

УДК 678.01:53:678.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
СТЕКЛОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КАУЧУКОВ И ОЛИГОМЕРОВ  
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Н. К. Ивченко**

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) находит все более широкое применение для исследования фазовых переходов в полимерах [1—4], протекание которых сопровождается значительными тепловыми эффектами (поглощением или выделением тепла), вызывая при этом образование на термограммах характерных пиков.

Как известно, процесс стеклования не относится к фазовым переходам и не сопровождается, следовательно, значительными тепловыми эффектами. Однако в энергетическом отношении молекулы полимера ниже и выше температуры стеклования обнаруживают различия, на что указывает такое явление, как различие значений энталпии между стеклообразным полимером и равновесным, при той же температуре, расплавом [5, 6]. На примере поливинилового спирта Журковым и Левиной [7] было показано, что в ходе процесса стеклования часть полярных радикалов молекул может связываться водородными связями, которые при расстекловывании разрушаются. Эти явления, очевидно, должны сказываться на ходе термограмм.

В это же время в области стеклования характерно изменяется и теплоемкость полимеров [8], что в основном и отражается на ходе термограмм [9, 10], поскольку последние тождественны кривым зависимости теплоемкости от температуры [11—14].

Целью данной работы было исследование методом ДТА температурного интервала стеклования полимерных эластичных материалов, а также низкомолекулярных полимеров (олигоэфиров), находящихся при обыкновенной температуре в вязкотекучем состоянии, для которых процесс стеклования протекает в области низких температур.

**Объекты и методика исследования**

Объектами исследований были промышленные образцы резин, полученных вулканизацией серой бутадиенитрильного и хлоропренового каучуков, а также промышленные образцы полиуретановых каучуков, полученных на основе низкомолекулярных полизифиров и толуилендиизоцианата. Последние вследствие различной степени спшивки и различного содержания пластификатора (дибутилфталата) имели различную эластичность. Исследовали также промышленные сложные низкомолекулярные полизифиры, полученные на основе диэтилентригликоля и адициновой кислоты.

Термограммы записывали на пирометре ФПК-55 со специальным блоком, позволяющим при использовании жидкого азота проводить исследования в интервале температур  $-150 \rightarrow +300^\circ$ .

Для резин и каучуков нами были проведены исследования по определению температуры стеклования и термомеханическим методам. Был использован термометрограф с постоянным нагружением ( $P = 3,21 \text{ кГ/см}^2$ ).

Поскольку трудно было добиться равномерного охлаждения до низких температур, исследуемые образцы сначала быстро охлаждали до температуры ниже  $-100^{\circ}$ , а потом равномерно нагревали; в ходе нагревания записывались термограммы. Скорость нагревания при снятии термограмм была различной и колебалась в пределах  $1-5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Термомеханические кривые снимали при скорости нагревания

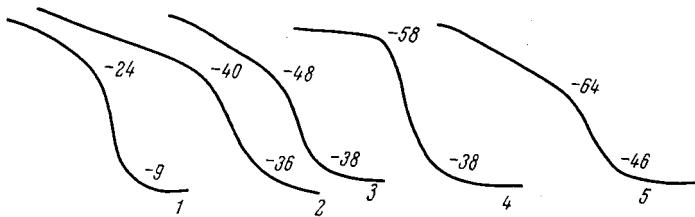


Рис. 1. Дифференциальные кривые термограмм:

1 — вулканизированного бутадиеннитрильного каучука; 2 — вулканизированного хлоропренового каучука; 3, 4, 5 — полиуретановых каучуков

$1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . При записи термограмм навеску полиэфира в количестве 0,3 г помещали в нагревательный блок в стеклянной пробирке диаметром 6 мм, а образцы резин и каучуков представляли собой цилиндрики с высотой 10 мм и диаметром 6 мм. Эталонным веществом служило силиконовое масло.

### Результаты и их обсуждение

Как и следовало ожидать, термограммы всех исследованных образцов не содержат характерных для фазовых переходов пиков, однако все они содержат в температурной области стеклования характерные перегибы, аналогичные обнаруженным на термограммах изотактического полипропилена [9, 10].

На рис. 1 показаны участки с перегибами дифференциальных кривых нагревания резин и каучуков, и на рис. 2 их термомеханические кривые. Как видно из рис. 1 и 2, начало деформации, т. е. перехода материала из стеклообразного состояния в высокоэластичное, в основном совпадает с началом перегибов на термограммах. Это свидетельствует о том, что обнаруживаемые перегибы характеризуют именно процесс расстекловывания полимерных материалов.

Как уже было сказано, в области стеклования (расстеклования) полимеры испытывают характерные изменения теплоемкости. Вызвано это тем, что теплоемкость полимеров в высокоэластичном и вязкотекучем состояниях имеет более высокое значение, чем в стеклообразном. Если в стеклообразном состоянии из-за больших времен релаксации перегруппировки молекул практически невозможны, и все расходуемое в ходе нагревания тепло идет на увеличение энергии колебательных движений молекул, то в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях, в которых возможно как вращательное, так и поступательное движение молекул, значительная часть тепла расходуется и на эти процессы. Таким образом аморфные полимеры фактически характеризуются двумя истинными значениями теплоемкости, т. е. теплоемкостью стеклообразного и жидкого (высокоэластического) состояния. Переход от одного состояния к другому носит постепенный характер, и кривые температурной зависимости теплоемкости обнаруживают перегиб. Правда, для некоторых полимеров при повышении скорости нагре-

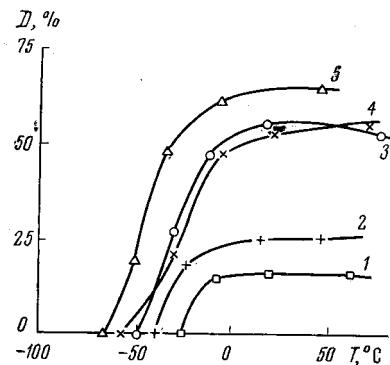


Рис. 2. Термомеханические кривые:

1 — вулканизированного бутадиеннитрильного каучука; 2 — вулканизированного хлоропренового каучука; 3, 4, 5 — полиуретановых каучуков

вания этот переход может сопровождаться и максимумом [15], после которого, однако, теплоемкость вновь принимает значение, отвечающее истинной теплоемкости полимера в высокоэластическом состоянии.

Естественно, что между этими двумя истинными значениями теплоемкости имеется промежуточное, которое характеризует переходное (нерав-

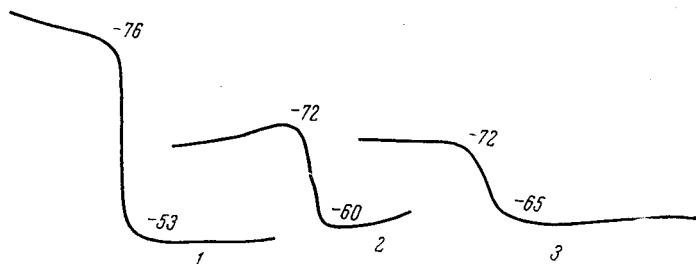


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания низкомолекулярного сложного полиэфира ( $M \approx 1800$ ), записанные при нагревании со скоростью:

1 — 3,6; 2 — 2,5; 3 — 1,5° С/мин

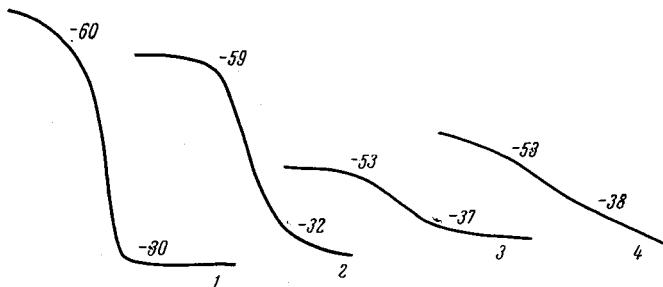


Рис. 4. Дифференциальные кривые нагревания полиуретанового каучука, записанные при нагревании со скоростью:

1 — 4,6; 2 — 3,8; 3 — 1,6; 4 — 1,1° С/мин

новесное) состояние полимера между его стеклообразным и высокоэластическим состоянием.

Из изложенного следует, что перегибы на наших термограммах характеризуют именно переходное состояние между стеклообразным и высокоэластичным состоянием полимера.

Известно, что процесс стеклования носит релаксационный характер, и поэтому температура стеклования зависит от скорости охлаждения или нагревания полимера. С целью выяснения влияния скорости нагревания на характер перегибов на термограммах, при различных скоростях нагревания были исследованы один из полиэфиров и один из полиуретановых каучуков (рис. 3 и 4). Из рис. 3 и 4 видно, что высоты перегибов на термограммах поникаются с понижением скорости нагревания; при этом, как видно из рис. 5, это понижение носит почти линейный характер. Симметрично с высотами поникаются и температурные интервалы перегибов (рис. 6). Эти изменения вполне закономерны и предопределены, с одной стороны, временами релаксации ( $\tau$ ) макромолекул и, с другой стороны, — количеством подводимого к полимерной системе тепла ( $\Delta Q$ ).

Известно, что дифференциальные кривые термограмм показывают разность температур между эталонным и испытываемым образцами. Поскольку в условиях квазистационарного нагревания к обоим образцам подводится одинаковое количество тепла, то отклонение дифференциальной кривой, в нашем случае, в сторону эндотермических эффектов свидетельствует о возрастании теплопоглощения полимерной системы. Это непосредственно

связано с возрастанием теплоемкости, которая, как уже указывалось, определяется возможностью перегруппировок звеньев и сегментов в полимерной цепи. Однако эти перегруппировки протекают во времени, и при увеличении скорости нагревания они не могут полностью завершаться, поскольку  $\tau$  может оказаться больше, чем время подвода к системе определен-

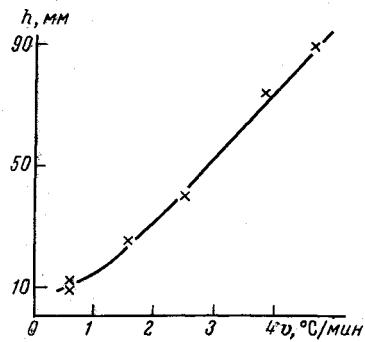


Рис. 5

Рис. 5. Кривая зависимости высот перегибов дифференциальных кривых нагревания полиуретанового каучука от скорости нагревания

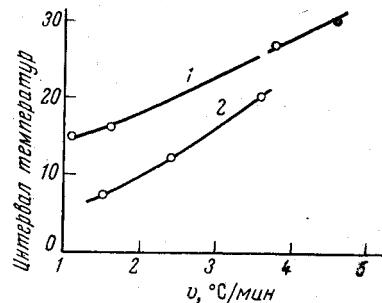


Рис. 6

Рис. 6. Кривая зависимости температурного интервала стеклования от скорости нагревания:

1 — полиуретанового каучука; 2 — полиэфира

ных количеств тепла. Это явление вызывает запаздывание полной перестройки ближнего порядка и накапливание незавершенных перестроек. Только поглощение добавочного количества тепла приводит к полной перестройке ближнего порядка, которая при увеличении скорости нагревания происходит при более высоких температурах.

Описанные явления и обусловливают увеличение высот и температурного интервала перегибов. И, следовательно, чем выше скорость нагревания, тем в более высокой температурной области должен лежать на термограммах конец перегиба, что, как видно из рис. 3 и 4 и таблицы, фактически и наблюдается.

#### Температурная характеристика процесса стеклования низкомолекулярного сложного полиэфира и полиуретанового каучука

Вещество	Скорость нагрева, °C/мин	T стеклования, °C		Температурный интервал стеклования, °C	Средняя температура стеклования, °C
		начала	конца		
Полиэфир	3,6	-76	-56	20	-66
	2,4	-72	-60	12	-66
	1,5	-72	-65	7	-68,5
Полиуретановый каучук	4,6	-60	-30	30	-45
	3,8	-59	-32	27	-45,5
	1,6	-58	-37	16	-45
	1,1	-58	-38	15	-45,5

Известно, что обычно под температурой стеклования подразумевается некоторое среднее температурное значение. Нами тоже по температурам начала и конца перегибов рассчитаны средние температуры стеклования, которые приведены в таблице. Из таблицы видно, что, несмотря на значительное изменение интервала стеклования, среднее значение температуры этого процесса мало изменяется с изменением скорости нагревания в ука-

запном интервале скоростей. При этом для полиэфира некоторое понижение температуры стеклования с понижением скорости нагревания вполне закономерно. Для каучуков эти изменения лежат в пределе ошибок определения значений температур по термограммам.

Сопоставление температурных значений, а также интервалов стеклования полиэфира с таковыми полиуретанового каучука показывает, что первый имеет более низкую температуру и более узкий интервал стеклования. Такое явление следует объяснить более высокой подвижностью молекул полиэфира по сравнению с таковыми макромолекулами полиуретанового каучука, в которых молекулы полиэфира помимо толуилендиизоцианата спарены еще и значительным количеством ди- и триэтаноламина. Спиральная пространственная структура молекул полиуретанового каучука, обусловливая меньшую подвижность звеньев полимера, способствует увеличению времени их релаксации при расстекловывании, что и сказывается на величине температурного интервала последнего.

Из изложенного видно, что метод ДТА позволяет очень легко определить не только среднее значение температуры стеклования, но и интервал этого процесса, при этом для полимеров, находящихся как в высокогибком, так и вязкотекучем физическом состоянии.

#### Выводы

1. Методом ДТА исследованы процессы стеклования эластичных полимерных материалов (резин, каучуков), а также вязкотекучих низкомолекулярных полиэфиров.

2. Установлено, что в области стеклования на термограммах нагревания обнаруживаются перегибы, высоты которых возрастают с ростом скорости нагревания полимера. Симметрично с высотами изменяются и температурные интервалы стеклования.

3. Методом ДТА легко можно определить интервал стеклования как для каучуков и резин, так и для полимеров, находящихся при обыкновенной температуре в вязкотекучем состоянии и для которых процесс стеклования протекает в области низких температур.

4. Метод ДТА позволяет исследовать и кинетические процессы, протекающие в полимерах, которые в отличие от фазовых переходов не сопровождаются значительными тепловыми эффектами.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
21 I 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bacon Ke, J. Polymer Sci., 42, 15, 1960.
2. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2697, 1963.
3. R. Schwenker, R. Zuccarello, J. Polymer Sci., C2, 1, 1964.
4. R. Schulken, R. Boy, J. Polymer Sci., C2, 17, 1964.
5. F. Jenckel, K. Gorka, Z. Naturforsch., 7a, 630, 1952.
6. G. Schulz, H. Helfritz, Z. Elektrochem., 57, 835, 1953.
7. С. Н. Журков, Б. Я. Ленина, Докл. АН СССР, 67, 89, 1949; 77, 269, 1950.
8. B. Wunderlich, M. Ioffe, M. Stahl, Kolloid-Z., 185, 65, 1962.
9. Bacon Ke, J. Polymer Sci., B1, 167, 1963.
10. A. Haly, M. Dole, J. Polymer Sci., B2, 285, 1964.
11. B. Wunderlich, M. Dole, J. Polymer Sci., 24, 201, 1957.
12. B. Wunderlich, D. Bodily, M. Karlauf, J. Appl. Phys., 35, 92, 1964.
13. B. Wunderlich, D. Bodily, J. Polymer Sci., C2, 137, 1964.
14. B. Wunderlich, D. Bodily, J. Appl. Phys., 35, 95, 1964.
15. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952, стр. 191.

#### STUDY OF GLASS TRANSITIONS OF SOME RUBBERS AND OLIGOMERS

BY MEANS OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS  
*Yu. Yu. Kercha, Yu. S. Lipatov, N. K. Ivchenko*

#### Summary

By means of DTA glass transitions of elastic polymers (rubbers, vulcanizates) and some low molecular visco-fluid polyesters have been studied. In the region of glass transition there are observed flexion points on the thermograms which heights and temperature intervals grow with increase of rate of polymer heating. By means of DTA the glass transition interval can be easily determined as for rubbers and vulcanizates as for the polymers in viscofluid state at room temperature. DTA can be also applied for study of kinetic processes in polymers which are not accompanied by considerable heat effects.