

УДК 541.64:532.54

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕСШИТЫХ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Борисенкова Е. К., Древаль В. Е., Виноградов Г. В.

Изучено одноосное растяжение ПБ узкого ММР, наполненного высокоструктурирующей ацетиленовой сажей. Указанная композиция ведет себя подобно пластичным дисперсным системам. Ее деформационно-прочностные характеристики тесно связаны с вязкоупругими свойствами материала и их изменением в результате тиксотропного разрушения структуры и развития высокоэластичности в процессе течения.

Реологические исследования наполненных полимерных композиций при сдвиге описаны достаточно подробно [1–3]. Не менее важно с научной и технологической точек зрения изучение характеристик таких систем при одноосном растяжении. При переработке такими методами как прядение из расплава, формование раздувом, литье под давлением или экструзия полимер подвергается воздействию не только сдвиговых, но и растягивающих напряжений, что оказывает заметное влияние на молекулярную ориентацию готовых изделий, т. е. анизотропия конечных свойств обусловлена продольными характеристиками полимера в расплаве [4]. Число исследований, посвященных одноосному деформированию полимерных композиций крайне мало [3, 5, 6]. Цель данной работы – исследование закономерностей реологического и деформационно-прочностного поведения расплавов наполненных полимеров на примере модельной композиции линейного гибкоцепного полимера с узким ММР, содержащего высокоструктурирующий наполнитель, при одноосном растяжении.

Исследовали 1,4 ПБ с $M=1,35 \cdot 10^5$ и коэффициентом полидисперсности 1,05. Наполнитель – ацетиленовая сажа (АС) с удельной поверхностью $67 \text{ м}^2/\text{г}$; концентрация наполнителя 33 вес.%. Испытания проводили на установке одноосного растяжения ВРПС [7] в режиме постоянной скорости деформации $\dot{\epsilon}$ при 23° .

Известно, что расплавы полимеров могут быть подвергнуты однородной вытяжке в десятки раз. Для наполненной композиции однородное растяжение оказывается возможным лишь в ограниченной области малых деформаций (рис. 1, б). При больших деформациях на образце появляется местное сужение – шейка (рис. 1, в), что приводит к каплеобразному разрыву образца (рис. 1, г). Повышение скорости деформирования приводит также к разрушению, по виду характерному для сшитых эластомеров (рис. 1, д) или линейных гибкоцепных полимеров, находящихся в состоянии вынужденной эластичности [8]. Для расплавов полимеров однородная вытяжка сопровождается выходом на установленный режим, когда напряжение σ не зависит от деформации (рис. 2, кривая 1). Для наполненной композиции (рис. 2, кривые 2–13) образованию шейки соответствует появление максимума σ_{\max} на зависимости $\sigma - \epsilon$. Справа от σ_{\max} из-за неоднородности поперечного сечения образца кривая носит условный характер.

Такое поведение наполненной композиции обусловлено разными причинами, зависящими от скоростей деформирования. В области низких значений $\dot{\epsilon}=10^{-5}-10^{-4} \text{ с}^{-1}$ переход от однородного к неоднородному деформированию обусловлен разрушением исходного структурного каркаса наполнителя при переходе через предел текучести $\sigma_{\text{п}}=0,13 \text{ МПа}$, величина которого не зависит от скорости деформирования. $\sigma_{\text{п}}$ при растяжении в ~2 раза больше предела текучести при сдвиге [3], что находится в соот-



Рис. 1

Рис. 1. Внешний вид образца саженаполненного ПБ в различных условиях растяжения: *α* – исходный образец; *β* – растяжение с низкой скоростью до малых деформаций; *γ*, *δ* – растяжение с низкой скоростью до разрыва; *ε* – растяжение с большой скоростью до разрыва

Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации при растяжении ПБ ($\dot{\varepsilon}=1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) и ПБ+33% АС при $\dot{\varepsilon}=2 \cdot 10^{-5}$ (2); $5 \cdot 10^{-5}$ (3); $1 \cdot 10^{-4}$ (4); $2 \cdot 10^{-4}$ (5); $5 \cdot 10^{-4}$ (6); $1 \cdot 10^{-3}$ (7); $2 \cdot 10^{-3}$ (8); $5 \cdot 10^{-3}$ (9); $1 \cdot 10^{-2}$ (10); $2 \cdot 10^{-2}$ (11); $5 \cdot 10^{-2}$ (12) и $1 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ (13). $T=23^\circ$

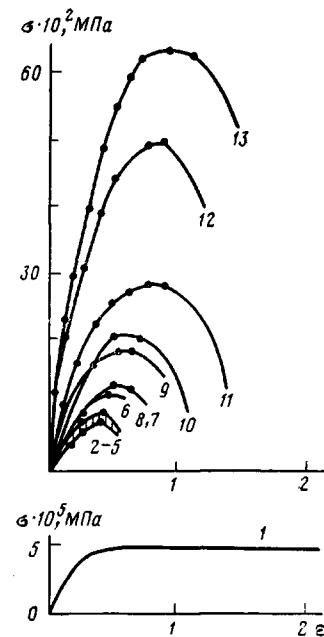


Рис. 2

вествии с критерием Мизеса, предполагающим хрупкое разрушение структуры при переходе через предел текучести.

В области высоких значений $\dot{\varepsilon}$ (выше 10^{-4} с^{-1}) растяжение и переход к неоднородному деформированию должны определяться как тиксотропным разрушением структуры композиции, глубина которого возрастает с увеличением $\dot{\varepsilon}$, так и развитием высокоэластической деформации ε_e , играющей стабилизирующую роль и расширяющую область однородного деформирования. Полученные результаты показывают, что в области $\dot{\varepsilon} > 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ эластические деформации слабо зависят от скорости деформирования (рис. 3). Они возрастают с увеличением общей деформации ε , достигая постоянного значения. Увеличение ε приводит к значительному возрастанию и необратимой деформации ε_f . Там же, приведены значения модуля высокоэластичности $E_1=\sigma/\varepsilon_e$ и продольной вязкости $\lambda_1=\sigma/\varepsilon_f$ на неустановившемся режиме деформирования, где $\dot{\varepsilon}_f$ – скорость накопления необратимой деформации при данном значении ε и соответствующем ей напряжении σ . Видно, что по мере развития общей деформации, вязкость λ , сначала резко убывает, а затем достигает постоянного значения, которому соответствуют и постоянные величины высокоэластической деформации и модуля E_1 . Характерно, что достижению постоянного значения λ_1 и E_1 соответствует максимум на кривых $\sigma-\varepsilon$.

Таким образом, переход от однородного к неоднородному деформированию наполненной композиции обусловлен завершением перехода от состояния покоя к установленному деформированию и завершением развития соответствующей ей высокоэластической деформации, стабилизирующей процесс растяжения. Отсюда, в частности, следует, что в области $\dot{\varepsilon}_{\max}$ скорость накопления необратимой деформации течения $\dot{\varepsilon}_f$ равна об-

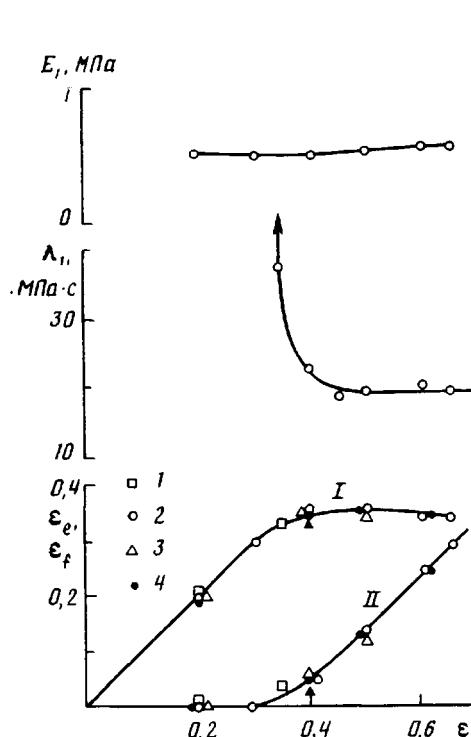


Рис. 3

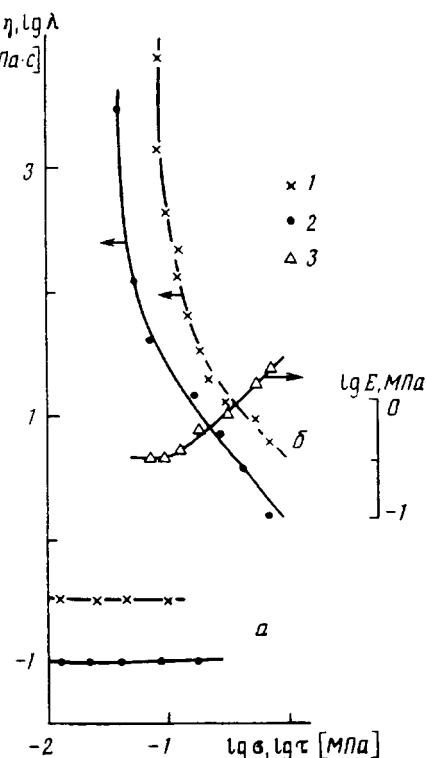


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости от общей деформации ее обратимой ε_e (I) и необратимой ε_f (II) компонент при $\dot{\varepsilon}=0.5 \cdot 10^{-3}$ (1); $1 \cdot 10^{-2}$ (2); $5 \cdot 10^{-2}$ (3) и $1 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ (4), а также продольной вязкости λ_1 и модуля высокомодульности E_1 при $\dot{\varepsilon}=1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$

Рис. 4. Зависимости продольной (1) и сдвиговой (2) вязкости, а также модуля высокомодульности (3) для ПБ (а) и ПБ+33% АС (б) от напряжения (τ – напряжение сдвига)

щей скорости деформации $\dot{\varepsilon}$. Это позволяет найти модуль высокомодульности $E=\sigma/(\varepsilon_e)_{\text{уст}}$, где $(\varepsilon_e)_{\text{уст}}$ – величина установившейся высокомодульной деформации, и вязкость $\lambda=\sigma/\dot{\varepsilon}$ при $\sigma=\sigma_{\text{макс}}$ в зависимости от σ на установившемся режиме деформирования (рис. 4).

На рис. 4 для сравнения приведена сдвиговая вязкость η композиции (ПБ+33% АС), а также η и λ ненаполненного ПБ [3]. Вязкость ПБ не зависит от напряжения, что хорошо известно для полимеров с узким ММР. В отличие от ПБ λ композиции обнаруживает предел текучести и резко убывает с ростом σ , как это происходит и в случае сдвигового течения. Такое одинаковое изменение вязкости композиции при растяжении и сдвиге, как и в случае перехода от состояния покоя к установившемуся режиму деформирования, обусловлено, по-видимому, прогрессирующим тиксотропным разрушением структуры композиции с ростом скорости деформирования и напряжения. В то же время модуль высокомодульности композиции возрастает с увеличением напряжения, очевидно, из-за проявления ориентационных эффектов, как это происходит и в случае ненаполненных линейных полимеров.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение в полимер структурирующего наполнителя резко меняет релаксационное поведение материала при растяжении. Это следует из данных по релаксации напряжения композиции (рис. 5). На рис. 5 приведены результаты для двух случаев. В первом растяжение образца, предшествующее релаксации, проводилось до разных величин деформаций при одном значении скорости $\dot{\varepsilon}=1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. При уменьшении во времени относительное напряжение σ/σ_0 , где σ_0 – напряжение в начале релаксации, оказывается не за-

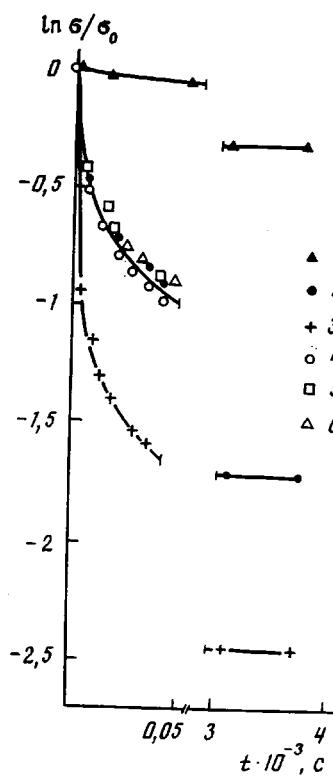


Рис. 5

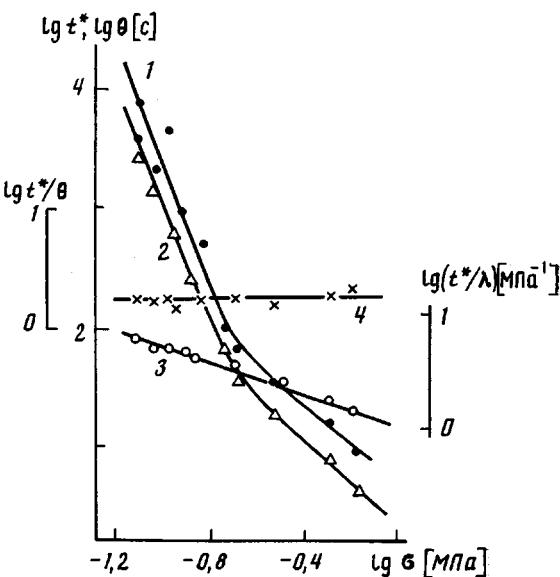


Рис. 6

Рис. 5. Уменьшение относительного напряжения σ/σ_0 со временем t после прекращения деформирования композиции до $\varepsilon=0,4$ с разными скоростями $\dot{\varepsilon}=2 \cdot 10^{-5}$ (1); $1 \cdot 10^{-2}$ (2) и $5 \cdot 10^{-2}$ (3) и после прекращения деформирования с $\dot{\varepsilon}=1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ до $\varepsilon=0,3$ (4); 0,5 (5) и $0,6 \text{ с}^{-1}$ (6)

Рис. 6. Зависимость долговечности t^* (1), величины θ (2), отношений t^*/λ (3) и t^*/θ (4) от напряжения σ

висящим от ε , что, по-видимому, обусловлено сходным состоянием структуры композиции (близкой по степени тиксотропного разрушения) при выбранных значениях ε , которым соответствуют примерно постоянные величины вязкости, высокоэластичной деформации и модуля высокомодульности (рис. 3).

Во втором случае растяжение проводилось до постоянного значения $\varepsilon=0,4$, но при резко отличающихся скоростях деформации, которым отвечали и значительно различающиеся σ_0 . В этом случае повышение скорости предварительной деформации и величины σ_0 резко ускоряет процесс релаксации. Это может быть объяснено углублением тиксотропного разрушения структуры, предшествующим релаксации напряжения, что предсказывалось теоретически для дисперсных систем [9]. В отличие от расплавов полимеров для наполненной композиции напряжение при релаксации не снижаются до нуля, а достигают в течение получаса квазивновесного значения σ_p , близкого к величине предела текучести. Значения σ_p слабо зависят от скорости предварительного деформирования, изменяясь как $\sigma_p=22,5\sigma_0(\varepsilon)^{-0,26}$. Мы полагаем, что такое поведение обусловлено восстановлением в процессе релаксации структурного каркаса наполнителя и композиции в целом.

Прочностные свойства линейных и спицовых эластомеров тесно связаны с их вязкоупругими характеристиками [10–14]. В случае линейных гибкоцепных полимеров с узким ММР, ведущих себя в широких диапазонах напряжений и скоростей деформирования подобно линейным вязкоупругим телам, это проявляется в том, что их долговечность t^* является степенной функцией напряжения и пропорциональна наибольшей ньюто-

новской вязкости полимера [10, 11]. Для наполненной композиции ПБ $\lg t^*$ оказывается нелинейной функцией $\lg \sigma$ (рис. 6). Однако деление t^* на эффективную вязкость материала позволяет получить линейную характеристику $\lg(t^*/\lambda) - \lg \sigma$. Естественно сопоставить долговечность композиции с ее релаксационными параметрами. В первом приближении в качестве релаксационных характеристик мы применяли две величины. Во-первых, параметр $\theta' = \lim_{t \rightarrow 0} [t/\ln(\sigma/\sigma_0)]$, определяемый из данных рис. 5

при $\varepsilon=0,4$. По своему смыслу эта величина отражает процесс релаксации, определяемый структурой материала в момент прекращения деформирования [15]. Во-вторых, использовали величину $\theta = \lambda/E$, определяемую из рис. 4, которая, очевидно, также отражает релаксацию в материале со структурой, существующей в момент прекращения деформирования. В случае линейного вязкоупругого материала она имеет смысл времени релаксации [10]. Во всяком случае нами было найдено, что величины θ' и θ связаны друг с другом при равных значениях напряжения, как $2\theta' = \theta$. Из рис. 6 видно, что зависимости $t^* - \sigma$ и $\theta - \sigma$ симбатны, а отношение этих величин практически постоянно.

Таким образом, особенности изменения t^* с σ для наполненной композиции определяются изменением с напряжением ее вязкоупругих характеристик. В свою очередь изменение этих характеристик должно определяться как глубиной тиксотропного разрушения структуры, так и проявлением ориентационных эффектов в процессе деформирования материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Plotnikova E. P., Sabsai O. Ju., Nikolaeva N. E. // J. Polymer Mater. 1972. № 2. P. 1.
2. White J. L., Tanaka H. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1981. № 8. P. 1.
3. Виноградов Г. В., Борисенкова Е. К., Забуэна М. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 3. С. 614.
4. Meissner J. // J. Chem. Engng Commun. 1985. V. 33. № 1. P. 159.
5. White J. L. // Plast. Compound. 1982. № 1. P. 47.
6. White J. L., Czarnecki L., Tanaka H. // Rubber Chem. and Technol. 1980. V. 53. № 4. P. 823.
7. Виноградов Г. В., Древаль В. Е., Борисенкова Е. К., Курбаналиев М. К., Шалгanova В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2627.
8. Borisenkova E. K., Dreval V. E., Vinogradov G. V., Kurbanaliev M. K. // Polymer. 1982. V. 23. № 1. P. 91.
9. Бартенев Г. М., Ермилова Н. В. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. № 6. С. 771; 1968. Т. 30. № 5. С. 662; 1969. Т. 31. № 2. С. 169.
10. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. С. 400.
11. Vinogradov G. V., Malkin A. Ja., Volosevitch V. V., Shatalov V. P., Yudin V. P. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 9. P. 1721.
12. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., 1978. 327 с.
13. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. С. 279.
14. Гуль В. Е. // Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. № А57.
15. Малкин А. Я., Ярлыков Б. В., Виноградов Г. В. // Успехи реологии полимеров/Под ред. Виноградова Г. В. М., 1970. С. 148.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
26.I.1987

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF NONCROSSLINKED FILLED ELASTOMERS UNDER UNIAXIAL STRETCHING

Borisenkova Ye. K., Dreval' V. Ye., Vinogradov G. V.

Summary

Uniaxial stretching of PB having the narrow MMD filled with high-structurizing acetylene carbon black has been studied. Such composition behaves alike the plastic dispersed systems. Its strain-strength characteristics depend on relaxational properties of the material and on their change as a result of tixotropic fracture of the structure and development of rubber-like elasticity in the course of flow.