

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ НЕПОЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Агаянц И.М., профессор

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: agayantsivan@yandex.ru

Рассмотрена температурная зависимость теплоемкости и скорости изменения теплоемкости одиннадцати неплавленных вулканизатов на основе каучуков общего и специального назначения в диапазоне температур от 133К до 373К. Определены основные количественные характеристики интегральных и дифференциальных кривых и рассмотрены взаимосвязи этих характеристик. Получено дифференциальное уравнение процесса.

Ключевые слова: теплоемкость, температурная зависимость, неплавленные вулканизаты, стеклование каучука.

В литературе [1, 2] имеются сведения о результатах измерения теплоемкости вулканизатов в основном при комнатных температурах, и при этом практически нигде не указываются условия проведения эксперимента. В то же время известно [3–5], что как температура стеклования T_c , так и свойства высокоэластических полимерных материалов во многом определяются температурно-временными условиями проведения эксперимента – результатами релаксационных процессов, происходящих в полимере [6–16].

В настоящей работе в широком диапазоне температур (от 133К до 373К) исследована удельная теплоемкость ряда неплавленных вулканизатов на основе различных каучуков.

Удельная теплоемкость определялась на калориметре ДСМ-2М. Использовались образцы массой 70–80 мг. Скорость охлаждения до температуры 133К – 64 К/мин, измерения проводились при скорости нагревания 16 К/мин в диапазоне изменения теплового потока от 0 до 0.02 Вт. Погрешность эксперимента составляла 7%. Калибровка калориметра проводилась по образцовым мерам, прилагаемым к прибору, работоспособность проверялась по эталонной бензойной кислоте.

Во всех случаях теплоемкость возрастает с увеличением температуры. Ниже T_c рост носит линейный характер, выше T_c изменение теплоемкости описывается моделью $C_p = a + bT + kT^2$ (здесь $a > 0$, $b < 0$, $k > 0$). В определенном диапазоне температур происходит скачок теплоемкости, связанный с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние и сопровождающийся размораживанием сегментальной подвижности в аморфном полимере.

За температуру стеклования принималась точка перегиба кривой $C = f(T)$ в области стеклования.

Температурная зависимость теплоемкости неплавленных вулканизатов представлены на рис. 1.

Для характеристики стеклования по данным измерения теплоемкости можно использовать эмпирическое соотношение [16, 17]:

$$T_c \cdot \Delta C_p = B, \quad (1)$$

где T_c – температура стеклования, К; ΔC_p – скачок теплоемкости при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое, кДж/(кг·К); $B = 115$ кДж/кг – эмпирическая постоянная.

Результаты определения температуры стеклования, перепада теплоемкости в области перехода и их произведения показаны в табл. 1. Различия данных по T_c в литературных источниках обусловлены, видимо, выбором объекта измерения и способом определения.

Среднее значение эмпирической константы по всем 11 каучукам оказалось равным 114 кДж/кг, стандартное отклонение 12.8 кДж/кг, коэффициент вариации 11.2%.

Дальнейший анализ перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние был осуществлен путем рассмотрения кривых, изображенных на рис. 1, как интегральных кривых, и по ним были рассчитаны значения производных dC_p/dT . Для этого был использован узкий интервал температур в области перехода.

Кривые скорости изменения теплоемкости при варьировании температуры показаны на рис. 2.

При вычислении значений производных dC_p/dT интегральная кривая $C_p = f(T)$ аппроксимировалась с использованием программы Table Curve 2D следующей моделью из разряда функций распределения:

$$C_p = a + (b/\pi) \cdot (\arctg((T-c)/d) + \pi/2). \quad (2)$$

Здесь a – значение теплоемкости при $T \rightarrow -\infty$, b – область определения кривой по ординате, c – температура T_{50} , при которой процесс прошел на 50%, d – половина интерквартильной широты, т.е. $T_{75} - T_{25}$.

Выбор этой модели обусловлен высокими значениями коэффициента детерминации (0.9988–0.9998) и критерия Фишера (1094–5776) и малыми стандартными ошибками (0.0074–0.0152 К).

Модель для описания кривых скорости имела следующий вид:

$$dC_p/dT = A / (1 - ((T-B)/C)^2). \quad (3)$$

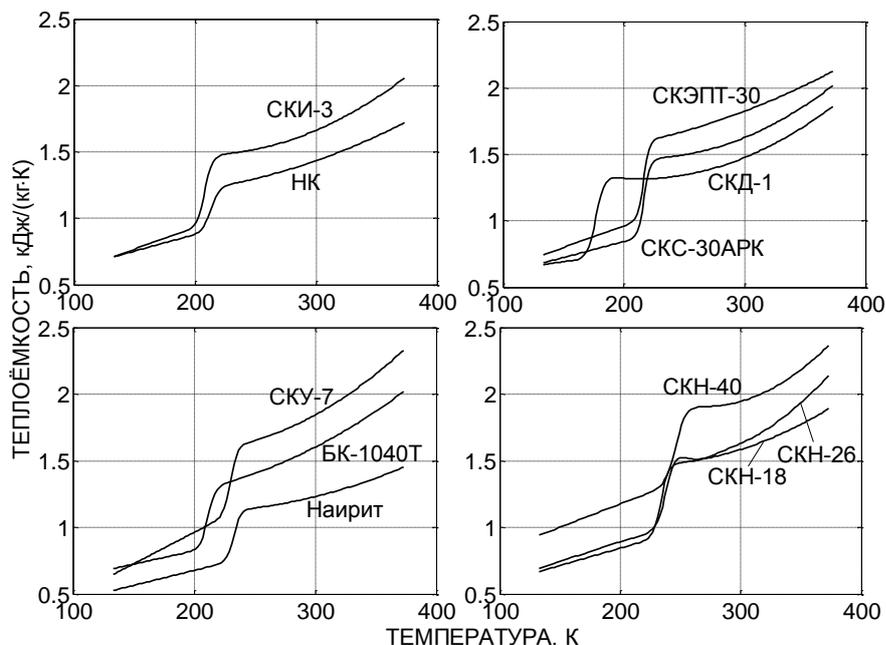


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ненаполненных вулканизатов.

Таблица 1. Результаты определения температуры стеклования, скачка теплоемкости в области стеклования и эмпирической константы В

Каучук	T_c	T_c^*	T_c^{**}	T_c^{***}	ΔC_p	В
Натуральный	212	200-205	203		0.44	93
Изопреновый SKI-3	209	200-205	203	218	0.55	115
Дивиниловый СКД-1	168	161-171		184	0.63	106
Этиленпропиленовый СКЭПТ-30	214	213-218			0.60	128
Бутадиен-стирольный СКС-30АРК	216	217-221		240	0.56	121
Хлоропреновый (наирит)	230	231-233	233	252	0.40	92
Бутилкаучук БК-1040Т	216	208-213	204		0.53	114
Уретановый СКУ-7	227				0.50	114
Бутадиен-нитрильный СКН-18	231	223-226			0.50	116
Бутадиен-нитрильный СКН-26	235	231-233		254	0.53	125
Бутадиен-нитрильный СКН-40	242	248-251		263	0.55	133

T_c^* , T_c^{**} , T_c^{***} – температура стеклования по данным [16], [18] и [19].

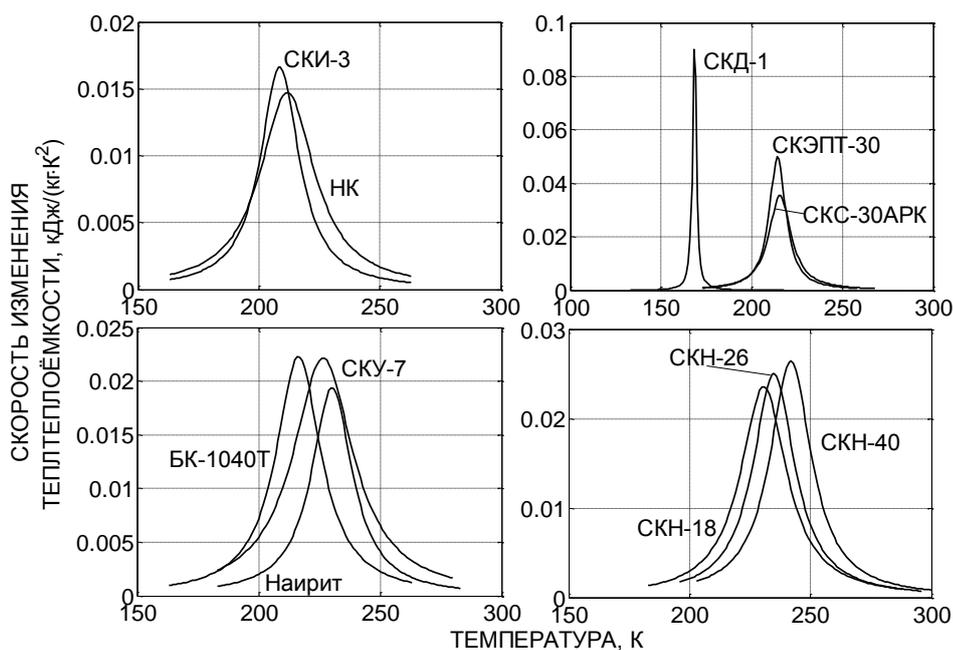


Рис. 2. Температурная зависимость скорости изменения теплоемкости ненаполненных вулканизатов.

В этом случае $A=b/(\pi \cdot d)$ – амплитуда кривой скорости, $B=c$ и $C=d$. Ширина кривой скорости равна $(2 \cdot C)=(2 \cdot d)$ и представляет собой расстояние (в данном случае – разность температур) между ниспадающей ветвью кривой и восходящей ветвью при значении скорости, равной половине амплитуды A .

Статистический анализ кривых скорости изменения теплоемкости при варьировании температуры в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое не производился, поскольку параметры модели дифференциальной кривой, как было показано, ана-

литически выражаются через параметры модели интегральной.

В табл. 2 представлены значения амплитуды (A , кДж/кг·К²) и широты ($2 \cdot C$, К) дифференциальных кривых для исследованных каучуков. Здесь же даны результаты расчета интегральных величин, характеризующих площадь под кривой $C_p=f(T)$ в интервале температур от 133К до 373К. Эта площадь S может являться оценкой количества тепла (кДж/кг), необходимого для нагрева 1 кг вулканизата на 240К в указанном диапазоне температур. Кроме того, $S=C_p^{cp} \cdot (373-133)$, где C_p^{cp} – среднее значение теплоемкости.

Таблица 2. Характеристики интегральных и дифференциальных кривых

Каучук	A , кДж/кг·К ²	$2 \cdot C$, К	S , кДж/кг
Натуральный	0.01473	27.64	294.0
Изопреновый СКИ-3	0.01666	19.59	338.4
Дивиниловый СКД-1	0.09159	2.27	318.1
Этиленпропиленовый СКЭПТ-30	0.05002	11.03	359.3
Бутадиен-стирольный СКС-30АРК	0.03560	14.65	324.0
Хлоропреновый (наирит)	0.01942	20.48	239.7
Бутилкаучук БК-1040Т	0.02230	22.67	318.3
Уретановый СКУ-7	0.02215	30.39	355.1
Бутадиен-нитрильный СКН-18	0.02361	23.25	306.7
Бутадиен-нитрильный СКН-26	0.02572	21.12	320.2
Бутадиен-нитрильный СКН-40	0.02716	20.65	386.4

В работе был проведен корреляционный анализ полученных результатов. Расчет коэффициентов парной корреляции шести исследованных откликов представлен в табл. 3.

Таблица 3. Результаты корреляционного анализа

	A	$2 \cdot C$	C_p^{cp}	T_c	ΔC_p	B
A	1.0000	<u>-0.8913</u>	0.1481	<u>-0.7703</u>	<u>0.7313</u>	0.0853
$2 \cdot C$	<u>-0.8913</u>	1.0000	-0.0676	<u>0.6914</u>	<u>-0.7302</u>	-0.1564
C_p^{cp}	0.1481	-0.0676	1.0000	0.0915	<u>0.6602</u>	<u>0.8254</u>
T_c	<u>-0.7703</u>	<u>0.6914</u>	0.0915	1.0000	-0.5169	0.3287
ΔC_p	<u>0.7313</u>	<u>-0.7302</u>	<u>0.6602</u>	-0.5169	1.0000	<u>0.6366</u>
B	0.0853	-0.1564	<u>0.8254</u>	0.3287	<u>0.6366</u>	1.0000

Критическое значение коэффициента корреляции при числе степеней свободы $11-2=9$ и уровне значимости 5% составляет $r_{(9,0.005)}=0.602$ [20]. Значимые коэффициенты корреляции подчеркнуты в табл. 3. На рис.3 показаны для некоторых пар откликов поля рассеяния и линии регрессии. Делать какие-либо категорические выводы относительно устойчивой корреляции было бы неправильно по той причине, что выборка достаточно мала (11 откликов), но можно говорить о некоторых тенденциях изменения представленных величин. Например, чем больше амплитуда дифференциальной кривой $dC_p/dT=f(T)$, тем меньше ее ширина ($T_{75}-T_{25}$) и меньше температура стеклования. С другой стороны, чем больше амплитуда, тем больше скачок теплоемкости на стадии перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Нет значимой корреляции между амплитудой и эмпирической константой B , и это закономерно, поскольку корреляции между амплитудой, с одной стороны, и T_c и ΔC_p , с другой, имеют противоположную направленность

и «гасят» друг друга. А между константой B и средней теплоемкостью имеет место положительная корреляция, связанная с их обобщающим интегральным характером.

В рамках корреляционного анализа можно рассмотреть взаимосвязь теплоемкостей вулканизатов в рамках исследованного диапазона температур. Такие зависимости показаны графически на рис. 4, где по оси абсцисс отложена теплоемкость вулканизатов на основе натурального каучука, а по оси ординат – теплоемкости остальных десяти вулканизатов.

На этих графиках обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Линейные взаимосвязи теплоемкостей вулканизатов НК и СКИ-3 имеют место до перехода и после него, являясь продолжением одна другой, что показано тонкой линией на графике. В целом, максимальная теснота связи наблюдается для пар ПХП/СКН-18, НК/БК-1040Т, СКЭПТ-30/СКС-30АРК, ПХП/СКУ-7. Минимальная теснота связи имеет место для каучука СКД-1 в сочетании с СКН-18, ПХП и СКН-40.

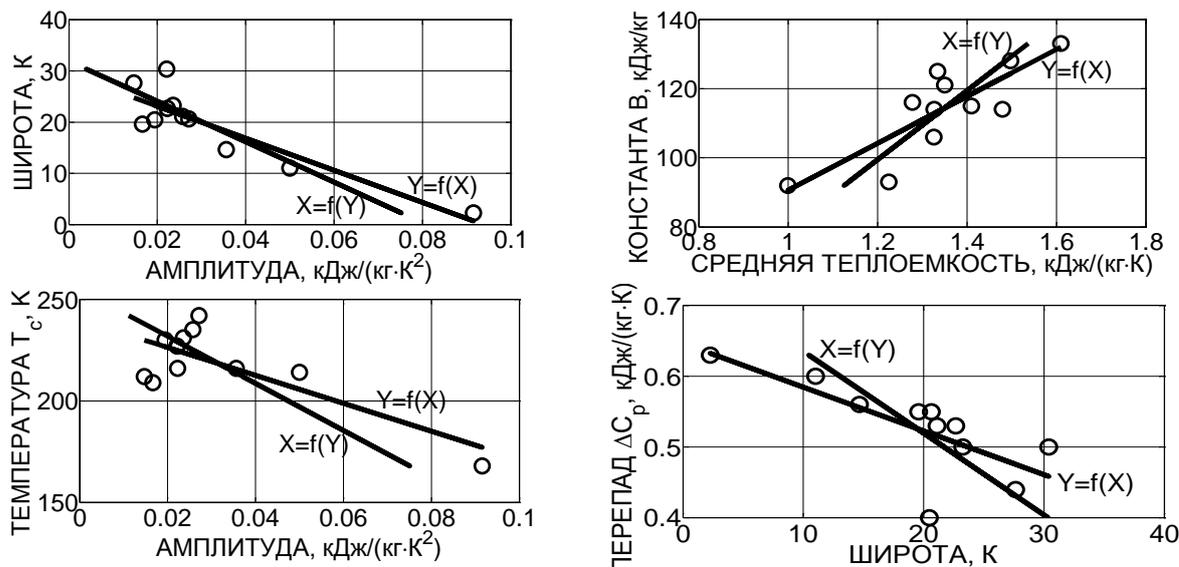


Рис. 3. Поля рассеяния и линии регрессии.

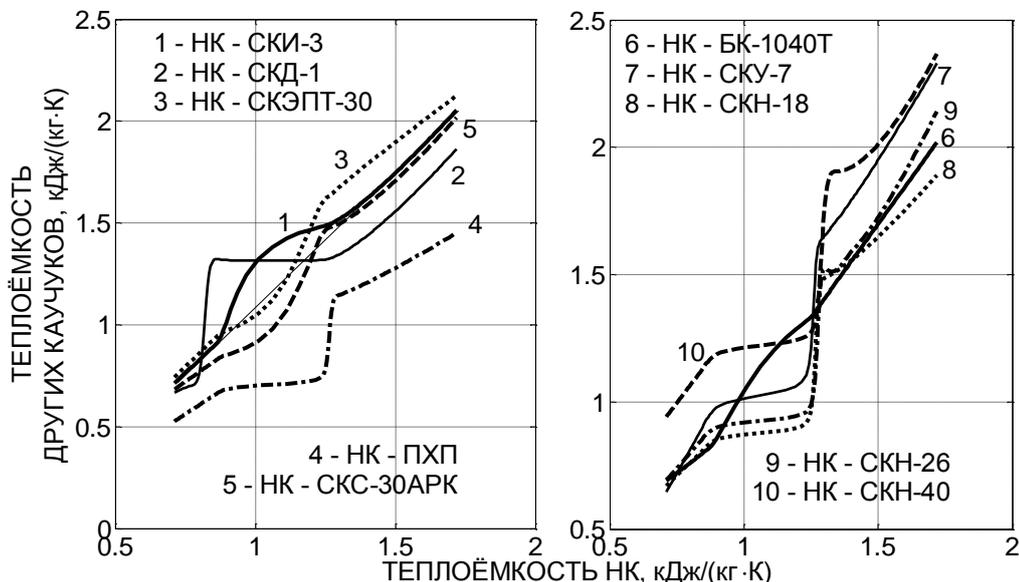


Рис. 4. Взаимосвязь теплоёмкостей вулканизатов НК и других каучуков.

В заключение получим обобщающее соотношение, характеризующее рассматриваемый переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Для этого, пользуясь выражением (2), найдем степень превращения как

$$\beta = (C_p - a) / b = (1/\pi) \cdot (\arctg((T - c)/d) + \pi/2). \quad (4)$$

Выразим температуру T через β и подставим в соотношение (3) для производной. Получим следующее дифференциальное уравнение:

$$d\beta/dT = 1 / ((\pi \cdot d) \cdot (\operatorname{tg}^2(\pi\beta - \pi/2) + 1)). \quad (5)$$

Или окончательно:

$$dC_p/dT = b / ((\pi \cdot d) \cdot (\operatorname{tg}^2(\pi(C_p - a) / b - \pi/2) + 1)). \quad (6)$$

Конечно, анализ перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое является давно и всесторонне рассмотренной проблемой, да и использование для этого анализа температурной зависимости теплоёмкости не является наилучшим вариантом; более информативным в аспекте изучения релаксационных процессов является, например, исследование линейного расширения. Наша задача состояла в демонстрации некоторых возможностей использования современных программных продуктов для изучения этой проблемы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вундерлих Б., Байер Г. Теплоемкость линейных полимеров: пер. с англ. М.: Мир, 1972. 238 с.
2. Saeki S., Tsubokawa M., Yamaguchi T. Semi-empirical equation on temperature dependence of heat capacity for polymer and simple liquids // Polymer. 1989. V. 30. № 1. P. 156–160.
3. Переходы и релаксационные явления в полимерах: пер. с англ. / Сост. Р. Бойер. М.: Мир, 1968. 384 с.
4. Шутилин Ю.Ф. Температурные переходы в каучуках // Каучук и резина. 1988. №7. С. 35–40.

5. Tamura S., Murakami K. The determination of network chain density and the chemical stress relaxation of crosslinked polymers // J. of applied polymer science. 1972. V. 16. P. 1149–1154.
6. Аскадский А.А., Тододзе Т.В. К вопросу о прогнозировании релаксационных свойств полимеров // Механика композитных материалов. 1980. № 4. С. 713–721.
7. Бартнев Г.М., Лялина Н.М. Структура резин и релаксационная спектроскопия // Каучук и резина. 1980. № 4. С. 53–55.
8. Бартнев Г.М. Релаксационная спектроскопия резин // Каучук и резина. 1987. № 12. С. 24–28.
9. Гуль В.Е. Релаксационные характеристики и прочность эластомеров // Каучук и резина. 1987. № 12. С. 32–36.
10. Шут Н.И., Заболотный П.Ф., Баглюк С.В., Лазаренко М.В. Влияние серной вулканизации на теплофизические свойства каучуков. 1989. № 2. С. 46–47.
11. Митлин В.С., Маневич Л.И. Стеклование полимеров как нелинейный релаксационный процесс. Основные уравнения, динамика, флуктуации // Высокомолекулярные соединения. 1989. № 5. С. 1020–1029.
12. Бартнев Г.М., Баглюк С.В., Тулинова В.В. Релаксационные переходы в полибутадиенакрилонитрилах выше температуры стеклования // Высокомолекулярные соединения. 1988. № 4. С. 821–828.
13. Бартнев Г.М. Динамическая и морфологическая структура и природа стеклования // Высокомолекулярные соединения. 1988. № 3. С. 535–542.
14. Бартнев Г.М., Тулинова В.В. Релаксационные переходы в полибутадиене и полибутадиенметилстиролах // Высокомолекулярные соединения. 1987. № 5. С. 1055–1060.
15. Бартнев Г.М., Карасев М.В. Релаксационные переходы в полиизопрене данным структурной релаксации // Высокомолекулярные соединения. 1987. № 3. С. 498–502.
16. Бухина М.Ф. Техническая физика эластомеров. М.: Химия, 1984. 224 с.
17. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
18. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
19. Шутин Ю.Ф. Физико-химия полимеров. Воронеж: Полимир, 2011. 838 с.
20. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. 219 с.

AN ANALYSIS OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEAT CAPACITY OF UNFILLED VULCANIZATES

I.M. Agayants[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: agayantsivan@yandex.ru*

The report investigates the temperature dependence of the heat capacity and the rate at which heat capacity changes for eleven unfilled vulcanizates for all-purpose and special-purpose rubber in the temperature range between 133K and 373K. Basic numerical characteristics of integral and differential curves have been established and correlations between them have been examined. The differential equation of the process has been obtained.

Keywords: *heat capacity, temperature dependence, unfilled vulcanizates, glass transition of rubber.*