УДК 665.6.035.6

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАПОЛНЕННОГО АКТИВНЫМ ТЕХУГЛЕРОДОМ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

Протасов А.В., Корчагин В.И.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Аномальные явления при деформировании в капилляре наполненного активным техуглеродом каучука СКС-30АРК проявляются от степени наполнения, температуры и скорости сдвига, что ограничивает возможности метода капиллярной вискозиметрии при изучении реологических показателей. Деформирование и предварительный нагрев в камере реометра свыше температуры 147 °С образцов наполненного активным техуглеродом каучука сопровождается возникновением критических параметров, способствующих образованию углеродкаучукового геля, что обусловливает различные механизмы и значения энергий активации «течения». Метод капиллярной вискозиметрии позволяет получить представления о структурных превращениях в эластомерных системах в широком температурном интервале при высоких скоростях сдвига, что дает возможность спрогнозировать процесс переработки в высокоскоростном оборудовании.

Ключевые слова: напряжение сдвига, скорость сдвига, структурные превращения, вязкость, каучук, техуглерод

ANOMALOUS PHENOMENA IN THE DEFORMATION IN CAPILLARIES FILLED WITH ACTIVE CARBON BLACK STYRENE-BUTADIENE RUBBER

Protasov A.V., Korchagin V.I.

Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Anomalous phenomena during deformation in a capillary filled with active carbon black rubber SKS-30ARK appear on the degree of filling, temperature and shear rate, which limits the possibilities of the method of capillary viscometry in the study of the rheological parameters.Deformation and preheating chamber rheometer over temperatures 147 °C samples of active carbon black filled rubber, accompanied by the emergence of the critical parameters that contribute to the formation of carbon-rubber gel, which causes a variety of mechanisms and activation energies ‘flow’.The method of capillary viscometry provides a view of the structural transitions in elastomeric systems in a wide temperature range at high shear rates, which makes it possible to predict the processing in high-speed equipment.

Keywords: shear stress, shear rate, structural transformation, viscosity, rubber, carbon black

Наполненные синтетические каучуки являются объектами сложного реологического исследования, т.к. обладают высокой вязкостью, ярко выраженной аномалией и высокоэластической составляющей при деформировании в рабочих органах экспериментального и высокоскоростного перерабатывающего оборудования. Ограничивающими факторами при изучении реологического поведения наполненных эластомерных систем являются неустойчивое течение и структурные превращения, возникающие при критических параметрах деформирования в круглом канале [1, 2].

Степень проявления неустойчивого течения находится в прямой зависимости от скорости деформирования: чем выше скорость, тем больше величина дефектов на поверхности экструдата.

Возникающие критические напряжения сдвига при высоких скоростях деформирования способствуют глубоким разрушениям термофлуактационных структур наполненной эластомерной системы, при этом не исключаются деструкция и структурирование полимерных цепей.

Цель работы: изучение аномальных явлений при деформировании в капилляре наполненных активным ТУ эластомерных систем с учетом структурных превращений в широком температурном интервале при высоких скоростях сдвига.

Материал и методы исследования

Объектом исследований являлся наполненный ТУ марки К354 бутадиен-стирольный каучук СКС-30АРК. Совмещение латекса с водной дисперсией ТУ, полученной при диспергирующем воздействии ультразвукового поля, осуществляли при интенсивном перемешивании с последующей коагуляцией. Удаление влаги из наполненной эластомерной системы проводили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 85,0–90,0 °С в течение 1,5–2,0 часов.

Жидкофазное наполнение эластомерных систем обеспечивает равномерное распределение ТУ по полимерной фазе без механического воздействия, т.к. смеси, приготовленные в резиносмесителе или на вальцах, имеют предисторию, связанную с разрушением термофлуактационных структур и макромолекуляных цепей, что осложняет интерпретацию в ходе изучения структурных превращений при деформировании в капилляре.

Изучение реологического поведения наполненных ТУ марки К-354 бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК проводили на автоматическом капиллярном реометре «Smart RHEO 1000» с программным обеспечением «CeastVIEW 5.94 4D» в диапазоне скоростей деформации (10–100 $с^{-1}$) при использовании двух капилляров диаметром 1 мм, длиной 5 и 20 мм.

Перед деформированием образцы после загрузки подавливали штоком (0,5 МПа) в камере реометра,

а затем подвергали нагреву в течение 10 минут до необходимой температуры (80–180 °С).

Результаты исследования и их обсуждение

Метод капиллярной вискозиметрии на приборах с высокой разрешающей способностью обеспечивает измерения реологических параметров, соответствующих условиям реального процесса переработки, поскольку другие широко используемые методы не позволяют установить зависимость напряжений от скорости сдвига (10^3–10^4 $с^{-1}$) [3].

На рис. 1 отражено, что увеличение содержания ТУ в каучуке СКС-30 АРК при деформировании в капилляре сопровождается повышением показателя вязкости по экспоненциальной зависимости в интервале наполнения от 20,0 до 40,0 % масс. Деформирование эластомерной системы на основе каучука СКС-30АРК с различным содержанием ТУ в капиллярах при различной длине сопровождается отсутствием инвариантности показателей вязкости, что не позволяет интерпретировать течение, как вязкое, а показатель вязкости, как показатель эффективной вязкости.

Известно [4], что каучуковые композиции, содержащие более 30 % углеродной сажи, характеризуются отчетливо выраженным пределом текучести. Экструзия их через капилляры часто сопровождается необычным профилем скоростей, который существенно отличается от параболического профиля скоростей ньютоновских жидкостей. Реальный сдвиг концентрируется в наружном кольцевом слое массы между внутренней пробкой и стенкой капилляра, в результате чего вязкость в этой части массы сильно снижается.

Использование понятия эффективной вязкости неадекватно, т.к. при деформировании через капилляр наполненного ТУ каучука искажается параболический профиль скоростей, в этой связи целесообразно использовать понятие «кажущейся» вязкости.

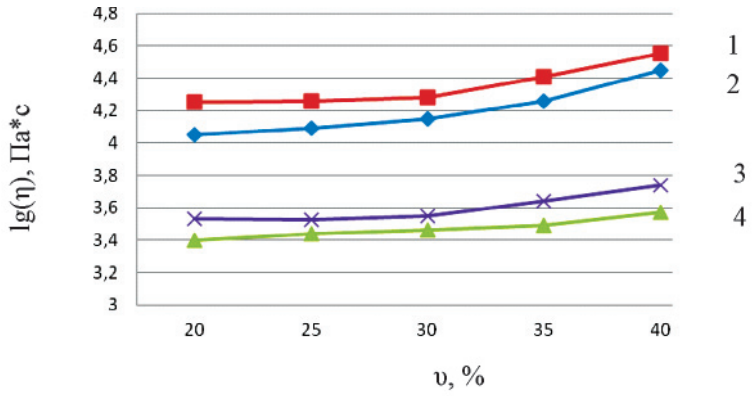

Рис. 1. Изменение показателя «кажущейся» вязкости (lg η) в зависимости от степени наполнения (υ) ТУ каучука СКС-30 АРК при деформировании со следующими параметрами: 1 – lg γ = 1,0 ($с^{-1}$) /скорость сдвига/; L = 20,0 мм /длина капилляра/; 2 – lg γ = 1,0 ($с^{-1}$); L = 5,0 мм; 3 – lg γ = 2,0 ($с^{-1}$); L = 20,0 мм; 4 – lg γ = 2,0 ($с^{-1}$); L = 5,0 мм

Для наполненных каучуков СКС-30АРК с различным содержанием ТУ при температуре 190 °С отмечаются более высокие показатели «кажущейся» вязкости и увеличивается угол их наклона от скорости сдвига , что отражено на рис. 2, б. Проявление ярко выраженной аномалии вязкости от содержания ТУ в каучуке связано с глубоким разрушением структурных элементов, которые образуются при нагревании в течение 10 минут в камере реометра.

В табл. 1 отмечено изменение содержания углеродкаучукового геля от содержания ТУ и температуры прогрева в камере без доступа кислорода. Повышение температуры способствует термической деструкции каучуковой фазы наполненной системы, а наличие на поверхности ТУ функциональных групп обусловливает образование углеродкаучукового геля.

Таблица 1

Влияние содержания ТУ и температуры на содержание углеродкаучукового геля в наполненном каучуке марки СКС-30АРК

Степень наполнения, % масс.	Содержание углеродкаучукового геля (%) при температуре		
	90 °С	130 °С	190 °С
20	1,9	13,7	33,1
30	2,3	14,5	37,9
40	3,2	17,1	41.2

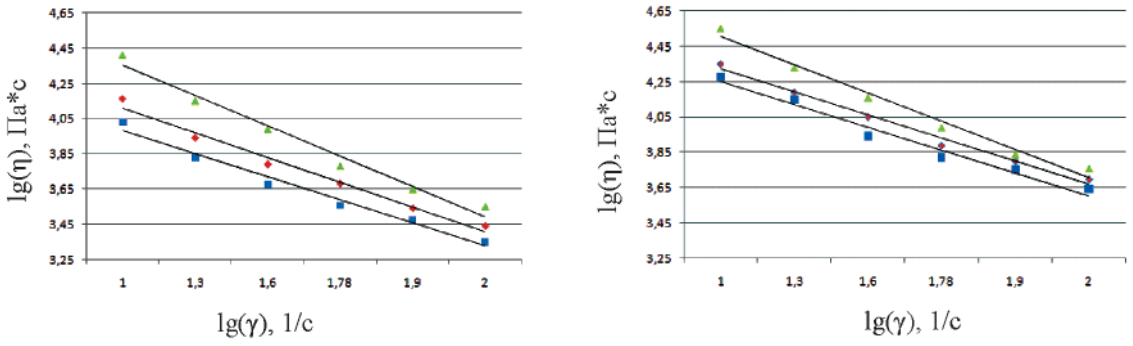

Рис. 2. Изменения показателя «кажущейся» вязкости lg(η), Па с, от скорости сдвига lg(γ), $с^{-1}$ при деформировании в капилляре длинной 5,0 мм каучука СКС-30 АРК с содержанием ТУ (—■—) – 20; (—◆—) – 30; (—▲—) – 40, мас. %; деформирование при температуре: а – 150 °С; б – 190 °С

Подтверждением сказанного служат кривые течения (рис. 3.), полученные в интервале температур от 150 до 190 °С для каучука, наполненного 40 мас. % ТУ марки К354, т.е. с повышением температуры отмечается увеличение напряжения сдвига при деформировании в капилляре, которое сопровождается аномальным повышением вязкости (рис. 2,а б), увеличивающейся с возрастанием температуры свыше 150 °С.

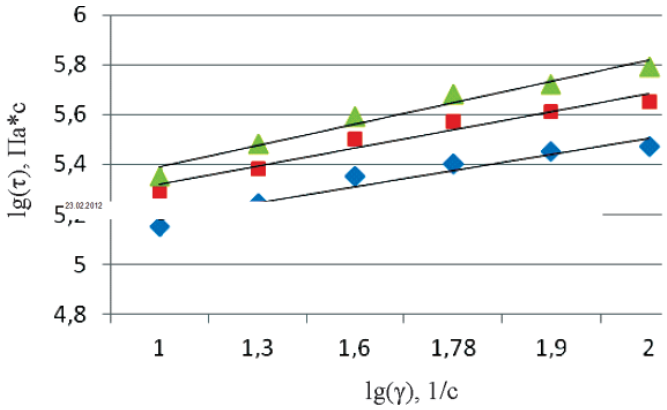

Рис. 3. Кривые течения каучука, наполненного 30 масс. % ТУ марки К354 при температуре: (—■—) – 150 °С; (—◆—) – 170 °С; (—▲—) – 190 °С

Из рис. 3 следует, что при деформировании с повышением температуры развиваются критические напряжения сдвига lg τ = 5,4 [Па с], при которых наблюдается неустойчивое течение [1; 3], в частности, деформирование наполненного каучука СКС-30АРК с содержанием 30,0 мас. % при температуре t = 150 °С ограничено неустойчивым течением, которое соответствует значению скорости сдвига lg γ ≥ 1,8 ($с^{-1}$). Соответственно вязкое течение при данном наполнении каучука должно отмечаться при напряжении сдвига lg τ ≤ 5,4 [Па с].

Отсутствие инвариантности кривых течения в зависимости от температуры указывает на глубокие структурные превращения в полимерной фазе системы, т.е. говорить об истинном течении наполненной эластомерной системы при деформировании в капилляре некорректно.

При деформировании в капилляре длиной 5 мм четко отмечались участки изменения шероховатости поверхности наполненного каучука СКС-30АРК с содержанием 30,0 масс. % ТУ марки К354 от температуры. При критической скорости деформирования возникает нестабильность в потоке, из-за проявления высокоэластической составляющей в каучуке, что сопровождается искажением поверхности экструдата и колебанием давления в капилляре.

Эффект «срыва струи» для наполненного ТУ каучука СКС-30АРК отмечается при деформировании в капилляре при напряжении сдвига lg τ ≥ 5,4 [Па·с]. Деформирование наполненного каучука при температуре 190 °С и напряжения сдвига lg τ = 5,75 [Па·с] сопровождается максимальным искажением поверхности экструдата – эффектом «акульей кожи».

Изучение реологического поведения наполненных каучуков СКС-30АРК с различным содержанием ТУ в температурном интервале от 90 до 180 °С показало, что зависимости кажущейся вязкости от обратной температуры имеют точку перегиба (рис. 4), которая разграничивает их на два участка с различными углами наклона, что обусловливает различные механизмы «течения», которые характеризуются кажущейся энергией активации, т.к. говорить об энергии активации вязкого течения недопустимо.

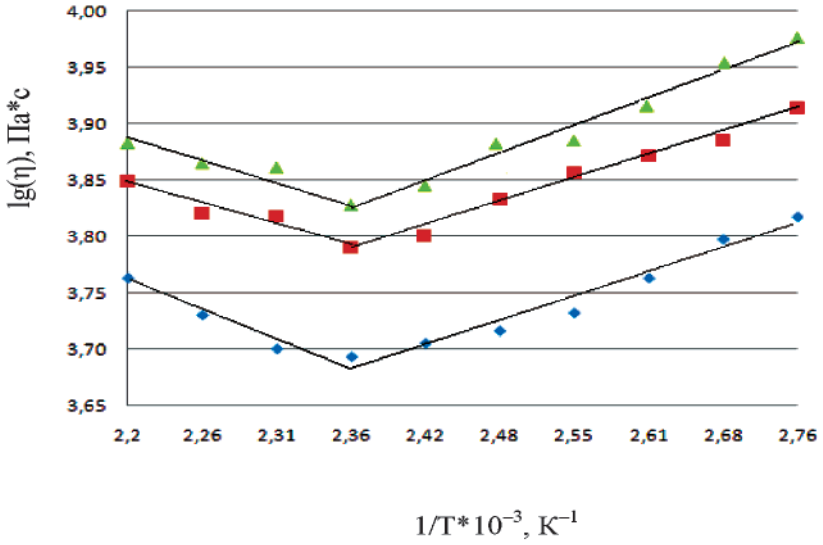

Рис. 4. Температурная зависимость кажущейся вязкости при скорости сдвига lg γ = 1,93 для наполненных каучуков СКС-30АРК с содержанием ТУ марки К354: (—■—) – 20; (—◆—) – 30; (—▲—) – 40 мас.%

Из рис. 4 видно, что точка перегиба температурных зависимостей кажущейся вязкости находится в области $1/T = (2{,}35–2{,}37)\cdot10^{-3}$ (К$^{-1}$), при которой отмечается минимальное значение показателя вязкости для наполненного каучука СКС-30АРК с различным содержанием ТУ.

В температурной области от $2{,}8\cdot10^{-3}$ (К$^{-1}$) до $(2{,}35–2{,}37)\cdot10^{-3}$ (К$^{-1}$), что соответствует области от 90 °С до (147–150) °С, значение кажущейся энергией активации может быть определено по формуле Френкеля–Эйринга–Аррениуса (ФЭА) [5] :

$$\eta = A\cdot e^{\frac{E}{RT}}, \qquad (1)$$

где E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; A – предэкспоненциальный коэффициент; T – абсолютная температура.

Откуда кажущаяся энергия активации определяется как

$$E = \frac{d(\log\eta)}{d(1/T)}\cdot R.$$

Известно [4], что повышение температуры увеличивает кинетическую энергию теплового движения структурных элементов полимерных систем, т.е. снижает высоту потенциального барьера и, как следствие, снижает показатель эффективной вязкости при увеличении температуры, превышающей температуру плавления или стеклования.

В температурной области от $((2{,}35–2{,}37)\cdot10^{-3}$ (К$^{-1}$) до $2{,}20\cdot10^{-3}$ (К$^{-1}$), что соответствует области от (147–150 °С) до 180 °С, может быть определено значение кажущейся энергии активации по формуле:

$$\eta = A\cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (2)$$

В данной температурной области показатель кажущейся вязкости наполненного ТУ каучука возрастает с увеличением температуры, что связано со структурными превращениями, носящими химический характер. Наличие активного ТУ канального типа марки К354 в составе каучука СКС-30АРК способствует образованию углеродкаучукового геля в температурном интервале 147–180 °С, что является проявлением аномалии, т.к. не может быть использована экспоненциальная формула ФЭА для описания зависимости вязкости от температуры.

В табл. 2 представлены значения кажущейся энергии активации при различной скорости деформирования.

Следует отметить, что значения кажущейся энергии активации для наполненного активным ТУ каучука СКС-30АРК при деформировании через капилляр отмечаются ниже значений энергии активации

E = 21–59 кДж/моль бутадиен-стирольных каучуков [1; 3], что указывает на принципиально иной механизм «течения» в различных температурных областях.

Таблица 2

Изменение кажущейся энергии активации наполненного каучука СКС-30АРК при содержании 30,0 % (мас.) ТУ марки К354 в зависимости от скорости деформирования

Скорость деформирования, (c^{-1})	Кажущаяся энергия активации (E, кДж/моль) в области температур	
	90–147	147–190
lg γ = 1,0	13,6	17,2
lg γ = 1,7	7,16	14,3
lg γ = 2,0	4,8	12,1

Выводы

Проявление аномалии вязкости при деформировании в капилляре сопровождается отсутствием инвариантности кривых течения в зависимости от степени наполнения, длины капилляров и температуры.

Деформирование в капилляре наполненных ТУ марки К354 бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК сопровождается структурными превращениями, что оказывает влияние на механизм течения в широком температурном интервале при высоких скоростях сдвига.

Образование углеродкаучукового геля при прогреве в камере реометра каучука СКС-30АРК, наполненного активным ТУ, не позволяет использовать традиционную экспоненциальную формулу ФЭА для описания зависимости вязкости от температуры – (147–150)...180 °С.

Использование реометра капиллярного типа позволяет смоделировать условия и определить оптимальные параметры переработки в высокоскоростном оборудовании наполненных активным техуглеродом эластомерных систем.

Список литературы

1. Краус, Дж. Усиление эластомеров [Текст] / Дж. Краус; пер. с англ. под ред. К.А. Печковской. – М.: Химия, 1968. – 483 с.

2. Корчагин В.И. Критические параметры деформирования высоконаполненных каучуков при течении в канале круглого сечения // КиР. – 2004. – № 6. – С. 4–7.

3. Альтзицер В.С., Берестнев В.А. Интенсификация технологий переработки эластомерных материалов // КиР. – 1997. – № 6. – С. 17–23.

4. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии пер. с англ. канд. хим. наук И.А. Лавыгина – М.: Колос, 2003. – С. 156–158.

5. Shanmugharaj A.M., Bhowmick A.K. Rheological properties of styrene–butadiene rubber filled with electron beam modified surface treated dual phase fillers // Radiation Physics and Chemistry 69 (2004) 91–98.

References

1. Kraus, Dzh. Usilenie ehlastomerov [Tekst] / Dzh. Kraus; per. s angl. pod red. K.A. Pechkovskojj. M.: Khimija, 1968. 483 p.

2. Korchagin V.I. Kriticheskie parametry deformirovanija vysokonapolnennykh kauchukov pri techenii v kanale kruglogo sechenija KiR, 2004, no 6, pp. 4–7.

3. Al'tzicer V.S., Berestnev V.A. Intensifikacija tekhnologijj pererabotki ehlastomernykh materialov. KiR. 1997. no. 6. pp. 17–23.

4. Shramm G. Osnovy prakticheskojj reologii i reometrii : perevod s anglijjskogo kandidata khim. Nauk I.A. Lavygina M.: «Kolos» 2003 pp. 156–158.

5. Shanmugharaj A.M., Bhowmick A.K. Rheological properties of styrene–butadiene rubber filled with electron beam modified surface treated dual phase fillers // Radiation Physics and Chemistry 69 (2004) 91–98.

Рецензенты:

Вережников В.Н., д.т.н., профессор кафедры ВМС и коллоидных соединений Воронежского государственного университета, г. Воронеж;

Бельчинская Л.И., д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии, профессор ФГБОУ «Воронежская государственная лесотехническая академия», г. Воронеж.

Работа поступила в редакцию 19.03.2012