесткость» режима испытания зависит от способа сравнения. Сравнивая режимы при одинаковых начальных максимальных деформациях, мы видим, что второй режим оказывается более «жестким», а при одинаковых разрывных деформациях, наоборот, более «жестким» оказывается первый режим.

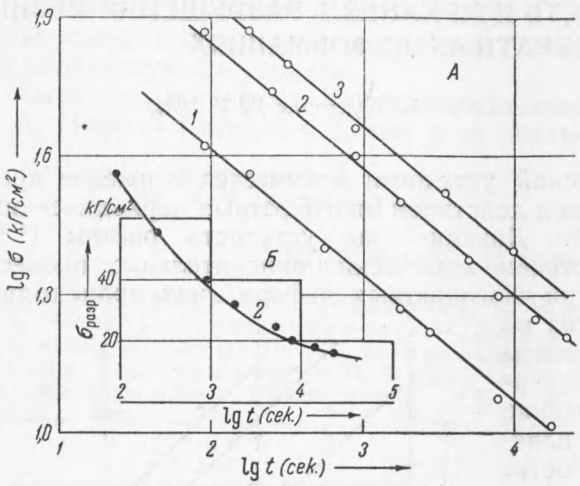


Рис. 2. Характеристики усталости резины (разрывное истинное напряжение — долговечность) при различных режимах испытания. *1* — динамический режим $\varepsilon = \text{const}$; *2* — динамический режим $f = \text{const}$ (*А* и *Б*); *3* — статический режим $f = \text{const}$

Между числом циклов до разрушения N и деформациями ε для обоих режимов имеет место общее соотношение:

$$N\varepsilon^{\gamma} = B, \qquad (1)$$

где ε — заданная (максимальная) деформация при первом режиме**, начальная (максимальная) либо разрывная деформация при втором режиме испытания. Обе постоянные γ и B в исследуемом интервале не зависят от частоты, а γ, кроме того, от температуры и режима испытания.

Для второго режима, воспользовавшись формулой $\sigma = E\varepsilon$, справедливой во всем диапазоне применяемых максимальных деформаций и напряжений, вместо (I) имеем

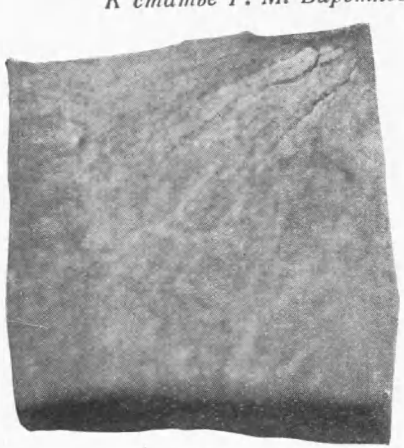
$$N\sigma^{\gamma} = C, \qquad (2)$$

где σ — либо начальное максимальное, либо разрывное истинное напряжение. Соотношение (2) имеет тот же вид, что и для металлов (7). Последнее обстоятельство указывает на сходство общих черт в явлениях усталости резины и металлов, несмотря на различие и специфичность в релаксационных свойствах и механизмах разрыва высокоэластических и твердых материалов.

Динамическая выносливость и динамическая прочность резины имеют статистический характер, как и прочность хрупких тел, что следует из разброса данных испытаний и зависимости динамической выносливости и прочности от масштабного фактора. С увеличением толщины резины, хорошо защищенной от окислительных процессов, прочность и долговечность уменьшаются.

* Температуры самих образцов резины, а не среды в термокамере.

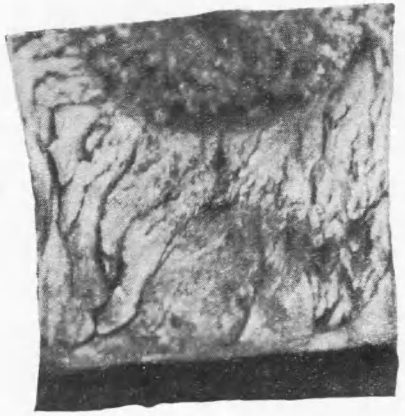
** Аналогичное соотношение было получено ранее (6) при испытаниях резины на многократный изгиб (режим $\varepsilon = \text{const}$).



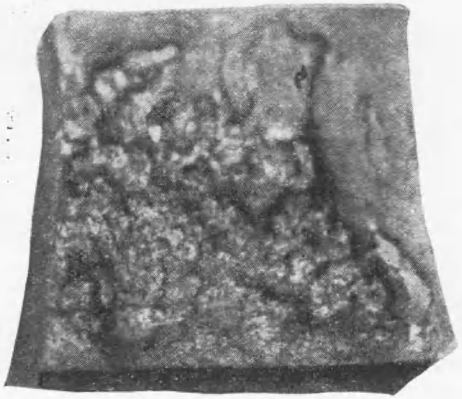
1



2

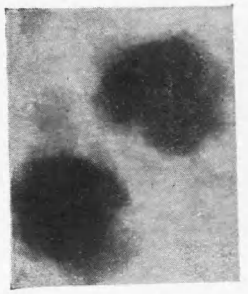


3

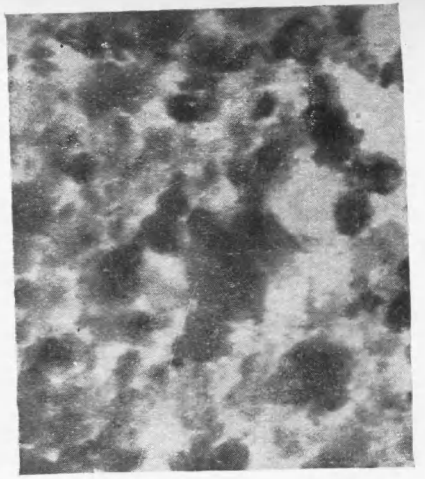


4

Рис. 3. Поверхности разрыва образцов резины сечением 6×6 мм, испытанных при многократных растяжениях (режим $\varepsilon = \text{const}$). *1* — максимальная деформация 200%, долговечность 3 мин., *2*—150%, 1 час; *3*—100%, 2 часа; *4*—50%, 40 час.



а



б

Рис. 3. Электронномикроскопические снимки: *а* — монтмориллонит — кил крымский. *б* + «аномальный» бейделлит из Наровли

Статическая усталость резины, стекол и других материалов подчиняется зависимости

$$\lg \sigma = a - b \lg t, \qquad (3)$$

где σ — истинное разрывное напряжение, t — долговечность.

Аналогичная зависимость имеет место и для динамической усталости резины (см. рис. 2; *А* — в логарифмических координатах; *Б* — в полулогарифмических). Характеристики статической и динамической усталости резины (рис. 2, *А*) имеют одинаковые значения b и различные значения a. Постоянная b не зависит от температуры испытания и режима нагружения резины, а следовательно, от частоты деформаций ν (статический режим: $\nu = 0$).

Уравнения (2) и (3) эквивалентны и совпадают, если, учитывая, что $N = \nu t$, положить $a = \frac{1}{\gamma} \lg \frac{C}{\nu}$ и $b = \frac{1}{\gamma}$. Так как $b \ll 1$, то небольшим изменениям прочности σ соответствуют большие изменения долговечности t. Вследствие этого долговечность является более чувствительной характеристикой усталости резины, чем прочность. Именно поэтому технологи используют в качестве характеристики динамической усталости «ходимость» резины, а не прочность.

Механизм разрыва резины отличается от механизма разрыва твердых тел. Разрушение резины при динамических испытаниях, как и при статических [8], происходит путем образования надрывов и характеризуется двумя стадиями (медленной и быстрой).

Из рис. 3 видно, что кратковременный разрыв дает гладкую с зеркальным блеском поверхность, а длительный разрыв дает две зоны поверхности разрыва. Этот вид разрыва (эластический) характеризуется тем, что на медленной стадии образуется шероховатая зона, а на быстрой — зеркально-гладкая, тогда как при хрупком разрыве твердых тел чередование зон имеет обратный порядок. Механизм разрушения на медленной стадии [8] специфичен для полимеров.

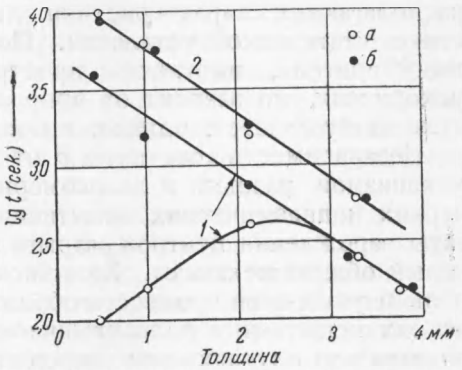


Рис. 4. Влияние толщины образца на долговечность при динамическом (*1*) и статическом (*2*) режиме испытания плохо (*а*) и хорошо (*б*) защищенной резины от окислительных процессов

Прорастание надрывов у резины, как и трещины в хрупких телах, происходит путем химических связей. В хрупких телах разрыв химических связей происходит обычно чисто механически. Разрыв цепей полимера может происходить, в зависимости от условий испытания, как физическим, так и химическим путем.

Из изложенного следует, что: 1) закономерности динамической и статической усталости резины одинаковы; 2) нет принципиального различия в механизме разрыва резины при динамических и статических испытаниях; 3) усталость резины является физическим процессом разрушения материала под действием статических или переменных нагрузок.

Статический режим испытания более благоприятен, чем динамический, не только для металлов, но и для резины. Несмотря на то, что в статических условиях резина находится все время в напряженном состоянии, ее разрушение происходит значительно позднее, чем при динамических испытаниях, когда резина находится в напряженном состоянии лишь часть времени. Это объясняется, во-первых, тем, что

при периодических нагрузках перенапряжения на микродефектах не успевают отрелаксировать за время каждого цикла нагружения, тогда как при статической нагрузке они с течением времени выравниваются и приближаются к равновесному значению; во-вторых, тем, что разрушение полимеров при многократных деформациях ускоряется механически активированными химическими процессами ([1],[2],[5]). Последнее отличает усталость резины от усталости металла.

Слабо защищенная от окислительных процессов резина дает аномальную зависимость долговечности от толщины образца. Из рис. 4 видно, что хорошо защищенная резина показывает возрастание долговечности с уменьшением толщины образца, тогда как слабо защищенная резина дает аналогичную зависимость только при больших толщинах, а при малых толщинах ее долговечность резко падает *. При статических испытаниях обе резины дают совпадающие результаты.

Из сказанного следует: 1) при статических режимах разрыв цепей является в основном физическим, а при динамических — смешанным (физико-химическим) процессом; 2) при воздействии химических процессов разрушение резины сохраняет те же черты, что и в отсутствие их, лишь ускоряясь во времени.

Чем лучше защищена резина, тем больше постоянная a и тем ближе располагаются характеристики динамической усталости к характеристике статической усталости. Постоянная b не зависит от типа противостарителя, плотности пространственной сетки резины и типа ускорителя, но зависит от природы каучука и наполнителя. Этот результат нуждается, однако, в более широкой проверке.

Независимость константы b от химических процессов, одинаковость механизмов разрыва и закономерностей усталости резины при статических и динамических испытаниях указывают на то, что элементарные акты зарождения центров разрыва имеют в том и другом случае одинаковый общий механизм. Химические процессы играют существенную роль в ускорении процессов образования центров разрыва. При динамических испытаниях роль химических процессов настолько велика, что во многих случаях они определяют срок эксплуатации резиновых деталей.

Результаты работы показывают, что в основе динамической усталости резины лежит физико-химический процесс разрушения материала.

Выражаем благодарность Г. Л. Слонимскому за ценные замечания при обсуждении работы.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
3 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, М. Г. Майзельс, ДАН, **71**, № 2 (1950). [2] А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, ДАН, **83**, № 1 (1952). [3] A. Somerville, Ind. Eng. Chem., **28**, № 1, 11 (1936). [4] H. Winn, I. Shelton, ibid., **37**, 1 (1945). [5] Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин и др., ДАН, **93**, 523 (1953). [6] Д. Айзенберг, Е. Фаленберг, Журн. резин. пром., **10**, 1273 (1936). [7] М. Я. Шашин, ЖТФ, **23**, 3 (1953). [8] Г. М. Бартенев, ДАН, **84**, 487 (1952).

* С уменьшением максимальной деформации место развилки (рис. 4) перемещается в сторону бо́льших толщин.