

УДК 678.01:53:678.76

**ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРАХ
ПРИ БОЛЬШИХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА**

Г. М. Бартенев, В. В. Кузнецикова

Цель данной работы — изучение закономерностей вязкого течения каучукоподобных полимеров при больших скоростях деформации сдвига и исследование тепловых эффектов, возникающих в процессе деформации. Данная работа является продолжением работ по исследованию реологических свойств каучуков [1—3].

Для исследования реологических свойств каучуков использовали усовершенствованный ротационный вискозиметр типа Канавца (ПК-1), работающий в режиме постоянной скорости деформации сдвига $\gamma = \text{const}$, изменяющейся дискретно от 0,01 до 26,5 сек^{-1} [4—6], в интервале температур от 20 до 150° при двух вариантах толщин слоя полимера в зазоре вискозиметра — 1 и 3 мм и диаметре ротора 13,4 мм.

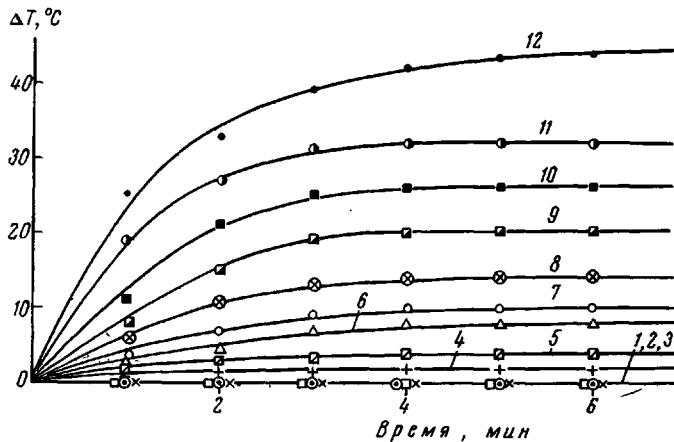


Рис. 1. Кривые зависимости прироста температуры образцов СКИ-3 от времени испытания при начальной температуре 70° и различных постоянных скоростях деформации сдвига:

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

Исследовали полизопреновый (СКИ-3), дивиниловый (СКД) каучуки и полизобутилен (ПИБ-85). Испытываемый материал загружали в форму, нагретую до температуры опыта, и выдерживали в течение 5 мин. до достижения заданной температуры (температуру измеряли с помощью хромель-копелевой термопары и автоматического самопищущего потенциометра). За время прогрева в образце не происходило каких-либо существенных структурных изменений. Образцы, сформованные при удельном давлении выше 100—150 $\text{kг}/\text{см}^2$, обладают высокой монолитностью, что «снимает» невоспроизводимость измерений и влияние «механической предыстории» образца, характерные для многих других пластометров. Результаты испытаний автоматически записывали на графике в координатах напряжение — время.

В процессе деформирования вследствие внутреннего трения в материале выделяется тепло. Этот процесс имеет особенно существенное значение при больших скоростях деформации, когда опыты проводятся с вы-

соковязкими полимерными средами [7—10]. Так как полимеры отличаются сравнительно низкой теплопроводностью, то при деформировании даже в узких зазорах может происходить их значительный разогрев.

Разогрев материала наблюдается одновременно с выходом на стационарный режим течения. С течением времени температура достигает тем большего значения, чем выше скорость деформации сдвига. Установившаяся температура принималась в качестве истинной температуры установившегося процесса вязкого течения при больших скоростях деформации сдвига.

В условиях высоких скоростей деформации, если не принять специальных мер поддержания изотермического режима, тепловыделением можно пренебречь только в опытах, продолжительность которых не превышает 20—30 сек. На рис. 1 показана зависимость прироста температуры от времени испытания образцов СКД-3. Время, в течение которого достигается максимальное значение температуры, не превышает 5 мин. Как следует из рисунка, рост температуры изопренового каучука обнаруживается при скорости деформации сдвига, превышающей

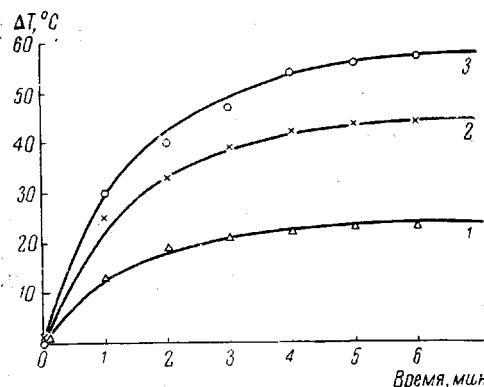


Рис. 2. Рост температуры со временем в процессе испытания каучуков при скорости деформации сдвига $26,5 \text{ сек}^{-1}$ и начальной температуре испытания 70° :

1 — СКД; 2 — СКИ-3; 3 — ПИБ-85

1 сек^{-1} . Подобный эффект разогрева наблюдается для всех исследованных в работе каучуков. Скорости, при которых обнаруживается повышение температуры, для разных каучуков различны, но близки по величине ($1—2 \text{ сек}^{-1}$).

Кинетика роста температуры в процессе испытания образцов зависит от типа полимера. Так, при скорости деформации сдвига, равной $26,5 \text{ сек}^{-1}$, начальной температуре испытания 80° и толщине образца 3 мм прирост температуры составляет: для ПИБ $\sim 60^\circ$, для СКИ-3 $\sim 40^\circ$, для СКД $\sim 20^\circ$ (рис. 2). Уменьшение толщины образца каучука приводит при одной и той же скорости деформации сдвига к уменьшению прироста температуры образца в процессе его деформирования вследствие увеличения относительной роли теплоотвода через металлические стенки ротора и статора.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 3, а, б, показывают, что в пределах ошибок измерения прирост температуры образцов СКИ-3 и ПИБ-85 во всем исследованном диапазоне скоростей деформации сдвига не зависит от начальной температуры испытания, изменяющейся в интервале от 70 до 110° . Независимость максимального стационарного разогрева образцов СКД от начальной температуры испытания сохраняется лишь до температуры 100° (рис. 3, в). Увеличение начальной температуры испытания СКД от 100 до 110° приводит к резкому увеличению прироста температуры образцов при всех испытанных скоростях деформации сдвига.

Степень разогрева, по-видимому, можно связать со строением полимера, в частности, с наличием боковых групп в основной цепи макромолекулы. Наибольшее количество боковых групп (CH_3) имеет полизобутилен, у дивинилового каучука эти группы отсутствуют. Изопреновый каучук занимает промежуточное положение. В такой же последовательности располагаются исследованные полимеры и по степени их разогрева в процессе деформирования.

Таким образом, максимальный стационарный разогрев образцов при деформации сдвига определяется типом полимера, интенсивностью теплоотвода через стенки стальных ротора и статора и в определенном интервале температур не зависит от начальной температуры испытания.

Повышение температуры образца при деформации сдвига является результатом работы сил вязкого трения, которая будет рассматриваться нами в качестве внутреннего источника тепла. Уравнение теплопровод-

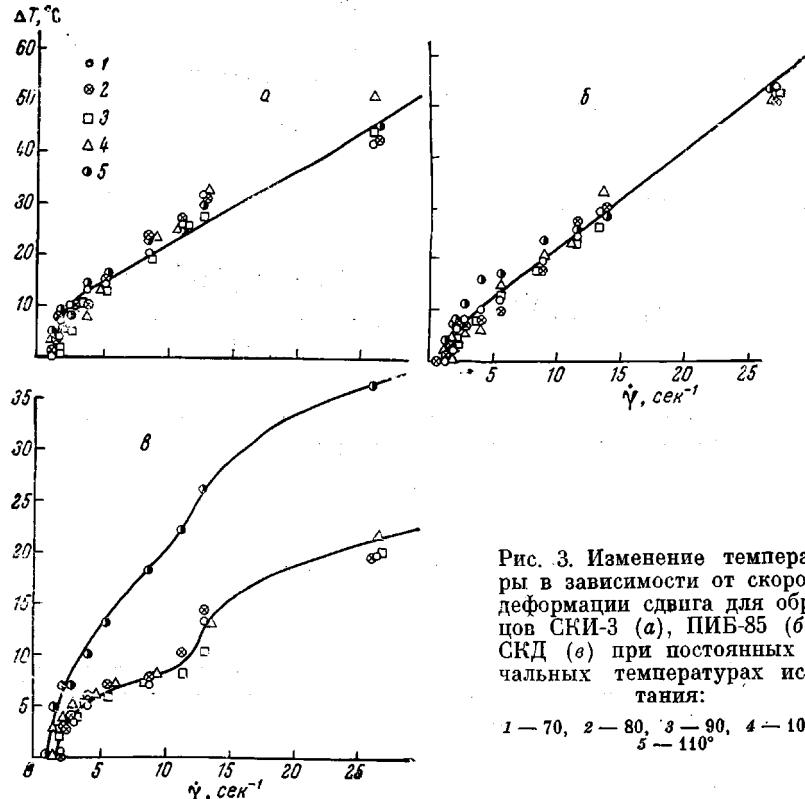


Рис. 3. Изменение температуры в зависимости от скорости деформации сдвига для образцов СКИ-3 (а), ПИБ-85 (б) и СКД (в) при постоянных начальных температурах испытания:

1 — 70, 2 — 80, 3 — 90, 4 — 100 и
5 — 110°

ности для цилиндрического слоя полимера $r_1 \leq r \leq r_2$ с источником тепла [11] имеет вид:

$$\frac{dT}{dt} = \lambda \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} + \frac{q_v}{\lambda} \right) \quad (1)$$

где T — текущая температура, λ — коэффициент теплопроводности каучука, q_v — производительность источника тепла, т. е. количество тепла, возникающее в единице объема за единицу времени, кал/см³·сек. При стационарном тепловом состоянии $dT/dt = 0$, и тогда уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} + \frac{q_v}{\lambda} = 0 \quad (2)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (2) приводит к уравнению:

$$T(r) = -\frac{q_v r^2}{4\lambda} + C_1 \ln r + C_2 \quad (3)$$

При определении вязкости каучука температура пресс-формы, оформляющей испытываемый образец, поддерживается постоянной. Поэтому гра-

ничные условия записываем следующим образом:

$$T(r_1) = T(r_2) = T_1$$

Постоянные интегрирования, определенные из граничных условий, имеют следующий вид

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{q_v(r_1^2 - r_2^2)}{4\lambda \ln \frac{r_1}{r_2}} \\ C_2 &= T_1 + \frac{q_v}{4\lambda} \left[r_2^2 - \frac{(r_1^2 - r_2^2) \ln \frac{r}{r_2}}{\ln \frac{r_1}{r_2}} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

После подстановки значений постоянных в уравнение (3) и преобразования получим:

$$T(r) = T_1 + \frac{q_v}{4\lambda} \left[r_2^2 - r^2 + \frac{(r_1^2 - r_2^2) \ln \frac{r}{r_2}}{\ln \frac{r_1}{r_2}} \right] \quad (5)$$

Количество тепла, выделяющееся в образце при его деформировании можно определить, исходя из реологических свойств полимера. Работа сил вязкого трения в единице объема равна

$$A = \int_0^t P d\gamma_{\text{вязк}} = \eta \dot{\gamma}^2 t, \quad (6)$$

где P — напряжение сдвига; γ — деформация сдвига; η — вязкость; $\dot{\gamma}$ — скорость деформации сдвига; t — время. Отсюда мощность теплообразования в единице объема определяется по формуле:

$$N = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (7)$$

Мы определяли мощность, потребляемую пластометром при деформировании образца. Экспериментально полученное значение потребляемой мощности за вычетом мощности, потребляемой на преодоление сопротивлений в самом приборе, находится в хорошем соответствии со значением N , рассчитанным по формуле (7). Так, для СКД при скорости деформации сдвига $26,5 \text{ сек}^{-1}$ и 80° экспериментальное значение потребляемой мощности составляет 21 вт/см^3 , а рассчитанное по формуле (7) — 19 вт/см^3 . Такое же совпадение получено для всех исследованных в работе полимеров.

При установившемся тепловом режиме производительность источника тепла q_v равна:

$$q_v = \eta \dot{\gamma}^2 A, \text{ кал/см}^3 \text{сек}, \quad (8)$$

где A — тепловой эквивалент механической работы. Подставляя найденное значение производительности источника тепла в уравнение (5), получаем окончательно:

$$T(r) = T_1 + \frac{\eta \dot{\gamma}^2 \cdot A}{4\lambda} \left[r_2^2 - r^2 + \frac{(r_1^2 - r_2^2) \ln \frac{r}{r_2}}{\ln \frac{r_1}{r_2}} \right] \quad (9)$$

Уравнение (9) дает возможность определить температуру в любой точке образца, если заданы его размеры, коэффициент теплопроводности, температура среды и вязкостные свойства полимера.

Нами проведен расчет тепловых эффектов, имеющих место в процессе испытания каучуков при больших скоростях деформации сдвига в соответствии с уравнением (9). Повышение температуры при деформации сдвига рассчитывалось для середины кольцевого цилиндрического слоя полимера. Оказалось, что расчетные данные находятся в хорошем соответствии с экспериментально полученными*. Так, при скорости деформации сдвига $26,5 \text{ сек}^{-1}$, начальной температуре испытания 70° , прирост температуры для СКД, СКИ-3 и ПИБ-85 составляет $20, 40$ и 50° соответственно, что в пределах ошибок измерений совпадает с данными, представленными на рис. 2. Аналогичные данные получены при других скоростях деформации сдвига и температурах испытания.

Таким образом, повышение температуры каучука при больших скоростях деформации сдвига удовлетворительно описывается дифференциальным уравнением теплопроводности при наличии внутреннего источника тепла, величина которого рассчитывается, исходя из реологических свойств полимера.

Выводы

1. Исследованы тепловые эффекты, возникающие в процессе деформации полидивинилового, полизопренового каучуков и полиизобутилена в интервале температур от 20 до 150° , в широком диапазоне скоростей деформации сдвига, изменяющихся от $0,01$ до $26,5 \text{ сек}^{-1}$. Эффект разогрева каучуков в процессе испытания, существенно зависящий от типа полимера, обнаруживается при скоростях деформации сдвига, превышающих 1 сек^{-1} , и возрастает при увеличении скорости деформации сдвига.

2. Показано, что повышение температуры каучука при больших скоростях деформации сдвига удовлетворительно описывается дифференциальным уравнением теплопроводности при наличии внутреннего источника тепла, величина которого рассчитывается, исходя из реологических свойств полимера.

Научно-исследовательский институт
реиновой промышленности

Поступила в редакцию
7 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1350, 1964.
2. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, Коллоидн. ж., 28, 171, 1966.
3. З. Г. Поварова, Г. М. Бартенев, Plaste und Kautschuk, 13, 152, 1966.
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. Ф. Канавец, А. И. Лукомская, М. М. Резниковский, Каучук и резина, 1958, № 5.
7. Е. Е. Глухов, Г. В. Виноградов, С. И. Клаз, Высокомолек. соед., 5, 1543, 1963.
8. С. И. Клаз, Е. Е. Глухов, Пласт. массы, 1961, № 3, 28.
9. С. Б. Ратнер, В. И. Коробов, Докл. АН СССР, 161, 824, 1965.
10. В. И. Коробов, С. Б. Ратнер, Заводск. лаб., 32, 589, 1966.
11. М. А. Михеев, Основы теплопередачи, Госэнергоиздат, 1947.

* Данные по теплопроводности СКД и СКИ-3 были любезно предоставлены нам Л. С. Приссом и В. А. Беляевой (НИИШП).

**HEAT EFFECTS IN RUBBER-LIKE POLYMERS AT HIGH RATES
OF SHEAR DEFORMATION**

G. M. Bartenev, V. V. Kuznechikova

S u m m a r y

Heat evolution at deformation of divinyl, isoprene rubbers and polyisobutylene has been studied by means of the improved rotational Kanavets' viscosimeter working at constant rate of shear deformation (from 0.01 to 26.5 sec⁻¹) at temperatures from 20 to 150° C. Maximum stationary heating at deformation is dependent on type of the polymer being higher for more number of side groups in the chain and in certain temperature interval does not depend on the initial temperature of the test. The equation describing temperature in any point of cylindrical sample if its dimentions, heat conductivity coefficient, viscoelastic behavior and temperature of the medium are known is proposed. The calculated data well comply with the experimental ones.