

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 10

УДК 678.01:53:678.762

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ДИВИНИЛОВОГО КАУЧУКА ПРИ БОЛЬШИХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА

Г. М. Бартенев, В. В. Кузнецикова, З. Г. Поварова,
В. А. Каргин

Снижение вязкости каучукоподобных полимеров при увеличении напряжения сдвига связано с разрушением аморфных надмолекулярных структур [1—3]. До сих пор основные исследования вязкости каучуков проводились в области сравнительно небольших напряжений сдвига и скоростей деформации. При больших скоростях деформации надмолекулярная структура полимера может претерпевать столь глубокое разрушение, что полимер может приобрести иные реологические свойства по сравнению с исходными.

В работе приводятся результаты исследования дивинилового каучука СКД на усовершенствованном ротационном вискозиметре типа Канавца (ПК-1).

Использованный в работе вискозиметр работает в режиме постоянной скорости деформации сдвига $\dot{\gamma} = \text{const}$, изменяющейся дискретно от 0,01 до 26,5 сек^{-1} [4—5], в интервале температур от 20 до 150° при толщине слоя полимера в зазоре вискозиметра 3 мм и диаметре ротора 13,4 мм . Для устранения пристенного скольжения поверхности ротора и статора делались рифлеными, так что зазор между рифами составил 3 мм . Температуру измеряли с помощью хромель-копелевой термопары и автоматического самопишущего потенциометра.

Исследованный каучук имел средневязкостный молекулярный вес 230 000. Содержание различных типов звеньев в цепях полимера было следующим: 1,4-*цис*-звеньев — 91,3, 1,4-*транс*-звеньев — 3,0 и 1,2-звеньев — 5,7%. Вязкость по Муни — 40 единиц. По данным НИИРП, стандартная смесь на основе этого каучука имеет прочность на разрыв 174 $\text{kG}/\text{см}^2$, относительное удлинение — 680%, остаточное удлинение — 10%, модуль при 300% растяжения — 65 $\text{kG}/\text{см}^2$.

В процессе деформирования при скоростях, превышающих 1 сек^{-1} , наблюдали разогрев образцов в тем большей степени, чем выше скорость деформации сдвига. Возрастание температуры происходит одновременно с выходом на установившийся режим течения, когда напряжение сдвига P в процессе деформации $\dot{\gamma} = \text{const}$ не изменяется. С течением времени температура достигает установившегося значения, тем большего, чем больше скорость деформации сдвига. Установившуюся температуру принимали в качестве истинной температуры процесса вязкого течения при больших скоростях деформации сдвига. Данные, представленные ниже, относятся к истинной температуре.

Неоднородность поля градиентов скорости деформации сдвига в зазоре вискозиметра ПК-1 рассчитывали по методике, предложенной Маргулесом и описанной в монографии [6]. Неоднородность поля во всем исследованном интервале скоростей деформации сдвига при толщине зазора 3 мм составляла 40%. Для наблюдаемой зависимости вязкости $\eta = P / \dot{\gamma}$ от скорости деформации сдвига расхождения между вязкостью, рассчитанной при максимальном значении скорости деформации $\dot{\gamma}_2$ на поверхности внутреннего цилиндра, вязкостью, рассчитанной при минимально возможном при заданной угловой скорости вращения значения скорости $\dot{\gamma}_1$ (на наружной измерительной поверхности), и вязкостью, рассчитанной при среднем градиенте скорости $\dot{\gamma}$, незначительны. Это иллюстрируется данными рис. 1, представленными зависимостями $\lg \eta$ от логарифма скорости деформации сдвига при 80°. Как видно, разброс данных $\lg \eta$ за счет неоднородности градиента скорости деформации сдвига не искальзывает сильно характер кривой, вязкости и особенно при больших скоростях сдвига.

Поэтому в дальнейшем расчеты вели при среднем градиенте скоростей деформации сдвига.

При больших скоростях деформации сдвига возможно возникновение пристенного скольжения и проскальзывания полимерного образца. В связи с этим мы обращали особое внимание на состояние образца после испытания. Оказалось, что во всех опытах наблюдалась хорошая адгезия исследуемого каучука к стальной рифленой поверхности; каучук не отрывался от рифленой поверхности при разборе пресс-формы. Разрушение происходило внутри массы каучука, а не на поверхности. Сильное прилипание наблюдали при всех исследованных температурах, что свидетельствовало

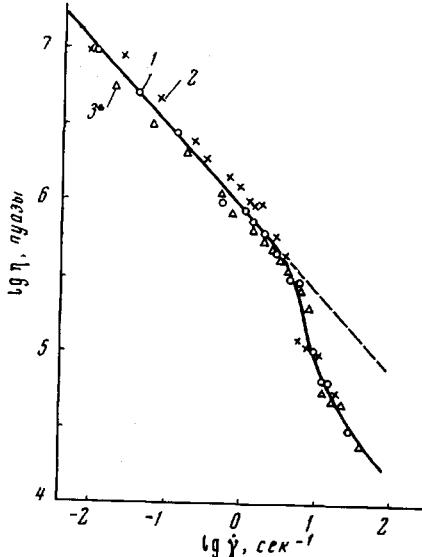


Рис. 1

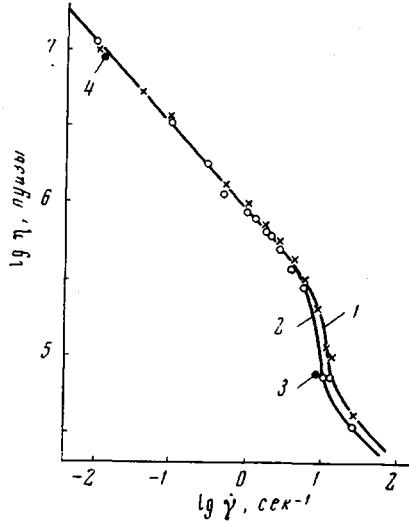


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости от логарифма скорости деформации для СКД при 80°, полученная на ротационном вискозиметре типа цилиндр — цилиндр:
1 — данные для средней по толщине образца скорости деформации сдвига; 2 — для скорости на наружной и 3 — на внутренней поверхности цилиндрического слоя полимера

Рис. 2. Кривые вязкости для СКД при 80°:

1 — время деформирования 1 мин.; 2 — 10 мин.; 3 — образец, подвергнутый испытанию в течение 10 мин.; 4 — тот же образец после «отдыха» в течение 15 час.

о том, что проскальзывание и отрыв полимера от стенок ротора и статора практически исключено.

При больших скоростях деформации на кривых зависимости напряжения сдвига от времени, которые регистрировались самописцем прибора, вначале (в пределах одной минуты) наблюдались скачки, которые свидетельствовали о нерегулярности процесса деформации и, вероятно, о значительной роли в этом явлении быстро развивающейся в начале опыта высокоэластической составляющей деформации [7, 8]. Затем скачки исчезали, а кривая принимала плавный характер, и напряжение сдвига оставалось постоянным. Этот режим мы считали квазиустановившимся и определяли вязкость, соответствующую данной скорости.

Квазиустановившееся состояние из-за медленности процессов перестройки структуры полимера может существовать длительное время. На рис. 2 приведены зависимости вязкости от скорости деформации при двух временах деформирования — 1 и 10 мин. Как видно, кривые несовпадали только в области больших скоростей деформации, но характер общей зависимости сохраняется и в том и в другом случае. После нескольких минут испытания напряжение сдвига устанавливается неизменным в пределах точности измерений. Поэтому мы считали, что после 10 мин. наблюдения процесс вязкого течения можно считать квазиустановившимся.

В методической части работы было обращено внимание также на возможные необратимые изменения в структуре каучука при больших скоростях испытания. Так, более резкое снижение вязкости при $\lg \dot{\gamma} > 0.5$ можно объяснить деструкцией полимера под действием механических сил. Действительно, нами было замечено необратимое снижение вязкости, если при всех скоростях с самого начала испытывался один и тот же образец. В связи с этим была принята методика исследования, при которой для каждого отдельного опыта брали новый образец каучука. В этом случае необратимые изменения в структуре каучука практически не наблюдались, что иллюстрируется точками 3 и 4 на рис. 2. Точка 3 соответствует опыту десятиминутной

длительности, после чего полимер «отдыхал» в приборе в разгруженном состоянии при температуре опыта в течение 15 час. Повторное испытание при малой скорости (точка 4) свидетельствует о том, что разрушенная надмолекулярная структура полимера полностью восстановилась. Длительность восстановления надмолекулярной структуры (15 час. при 80°) соответствует результатам, полученным в работе [9]. Следовательно, результаты, полученные при больших скоростях деформации, в наших опытах в основном объясняются обратимыми процессами изменения структуры.

На рис. 3 приведены зависимости напряжения сдвига от температуры при различных постоянных скоростях деформации сдвига. Из этих экспериментальных данных видно, что при переходе от малых к большим скоростям деформации сдвига от 0,01 до 4 сек^{-1} (кривые 1—11) зависи-

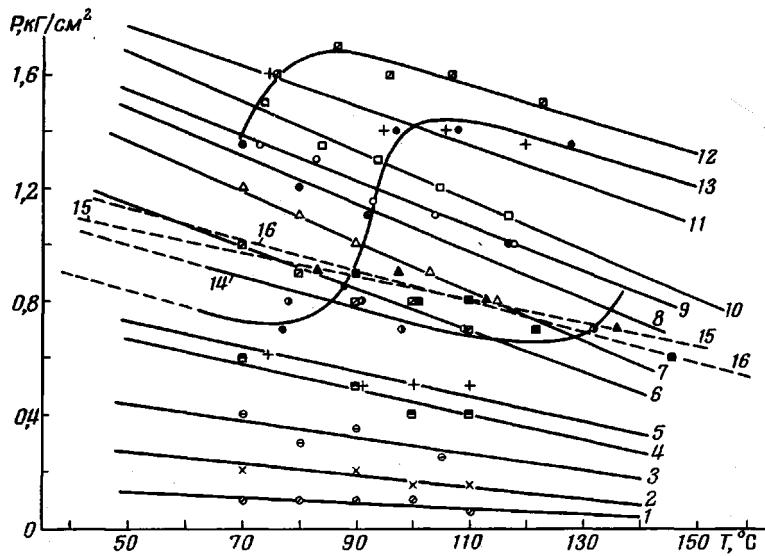


Рис. 3. Зависимость напряжения дивинилового каучука (СКД) от температуры при различных постоянных скоростях деформации сдвига:

1 — 0,01; 2 — 0,04; 3 — 0,1; 4 — 0,3; 5 — 0,5; 6 — 1,0; 7 — 1,35;
8 — 1,85; 9 — 2,0; 10 — 2,7; 11 — 4,0; 12 — 5,5; 13 — 8,8; 14 —
11,4; 15 — 13,1; 16 — 26,5 сек^{-1} .

симости P от T смещаются в область больших напряжений. В переходном интервале скоростей деформации от 5,5 до 11,4 сек^{-1} зависимость P от T состоит из двух участков: при низких температурах участок кривой лежит при малых, при высоких температурах — при больших напряжениях сдвига. Это хорошо видно из кривой 13.

В интервале скоростей деформации выше 11,4 сек^{-1} зависимости целиком располагаются в области средних напряжений (0,6—1,0 kГ/см^2). В результате наблюдаются две температурные зависимости вязкости (рис. 4). Это означает, что в некоторой области напряжений существуют два устойчивых состояния — одно соответствующее неразрушенному (верхние прямые), другое — разрушенному состоянию, когда надмолекулярные структуры в каучуке отсутствуют (нижние прямые).

В переходном интервале скоростей деформации сдвига эти два состояния реализуются при одной и той же скорости (кривая 13, рис. 3), причем при низких температурах наблюдается разрушенное состояние. Это объясняется, вероятно, тем, что при низких температурах начальное сопротивление деформации велико, что приводит к более сильному разрушению надмолекулярной структуры, чем в области повышенных температур, где начальное сопротивление деформации невелико. Поэтому вязкость устанавлившегося процесса течения при высоких температурах больше, чем при

низких, и соответствует состоянию с неразрушенной надмолекулярной структурой.

Из кривых, приведенных на рис. 3, можно построить зависимости $\lg \eta$ от напряжения сдвига P при различных температурах (рис. 5). Из этого рисунка также видны две области вязкости в интервале напряжений 0,6—1,0 kG/cm^2 .

Подобное аномальное поведение линейных полимеров наблюдалось ранее на полизобутилене [2, 10]. Это явление объяснялось процессом разрушения надмолекулярных структур, который до некоторого критического напряжения происходит медленно, а выше него — быстро.

Как видно из рис. 5, зависимость $\lg \eta$ от напряжения сдвига в области малых напряжений (до 0,6—0,7 kG/cm^2)

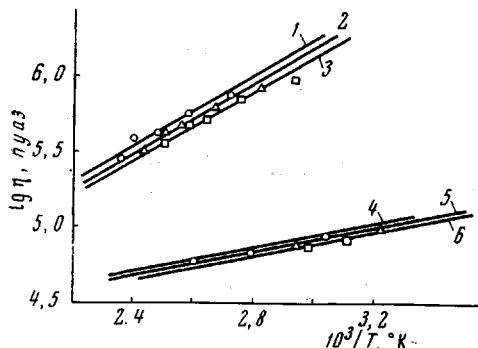


Рис. 4. Зависимость логарифма вязкости СКД от обратной температуры при постоянных напряжениях сдвига:
1—3 — неразрушенное; 4—6 — разрушенное со-
стояние; 1, 4 — 0,8; 2, 5 — 0,9; 3, 6 — 1,0 kG/cm^2

имеет приблизительно прямолинейный участок, соответствующий уравнению:

$$\eta = \eta_0 e^{-\alpha P}, \quad (1)$$

где постоянная $\alpha = 3,7 \text{ см}^2/\text{kG}$ и не зависит от температуры. При больших напряжениях сдвига линейная зависимость нарушается и постоянная α начинает зависеть от напряжения сдвига.

При достижении некоторого критического напряжения P_K (рис. 5) это напряжение равно 1,7 kG/cm^2 ; по-видимому, происходит почти полное разрушение надмолекулярной структуры и полимер переходит в состояние с хаотически переплетенными молекулярными цепями; вязкое течение в этом состоянии определяется тепловым движением свободных сегментов и молекулярным весом каучука.

Из зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ были рассчитаны энергии активации при различных напряжениях сдвига $P = \text{const}$ (в соответствии с методом, предложенным в работе [11]). Из данных, приведенных на рис. 6, видно, что при напряжениях до 0,6—0,7 kG/cm^2 , энергия активации постоянна и равна 5,6 $\text{ккал}/\text{моль}$. Затем происходит снижение энергии активации, которая при напряжении 1,7 kG/cm^2 достигает наименьшего уровня 2,0 $\text{ккал}/\text{моль}$.

Энергия активации вязкого течения мономера по Эйрингу составляет величину порядка 1 $\text{ккал}/\text{моль}$. Так как энергия активации свободного сегмента составляет 2 $\text{ккал}/\text{моль}$, свободный сегмент состоит, примерно, из двух мономерных единиц, а не из 5—6, если исходить из энергии активации полученной в области малых напряжений, когда вязкое течение

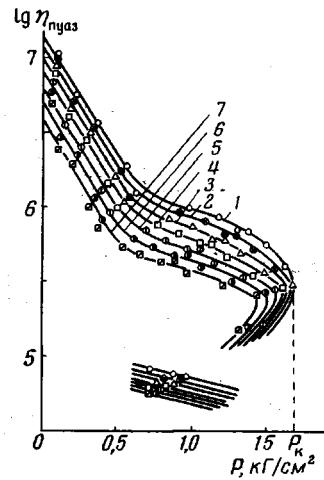


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости СКД от напряжения сдвига при различных темпера-
турах испытания:

1 — 70; 2 — 80; 3 — 90; 4 — 100;
5 — 110; 6 — 120 и 7 — 130°

определяется разрушением надмолекулярной структуры, а не движением свободных сегментов. Это указывает на то, что микроупорядоченные области (или микропачки) имеют линейные размеры, превышающие свободные сегменты примерно в 3 раза.

Ранее [1, 3] одним из авторов было показано, что вязкость устанавливающегося течения линейных полимеров подчиняется уравнению:

$$\eta = c \cdot e^{U/kT} \cdot e^{-\alpha P}, \quad (2)$$

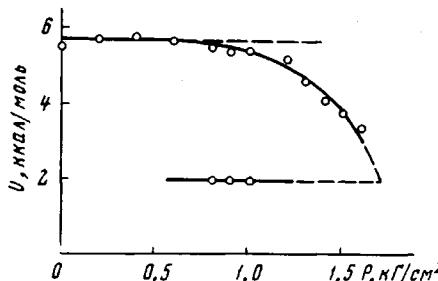


Рис. 6. Влияние напряжения сдвига на величину энергии активации вязкого течения СКД

пературы, но зависящая от молекулярного веса и структуры линейного полимера.

Согласно правилу логарифмической аддитивности [1, 3], механизм течения линейных полимеров таков, что параметры, выражающие зависимость вязкости от напряжения и температуры, действуют на вязкость практически независимо друг от друга. Следовательно, P и T в уравнении (2) следует рассматривать как независимые переменные.

Из уравнения (2) получаем:

$$\Delta \lg \eta = - \frac{U}{2,3kT^2} \Delta T \quad (3)$$

Подставляя в уравнение (3) значение энергии активации вязкого течения СКД, равное 5,6 ккал/моль, и интервал температур $\Delta T = 10^\circ$ между кривыми на рис. 5, получаем $\Delta \lg \eta \cong 0,1$, что совпадает с расстоянием по ординате между кривыми на рис. 5.

Известно, что с повышением температуры вязкость полимера уменьшается, так как при этом возрастает интенсивность теплового движения и изменяется надмолекулярная структура в сторону приближения к хаотически переплетенным цепям. Увеличение скорости деформации сдвига или напряжения сдвига при постоянной температуре также приводит к уменьшению вязкости полимера вследствие разрушения надмолекулярной структуры и приближения к структуре хаотически переплетенных цепей.

Это наглядно видно из рассмотрения данных, представленных на рис. 7, выражающем зависимость вязкости дивинилового каучука от температуры при различных постоянных скоростях деформации сдвига. При малых скоростях деформации сдвига (до 4 сек^{-1}) наблюдается заметное падение вязкости при увеличении температуры. При больших скоростях деформации сдвига, когда структура полимера полностью разрушена, температурная зависимость вязкости практически исчезает.

Данные, представленные на рис. 7, использовали для построения зависимости вязкости от температуры при различных постоянных $P = \text{const}$. Из этих зависимостей графически находили производную $(d\eta / dT)_P$.

С увеличением скорости деформации сдвига наклон кривой температурной зависимости $(d\eta / dT)_P$ уменьшается (кривая 1, рис. 8). В области малых скоростей деформации сдвига наблюдается резкое изменение температурного коэффициента вязкости с увеличением скорости деформации сдвига. В области больших скоростей (выше 4 сек^{-1}) падение температурного коэффициента вязкости с увеличением скорости деформации незначительно.

Температурный коэффициент вязкости может быть рассчитан, исходя из уравнения (2), по формуле:

$$(d\eta/dT)_P = -\eta \left(\frac{U}{kT^2} + P \frac{da}{dT} \right)$$

Учитывая, что постоянная a не зависит от температуры, получаем, что величина $d\eta/dT$ будет определяться только первым членом правой части

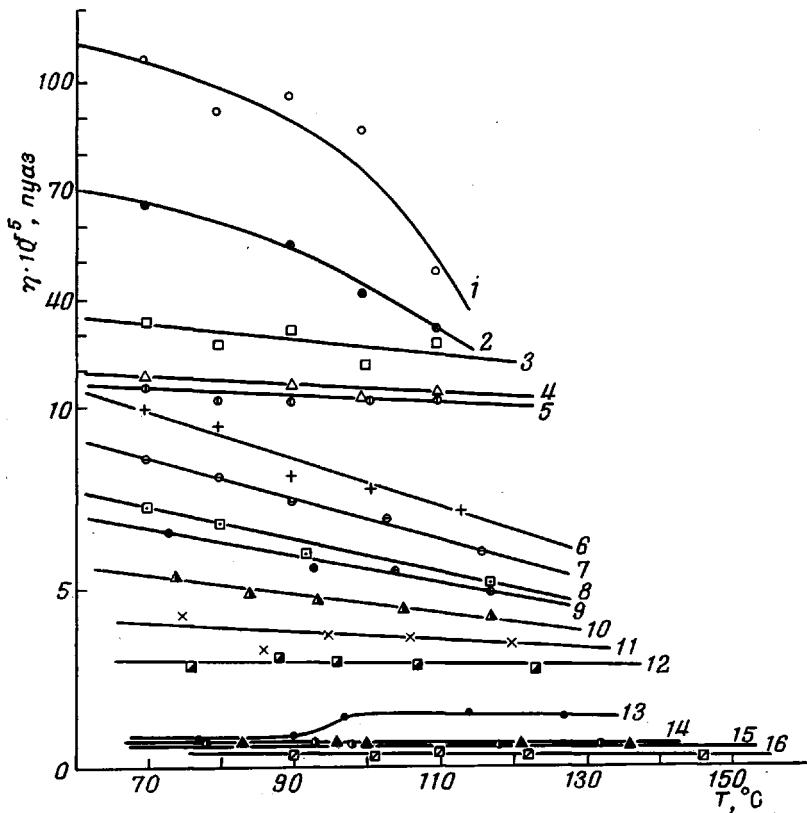


Рис. 7. Температурная зависимость вязкости СКД при постоянных скоростях деформации сдвига:

1 — 0,01; 2 — 0,04; 3 — 0,1; 4 — 0,3; 5 — 0,5; 6 — 1,0; 7 — 1,35; 8 — 1,85; 9 — 2,0;
10 — 2,7; 11 — 4,0; 12 — 5,5; 13 — 8,8; 14 — 11,4; 15 — 13,1 и 16 — 26,5 сек⁻¹.

уравнения. После упрощения имеем:

$$(d\eta/dT)_P = -\eta \frac{U}{kT^2} \quad (4)$$

Следовательно, падение производной вязкости по температуре при заданной температуре в зависимости от P будет связано только с падением энергии активации.

Подставляя в уравнение (4) значение энергии активации вязкого течения СКД, равное 5,6 ккал/моль, получаем кривую 2 (рис. 8, а). В области малых скоростей деформации сдвига экспериментальная зависимость температурного коэффициента вязкости от скорости деформации сдвига совпадает с рассчитанной по формуле (4). Однако при больших скоростях деформации сдвига величина $(d\eta/dT)_P$, рассчитанная по уравнению (4), не совпадает с экспериментальной. Расхождение между экспериментальной и расчетной кривыми исчезает, если учесть снижение энергии активации вязкого течения СКД при увеличении напряжения сдвига (рис. 6). Зависимость $(d\eta/dT)_P$ от $\dot{\gamma}$, рассчитанная с учетом данных рис. 6, отмечена на рис. 8 крестиками.

Из уравнения (4) имеем:

$$\left(\frac{d \ln \eta}{dT} \right)_P = - \frac{U}{kT^2} \quad (5)$$

На рис. 8, б представлена экспериментальная зависимость производной логарифма вязкости по температуре, которая определялась из наклона серии прямых, выражающих зависимость логарифма вязкости от темпера-

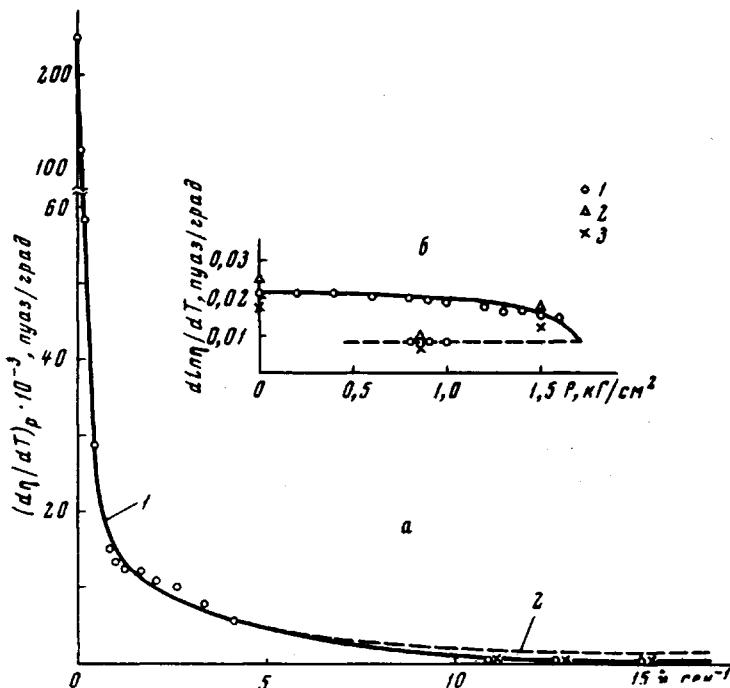


Рис. 8. а — Температурная зависимость производной вязкости для СКД при 80°:

1 — экспериментальная; 2 — рассчитанная по уравнению (4) при значении энергии активации 5,6 ккал/моль;

б — зависимость производной логарифма вязкости СКД по температуре от напряжения сдвига:

1 — экспериментальная; 2 — рассчитанная по уравнению (5) для 60°; 3 — то же для 120°

туры при различных постоянных напряжениях сдвига. Из экспериментальных данных рис. 8, б видно, что падение производной логарифма вязкости по температуре при увеличении напряжения сдвига наблюдается в том же интервале напряжений, в котором происходит снижение энергии активации вязкого течения. Зависимость $d \ln \eta / d T$ от напряжения сдвига, рассчитанная по уравнению (5) для температур 60 и 120° с учетом зависимости энергии активации вязкого течения от напряжения сдвига находится в полном соответствии с экспериментально полученной.

Таким образом, данные, представленные выше, свидетельствуют о том, что при больших скоростях деформации сдвига исходная надмолекулярная структура дивинилового каучука практически полностью разрушается. Следствием этого является падение энергии активации вязкого течения от 5,6 до 2,0 ккал/моль. Течение при больших скоростях деформации происходит в условиях полностью разрушенной структуры, которая характеризуется слабой температурной зависимостью вязкости вследствие низкого значения энергии активации (2 ккал/моль).

При этом параметром, однозначно характеризующим степень разрушения структуры полимера и его вязкость, является скорость деформа-

ции сдвига, а не напряжение сдвига, что следует из сравнения зависимостей, приведенных на рис. 1 и 5. Напомним, что аналогичная ситуация наблюдается и в случае дисперсных структур, где процесс разрушения однозначно определяется скоростью деформации сдвига в установившемся процессе течения [12].

Выводы

1. Исследованы реологические свойства дивинилового каучука в интервале температур от 20 до 150° в широком диапазоне скоростей деформации сдвига, изменяющихся от 0,01 до 26,5 сек^{-1} .

2. Показано, что при заданном напряжении могут наблюдаться два значения вязкости, соответствующих двум состояниям — с неразрушенной и разрушенной структурами. Однако при заданной скорости деформации сдвига всегда наблюдается только одно значение вязкости. Поэтому двум указанным состояниям соответствуют различные скорости деформации сдвига. Энергия активации вязкого течения полимера с неразрушенной структурой составляет 5,6 kкал/моль , в разрушенном состоянии — 2,0 kкал/моль . В соответствии с этим температурная зависимость вязкости при больших скоростях деформации очень слабая.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
12 VIII 1968

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 2155, 1964.
2. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1350, 1964.
3. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Высокомолек. соед., 6, 751, 1964.
4. И. Ф. Канавец, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 204.
5. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, Каучук и резина, 1964, № 11, 18.
6. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы, изд-во «Машгостроение», 1968.
7. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 133, 88, 1960.
8. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, О. С. Хватова, А. С. Морозов, Высокомолек. соед., Б10, 825, 1968.
9. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., А10, 360, 1968.
10. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, Коллоидн. ж., 28, 171, 1966; Plaste und Kautschuk, 13, 152, 1966.
11. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 335, 1964.
12. Г. М. Бартенев, Н. В. Ермилова, Коллоидн. ж., 29, 771, 1967.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF DIVINYL RUBBER VISCOSITY AT HIGH RATES OF SHEAR STRAIN

*G. M. Bartenev, V. V. Kuznechikova, Z. G. Povarova,
V. A. Kargin*

Summary

Rheological behavior of divinyl rubber has been studied at temperature 20—150°C and wide range of shear strains (from 0.01 to 26.5 sec^{-1}). For the fixed strain two values of viscosity corresponding to two states (with undestroyed and destroyed structures) can be observed. But at the fixed rate of shear deformation only one value of viscosity is observed. Therefore two mentioned states correspond to the different rates of shear deformation. Activation energy of viscous flow is equal to 5.6 kcal/mole for the undestroyed structure and to 2.0 kcal/mole for the destroyed one. In accord with it viscosity temperature dependence at higher deformation rates is weak.