

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 4

УДК 541.64:539.3

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Г. М. Бартенев, В. В. Кузнецикова

Исследованы реологические свойства и тепловые эффекты, возникающие при больших скоростях деформации сдвига наполненных смесей на основе дивинилового каучука СКД и бутадиенинитрильного каучука СКН-40м. Исследования проведены на усовершенствованном вискозиметре типа Канавца (ПК-1) в широком интервале скоростей деформации сдвига и температур. Реологические свойства и тепловые эффекты, возникающие при деформировании наполненных смесей, существенно зависят от типа каучука (полярный и неполярный), типа наполнителя (активный и неактивный), его дозировки, что объясняется различиями в характере связей полимер — наполнитель, присущими каучукам с неодинаковым межмолекулярным взаимодействием. Показано, что количество тепла q , выделяющееся в наполненных смесях при больших скоростях деформации сдвига $\dot{\gamma}$ в условиях квазиустановившегося режима течения, не всегда может быть непосредственно рассчитано по известному соотношению $q = A\eta\dot{\gamma}^2$, как это предполагалось ранее.

Ни один из технологических процессов резиновой промышленности, за исключением вулканизации, не имеет такого значения и такого широкого распространения, как усиление эластомера порошкообразными наполнителями, особенно сажами. Введение активных наполнителей в резину преследует цель улучшения их технологических свойств: повышение их прочностных показателей, что в узком смысле называется усилением резин за счет активного наполнителя, и снижение стоимости изделия [1, 2].

Тип и количество вводимых наполнителей оказывают большое влияние на реологические свойства смесей на основе эластомеров, которые, в свою очередь, в значительной мере определяют процессы переработки. При переработке смесь подвергается воздействию больших механических напряжений, что вызывает значительное повышение температуры, поэтому изучение закономерностей вязкого течения наполненных смесей с одновременным исследованием возникающих тепловых эффектов существенно для выбора оптимальных условий их переработки.

В данной работе выясняли влияние важнейших типов наполнителей и их объемного содержания на реологические свойства и теплообразование резиновых смесей.

Исследование проводили на усовершенствованном вискозиметре типа Канавца (ПК-1), работающем в режиме постоянной скорости деформации сдвига $\dot{\gamma} = \text{const}$, изменяющейся дискретно от 0,01 до 26,5 сек^{-1} , в интервале температур 50–150°. Вязкость и возникающие тепловые эффекты определяли в установившемся и квазиустановившемся режимах течения. Температуру измеряли с помощью хромель-копелевой термопары и автоматического самопишущего потенциометра.

Методика работы на приборе ПК-1 описана в работах [3–5]. Результаты, полученные в работе при больших скоростях деформации сдвига, объясняются обратимыми изменениями структуры эластомеров.

Для исследования были выбраны модельные смеси на основе широко применяемых в промышленности каучуков: бутадиенинитрильного каучука СКН-40м ($M =$

$M=110\,000$) и дивинилового каучука СКД ($M=230\,000$) с активными (газовая канальная сажа, сажа ПМ-70, белая сажа У-333) и неактивным (каолин) наполнителями. Дозировку наполнителей изменяли от 5 до 50 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука, что соответствовало объемному содержанию наполнителя 2,5–30 об. %.

Каучук СКД является эластомером, не содержащим полярных звеньев в макромолекуле, тогда как каучук СКН-40м имеет полярные звенья и, следовательно, обладает способностью образовывать вторичные поперечные связи (флуктуационные узлы пространственной сетки). Таким образом, нитрильные каучуки имеют более сложное строение. Их макромолекулы образуют не только микроблоки надмолекулярной структуры, но и

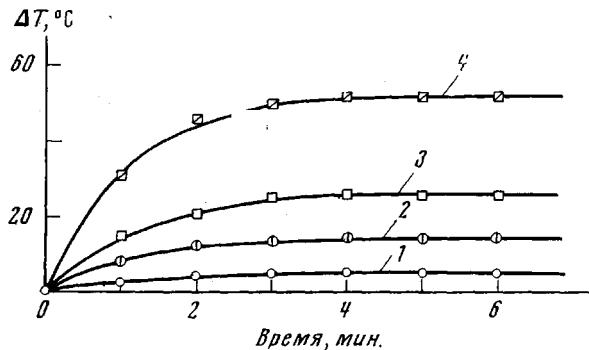


Рис. 1. Зависимость прироста температуры от времени при 80° для смесей на основе СКД (кривые 1, 3) и СКН-40м (кривые 2, 4), наполненных 20 вес. ч. канальной сажи при $\gamma = \text{const}$: 1, 2 – $2,7$; 3, 4 – $8,8 \text{ сек}^{-1}$

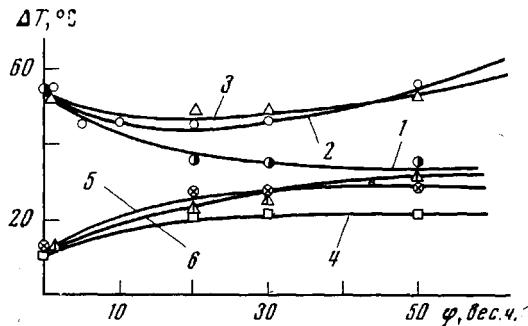


Рис. 2. Зависимость прироста температуры от содержания наполнителей в смесях на основе каучуков СКН-40м (1–3) и СКД (4–6) при 80° и $\gamma = 13,1 \text{ сек}^{-1}$: 1, 6 – с каолином, 2, 4 – с канальной сажей, 3, 5 – с сажей ПМ-70

пространственную сетку, состоящую из вторичных узлов. Поэтому, как было показано в [3, 5], их реологические свойства отличаются от свойств неполярного дивинилового каучука. Вполне естественным было ожидать существенных отличий в тепловых эффектах и реологических свойствах наполненных смесей на основе указанных каучуков.

Изменение температуры эластомеров в процессе испытания на ротационном вискозиметре зависит от интенсивности тепловыделения и скорости теплоотвода в окружающую среду. Интенсивность тепловыделения зависит от полимера, типа и дозировки наполнителя и скорости деформации, возрастающая с ее увеличением. Поэтому измеряемая в работе величина прироста температуры является условной характеристикой, связанный с выбранной методикой. При одной и той же дозировке наполнителя прирост температуры смеси определяется типом полимера. Так, прирост температуры смесей на основе каучука СКД в одинаковых условиях испытания значительно ниже прироста температуры смесей на основе каучука

СКН-40м. Это подтверждается сопоставлением кривых 1 и 3, 2 и 4 рис. 1. Разогрев каучука СКД, у которого отсутствуют боковые группы, значительно ниже, чем каучука СКН-40м, имеющего боковые нитрильные группы. В такой же последовательности располагаются смеси на основе каучука СКД и СКН-40м по величине прироста температуры, определенного в одинаковых условиях испытания.

Изменение температуры от времени при деформировании смесей при больших скоростях деформации подчиняется эмпирическому уравнению

$$\Delta T = \frac{t}{a+bt},$$

где ΔT – прирост температуры, t – время, a , b – постоянные, значения которых зависят от типа полимера и скорости деформации сдвига.

Прирост температуры при деформировании наполненных смесей зависит не только от типа каучука (полярный и неполярный), но и от типа наполнителя (активный и неактивный), его дозировки. Для одного и того же полимера характер зависимости прироста температуры от дозировки наполнителя ϕ определяется типом полимера, его активностью. Как видно из рис. 2, введение в полярный каучук СКН-40м неактивного наполнителя – каолина в дозировках до 20 вес. ч. значительно уменьшает прирост температуры; дальнейшее увеличение дозировки каолина не изменяет прироста температуры (кривая 1). Иной характер зависимости $\Delta T(\phi)$ наблюдается для смесей СКН-40м с активными наполнителями – канальной сажей и сажей ПМ-70 (кривые 2 и 3). Активный наполнитель уменьшает прирост температуры лишь при дозировках наполнителя 0–20 вес. ч. Увеличение содержания активного наполнителя в полярном каучуке от 20 до 50 вес. ч. приводит к увеличению прироста температуры. Это связано с тем, что введение наполнителей (до 20 вес. ч.) в полярные каучуки, для которых характерны большие механические потери и, следовательно, высокое теплообразование, приводит к уменьшению механических потерь вследствие уменьшения объемной доли каучука. Дальнейшее повышение дозировки активного наполнителя приводит к созданию каучукосажевой структурной сетки, следствием чего является увеличение теплообразования. При введении неактивного наполнителя структурная сетка не образуется, и наблюдается лишь уменьшение теплообразования.

Иной характер зависимости прироста температуры от дозировки наполнителя наблюдается для смесей на основе неполярного каучука СКД. Введение наполнителя в неполярный каучук СКД приводит к увеличению прироста температуры вследствие возрастания механических потерь в условиях образования структурной сетки полимер – наполнитель. Механические потери в неполярных каучуках малы, поэтому уменьшение объемной доли каучука существенно не уменьшает теплообразования, а увеличение его происходит за счет развития структурной сетки наполнителя. Структурная сетка, образованная при введении активного наполнителя, более развитая и прочная, чем сетка, образованная связями полимер – неактивный наполнитель, поэтому прирост температуры смесей СКД с активными наполнителями выше прироста температуры смесей СКД с неактивным наполнителем. Характер зависимостей $\Delta T(\phi)$, представленных на рис. 2, не изменится, если произвести пересчет дозировки наполнителя из весовых частей в объемные проценты.

Тип полимера и наполнителя, дозировка его существенно влияют также на характер зависимости вязкости от содержания наполнителя. Данные рис. 3 позволяют утверждать, что вязкость смесей с активными наполнителями существенно возрастает с увеличением дозировки наполнителя. В то же время неактивный наполнитель увеличивает вязкость лишь до определенного предела, выше которого вязкость постоянна, независимо от дозировки наполнителя.

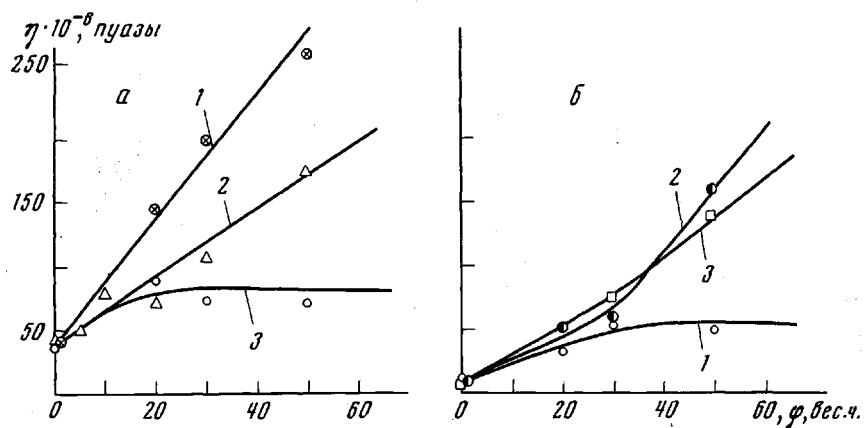


Рис. 3. Зависимость вязкости смесей на основе каучуков СКН=40 м (а) и СКД (б) от содержания наполнителей при 80° и $\dot{\gamma}=0,01$ сек $^{-1}$: 1 — сажа ПМ-70, 2 — канальная сажа, 3 — каолин

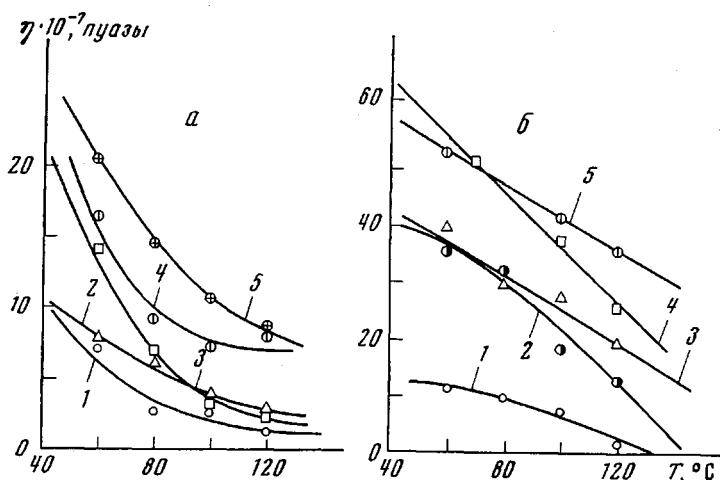


Рис. 4. Зависимость вязкости от температуры для смесей СКН-40м (а) и СКД (б) с различными наполнителями (дозировка наполнителей 20 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука) при $\dot{\gamma}=0,01$ сек $^{-1}$

Наполнители: а: 1 — без наполнителя, 2 — канальная сажа, 3 — каолин, 4 — белая сажа У-333, 5 — сажа ПМ-70; б: 1 — без наполнителя, 2 — белая сажа У-333, 3 — каолин, 4 — сажа ПМ-70, 5 — канальная сажа

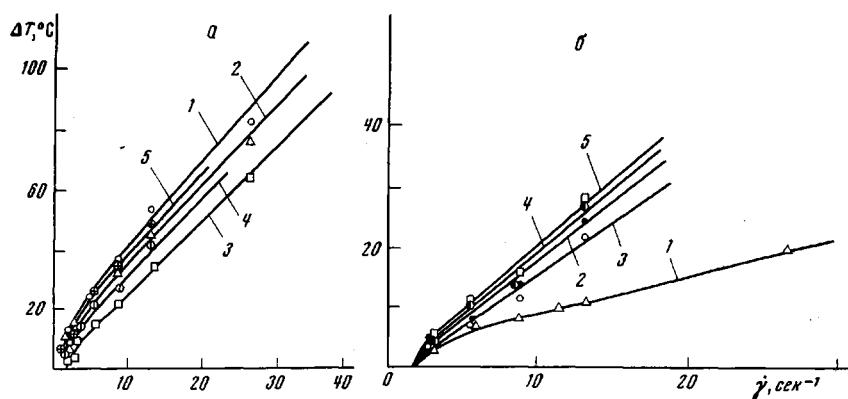


Рис. 5. Зависимость прироста температуры смесей СКН-40м (а) и СКД (б) от скорости деформации сдвига при 80° (дозировка наполнителей 20 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука). Пояснение кривых см. рис. 4

Представляют интерес сравнительные данные по зависимости вязкости от температуры для смесей на основе каучуков СКН-40м и СКД с различными наполнителями. Для сравнения на рис. 3 приведены зависимости $\eta(T)$ для каучуков СКН-40м и СКД. Эти данные получены при $\dot{\gamma}=0,01$ сек⁻¹ и дозировке наполнителей — 20. Как видно из рис. 4, а, вязкость смесей на основе каучука СКН-40м при 80° возрастает в следующем порядке: СКН-40м → СКН-40м + канальная сажа → СКН-40м + каолин → СКН-40м + белая сажа → СКН-40м + сажа ПМ-70. Порядок увеличения вязкости при тех же температуре и наполнении в смесях на основе СКД иной: СКД → СКД + белая сажа → СКД + каолин → СКД + сажа ПМ-70 → СКД + канальная сажа (рис. 4, б).

Прирост температуры при деформировании смесей на основе полярного каучука СКН-40м, как следует из рис. 5, а, увеличивается в следующем порядке: СКН-40м + каолин → СКН-40м + белая сажа → СКН-40м + канальная сажа → СКН-40м + сажа ПМ-70 → СКН-40м. Это свидетельствует о том, что наполнение полярного каучука приводит к уменьшению теплообразования при деформации. Такое утверждение справедливо при небольшом наполнении полярного каучука. В соответствии с этим при небольших наполнениях (до 30 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука) наполнение приводит, вопреки ожиданиям, не к увеличению механических потерь, а к уменьшению их, что улучшает условия переработки резиновых смесей.

Прирост температуры в смесях на основе неполярного каучука СКД, наоборот, возрастает при наполнении каучука. Последовательность увеличения прироста температуры в смесях на основе каучука СКД такова: СКД → СКД + каолин → СКД + белая сажа У-333 → СКД + сажа ПМ-70 → СКД + канальная сажа (рис. 5, б). Подобное различие в тепловых эффектах, наблюдающееся в полярных и неполярных полимерах, объясняется различиями в характере связей полимер — наполнитель, присущими каучукам с неодинаковым межмолекулярным взаимодействием.

Сравнение данных по зависимости вязкости от температуры и прироста температуры от скорости деформации (рис. 4, а и 5, а; 4, б и 5, б) свидетельствует о том, что для смесей на основе неполярных каучуков прирост температуры тем больше, чем больше вязкость эластомера. В то же время для смесей на основе полярных каучуков не наблюдается подобной связи между вязкостью и теплообразованием: при переходе от чистого каучука к наполненным смесям вязкость значительно увеличивается, одновременно с этим прирост температуры падает. Это дает основание утверждать, что при квазиустановившемся режиме течения, который реализуется для наполненных смесей на основе полярных каучуков, количество тепла, выделяющегося при больших скоростях деформации сдвига, не всегда может быть рассчитано непосредственно по известному соотношению $q = A \eta^2$ (где A — тепловой эквивалент механической работы), как это предполагалось ранее. Установившийся режим течения для указанных смесей, по-видимому, не достигается из-за возрастания роли медленных релаксационных процессов в наполненных дисперсных системах.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
7 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Печковская, Сажа как усилитель каучука, «Химия», 1968.
2. Дж. Краус, Усиление эластомеров, «Химия», 1968.
3. Г. М. Бартенев, В. В. Кузнецикова, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 2172, 1969.
4. Г. М. Бартенев, В. В. Кузнецикова, Высокомолек. соед., А11, 2317, 1969; Plaste und Kautschuk, 17, 187, 1970.
5. В. В. Кузнецикова, Высокомолек. соед., А12, 154, 1970.