Том (А) XII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1970 № 1

УДК 678.76:678.01:53

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА ПРИ БОЛЬШИХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА

В. В. Кузнечикова

Известно [1, 2], что надмолекулярные структуры характерны не только для твердых аморфных полимеров, но и для высокоэластических полимеров, расплавов кристаллических полимеров и т. д. При увеличении напряжения и скорости деформации сдвига происходит разрушение исходной надмолекулярной структуры, характерной для линейных полимеров, следствием чего является сильное снижение вязкости [3—5].

Цель данной работы — изучение влияния больших скоростей деформации сдвига на вязкотекучие свойства бутадиеннитрильного каучука СКН-40м и исследование тепловых эффектов, возникающих в процессе деформации.

Исследованный каучук имел молекулярный вес 110 000. Содержание нитрила акриловой кислоты в полимере 37,9%, твердость по Дефо 1100 *гс*. По данным НИИРП стандартная смесь на основе этого каучука имеет прочность на разрыв 309 *кГ/см*^{2}, относительное удлинение 600%, остаточное — 17%.

Исследование проводили на усовершенствованном ротационном вискозиметре типа Канавца (ПК-1), работающем в режиме постоянной скорости деформации сдвига $\dot{\gamma}$ = const, изменяющейся дискретно от 0,01 до 26,5 *сек*$^{-1}$ в интервале температур от 50 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 составлял 3 *мм*. Температуру измеряли с помощью хромель-копелевой термопары и автоматического самопишущего потенциометра.

С целью выяснения возможности расчета получаемых на приборе данных при среднем градиенте скорости деформации сдвига рассчитывали неоднородность поля градиентов скорости по методике, предложенной Маргулесом и описанной в монографии Белкина, Виноградова и Леонова [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 значении скорости $\dot{\gamma}_1$ (на наружной измерительной поверхности), и вязкостью, рассчитанной при среднем градиенте скорости $\dot{\gamma}$ незначительно. Это иллюстрируется данными рис. 1, выражающими зависимость $\lg \eta$ от логарифма скорости деформации сдвига при 100°. Как видно, разброс данных $\lg \eta$ за счет неоднородности градиента скорости сдвига не искажает сильно характер кривой вязкости. Поэтому в дальнейшем расчеты вели при среднем градиенте скоростей деформации сдвига.

В связи с возможностью возникновения пристенного скольжения и проскальзывания полимерного образца при больших скоростях деформации сдвига особое внимание обращали на состояние образца после испытания. Во всех опытах наблюдали хорошую адгезию исследуемого каучука к стальной рифленой поверхности; каучук не отрывался от рифленой поверхности при разборе прессформы. Разрушение происходило внутри массы каучука, а не на поверхности. Сильное прилипание наблюдали при всех температурах. Это свидетельствовало о том, что проскальзывание и отрыв полимера от стенок ротора и статора практически исключались.

В методической части работы было обращено внимание на возможные необратимые изменения в структуре при больших скоростях испытания. Так, при испытании

одного и того же образца последовательно при всех скоростях деформации сдвига наблюдали небольшое необратимое снижение вязкости, поэтому была принята методика исследования, при которой для каждого отдельного опыта брали новый образец каучука. В этом случае необратимые изменения в структуре каучука практически не наблюдали. Справедливость этого утверждения проверяли следующим образом. Образец испытывали при малой, а затем при большой скорости деформации сдвига. После этого образец отдыхал при температуре опыта в течение 10—15 час., а затем его испытывали при малой скорости деформации сдвига. Сохранение после такого испытания первоначального значения вязкости свидетельствует о том, что в структуре каучука не произошло необратимых изменений, а результаты, полученные в работе при больших скоростях деформации сдвига, объясняются обратимыми изменениями структуры. Это подтверждается также независимостью относительной вязкости 1%-ных растворов СКН-40м, приготовленных непосредственно после испытания каучука при определенной скорости деформации сдвига в вискозиметре, от скорости деформации сдвига.

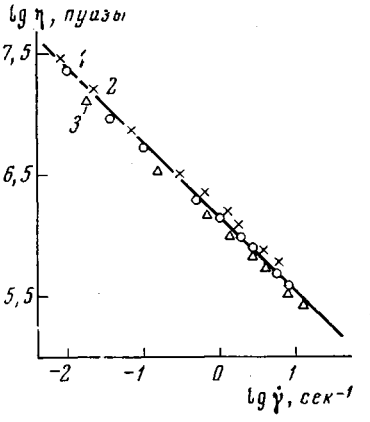

Рис. 1. Зависимости логарифма вязкости от логарифма скорости деформации сдвига для СКН-40м при 100°, полученные на ротационном вискозиметре типа цилиндр — цилиндр:

1 — данные для средней по толщине образца скорости деформации сдвига; *2* — для скорости на наружной; *3* — для скорости на внутренней поверхности цилиндрического слоя полимера

Ранее [7] при исследовании реологических свойств каучукоподобных полимеров было обнаружено, что в процессе деформирования дивинилового, изопренового каучуков и полиизобутилена при скоростях деформации сдвига, превышающих 1 *сек*$^{-1}$, наблюдается разогрев материала, возрастающий при увеличении скорости деформации сдвига. Поэтому в условиях высоких скоростей деформации тепловыделением можно пренебречь только в опытах очень малой продолжительности.

Эффект разогрева обнаружен также и для нитрильного каучука. Возрастание температуры в области больших скоростей происходит одновременно с выходом на установившийся режим течения; с течением времени температура достигает установившегося значения, тем большего, чем больше скорость деформации сдвига. Установившаяся температура принималась в качестве истинной температуры процесса вязкого течения при больших скоростях деформации сдвига. При скоростях, меньших 1 *сек*$^{-1}$, когда не обнаруживается сколько-нибудь заметного повышения температуры, начальная температура совпадает с истинной. Данные, представленные ниже, относятся к истинной температуре.

На рис. 2, *а* представлена зависимость прироста температуры от времени испытания образцов СКН-40м. Рост температуры нитрильного каучука обнаруживается при скоростях деформации сдвига, превышающих 1 *сек*$^{-1}$. Время, в течение которого достигается максимальное значение температуры, не превышает 5 мин. Увеличение скорости деформации сдвига приводит к резкому возрастанию температуры испытываемого полимера.

Данные рис. 2, *б*, на котором представлена зависимость прироста температуры СКН-40м от напряжения сдвига, показывают, что прирост температуры образцов нитрильного каучука во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига существенно зависит от начальной температуры испытания T_0 (каждая точка на кривой зависимости $\Delta T(P)$ соответствует определенной скорости деформации сдвига, поэтому увеличение прироста температуры наблюдается вследствие увеличения скорости деформации сдвига). Увеличение начальной температуры приводит к смещению кривых зависимости прироста температуры от напряжения сдвига в сторону меньших напряжений. Это, по-видимому, можно объяснить процессом разрушения исходной надмолекулярной структуры полимера, который происходит тем сильнее, чем выше температура испытания. При $T_0 = 120°$ структура

полимера практически полностью разрушена и зависимость прироста температуры от напряжения сдвига имеет монотонный характер.

Нами было получено семейство кривых зависимости напряжения сдвига от температуры при различных постоянных скоростях деформации сдвига. Указанные зависимости использовали для нахождения зависимости $\lg \eta$ от обратной температуры, необходимой для расчета энергии активации вязкого течения. Энергию активации вязкого течения нитрильного каучука рас-

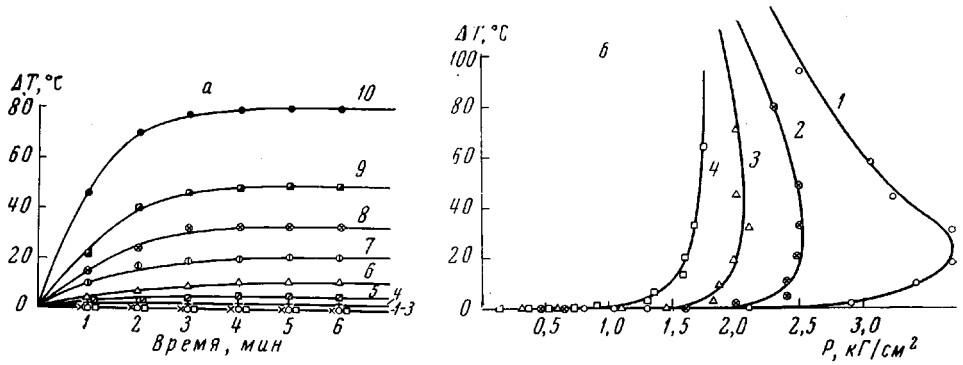

Рис. 2. Зависимость прироста температуры образцов СКН-40м: *а* — от времени испытания при начальной температуре 80°; при различных постоянных скоростях деформации сдвига:

1 — 0,04; *2* — 0,1; *3* — 0,5; *4* — 1,0; *5* — 1,85; *6* — 2,7; *7* — 5,5; *8* — 8,8; *9* — 13,1; *10* — 26,5 *сек*$^{-1}$; *б* — от напряжения сдвига при постоянных начальных температурах испытания: *1* — 60, *2* — 80, *3* — 100, *4* — 120°

считывали при различных напряжениях сдвига $P = \text{const}$ в соответствии с методом, предложенным в работе [8], причем $P = \eta \cdot \dot{\gamma}$.

Зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ при напряжениях сдвига порядка 0—0,5 *кГ/см*^{2} получена экстраполяцией кривых зависимости $\lg \eta$ от напряжения сдвига, рассчитанной при постоянных температурах, на область нулевых значений напряжения сдвига. Зависимость $\lg \eta$ от напряжения сдвига в области малых напряжений (до 0,6 — 0,7 *кГ/см*^{2}) имеет приблизительно прямолинейный участок, соответствующий уравнению, предложенному Г. М. Бартеневым [3]:

$$\eta = \eta_0 e^{-\alpha P}, \tag{1}$$

где постоянная $\alpha = 4{,}4$ *см*^{2}*/кГ* и не зависит от температуры. При больших напряжениях сдвига линейная зависимость нарушается и постоянная α начинает зависеть от напряжения сдвига.

Ранее [3, 5] было показано, что вязкость установившегося течения линейных полимеров подчиняется уравнению:

$$\eta = C \cdot e^{U/kT} \cdot e^{-\alpha P}, \tag{2}$$

где C — константа, характеризующая структуру полимера; U — энергия активации вязкого течения; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана; α — постоянная, не зависящая от напряжения и температуры, но зависящая от молекулярного веса и структуры линейного полимера.

Согласно правилу логарифмической аддитивности [3, 5] 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.

Температурная зависимость вязкости полимеров подчиняется уравнению:

$$\eta = \eta_0 e^{U/kT} \tag{3}$$

Как следует из (3), зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ должна быть линейной, если U не зависит от температуры.

Действительно, линейная зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ наблюдалась в работе [8] для полиизобутилена, что свидетельствует о независимости энергии активации вязкого течения указанного полимера от температуры. В работе [9] по исследованию сегментального движения в полимерах методом ядерного магнитного резонанса указывается на факт зависимости энергии активации рассматриваемого типа движения от температуры для широкого ряда полимеров, у которых температуры стеклования довольно высоки. Однако в работе отмечается, что в образцах, обладающих более подвижными цепями в блочном состоянии, таких как полиизобутилен, натуральный каучук, полипропилен, можно выделить сравнительно широкие интервалы температур, в которых энергия активации не зависит от температуры. Это хорошо согласуется с данными работы [8].

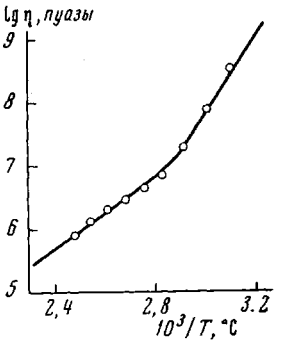

Рис. 3. Зависимость логарифма вязкости СКН-40м от обратной температуры при напряжении сдвига 0,8 *кГ/см²*

Для нитрильного каучука при напряжениях сдвига до 1 *кГ/см²* зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ в некотором переходном интервале температур не является линейной. Об этом свидетельствуют данные рис. 3, на котором представлена зависимость $\lg \eta$ от обратной температуры, полученная при напряжении сдвига 0,8 *кГ/см²*. При температурах ниже 70 и выше 90° зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ линейна. В переходном интервале температур (70—90°) наклон касательной к кривой $\lg \eta = f\ (1/T)$ уменьшается с ростом температуры, т. е. энергия активации не остается постоянной, а падает с увеличением температуры. Так как энергия активации вязкого течения СКН-40м в этом интервале температур зависит от температуры, то она не может быть определена из наклона кривых зависимости $\lg \eta$ от $1/T$. При напряжениях сдвига, превышающих 1,5 *кГ/см²*, линейность зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ наблюдается во всем исследованном диапазоне температур.

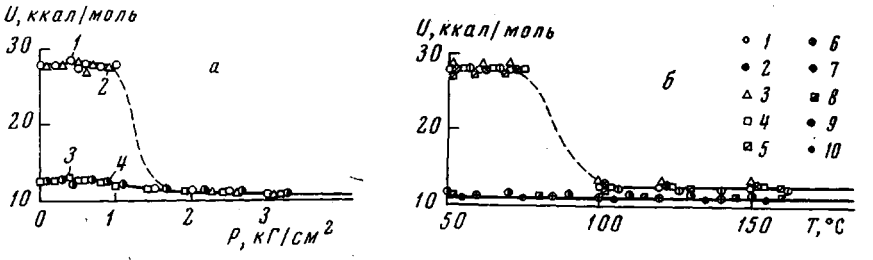

Рис. 4. Зависимость энергии активации вязкого течения СКН-40м:

а — от напряжения сдвига при постоянных температурах: *1* — 60; *2* — 70; *3* — 100; *4* — 120°; *б* — от температуры при постоянных напряжениях сдвига: *1* — 0; *2* — 0,2; *3* — 0,4; *4* — 0,6; *5* — 0,8; *6* — 1,0; *7* — 1,5; *8* — 2,0; *9* — 2,5; *10* — 3,0 *кГ/см²*

Это хорошо видно из рассмотрения данных рис. 4, *а*, на котором представлена зависимость энергии активации вязкого течения СКН-40м от напряжения сдвига при различных $T = \text{const}$. Действительно, при относительно низких температурах (60, 70°) наблюдается существенная зависимость энергии активации вязкого течения от напряжения сдвига. Причем отчетливо видны два интервала напряжений, в которых энергия активации постоянна и переходный интервал 1 — 1,5 *кГ/см²*. В переходном интервале напряжений энергия активации вязкого течения СКН-40м падает от значения 28 *ккал/моль*, соответствующего неразрушенному состоянию струк-

туры полимера, до уровня 11 *ккал/моль*, соответствующего разрушенному состоянию, когда, по-видимому, надмолекулярные структуры в каучуке практически полностью разрушены. При температурах, превышающих 100°, наблюдается почти полное разрушение исходной надмолекулярной структуры полимера и энергия активации вязкого течения во всем исследованном интервале напряжений не зависит от напряжения сдвига.

Аномальное поведение нитрильного каучука СКН-40 и резин на его основе в интервале температур от 70 до 100° наблюдалось ранее [10] при исследовании фрикционных свойств каучуков. Авторы объясняли аномалию температурной зависимости силы трения увеличением фактической площади контакта вследствие разрушения вторичных узлов СКН-40, образованных за счет полярных связей. Эти узлы практически полностью исчезают выше 70—80°.

На рис. 4, *б* представлена зависимость энергии активации вязкого течения СКН-40 м от температуры при различных постоянных напряжениях сдвига. При напряжениях сдвига до 1 *кГ/см*^{2} наблюдается переходный интервал 75—100°, в котором энергия активации падает с увеличением температуры. При напряжениях сдвига, превышающих 1,5 *кГ/см*^{2}, когда структура полимера практически полностью разрушена, энергия активации низка и не зависит от температуры [11].

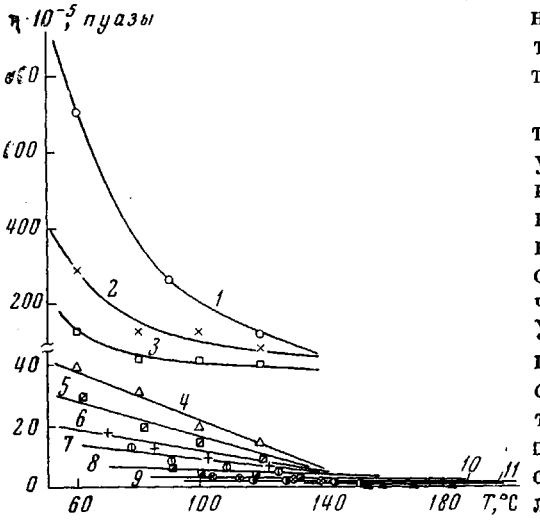

Рис. 5. Зависимость вязкости СКН-40м от температуры при различных постоянных скоростях деформации сдвига:

1 — 0,01; *2* — 0,04; *3* — 0,1; *4* — 0,5; *5* — 1,0; *6* — 1,85; *7* — 2,7; *8* — 5,5; *9* — 8,8; *10* — 13,1; *11* — 26,5 *сек*$^{-1}$

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. 5, выражающем зависимость вязкости нитрильного каучука от температуры при различных постоянных скоростях деформации сдвига. При малых скоростях деформации сдвига (до 2,7 *сек*$^{-1}$) наблюдается заметное падение вязкости при увеличении температуры. При больших скоростях деформации сдвига, когда структура полимера полностью разрушена, температурная зависимость вязкости практически исчезает. Поэтому с увеличением скорости деформации сдвига наклон кривой температурной зависимости вязкости ($d\eta / dT$) уменьшается.

Таким образом, данные, представленные выше, свидетельствуют о том, что энергия активации вязкого течения СКН-40 м существенно зависит от напряжения сдвига и температуры. При высоких температурах или больших напряжениях сдвига исходная надмолекулярная структура нитрильного каучука практически полностью разрушается. Следствием этого является падение энергии активации вязкого течения от 28 *ккал/моль* до 11 *ккал/моль*.

Автор глубоко признателен Г. М. Бартеневу за руководство и постоянную помощь в работе.

Выводы

1. Исследованы реологические свойства бутадиеннитрильного каучука СКН-40м в интервале температур от 50 до 150° в широком диапазоне скоростей деформации сдвига, изменяющихся от 0,01 до 26,5 *сек*$^{-1}$. При скоростях деформации сдвига, превышающих 1 *сек*$^{-1}$, наблюдается разогрев материала, возрастающий при увеличении скорости деформации сдвига.

2. Показано, что энергия активации вязкого течения полимера при относительно низких температурах (до 75°) и напряжениях сдвига до 1 *кГ/см*^{2} не зависит от напряжения и температуры и равна 28 *ккал/моль*. С увеличением напряжения сдвига это значение жизни активации, соответствующее состоянию с неразрушенной структурой, падает до значения, соответствующего состоянию с разрушенной структурой полимера (11 *ккал/моль*). При больших напряжениях сдвига (выше 1,5 *кГ/см*^{2}) и высоких температурах (выше 100°) реализуется состояние с разрушенной структурой. Температурная зависимость вязкости в этом состоянии весьма незначительна, а энергия активации равна 11 *ккал/моль* и не зависит от температуры и напряжения сдвига.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
6 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, **144**, 1089, 1962.
2. З. Ф. Жарикова, Е. В. Резцова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 569, 1966.
3. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, **133**, 88, 1960; Высокомолек. соед., **6**, 2155, 1964.
4. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **159**, 1350, 1964.
5. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Высокомолек. соед., **6**, 751, 1964.
6. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы, изд-во «Машиностроение», 1968.
7. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, В. В. Кузнечикова, Plaste und Kautschuk, **15**, 110, 1968.
8. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., **6**, 335, 1964.
9. А. И. Маклаков, Г. Г. Шименов, Высокомолек. соед., **10**, 662, 1968.
10. Г. М. Бартенев, З. Е. Стыран, Высокомолек. соед., **1**, 978, 1959.
11. Г. М. Бартенев, В. В. Кузнечикова, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A11**, 2180, 1969.

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF NITRILE RUBBER AT HIGH RATES OF SHEAR DEFORMATION

V. V. Kuznechikova

Summary

Rheological behavior of butadienenitrile rubber SKN-40 m has been studied in temperature range 50—150° C and rates of shear deformation from 0.01 to 26.5 sec^{-1}. At the rates exceeding 1 sec^{-1} the material is heated, the heating is more for the higher rates. Activation energy of viscous flow at temperatures below 75° C and shear stresses up to 1 kg/cm^2 does not depend on the stress and temperature and is equal to 28 kcal/mole. At higher shear stress the value of activation energy is reduced to the one corresponding to the polymer with raptured structure (11 kcal/mole). This state is also realized above 100° C. The activation energy for this state does not depend on the temperature and shear stress.