

УДК 678.01:53

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕЧЕНИЯ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДОМ РАСТЯЖЕНИЯ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ**

*Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая*

При переработке каучуков и резиновых смесей (механическая пластикация, смещение, вальцевание, каландрование и др.) они подвергаются сложным деформациям, причем преобладающим видом является деформация сдвига. При исследовании реологических свойств полимеров обычно используются методы испытания при сдвиге. Эти методы сложны и требуют специального оборудования. Для быстрых испытаний в настоящее время применяются различные пластометры, где материал преимущественно подвергается испытанию на сжатие. Недостатки этих методов общизвестны, так как они не дают однозначных и полных характеристик каучуков и резиновых смесей [1].

Наиболее простой и легко осуществимой является деформация растяжения, и во всех исследовательских и испытательных лабораториях имеются машины, позволяющие проводить испытания на растяжение.

Испытания резиновых смесей на растяжение, как показано в работе [2], являются необходимым дополнением для характеристики пластоэластических свойств этих материалов. В этой же работе показано, что методом растяжения можно определить предел текучести материала, и что предел текучести находится в определенной связи с реологическими свойствами полимеров при деформации сдвига.

В данной работе проведены исследования каучуков и резиновых смесей при растяжении в широком интервале температур, охватывающем температурную область процессов их переработки.

Исследовались каучуки натуральный (НК), бутадиен-нитрильный (СКН-26), бутадиен-стирольный (СКС-30), фторсодержащий (СКФ) и силиконовый (СКТ) и смеси на основе этих каучуков (в некоторых случаях слабо вулканизованные).

На рис. 1 приведены типичные кривые растяжения с постоянной скоростью. На рис. 1, а кривые растяжения представлены в координатах: условное напряжение \* — деформация при двух температурах — низкой ( $20^\circ$ ) и высокой ( $140^\circ$ ). Обе кривые принципиально различны, что связано с различным физическим состоянием ненаполненной смеси из НК при разных температурах. При  $20^\circ$  кривая растяжения не обнаруживает каких-либо максимумов вплоть до разрыва. Деформация является практически механически обратимой — развивается главным образом высокоэластическая деформация, пластическая практически не развивается. При высоких температурах кривая растяжения проходит через максимум. До максимума развивается в основном высокоэластическая деформация, после максимума, кроме высокоэластической, и пластическая. Напряжение  $f_m$ , соответствующее максимуму, есть условный предел текучести.

Как уже отмечалось, до максимума развивается в основном высокоэластическая деформация, и хотя сечение образца меняется, число цепей, пронизывающее сечение образца, остается неизменным. Следовательно,  $f_m$  пропорционально силе, приходящейся на одну цепь. Выше  $f_m$  цепи начинают необратимо перемещаться относительно друг друга, что приво-

\*  $f$  — напряжение, отнесенное к поперечному сечению недеформированного образца.

диг к пластическому течению, а следовательно, и к изменению числа цепей в единице сечения.

Высокоэластическая деформация приближенно может характеризоваться при заданной скорости деформации растяжения  $v = \dot{\varepsilon}$  высокоеэластическим модулем  $E_v$ , который определяется из приближенно прямолинейного участка кривой деформации, выраженной через истинное напряжение  $\sigma$  (рис. 1, б — штриховые прямые). Этот модуль является дополнительной характеристикой каучуков и смесей.

Как видно, с понижением температуры модуль растет, вероятно, в связи с тем, что число вторичных поперечных узлов и их прочность возрастают с понижением температуры, т. е. образуется сетка из вторичных узлов и материал в условиях испытания становится резиноподобным. Поэтому  $E_v$  характеризует непрочную пространственную сетку, образованную вторичными узлами, т. е. жесткость материала.

Таким образом, из рис. 1 видно, что кривые растяжения с постоянной скоростью получаются двух типов — с максимумом и без максимума. Оба типа кривых можно характеризовать величиной высокоеэластического модуля  $E_v$ , определяемого из уравнения  $\sigma \approx E_v(\lambda - 1)$  по наклону приближенно прямолинейного участка, где  $\sigma$  — напряжение, рассчитанное на истинное поперечное сечение образца,  $\lambda$  — кратность растяжения,  $\varepsilon = (\lambda - 1)$  — деформация. Величина модуля, как уже отмечалось, характеризует лишь жесткость материала, т. е. напряжение, необходимое для его деформирования.

Таким образом, из рис. 1 видно, что кривые растяжения с постоянной скоростью получаются двух типов — с максимумом и без максимума. Оба типа кривых можно характеризовать величиной высокоеэластического модуля  $E_v$ , определяемого из уравнения  $\sigma \approx E_v(\lambda - 1)$  по наклону приближенно прямолинейного участка, где  $\sigma$  — напряжение, рассчитанное на истинное поперечное сечение образца,  $\lambda$  — кратность растяжения,  $\varepsilon = (\lambda - 1)$  — деформация. Величина модуля, как уже отмечалось, характеризует лишь жесткость материала, т. е. напряжение, необходимое для его деформирования.

Рис. 1. Кривые растяжения с постоянной скоростью (2,5%/мин.) ненаполненной смеси из НК в координатах  $f - \lambda$ (а) и в координатах  $\sigma - \lambda$ (б)

Температура испытания, °С: 1 — 140, 2 — 20

мирования. Нагрузка, которую надо приложить к материалу, чтобы он начал деформироваться пластически, определяется пределом текучести  $f_m$ , который обнаруживается на кривых типа 1. В координатах рис. 1, б предел текучести  $\sigma_m$  по величине приближенно равен  $\lambda_m f_m$ . Поэтому в дальнейшем при определении  $\sigma_m$  мы пользовались экспериментальной кривой, представленной в координатах рис. 1, а, где максимум обычно бывает выражен резче. У материалов, имеющих кривую растяжения типа 2, предел текучести лежит выше предела прочности и поэтому не может быть определен методом растяжения.

Изучение влияния структурных особенностей каучуков и смесей показало, что наличие достаточно прочной пространственной сетки или возникновение такой сетки в процессе испытания (например, при высокой температуре) приводит к кривым типа 2. Отсутствие такой пространственной сетки или ее разрушение при высоких температурах приводит к кривым типа 1.

В качестве примера кривых разного типа на рис. 2 приведены данные

для различных материалов: на рис. 2, а — не обладающих, на рис. 2, б — обладающих прочной пространственной сеткой.

В некоторых случаях для полимеров, имеющих максимум на кривых растяжения в координатах рис. 2, а, в координатах рис. 2, б максимума не наблюдается, но кривые растяжения после прямолинейного участка отклоняются не вверх, а вниз. Это можно объяснить тем, что с увеличением напряжения сетка, образованная непрочными вторичными узлами, разрушается. В случае же истинных сеточных полимеров (химические поперечные связи) число вторичных узлов постоянно и кривые растяжения после достижения предела пропорциональности отклоняются вверх (рис. 2, б).

Для сравнения показателей текучести и жесткости каучуков и смесей ( $\sigma_m$  и  $E_v$ ) представляло интерес получение и сравнение характера зависи-

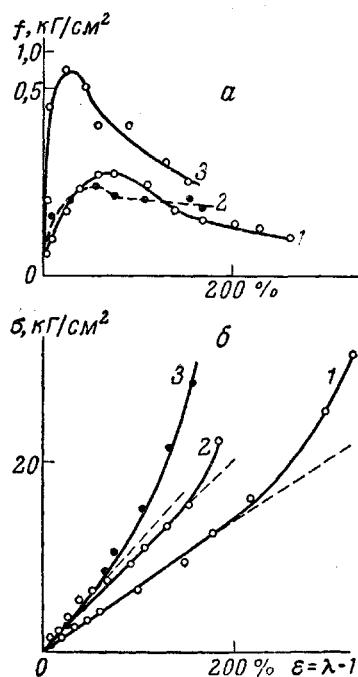


Рис. 2

Рис. 2. Кривые растяжения различных материалов с постоянной скоростью ( $2,5\%/\text{мин}$ )

а: 1 — ненаполненная смесь СКН-26,  $90^\circ$ ; 2 — то же,  $130^\circ$ ; 3 — каучук СКФ,  $170^\circ$ ; б: 1 — смесь СКН-26 с 50 вес. ч. канальной сажи,  $90^\circ$ ; 2 — слабо вулканизованная ненаполненная смесь СКФ,  $130^\circ$ ; 3 — слабо вулканизованная ненаполненная смесь СКТ,  $130^\circ$

Рис. 3. Зависимость предела текучести (1) и высокомодуля (2) от скорости растяжения при  $90^\circ$  для ненаполненной смеси из СКН-26

мостей этих показателей от скорости растяжения и температуры, а также их взаимосвязь.

При понижении температуры и повышении скорости растяжения предел текучести и модуль увеличиваются. Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что предел текучести и модуль изменяются однотипно при изменении скорости растяжения или температуры. Между пределом текучести и модулем, зависящими от скорости растяжения, и температурой существует приближенно зависимость  $\sigma_m \approx kE_v$ , где постоянная для СКН-26 равна  $k = 0,6$ . Это указывает на то, что у линейных полимеров оба показателя зависят от одних и тех же релаксационных процессов в резинах. При скорости растяжения  $v \rightarrow 0$ , очевидно, и  $\sigma_m \rightarrow 0$ . При этом и  $E_v \rightarrow 0$ , так как в процессе бесконечно медленной деформации будет наблюдаться только вязкое течение (при напряжении  $\sigma_m \rightarrow 0$ ) в отсутствие высокоэластической составляющей деформации.

По-видимому,  $\sigma_m$  и  $E_v$  одинаково зависят от числа вторичных поперечных связей  $N$ , среднего времени их жизни  $\tau$  и скорости деформации  $v$ . С изменением температуры изменяется как  $N$ , так и  $\tau$ , причем экспонен-

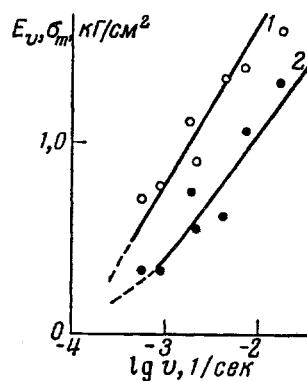


Рис. 3

циальная зависимость  $\tau$  от температуры и определяет, главным образом, наблюдаемую температурную зависимость  $\sigma_m$  и  $E_v$  и релаксационных процессов в линейных полимерах. Время  $\tau$ , зависящее от температуры и напряжения, определяет скорость разрушения и перегруппировки вторичных поперечных связей. Если эта скорость значительно больше скорости деформации, то полимер течет; при обратном соотношении наблюдается практически только высокоэластическая деформация.

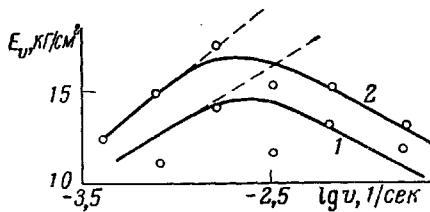


Рис. 4

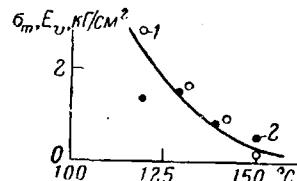


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость высокоэластического модуля от скорости растяжения при 130° для слабо вулканизованных смесей:  
1 — СКТ; 2 — СКФ

Рис. 5. Зависимость предела текучести (1) и высокоэластического модуля (2) слабо вулканизованной ненаполненной смеси из НК от температуры при скорости растяжения 2,5%/мин.

Каучуки и резиновые смеси по характеру зависимости  $\sigma_m$  и  $E_v$  от скорости растяжения  $v$  в пределах 2,5—100%/мин. можно разделить на две группы. Для каучуков СКН-26, СКС-30, НК и ненаполненных смесей на их основе с увеличением скорости растяжения предел текучести и модуль возрастают (рис. 3), что объясняется влиянием релаксационных процессов, связанных с разрушением и перегруппировкой вторичных сравнительно слабых межмолекулярных связей: чем медленнее растяжение, тем в большей степени протекают эти процессы.

Для ненаполненных смесей из СКФ и СКТ с вулканизующим агентом (перекисью бензоила) при температурах 130° и выше с увеличением ско-

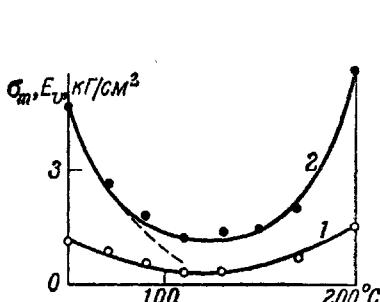


Рис. 6

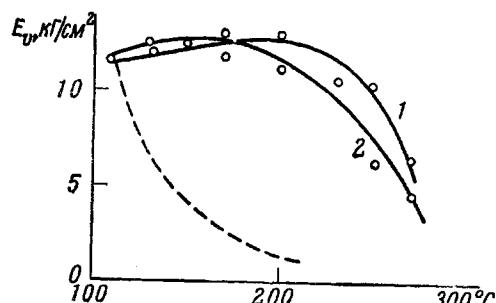


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость предела текучести (1) и высокоэластического модуля (2) от температуры для ненаполненной смеси из СКН-26 при скорости растяжения 2,5%/мин.

Рис. 7 Зависимость высокоэластического модуля от температуры для слабо вулканизованных смесей из: 1 — СКТ и 2 — СКФ

ности растяжения до некоторого предела наблюдается (рис. 4) нормальный ход зависимости модуля от скорости (прямые, экстраполированные вверх), после чего наблюдается уменьшение модуля. Это объясняется, по-видимому, влиянием довулканизации, которая при малых скоростях

растяжения успевает пройти полностью, а при больших не успевает завершиться за время опыта, что приводит к различной густоте пространственной сетки образцов [3].

Влияние температуры для различных полимеров представлено на рис. 5—7. Наблюдаются три типа кривых. Для ненаполненной смеси из НК, например, предел текучести и модуль снижаются при повышении температуры (рис. 5). На примере низкомодульных вулканизаторов из НК было показано, что увеличение степени вулканизации смещает кривую в область более высоких температур. Это подтверждает общеизвестный факт о том, что ожесточение материалов затрудняет их обработку.

Для ненаполненной смеси из СКН-26 (рис. 6) при температурах, ниже температуры начала структурирования, наблюдается понижение, а при более высоких температурах — повышение предела текучести и модуля в результате процессов структурирования, происходящих в процессе растяжения. Исследования, проведенные на смесях из СКН-26 с различным содержанием усиливающего наполнителя — канальной сажи, показали, что зависимость модуль — температура в этом случае имеет тот же характер, что и для ненаполненной смеси из этого каучука, но введение наполнителя несколько повышает температуру минимума на этих кривых.

Для смесей из СКФ и СКТ с вулканизующим агентом (рис. 7) в области температур до 170—180° величина модуля несколько повышается, что связано, по-видимому, с довулканизацией в этой области температур, но при более высокой температуре быстрые процессы релаксации вызывают понижение модуля. В отсутствие процессов структурирования ход кривой выразился бы линией, изображенной схематически штриховой кривой, аналогично данным рис. 5.

### Выводы

1. Характеристиками плаэтоэластических свойств линейных полимерных материалов являются: а) предел текучести  $\sigma_m$ , определяемый по максимуму напряжения на кривой растяжения, б) модуль высокой эластичности  $E_v$ , характеризующий начальный участок кривой растяжения.

2. Между пределом текучести и модулем имеется определенная зависимость вида  $\sigma_m \approx kE$ , что указывает на релаксационную природу обоих показателей, величина которых зависит при данных условиях испытания от числа вторичных поперечных связей и скорости их перегруппировки.

3. Для сеточных полимеров даже с очень редкой пространственной сеткой, образованной поперечными химическими связями, предел текучести лежит выше предела прочности, и поэтому методом растяжения определен быть не может. Характеристикой жесткости таких сеточных материалов является высокоэластический модуль  $E_v$ , которым можно пользоваться для определения оптимальных условий переработки этих материалов.

4. Показано, что обе характеристики весьма чувствительны к изменениям структуры каучуков и их смесей, и могут быть рекомендованы для быстрого определения оптимальных условий для процессов переработки (температур, скоростей деформации и т. д.).

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности  
Московский государственный педаго-  
гический институт

Поступила в редакцию  
10 V 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Генгринович, Труды ин-та шинной пром-сти, Сб. 7, 91, 1960.
2. Г. М. Бартенев, Н. В. Захаренко, Каучук и резина, 1961, № 1, 24.
3. J. F. Smith, G. T. Perkins, Rubber. and Plast. Age, 42, 59, 1961.

INVESTIGATION OF THE FLOW OF RUBBERLIKE POLYMERS  
BY CONSTANT RATE STRETCHING

*G. M. Bartenev, L. A. Vishnitskaya*

S u m m a r y

Characteristic parameters of the viscoelastic properties of linear polymers are:  
a) the yield point  $\sigma_m$  determined from the maximum stress on the stretching curve and  
b) the high elasticity modulus  $E_v$  determining the initial portion of the stretching curve.  
Both parameters are intimately correlated in the form of  $\sigma_m \approx kE$ , which reveals their  
relaxational nature, their values for given test conditions depending upon the number of  
secondary crosslinks and upon the rate of their rearrangement. For lattice polymers of  
even very sparse crosslinks the yield point is above the tensile strength value and so cannot  
be determined by the stretch method. The high elasticity modulus  $E_v$  is then a characteris-  
tic of the rigidity of these network materials and can be employed to determine the opti-  
mal conditions of their processing. Both parameters have been shown to be highly sensitive  
to structural changes of rubber hydrocarbons and rubber stocks and can be used as rapid  
methods for determining the optimal processing conditions (temperature, deformation  
rates, etc.)