

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СТЕКЛОВАНИЯ КАУЧУКОВ

Г. М. Бартенев, Ю. А. Горбаткина

Наиболее характерная черта стеклования аморфных веществ — зависимость температуры стеклования от времениного режима. Зависимость T_g от скорости нагревания (охлаждения), рассмотренная Больцманом и Птициным [1] и несколько ранее одним из нас [2], является важнейшей временной характеристикой стеклования*. Опытные данные, подтверждающие эту зависимость, имеются в ряде работ [2—5], но только в работе [5] проведено систематическое исследование. В ней в широком диапазоне скоростей нагревания 0,2—50 град/мин изучено большое количество веществ: силикатные стекла, пластмассы и канифоль — температурами размягчения, охватывающими область от 30 до 850°. Во всех случаях при увеличении скорости нагревания T_g сдвигается к высоким температурам, что указывает на кинетическую природу процесса стеклования.

Скорость молекулярных перегруппировок различна для различных аморфных веществ и зависит от температуры и энергии активации U — величины потенциальных барьеров, зависящих от структуры и межмолекулярных сил. Чем больше энергия активации, тем выше температура стеклования [5]. Энергия активации по-разному зависит от температуры для жидкости и стекла [7], что видно из рис. 1. Аморфные вещества в работе [5] перед опытом подвергались отжигу при температуре θ , лежащей на 30—40° ниже стандартной температуры стеклования $T_g^{\text{ст}}$, соответствующей скорости охлаждения 3 град/мин. Структура этих стекол соответствовала структуре жидкого состояния при температуре θ . Так как стекла не меняют структуры с изменением температуры, энергия активации с тем же приближением, как и объем, является линейной функцией температуры $U = U_0 - aT$ (прямая 2 на рис. 1).

Важный результат работы [5] — установление количественного соотношения между скоростью нагревания W и T_g :

$$\frac{T_g}{T_g^{\text{ст}}} = C_1 - C_2 \lg W, \quad (1)$$

где C_1 и $C_2 = 2,3k/U_0$ — константы, различные для различных аморфных веществ, k — постоянная Больцмана, U_0 — энергия активации, экстраполированная на 0° К, причем $C_2 = 0,031 C_1$ для всех веществ, если W выражена в град/сек, T_g в ° К; численное значение постоянной C_1 зависит от того, в каких единицах выражена скорость изменения температуры. В константу C_1 входят обе постоянные a и U_0 , в константу C_2 — только «нулевая» энергия активации U_0 , имеющая смысл энергии активации стекла при температуре, стремящейся к абсолютному нулю. Величины U_0 и C_2 зависят от температуры отжига, а постоянная a практически от нее не зависит.

* Рассматривается структурное стеклование [6], т. е. переход при охлаждении из жидкого в твердое состояние в отсутствие механических или иных силовых воздействий.

Для веществ, температуры стеклования которых лежат ниже 20° , систематических исследований влияния временного фактора на стеклование не велось. Между тем каучуки принадлежат именно к таким веществам. Ниже приводятся результаты исследования стеклования при охлаждении бутадиенстирольного каучука СКС-30 и бутадиеннитрильных каучуков СКН-18 и СКН-40.

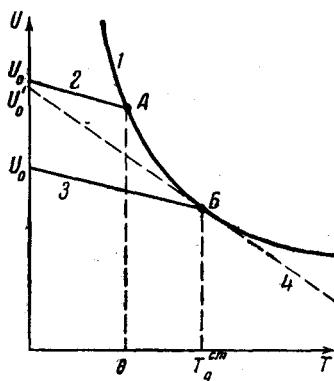


Рис. 1. Температурные зависимости энергии активации процесса стеклования

1 — жидкого состояния, 2 — стекла со структурой А, 3 — стекла со структурой Б, 4 — касательная, проведенная к точке B

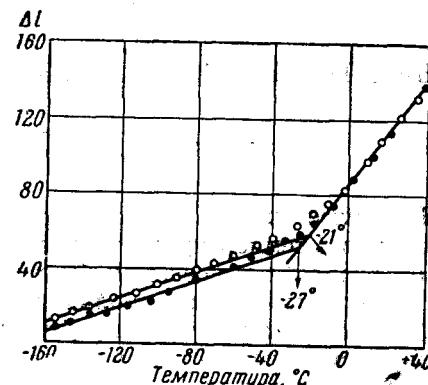


Рис. 2. Зависимость длины образца каучука СКН-40 от температуры

Скорости охлаждения: \bigcirc — 24, \bullet — 3,3 град/мин.
Удлинение Δl приведено в условных единицах (условная единица = 84)

Методика измерений. Исследовали тепловое расширение образцов при различных скоростях охлаждения W . Зависимость температуры стеклования T_g от W определяли из кривых $l = f(T)$. Типичные кривые изменения длины образца с температурой представлены на рис. 2. Температуру стеклования определяли пересечением прямолинейных отрезков. Измерения производили на дилатометре, описанном в [5] и приспособленном нами для низких температур, для чего была изменена конструкция печи этого прибора. Печь представляет собой полый алюминиевый цилиндр, на который спирально намотаны две латунные трубы (охлаждающий «эмевиник»). Поверх трубок проложен тонкий слой асбеста и намотана нагревательная спираль для получения температур выше комнатной. Трубка дилатометра с образцом помещается внутри печи.

Систему охлаждения применяли следующую. В сосуд Дьюара с жидким азотом емкостью 15 л опускали медную трубку, покрытую тонким слоем асбеста, на нижний конец которой намотана никромовая проволока; место входа трубы в сосуд Дьюара тщательно заделывали вакуумной замазкой. За счет тепла, выделяемого током, идущим по никромовой спирали, азот испарялся и давление в сосуде Дьюара увеличивалось, что заставляло азот подниматься по трубке, а из трубы по соединительным резиновым шлангам азот попадал в латунные трубы «эмевиника». Шланги были надеты так, что азот входил в трубы с разных концов печи, чем достигается более равномерное распределение температур вдоль дилатометра. Изменяя силу тока, можно получить больший или меньший поток азота, большую или меньшую скорость охлаждения.

Исследуемые образцы представляли собой сплошные цилиндры длиной 50 мм и диаметром 4 мм. Исследуемые каучуки вулканизовали в пресс-форме, причем серы вводили не выше 2%. Как показал Беккедал [8], при таком содержании связанный серы температуры стеклования каучука и его вулканизата не отличаются. Изменение длины измеряли с точностью 1,5—2 μ . Температуру измеряли медно-константановой термопарой, ко-

торую помещали в углубление, высверленное в образце. Чтобы термопара не мешала расширению образца, были взяты медная и константановая проволоки диаметром 0,05 мм. Ошибка в измерении температуры, обусловленная термопарой, составляла 0,5–1° (в различных частях температурной шкалы). В зависимости от скорости охлаждения разность температур вдоль длины образца была равна 1° при скорости до 15 град/мин и 2,5–3,5° при скоростях выше 25–30 град/мин. Разность температур на оси и на поверхности образца равнялась 0,5° при скорости 3 град/мин и 5° при скорости 30 град/мин.

Градиент температур по поперечному сечению образца дает максимальную погрешность в определении T_g . Снизить этот градиент можно, уменьшая толщину образца. Для контроля мы исследовали образцы длиной 30 мм и диаметром 2,5 мм; в этом случае разность температур на оси и на поверхности образца уменьшалась в 2,5 раза, т. е. равнялась 2° при скоростях 25–30 град/мин. В пределах ошибок измерений (2–3°) утонение образца не оказывается на значении T_g и поэтому в дальнейшем исследовались образцы диаметром 4 мм и длиной 50 мм.

Надежный контакт образца с торцевой стенкой трубы дилатометра, с одной стороны, и с кварцевым стержнем — с другой, обеспечивается давлением пружины. В наших измерениях сила давления на образец равнялась 6–18 Г, что соответствовало давлению 0,05–0,15 кГ/см². В этом диапазоне малых давлений температура стеклования практически не изменялась.

Выше T_g , когда материал становится эластичным, давление пружины, хотя и очень небольшое, вызывает некоторое сжатие образца. Изменение величины этого сжатия в процессе охлаждения может оказаться на значении коэффициента линейного теплового расширения. Однако при изменении давления до 0,15 кГ/см² коэффициент теплового расширения оставался неизменным, и, следовательно, давление пружины не влияло в наших опытах на результаты измерений.

Результаты измерений. Чтобы исключить влияние тепловой предистории, измерение температурной зависимости длины образца производили при охлаждении от температур, лежащих на 70° выше температуры стеклования данного каучука, до температуры — 185°. Скорость охлаждения варьировали от 0,3 до 30 град/мин. При увеличении скорости охлаждения температура стеклования повышается. На рис. 3 представлены зависимости обратной температуры стеклования от логарифма скорости охлаждений; во всех случаях эта зависимость приблизительно линейна. Значения констант C_1 и C_2 , определенные из этих графиков, приведены в табл. 1 (значения C_1 приведены для W , выраженной в град/сек).

Таблица 1
Значения констант C_1 и C_2

Каучук	$C_1 \cdot 10^3$, град ⁻¹	$C_2 \cdot 10^3$, град ⁻¹	$\frac{C_2}{C_1}$	T_g , К	U_0' , ккал/моль	$U_0' / T_g^{\text{ст}}$, моль·град
СКН-30	4,62	15,0	0,032	208	30,2	145
СКН-18	4,41	13,2	0,030	218	34,0	156
СКН-40	3,90	12,0	0,031	246	37,5	152

Как видно, отношение констант $C_2/C_1 = 0,03$, что согласуется с данными работы [5]. На рис. 4 приведены соотношения между C_1 и C_2 для аморфных веществ [5] (при нагревании) и для трех каучуков (при охлаждении).

Хорошее согласие между данными работы [5] и нашими данными, полученными при охлаждении, следует, однако, считать случайным, а

линейные зависимости на рис. 3 — лишь приближенными. Это видно из следующего. Отличие опытов при нагревании стекла и при охлаждении жидкости, т. е. процессов размягчения и затвердевания, заключается прежде всего в том, что ниже T_g при нагревании стекла энергия активации меняется по линейному, а выше T_g при охлаждении жидкости — по нелинейному закону (рис. 1). Поэтому при охлаждении жидкости с различными скоростями различным температурам стеклования соответствуют энергии активации, лежащие на кривой 1 (рис. 1). В узком диапазоне скоростей охлаждения (два порядка) и температур стеклования изменение энергии активации может быть аппроксимировано отрезком ка-

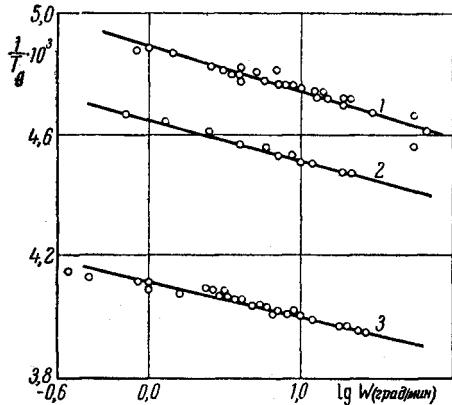


Рис. 3. Зависимость обратной температуры стеклования от скорости охлаждения

1 — СКС-30, 2 — СКН-18, 3 — СКН-40

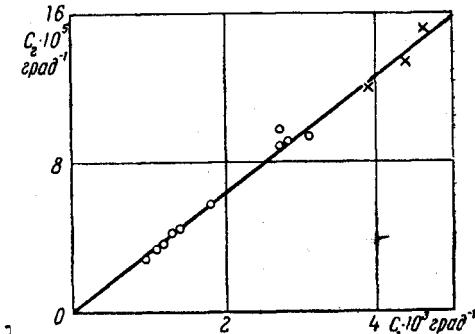


Рис. 4. Связь между константами C_1 и C_2

○ — пластмассы и неорганические стекла,
 × — каучуки

сательной (рис. 1), т. е. соотношением $U = U'_0 - bT$, где U'_0 — отрезок на оси ординат, отсекаемый касательной, b — производная энергии активации по температуре при $T_g^{\text{ст}}$, соответствующей некоторой средней скорости охлаждения в данном интервале.

Очевидно, что величина U'_0 , в отличие от U_0 , не имеет прямого физического смысла.

Каучуки выше температуры стеклования находятся в жидком агрегатном состоянии, а ниже — в стеклообразном. Из сказанного следует, что в наших опытах для каучуков определена величина U'_0 , и, следовательно, в формуле (1) константа $C_2 = 2,3 k/U'_0$.

Из рис. 1 видно, что касательная, проведенная к точке B , лежащей выше температуры отжига θ , может отсечь отрезок на оси ординат, по величине близкий или совпадающий с энергией активации U_0 отожженного стекла. Этим объясняются результаты, приведенные на рис. 5. В табл. 1 даны значения «нулевых» энергий активации U'_0 , вычисленных по значениям C_2 . Нулевая энергия активации для СКН-40 больше, чем для СКН-18, что является вполне естественным. С увеличением содержания полярных радикалов увеличиваются внутри- и межмолекулярные взаимодействия; следовательно, увеличивается энергия активации и повышается температура стеклования. Из табл. 1 видно, что U'_0 изменяется пропорционально $T_g^{\text{ст}}$ (см. также рис. 5).

Коэффициент расширения α в твердом состоянии (ниже области стеклования) не зависит от скорости охлаждения, несколько уменьшаясь с понижением температуры. Коэффициент расширения в жидком состоянии тоже практически не зависит от скорости (рис. 6). На рис. 6 показан характер изменения коэффициента расширения при двух скоростях охлаждения. Сравнение кривых, полученных при разных W , показывает, что положение области

стеклования зависит от скорости охлаждения. За верхнюю границу области стеклования (рис. 7) принимали температуру T_2 , при которой уже заметно отклонение прямой AC (в пределах ошибок) от экспериментальной кривой. За нижнюю границу принимали температуру T_1 , при которой

начинается отклонение от прямой BD . На рис. 8 показана зависимость температур T_2 и T_1 и ширины области стеклования $T_2 - T_1$ от скорости

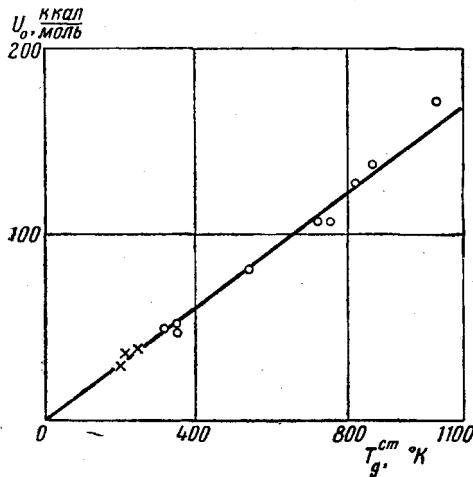


Рис. 5. Связь между «нулевой» энергией активации и стандартной температурой стеклования для тех же веществ, что и на рис. 4

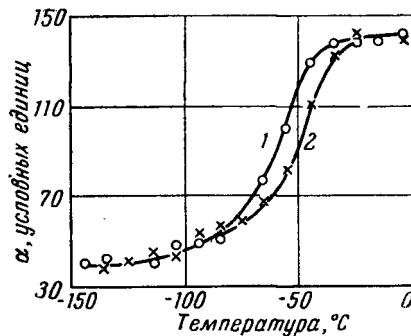


Рис. 6. Зависимость коэффициента линейного расширения каучука СКС-30 от температуры
1 — скорость охлаждения 7,4; 2 — 29,7 град/мин

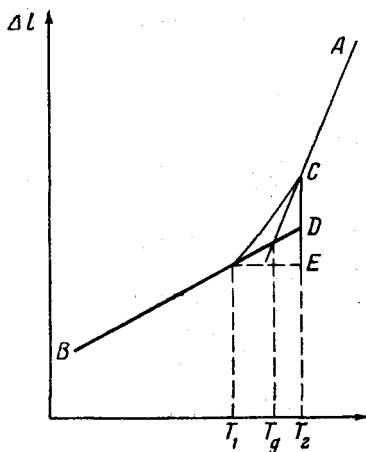


Рис. 7. Схема к определению границ областей стеклования

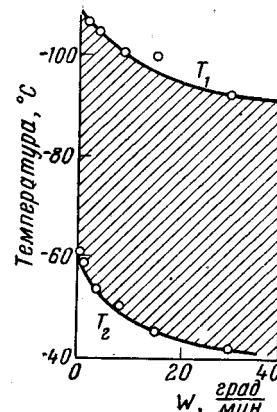


Рис. 8. Зависимость верхней (T_2) и нижней (T_1) границ областей стеклования каучука СКС-30 от скорости охлаждения

охлаждения. Конечно, границы области и величина самой области стеклования определяются указанным выше способом условно, но в данном случае важна тенденция изменения этих величин, и рис. 8 обнаруживает ее вполне определенно. Верхняя граница области стеклования при увеличении скорости перемещается к более высоким температурам и, как видно из рис. 8, она равна для СКС-30 — 42° при скорости 30 град/мин и -59° при скорости 0,3 град/мин. Нижняя граница области стеклования также

повышается при увеличении скорости. Такой характер изменения согласуется с выводами работы [1]. В этой работе тоже показано, что величина области стеклования с ростом скорости охлаждения должна увеличиваться. Однако из рис. 8 явствует, что при увеличении скорости величина самой области приблизительно остается постоянной. Такое противоречие может быть связано, во-первых, с тем, что определение области стеклования в работе [1] и принятое нами не эквивалентны, во-вторых, с тем, что нами охвачена небольшая область изменения температуры стеклования.

При сравнении кривых расширения оказалось, что хотя величина температурной области стеклования не изменяется, однако «скачок» длины образца в области стеклования увеличивается с ростом скорости, как это видно из табл. 2.

Скачок длины связан с тем, что выше области стеклования при охлаждении структура успевает перестраиваться полностью и изменение длины здесь связано с переупаковкой частиц с одновременным изменением их взаимного расположения и расстояний между ними. Ниже области стеклования структура остается на прежнем уровне, переупаковки частиц не происходит, и длина образца изменяется только за счет изменения расстояний между частицами. Зная кривую расширения ниже T_1 (рис. 7), можно из «скачка» длины CE выделить часть DE , которая связана с изменением межчастичных расстояний. Тогда оставшаяся часть CD связана с изменением структуры в интервале стеклования. Значения «структурной» части скачка длины при различных скоростях охлаждения СКС-30 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение длины образца при различных скоростях охлаждения

Скачок длины образца в условных единицах	6	9	12,5	15
Скорость охлаждения град/мин	1	3,5	10	25

изменением межчастичных расстояний с изменением структуры в интервале стеклования. Значения «структурной» части скачка длины при различных скоростях охлаждения СКС-30 приведены в табл. 2.

Выводы

1. Для трех каучуков (СКС-30, СКН-18, СКН-40) измерена тепловая усадка в интервале температур от -180 до $+50^\circ$ при скоростях охлаждения от 0,3 до 30 град/мин.
2. Зависимость между температурой стеклования и скоростью охлаждения подчиняется приближенно формуле (1), для которой определены константы C_1 и C_2 , причем $C_2 = 0,03 C_1$, независимо от типа каучука.
3. Энергия активации процесса стеклования для исследованных каучуков, как и для других аморфных веществ, пропорциональна температуре стеклования вещества.
4. Ширина температурного интервала области стеклования и коэффициенты расширения вне границ области стеклования практически не зависят от скорости охлаждения.
5. Чем больше скорость охлаждения, тем большее изменение длины образца в области стеклования и тем выше на температурной шкале расположена сама область.

Московский педагогический
институт им. В. П. Потемкина

Поступила в редакцию
6 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 26, 2204, 1956.
2. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 76, 227, 1951.
3. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Юбилейный сборник к 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, 1950 г., стр. 260.
4. Яно, Мицуи, Буссэйрон Кэнкю (Япония), 75, 55, 1954.

5. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 1486, 1955.
6. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 110, 805, 1956.
7. Н. И. Шишкин, Ж. техн. физ., 26, 1461, 1956.
8. Химия больших молекул, сб. 2, Изд. ин. лит., 1948 г., стр. 19, 41.

SOME CORRELATIONS IN THE VITRIFICATION OF RUBBERS

G. M. Bartenev, Yu. A. Gorbatkina

S u m m a r y

The inverse temperature of vitrification of rubbers ($1/T_g$) depends linearly on the logarithm of the rate of cooling. The activation energy of vitrification of rubbers as of other amorphous polymers is proportional to the vitrification temperature.

The coefficients of expansion outside the limits of vitrification and the temperature range of the vitrification region are practically independent of the cooling rate. The change in length of the specimen, however, is the greater, the faster the cooling.