

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. И. ГЕНГРИНОВИЧ

**КАЛОРИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАТУРАЛЬНОГО
КАУЧУКА В УПОРЯДОЧЕННОМ И НЕУПОРЯДОЧЕННОМ
СОСТОЯНИИ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 31 XII 1953)

Структурные особенности высокополимеров и резкая зависимость их свойств от физического состояния создают необходимость подробного изучения этих материалов в той области, где физическое состояние претерпевает качественное изменение. Изучение фазовых превращений кристаллизующихся высокополимеров представляет, кроме того, еще и самостоятельный интерес.

Задачей работы было изучение превращения натурального каучука из упорядоченного кристаллического в неупорядоченное аморфное состояние. В качестве метода исследования было принято определение калорических и термических свойств в области превращения. Следует отметить, что для каучуков эти свойства изучались в гораздо меньшей степени, чем другие термодинамические и в особенности механические свойства.

Для получения кристаллического каучука полоски смокедшита подвергались быстрому многократному растяжению при 50° и последующему охлаждению растянутых образцов до $12-14^\circ$. Усилие, прилагаемое к каучуку при растяжении, преодолевает дезориентирующее действие теплового движения, которое затрудняет кристаллизацию недеформированного каучука. Одновременно применяемое нагревание способствует более полному выпрямлению цепей, так как при нагревании уменьшается межмолекулярное взаимодействие и разрушаются имеющиеся в образцах хаотически расположенные упорядоченные участки макромолекул. Быстрое охлаждение полученного в таких условиях упорядоченного каучука до температуры, ниже температуры плавления образовавшихся кристаллитов, приводит к сохранению физического состояния, которое отличается повышенным содержанием кристаллической фазы и более высокой степенью упорядоченности по сравнению с состоянием каучука, закристаллизованного за то же время понижением температуры без растяжения. Степень растяжения составляла в среднем 1400% по отношению к исходной длине.

Упорядоченный каучук не является высокоэластичным телом, каучуком в общепринятом смысле слова*. При комнатной температуре равновесным состоянием для этого каучука является кристаллическое, о чем свидетельствует возрастание плотности и повышение интенсивности кристаллических интерференций на рентгенограммах образцов с увеличением длительности их хранения. При повышении температуры упорядоченный каучук переходит в аморфное состояние с присущими в этом состоянии каучуку высокоэластичными свойствами.

* Механические свойства упорядоченного каучука характеризуются следующими величинами: модуль Юнга приблизительно 9000 кг/см^2 , сопротивление разрыву 800 кг/см^2 при относительном удлинении 70%.

Для каучука в этих двух состояниях — упорядоченном и неупорядоченном — нами измерены теплоемкость c_p , коэффициент теплового расширения α и коэффициент изотермической сжимаемости κ в интервале температур от 20 до 50°. Из полученных данных вычислена по известному термодинамическому соотношению теплоемкость при постоянном объеме c_v .

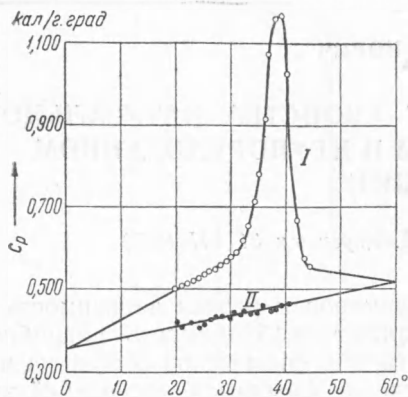


Рис. 1. Теплоемкость c_p натурального каучука в зависимости от температуры. I — упорядоченный каучук, II — неупорядоченный

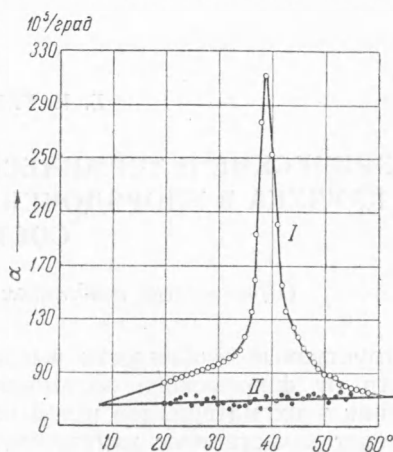


Рис. 2. Коэффициент теплового расширения натурального каучука α в зависимости от температуры. I — упорядоченный каучук, II — неупорядоченный

Теплоемкость измерялась при помощи адиабатического калориметра (1), что весьма существенно в случае каучуков, обладающих малой температуропроводностью. Отсутствие теплообмена с окружающей средой обеспечивалось равенством температуры калориметра и оболочки с точностью до 0,0005°. Электрическая энергия подавалась в нагреватель калориметра такими порциями, чтобы в течение опыта подъем температуры составлял около 1°, так что соответствующее значение теплоемкости являлось средним для интервала не более чем в 1°. Изменение температуры наблюдалось по термометру Бекмана, установленному в оболочке калориметра. Количество электроэнергии, расходуемой на нагревание, измерялось методом компенсации. При комнатной температуре методика обеспечивала получение результатов с точностью до 1%, при повышенных температурах до 5%. Для исследования температурной зависимости

Таблица 1

	Упорядоч. каучук	Неупорядоч. каучук
c_p , кал/г·град	0,479	0,419
α , град $^{-1} \cdot 10^5$	76	67
κ , атм $^{-1} \cdot 10^5$	17,3	5,5
v , мл/г	1,682	1,0893
c_v , кал/г·град	0,469	0,352

При изучении температурной зависимости свойств опыты проводились непрерывно во всем заданном интервале температур.

Полученные результаты по свойствам упорядоченного и неупорядоченного каучука при 20° приведены в табл. 1.

По абсолютным значениям величины, характеризующие свойства упорядоченного каучука, больше, чем для неупорядоченного. Это повышение

объема применен дилатометрический метод. Изучение зависимости объема от давления велось в пьезометре. Дилатометр и пьезометр заполнялись в вакууме ртутью. Начальный объем систем каучук — ртуть определялся по их удельным весам при 20°. Колебания температуры в опытах не превышали 0,02°.

следует приписать явлениям разупорядочения. Известно, что в частично закристаллизованном упорядоченном каучуке цепи некоторыми своими участками входят в состав кристаллитов, а другие участки образуют аморфное межкристаллитное вещество. При сравнительно быстром повышении температуры или уменьшении давления, имеющих место в опытах по определению свойств, происходит отрыв звеньев от кристаллитов и их переход в аморфное состояние. Процесс этот связан с дополнительным повышением полной внутренней энергии и объема при указанных изменениях температуры и давления и с соответственно большими абсолютными значениями c_p , α и χ для упорядоченного каучука.

До температуры приблизительно 25° значения c_p , α и χ воспроизводятся независимо от направления изменения температуры, что указывает на обратимый характер разупорядочения и вместе с тем на то, что в кристаллитах, по крайней мере в некоторой их части, силы взаимодействия малы. Эта неустойчивость, необычайная чувствительность к тепловым и механическим воздействиям свидетельствуют о несовершенстве или структурной дефектности (2) и являются специфичными для кристаллов каучука.

Результаты измерения c_p , α и χ при более высоких температурах представлены на рис. 1—3. На рис. 4 приведена температурная зависимость c_v . Из рисунков видно, что кривые температурной зависимости свойств для упорядоченного каучука резко аномальны. Аномальное увеличение теплоемкости и коэффициентов расширения и сжимаемости указывает на то, что при нагревании упорядоченного каучука происходит аморфизация, скорость которой возрастает в интервале температур от 20 до 39° . Уменьшение коэффициентов, наблюдающееся при дальнейшем повышении температуры, означает завершение аморфизации.

Изменение теплосодержания и объема при фазовом превращении, протекающем в расширенном интервале температур, определяется интегралами от аномальных значений теплоемкости и коэффициента расширения по ширине температурного интервала, в котором имеет место аномалия этих коэффициентов. Экстраполированием кривых $c_p = f(t)$ и $\alpha = \varphi(t)$ для упорядоченного каучука до слияния с соответствующими кривыми для неупорядоченного каучука и измерением площадей между этими кривыми нами установлено, что $Q = 7,95$ кал/г и $\Delta v = 0,020$ мл/г. Пользуясь полученными значениями Q и Δv , мы вычислили зависимость температуры плавления от давления

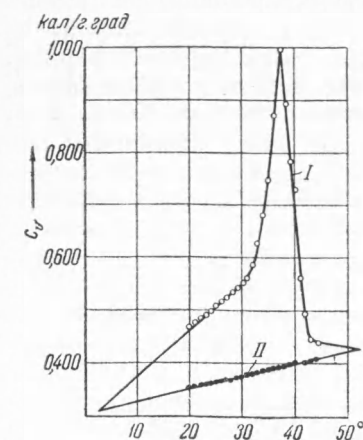


Рис. 4. Теплоемкость c_v натурального каучука в зависимости от температуры. I — упорядоченный каучук, II — неупорядоченный

по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. При этом оказалось, что величина dT/dP не зависит от ширины температурного интервала внутри области превращения и составляет как для всего интервала, так и для отдельных участков приблизительно $0,02$ град/мегабар. Близкое к этому значение dT/dP получено нами также по уравнению Эренфеста $dT/dP = Tv \Delta\alpha / \Delta c_p$, — где $\Delta\alpha$ и Δc_p разности величин соответствующих

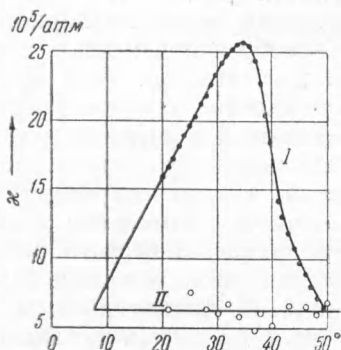


Рис. 3. Коэффициент сжимаемости натурального каучука χ в зависимости от температуры. I — упорядоченный каучук, II — неупорядоченный

коэффициентов для упорядоченного и неупорядоченного каучука при 39°, где аномальные значения проходят через максимум.

Содержание кристаллической фазы в упорядоченном каучуке, вычисленное по плотности, составляет около 24%. В пересчете на полностью кристаллический каучук полученные нами результаты по изменению термодинамических величин составляют для теплоты плавления 34 кал/г*, а для изменения объема 0,089 мл/г. Температура и теплота плавления каучука являются аномально низкими по сравнению с теми значениями, которые можно было ожидать, исходя из зависимости этих величин от молекулярного веса для низкомолекулярных соединений. Своеобразие фазового превращения натурального каучука состоит еще в том, что при этом превращении имеет место как бы одновременное проявление закономерностей, присущих различным типам фазовых превращений в низкомолекулярных телах. Так, если плавление каждой данной части кристаллов представляет собой фазовое превращение первого рода, то макропереход упорядоченного каучука в неупорядоченный по характеру изменения свойств в области перехода напоминает фазовое превращение второго рода. При этом температурный интервал превращения, происхождение которого для полимеров впервые было разъяснено А. П. Александровым⁽⁴⁾ и в котором наблюдаются аномальные значения c_p , α , χ и c_v , может рассматриваться как критическая область в соответствии с развитыми В. К. Семенченко⁽⁵⁾ представлениями о тождественности критических явлений и фазовых превращений второго рода.

Выражаю глубокую благодарность проф. В. В. Тарасову за предложение темы и руководство работой, а также акад. В. А. Каргину, проф. Б. А. Догадкину и доктору химических наук Г. Л. Слонимскому за обсуждение результатов работы.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступило
19 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Скуратов, Колл. журн., 9, 133 (1947). ² В. А. Каргин, Г. С. Маркова, ЖФХ, 27, 1296 (1953). ³ Г. М. Бартенев, ЖТФ, 22, 3, 426 (1952); R. Voornstra, Rub. Chem. and Techn., 24, 4, 845 (1954). ⁴ А. П. Александров, Тр. 1-й и 2-й конференций по высокомолекул. соедин., Изд. АН СССР, 1945. ⁵ В. К. Семенченко, ЖФХ, 26, 1337 (1952).

* Эти величины для упорядоченного каучука превосходят имеющиеся в литературе данные⁽³⁾ как для сырого каучука, так и для вулканизата.