

МЕХАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛОВАНИЕ И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. М. Бартенев, В. Д. Зайцева

Механическое стеклование является основным фактором, определяющим морозостойкость каучуков и резин [1—5]. Структурное стеклование, обнаруживаемое при измерении температурных зависимостей физических свойств полимеров при обычно применяемых в экспериментах скоростях охлаждения, происходит при более низких температурах, чем механическое. Поэтому с морозостойкостью каучуков и резин оно непосредственной связи не имеет. Различие между этими видами стеклования (механическим и структурным) было рассмотрено ранее [3].

Высокая эластичность — механическое свойство аморфных полимеров и проявляется только при механических воздействиях на материал. Сущность механического стеклования заключается в потере высокоэластических свойств с увеличением частоты периодической нагрузки или с понижением температуры, и в переходе материала в твердое механическое состояние.

До сих пор стеклование при многократных деформациях исследовали на отдельных каучуках, что не позволяло выяснить общие закономерности и роль энергии активации в механическом стекловании полимеров. Энергия активации молекулярных перегруппировок — важнейшая физическая величина, связанная со строением вещества и определяющая релаксационные процессы, а следовательно, и процессы стеклования в полимерах. В работах [6, 7] в результате систематического исследования структурного размягчения и стеклования низко- и высокомолекулярных стекол показано, что температура стеклования тесно связана с энергией активации и тем выше, чем большей энергией активации характеризуется данное вещество. В связи с этим интересно дальнейшее изучение механического стеклования на широком наборе каучуков, что нами и было выполнено в данной работе.

Зависимость между температурой стеклования и частотой деформации

При оценке морозостойких свойств каучуков и резин пользуются коэффициентом морозостойкости K и соответствующей ему температурой T_g , характеризующей переход из высокоэластического в твердое — упругое состояние [4]. Коэффициент морозостойкости равен отношению наблюдаемой при низкой температуре амплитуды деформации ε к амплитуде деформации ε_∞ , измеренной при высоких температурах (обычно 20°), где амплитуда достигает максимального значения и с повышением температуры практически не изменяется.

Александров и Лазуркин предложили формулу, связывающую температуру, соответствующую половине развившейся высокоэластической деформации ($K = 0,5$), с частотой внешней силы. Для температуры стеклования T_c , определенной как температура, при которой деформация из-

меняется с температурой наиболее резко¹, аналогичная формула была выведена одним из авторов [5]

$$\frac{1}{T_c} = B - C \lg \omega \quad (1)$$

где ω — круговая частота, B и C — константы, причем значение B зависит от выбора единиц, в которых измеряется частота. Поскольку температура $T_c = T_{0,6}$, при которой потеря высокой эластичности (40%) недостаточна, чтобы детали из резины потеряли работоспособность, она представляет интерес только для теоретического анализа. Практически переход резины в твердое состояние может характеризоваться температурой, при которой происходит десятикратная потеря высокой эластичности ($T_{0,1}$).

Коэффициент морозостойкости, рассчитанный из модели Александрова [5], связан с частотой ω и временем релаксации τ следующим образом:

$$\omega^2 \tau^2 \cong \frac{1 - K^2}{K^2 - (E_\infty / E_0)^2}, \quad (2)$$

где E_0 — модуль продольной упругости в твердом, а E_∞ — в эластическом состоянии.

Дробь $E_\infty / E_0 \cong 0,001$ практически всегда является малой поправкой, поскольку наименьшее значение K , поддающееся надежному измерению, равно 0,01. Отбрасывая поправку, получим

$$\omega \tau \cong \sqrt{\frac{1 - K^2}{K^2}} = \beta. \quad (3)$$

Учитывая, что $\tau = \tau_0 \exp(U/RT)$, где U — энергия активации перегруппировки сегментов цепей, R — универсальная газовая постоянная, τ_0 — константа, примерно равная 10^{-12} сек² и полагая $T = T_k$, получим:

$$\frac{1}{T_k} = B_k - C \lg \omega, \quad (4)$$

где T_k выражена в °К, B_k — константа, зависящая, а C — константа, не зависящая от коэффициента морозостойкости. Прежние результаты измерения морозостойкости трех каучуков (НК, СКС-30, СКН-26) хорошо согласуются с этой формулой [4].

Метод и результаты измерений

Стеклование полимеров изучали на усовершенствованном в Институте резиновой промышленности приборе Александрова — Гаева, преимущество которого перед моделью [1, 2] заключается в возможности плавного переключения и регулировки нагрузки на ходу. Испытания вели при частотах 0,1, 1,10, 100, 1000 колебаний/мин. Образцы цилиндрической формы (диаметром 8 мм, высотой 10мм) при испытании подвергали периодической деформации сжатия силой, равной 20 условным единицам шкалы измерений, что соответствовало нагрузке в 1,8 кг. Так как морозостойкость не зависит от амплитуды сжатия [4], то измеряли при одной нагрузке. Испытания проходили в интервале от -80 до $+80$ °, что обеспечивалось съемной нагревательной и охлаждающей камерами. Температуру опре-

¹ Что наблюдается в точке перегиба на кривой $\epsilon - T$; ей соответствует коэффициент $K = 0,58 \cong 0,6$, поэтому $T_c = T_{0,6}$.

² Под τ_0 следует понимать время, примерно равное периоду колебаний сегмента относительно временного положения равновесия. Для атомов простых жидкостей $\tau_0 \cong 10^{-12}$ сек., для сегментов каучуков вследствие большей массы период колебаний больше на порядок (10^{-12} сек.).

деляли хромель-копелевой термопарой, спай которой помещали в образец (точность измерений $0,5^\circ$).

Измерения производили после медленного охлаждения со скоростью $30-40^\circ$ в час до температур на $20-25^\circ$ ниже температуры структурного стеклования полимера и длительного промораживания (30 мин.). Затем производили испытания через каждые $5-10^\circ$ нагрева в условиях теплового равновесия.

Для стабильности результатов образцы полимерного материала перед испытанием подвергали механической тренировке при комнатной температуре и периодической деформации сжатия с частотой 10 колебаний/мин при амплитуде внешнего воздействия, в 2,5 раза превышающей применяемую при измерении.

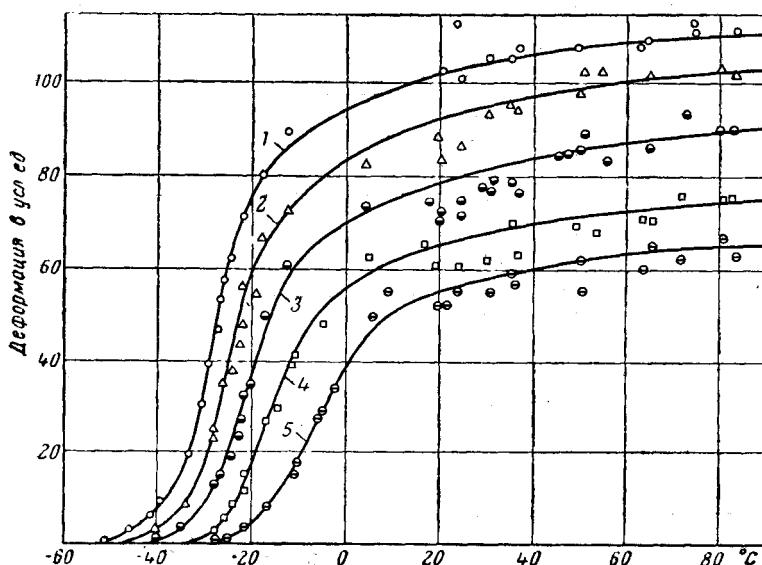


Рис. 1. Температурная зависимость амплитуды деформации при заданной амплитуде напряжения для СКН-26 при пяти частотах:
1 — 0,1; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 100; 5 — 1000 колебаний/мин

Как показали испытания, механическая тренировка не только уменьшает разброс данных, но и слегка перемещает кривую деформация — температура в сторону низких температур.

Исследования производили на нитрильных каучуках (СКН-18, СКН-26, СКН-40), бутадиен-стирольных (СКС-30, СКС-50), натрий-бутадиеновом (СКБ), натуральном (смокед-шифт), метилвинилпиридиновом (МВПК) каучуках и фтор-каучуке (СКФ). Каучуки вулканизовались с содержанием серы 1,5—2 %. Это количество введенной серы практически не изменяет температуру стеклования. Фтор-каучук вулканизовали перекисью бензоила (1,4 %).

На рис. 1 приведены результаты для СКН-26. Обращает на себя внимание зависимость амплитуды деформации в высокоэластической области от частоты, что связано, по-видимому, с набором времен релаксации (вместо одного времени релаксации в модели Александрова). Подобные зависимости наиболее выражены для полярных каучуков (СКН, СКФ).

Формулы (1) и (4) выведены из простейшей механической модели. Поэтому приведенные формулы не являются строгими, но они тем точнее, чем меньше K .

В исходном выражении (2) ϵ_∞ входит через отношение $K = \epsilon/\epsilon_\infty$, поэтому в дальнейшем результаты были обработаны в координатах $K-T$. Данные

при пяти частотах приведены на рис. 2 для МВПК, а для всех исследованных каучуков при одной частоте на рис. 3, из которого видно, что температуры морозостойкости промышленных каучуков различаются до 60° .

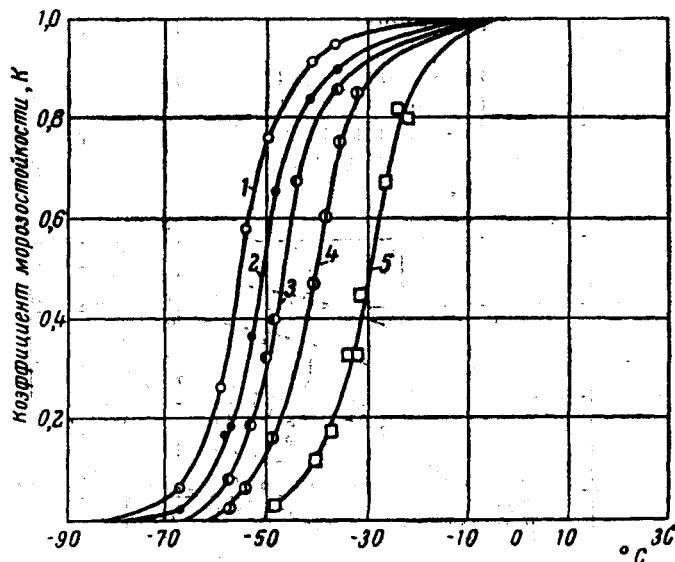


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента морозостойкости метилвинилпиридинового каучука при пяти частотах (обозначения см. рис. 1)

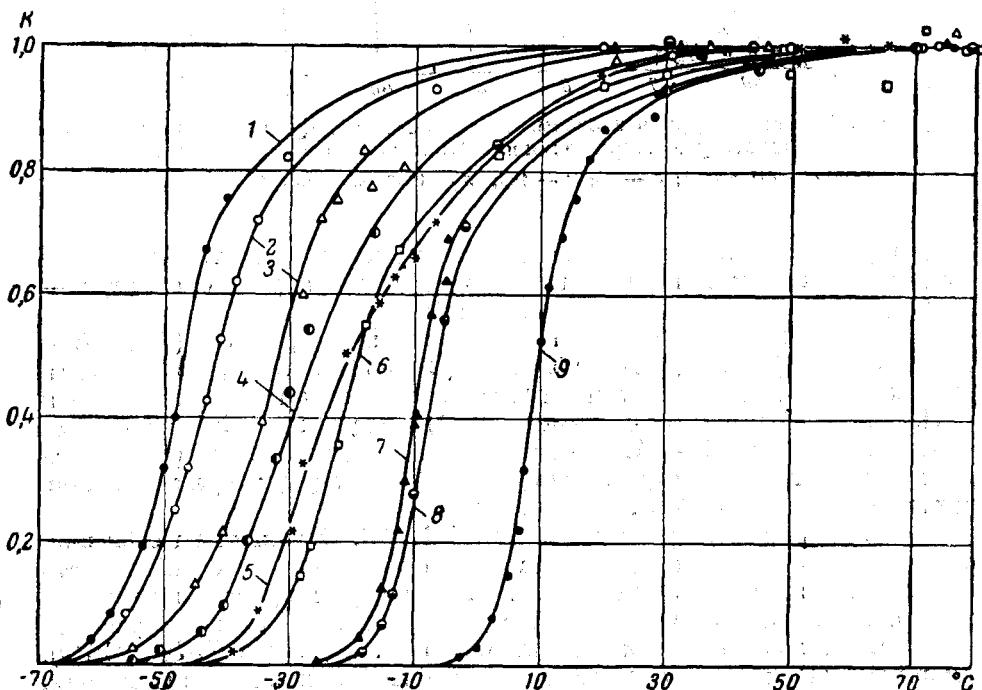


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента морозостойкости при частоте 10 колебаний/мин для различных каучуков:

1 — МВПК; 2 — НК; 3 — СКС-30; 4 — СКН-18; 5 — СКВ; 6 — СКН-26; 7 — СКС-50; 8 — СКН-40; 9 — СКФ

На рис. 4 приведены зависимости между обратной температурой $1/T_k$ и логарифмом круговой частоты при различных коэффициентах морозостойкости для одного каучука.

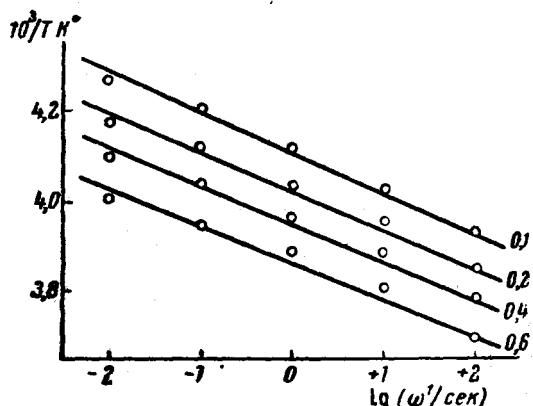


Рис. 4

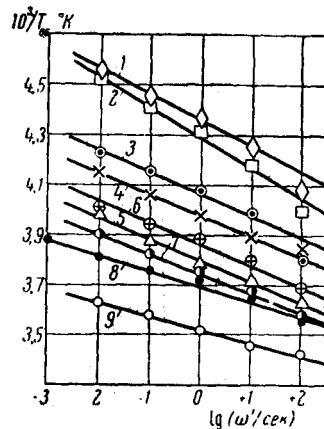


Рис. 5

Рис. 4: Зависимость между обратной температурой морозостойкости и логарифмом круговой частоты для каучука СКН-26 при различных значениях коэффициента морозостойкости K , указанных на рисунке

Рис. 5: Зависимость между обратной температурой морозостойкости при $K = 0,6$ и логарифмом круговой частоты для различных каучуков (обозначения те же, что на рис. 3)

На рис. 5 аналогичные зависимости приведены для различных каучуков при $K = 0,6$. Формула (4), как видно, выполняется хорошо не для всех каучуков. Например, для МВПК и НК при наибольшей частоте наблюдается выброс точек вниз.

Обсуждение результатов

Деформация цепей под действием внешних сил происходит путем ориентации и перемещения сегментов. При этом преодолеваются потенциальные барьеры, тормозящие свободное вращение звеньев. Величина этих барьеров (или энергия активации) зависит от структуры цепей и величины межмолекулярных взаимодействий.

Так как механическое стеклование происходит в жидкокристаллическом состоянии полимера [3], то необходимо учитывать, что энергия активации меняется с повышением температуры не только вследствие объемного расширения, но и как результат изменения равновесной структуры. Температурная зависимость энергии активации молекулярных перегруппировок в низкомолекулярных веществах в жидкокристаллическом состоянии предложена Шишким [6]:

$$U = AT e^{\alpha/T}, \quad (5)$$

где A , α — константы.

В работе [7] в качестве стандартной температуры структурного размягчения (стеклования) была принята $T_c^{стп}$, измеренная при скорости нагревания (охлаждения) 3 град/мин. Этой температуре соответствует время релаксации $\tau \approx 10^2$ сек.

При частотных воздействиях стандартная температура перехода в твердое состояние может быть определена из условия (3) аналогичным путем. При $\tau = 10^2$ сек и $K = 0,58$ имеем $\beta = \sqrt{2}$ и $\omega = 0,014$ рад·сек⁻¹. Поэтому стандартная температура стеклования $T_{0,6}$ определяется при этой частоте (рис. 5). В дальнейшем, ввиду того что $T_{0,6}$ соответствует

точке перегиба, стандартную температуру стеклования будем обозначать $T_c^{\text{ст}}$.

В таблице приведены стандартные температуры структурного $T_c^{\text{ст}}$ и механического стеклования $T_c^{\text{мех}}$ для исследованных каучуков.

Таблица

Характеристики полимеров при механическом и структурном стекловании

Каучук	$B \cdot 10^3$, град $^{-1}$	$C \cdot 10^3$, град $^{-1}$	$T_c^{\text{мех}}$ при $\omega=0,014$, град $/сек$	$U_{\text{мех}}$, ккал/моль	U' , ккал/моль	A , ккал/моль град 2	$\alpha \cdot 10^{-3}$, град	$T_c^{\text{ст}}$ при $\omega=3$, град $/мин$	$U_{\text{ст}}$, ккал/моль
МВПК	4,36	10,4	220	14,4	45,5	2,54	0,71	204	13,0
НК	4,29	12,0	222	14,2	36,4	4,90	0,57	203	13,0
СКС-30	4,07	8,7	236	15,1	54,2	1,80	0,84	216	13,8
СКН-18	3,98	8,6	241	15,4	54,7	1,86	0,85	225	14,4
СКБ	3,80	8,5	252	16,1	57,6	1,79	0,90	225	14,4
СКН-26	3,86	8,5	248	15,9	56,6	1,83	0,88	237	15,2
СКН-50	3,75	7,8	257	16,5	57,5	1,90	0,90	243	15,5
СКН-40	3,70	6,2	262	16,7	74,7	0,76	1,16	250	16,0
СКФ	3,52	5,2	276	17,7	94,0	0,31	1,47	265	16,9

Приложение. Численные значения константы B приведены для круговой частоты, выраженной в рад/сек.

Стандартные температуры структурного стеклования определены нами из дилатометрических кривых при охлаждении со скоростью 3 град/мин по пересечению линейных зависимостей, наблюдавших выше и ниже температуры стеклования. Определенная таким образом температура стеклования примерно соответствует температуре, при которой коэффициент расширения изменяется наиболее резко.

Зависимость энергии активации от температуры в общем виде $U = U(T)$ в небольшом интервале температур (рис. 6) можно представить линейной зависимостью (разложение в ряд Тейлора относительно стандартной температуры стеклования):

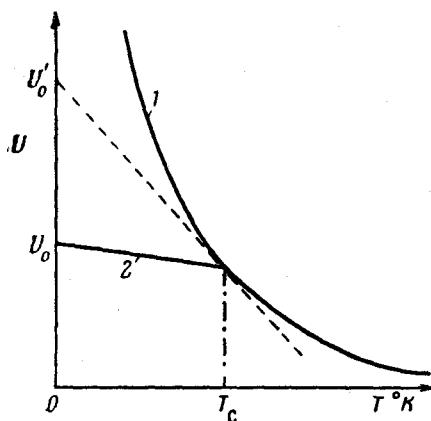


Рис. 6. Температурные зависимости энергии активации:

1 — жидкости; 2 — стекла со структурой, фиксированной при T_c (схема)

Подстановка (7) в формулу для времени релаксации τ приводит к следующим значениям коэффициентов в формуле (4):

$$B_k = \frac{2,3 R}{U'_0} \left(\frac{b}{2,3 R} + \lg \frac{\beta}{\tau_0} \right), \quad C = \frac{2,3 R}{U'_0}.$$

где

$$b = - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{T_c} > 0.$$

В координатах $1/T_k - \lg \omega$ экспериментальные данные ложатся на прямые линии (рис. 5), что может быть, если в исследуемом интервале частот энергия активации приближенно аппроксимируется линейной функцией температуры.

Полагая $K = 0,58$ ($\beta \cong \sqrt{2}$), получим выражения для коэффициентов в формуле (1):

$$B = C \left(\frac{b}{2,3 R} + \lg \frac{\sqrt{2}}{\tau_0} \right), \quad C = \frac{2,3 R}{U'_0}.$$

Коэффициенты B и C , найденные соответственно при $\lg \omega = 0$ и из наклона прямых (рис. 5), приведены в таблице, где приведена и «нулевая» энергия активации U'_0 , рассчитанная из коэффициентов C для различных каучуков.

Различие между рассмотренной в работе [7] энергией активации U_0 и экстраполяционной величиной U'_0 видно из рис. 6. Первая имеет вполне определенный физический смысл — энергии активации застеклованного каучука при $T \rightarrow 0$. Зависимость между U'_0 и температурами механического стеклования каучуков приведена на рис. 7 и там же

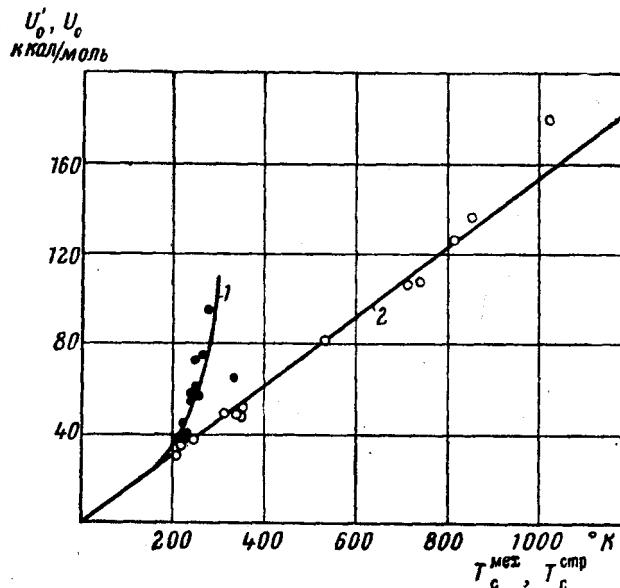


Рис. 7. Связь между экстраполированными энергиями активации (см. рис. 6) и температурами механического и структурного стеклования аморфных веществ:

1 — механическое стеклование каучуков по нашим данным и полистирола по данным 7; 2 — структурное стеклование каучуков по данным Бартенева и Горбаткиной; пластмасс и неорганических стекол по данным [7].

дана зависимость между U_0 и температурами структурного стеклования различных аморфных веществ по данным [7, 8].

Учитывая, что $\tau_0 = 10^{-12}$ сек., $\tau = 10^2$ сек. при $T = T_c^{\text{meh}}$, найдем из $\tau/\tau_0 = \exp(U/RT)$, что энергия активации при температуре механического стеклования равна

$$U_{\text{meh}} = a T_c^{\text{meh}}, \quad (8)$$

причем $a \approx 64$ кал/моль·град. Аналогичное соотношение имеет место и для структурного стеклования [7]:

$$U_{\text{стр}} = a T_c^{\text{стр}}. \quad (9)$$

По формулам (8) и (9) определены энергия активации U_{meh} и $U_{\text{стр}}$ и внесены в таблицу.

Между механическим и структурным стеклованием имеется существенное различие, заключающееся в несовпадении стандартных температур

стеклования (таблица). Расхождение составляет для морозостойких каучуков 16—25°, для неморозостойких 11—14°.

Относительно высокая температура механического стеклования по сравнению со структурным приводит к заключению, что энергетические барьеры при механическом перемещении цепей больше, чем при тепловом движении. Это различие объясняется, по-видимому, неодинаковыми размерами сегментов цепи при деформации под действием механических сил и при тепловом движении. Сегменту цепи при механических воздействиях должны быть приписаны большие размеры на величину, соответствующую разности энергий активаций механического и структурного стеклования $U^{\text{мех}} - U^{\text{стр}}$ (см. таблицу).

Это приводит к выводу, что характер беспорядочного движения звеньев цепи в тепловом поле отличается от направленного перемещения звеньев цепи, вызванного внешними механическими силами.

Полученные данные позволяют определить в формуле (5) константы A и a для различных каучуков. Подстановка (5) в (6) приводит к выра-

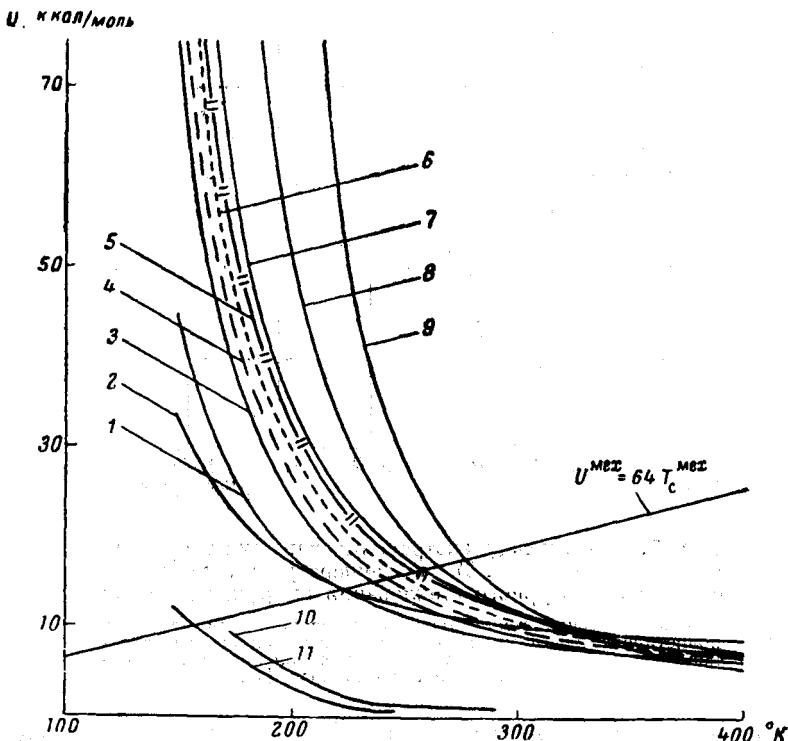


Рис. 8. Температурная зависимость энергии активации различных каучуков в жидком агрегатном состоянии (обозначения 1—9 те же, что на рис. 3) и низкомолекулярных жидкостей: 10—ортофосфорной, 11—серной кислоты (по Шишкину)

жениям, связывающим константы A и a с определенной из опыта U'_0 и рассчитанной величиной

$$b = (U'_0 - U^{\text{мех}}) / T_c^{\text{мех}} = (U'_0 / T_c^{\text{мех}} - a):$$

$$\alpha = \frac{U'_0}{a}, \quad A = ae^{-\alpha/T_c^{\text{мех}}}$$

Численные значения констант приведены в таблице, а на рис. 8 приведены зависимости энергии активации от температуры по формуле Шишкина для всех каучуков. Кривые на рис. 8 относятся к жидкому

состоянию полимера и позволяют понять причину возрастания U_0 с уменьшением морозостойкости каучука (рис. 7, 1).

На рис. 8 вычерчена прямая по формуле (8), соответствующая зависимости энергии активации $U_{\text{мех}}$ от стандартной температуры стеклования. Точки пересечения прямой с кривыми соответствуют стандартным температурам стеклования каучуков. Чем выше $T_c^{\text{мех}}$ каучука, тем круче касательные, проведенные к точкам пересечения. Поэтому и отрезки, отсекаемые на оси ординат, равные U_0 , будут тем больше, чем менее морозостоек каучук. Отсюда ясно, что отношение С/В не может быть постоянной величиной, как в случае структурного размягчения [7]. Из данных таблицы следует, что С/В по мере перехода к неморозостойким каучукам изменяет величину от 0,028 до 0,015.

Из различия температур и энергий активации обоих видов стеклования следует, что скорость механических процессов (релаксации напряжения, эластической деформации и восстановления) при той же температуре меньше скорости установления равновесной структуры. Поэтому в статически-напряженных состояниях, например в случае уплотнительных прокладок, при охлаждении сначала «замораживаются» эластические деформации, а затем структура.

При низких температурах резиновые прокладки теряют герметичность вследствие температурной усадки застекленной резины. Температура потери герметичности зависит от скорости эластического восстановления резины, действующего в противоположном направлении. По данным Физической лаборатории Научно-исследовательского института резиновой промышленности, температура потери герметичности большинства резин лежит не ниже, а выше температуры структурного стеклования на 5—10°.

Этот результат может быть понят, если учесть отмеченное выше различие между скоростью эластического восстановления и скоростью установления равновесной структуры.

Выводы

1. Исследована морозостойкость широкого набора каучуков методом многократных деформаций.
2. Механическое стеклование, при котором наблюдается переход из высокоэластического в упругое состояние, всегда происходит в жидким агрегатном состоянии полимера, в котором энергия активации молекулярных перегруппировок изменяется с температурой по экспоненциальному закону.
3. В небольшом температурном интервале изменение энергии активации может быть аппроксимировано линейным законом, вследствие чего выполняются приближенно формулы (1) и (4), выражающие зависимость температуры перехода каучука в твердое состояние от частоты деформаций. Определены константы, входящие в эти формулы, и их связь с энергией активации.
4. Энергия активации механического стеклования прямо пропорциональна температуре стеклования полимера и больше энергии активации структурного стеклования примерно на 5—10 %, вследствие чего скорость установления равновесной структуры больше скорости релаксации напряжения или скорости развития высокоэластической деформации.
5. Относительно высокая энергия активации механического стеклования по сравнению со структурным обусловлена, по-видимому, большими размерами сегментов полимерной цепи при механическом воздействии, нежели при их свободном тепловом движении.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физ., 9, 1949, 1939.
2. Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физ., 9, 1261, 1939.
3. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 110, 805, 1956.
4. Г. М. Бартенев, С. Б. Ратнер, Н. М. Новикова, К. С. Коненков, Химическая пром-сть, № 4, 32, 1954.
5. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 69, 373, 1949.
6. Н. И. Шишкян, Ж. техн. физ., 26, 1461, 1956.
7. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 1486, 1955.

**MECHANICAL VITRIFICATION AND THE ACTIVATION ENERGY
OF RUBBER-LIKE POLYMERS**

G. M. Bartenev, V. D. Zaitseva

S u m m a r y

The results of investigations of mechanical vitrification of a broad variety of rubbers over the range of deformation frequencies $0.1-1000 \text{ sec}^{-1}$ have been presented. Based on the mechanical model of rubber with a single relaxation time and on experimental data the energy of activation of molecular rearrangements for various rubbers has been calculated and compared with the mechanical vitrification temperature.