

УДК 678:536.425

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПЕРЕХОДА СТЕКЛОВАНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПВХ ПЛАСТИКАТАХ

Е. В. Быков¹, **А. И. Дёмко**^{2,3}, **А. А. Крючков**⁴,
В. В. Рыжаков², **О. Ю. Семенов**², **Т. А. Степанова**⁴

¹ ООО «Электроннефтемаш», e.v.bykov@yandex.ru

² Сургутский государственный университет,
dai321@mail.ru, v.ryzhakov@gmail.com, ous.tutor.phinma@mail.ru,

³ ООО «МИП БИТ», dai321@mail.ru,

⁴ ОАО «ВНИИКП», a.kryuchkov@vniikp.ru

Рассмотрена линейная кинетическая модель перехода стеклования ПВХ пластикаторов. Получены зависимости некоторых физико-механических и диэлектрических свойств ПВХ пластикаторов от содержания пластиката и температуры. Приведены экспериментальные и расчетные данные для образцов ПВХ пластикаторов с различным содержанием пластификатора, полученных как в результате теплового старения, так и путем дозированного насыщения ПВХ смолы пластификатором.

Ключевые слова: стеклование, пластикат, ПВХ, полимер, изоляция, диэлектрик, модуль упругости, температура, перколяционный переход, десорбция.

USE OF LINEAR MODELS FOR DESCRIBING GLASS TRANSITION AND DIELECTRIC PROPERTIES IN PVC COMPOUNDS

E. V. Bykov¹, **A. I. Demko**^{2,3}, **A. A. Kryuchkov**⁴,
V. V. Ryzhakov², **O. Yu. Semenov**², **T. A. Stepanova**⁴

¹ LLC "Electroneftemash", e.v.bykov@yandex.ru

² Surgut State University,
dai321@mail.ru, v.ryzhakov@gmail.com, ous.tutor.phinma@mail.ru,

³ LLC "MIP BIT", dai321@mail.ru,

⁴ PLC "VNIKIP", a.kryuchkov@vniikp.ru

The article describes the linear kinetic model of the glass transition of PVC plastic compounds. Dependences of some physico-mechanical and dielectric properties of PVC plastic compounds on the plastic content and temperature are obtained. Experimental and calculation data for PVC samples with different contents of plasticizer are presented; those were obtained during thermal aging and dosed saturation of PVC resin with a plasticizer.

Keywords: vitrification, plasticate, PVC, polymer, insulation, dielectric, modulus of elasticity, temperature, percolation transition, desorption.

Стеклование как кинетическое явление, характерное для высокомолекулярных соединений, хорошо изучено и описано во множестве работ [1–7]. Это явление интересно не только с точки зрения физики полимера, но имеет также практическое значение. В частности, температура стеклования T_g для ПВХ пластикаторов является естественной нижней границей рабочего диапазона температур (а для эмалевого изоляционного – верхней границей), так как переход стеклования резко меняет все свойства полимера. Наличие перехода стеклования необходимо учитывать также и при температурной экстраполяции скоростей химических реакций в ходе решения задач прогнозирования, поскольку переход стеклования многократно изменяет скорости химических процессов за счет изменения подвижности полимерной матрицы [6–7]. Более того, поскольку температура стеклования напрямую зависит от состава и структуры полимера, то возникает интересная задача установления количественной связи между

температурой стеклования и некоторым показателем состава и структуры полимера. С этой точки зрения, ПВХ-пластикаты являются очень привлекательными объектами исследования. Во-первых, для них очевидна связь между переходом стеклования и содержанием пластификатора [3–4]. Во-вторых, ПВХ-пластикаты позволяют легко изменять состав, что делает их удобными экспериментальными объектами. В-третьих, ПВХ-пластикаты широко используются в промышленности.

Целью проведенных исследований является установление количественной связи между характеристиками перехода стеклования ПВХ-пластиката и содержанием в нем пластификатора.

Поскольку стеклование – это кинетический процесс, то логично для его описания использовать кинетические модели. В качестве отправной точки исследования выбрана классическая модель, которая описывает динамическое равновесие в системе, состоящей из N кинетических единиц, совершающих реверсивные переходы между двумя соседними энергетическими состояниями W_1 и W_2 , разделенными потенциальным барьером (рис. 1).

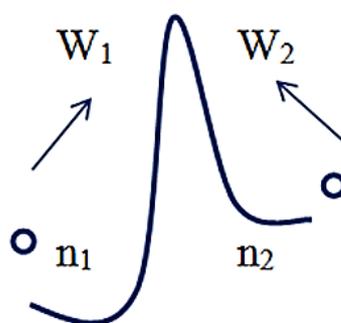


Рис. 1. Энергетические состояния модели пластиката

Выбор двухпозиционной модели продиктован тем, что переход стеклования можно представить как переход сегментов полимерной цепи, рассматриваемых в качестве кинетических единиц, из высокоподвижного (высокоэластичного) состояния № 2 в стеклоподобное состояние № 1 с меньшей потенциальной энергией, в котором сегментальное движение подавлено (заморожено). Образно говоря, полимерную матрицу можно представить в виде двух «параллельно сосуществующих» каркасов (сеток) с разной степенью «жесткости», имеющих случайные пространственные формы, и в зависимости от соотношения объемов этих каркасов будут меняться физико-механические свойства полимера.

Вычислим соотношение кинетических единиц, принадлежащих этим каркасам. Пусть в произвольный момент времени t при постоянной температуре и составе материала в состоянии № 1 находится $n_1(t)$ кинетических единиц, а в состоянии № 2 – $n_2(t)$. В силу постоянства состава полимера имеет место равенство

$$n_1(t) + n_2(t) = N = \text{const} \quad (1)$$

Состояния № 1 и № 2 разделены потенциальными барьерами: со стороны состояния № 1 высота барьера W_1 , а со стороны состояния № 2 – $W_2 \leq W_1$ (рис. 1). В случае динамического равновесия

$\left(\frac{dn_1(t)}{dt} = \frac{dn_2(t)}{dt} = 0 \right)$, которое устанавливается очень быстро по сравнению

со скоростью сканирования температуры (при скорости сканирования 5–10 град/мин, частота колебаний сегментов более 10^7 Гц) [8–9], стационарные плотности соответствующих компонентов будут равны:

$$p_1 = \frac{n_1}{N} = \frac{q_2}{q_1 + q_2};$$

$$p_2 = \frac{n_2}{N} = \frac{q_1}{q_1 + q_2},$$
(2)

где q_1 и q_2 – скорости переходов между состояниями, зависящие от температуры известным образом:

$$q_1 = a_1 \cdot \exp\left(-\frac{W_1}{T}\right)$$

$$q_2 = a_2 \cdot \exp\left(-\frac{W_2}{T}\right)$$
(3)

(здесь для удобства рассмотрения энергии W_1 и W_2 выражены в градусах Кельвина).

Полученные соотношения использованы для описания поведения механических характеристик пластика в температурном интервале стеклования. Для этого обратимся к модели с двумя параллельно нагруженными каркасами, размеры которых будем характеризовать эффективными сечениями S_1 и S_2 (где сечение образца $S = S_1 + S_2$). Согласно изложенному выше, мы полагаем, что каждая из сеток представлена соответствующим множеством случайно расположенных кинетических единиц n_1 и n_2 . В этом случае модуль упругости E и разрывное усилие σ представимы в виде линейных комбинаций:

$$E = E_1 \cdot \frac{S_1}{S} + E_2 \cdot \frac{S_2}{S}, \quad \sigma = \sigma_1 \cdot \frac{S_1}{S} + \sigma_2 \cdot \frac{S_2}{S}$$

Оставаясь в рамках линейной модели, предположим наличие пропорциональности $\frac{S_i}{S} \approx \frac{n_i}{N}$. Тогда с учетом соотношений (3) запишем:

$$E \sim E_1 \cdot p_1 + E_2 \cdot p_2 \approx E_2 \cdot \frac{\left[\frac{E_1}{E_2} + \omega \cdot \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \right]}{\left[1 + \omega \cdot \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \right]}$$
(4)

$$\sigma \sim \sigma_1 \cdot p_1 + \sigma_2 \cdot p_2 \approx \sigma_2 \cdot \frac{\left[\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \omega \cdot \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \right]}{\left[1 + \omega \cdot \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \right]},$$
(5)

где приняты обозначения $Q = W_1 - W_2$ $\omega = \frac{a_1}{a_2}$

(6)

Удлинение при разрыве ε в первом приближении определим как отношение

$$\varepsilon \sim \frac{\sigma}{E} = \frac{n_1 \cdot \sigma_1 + n_2 \cdot \sigma_2}{n_1 \cdot E_1 + n_2 \cdot E_2} = \frac{\sigma_1}{E_1} \cdot \frac{\left[1 + \omega \cdot \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \right]}{\left[1 + \omega \cdot \frac{E_2}{E_1} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \right]},$$
(7)

где $E_1, E_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \sigma_1, \sigma_2$ – некоторые эффективные параметры соответствующих каркасов.

Очевидно, что с учетом принятых положений, температура стеклования T_g как точка максимума производной от любой из функций (4, 5, 7), приближенно определяется через введенные (с учетом неравенства $Q \gg 2T$) параметры следующим образом:

$$T_g \approx \frac{Q}{Ln(\omega)} \quad (8)$$

В дальнейшем, для определения адекватности соотношения (8) и установления связи между температурой стеклования T_g и содержанием пластификатора приведем дополнительные экспериментальные данные. Поскольку природа измеряемой физической величины принципиального значения для указанной цели не имеет, обратимся к имеющимся данным по температурной зависимости модуля упругости ПВХ-пластиката, полученного методом динамического механического анализа (ДМА) [10–13] для образцов с разным содержанием пластификатора. Пример такой зависимости приведен на рис. 2.

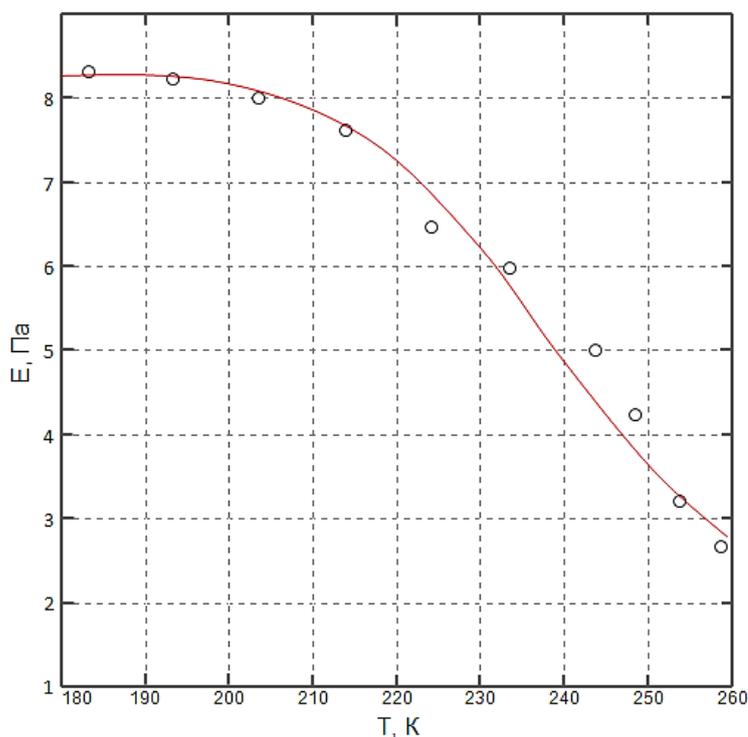


Рис. 2. Зависимость модуля упругости ПВХ И-40-13 Рец. 8/2 с содержанием пластификатора ДОФ 29,8 % от температуры

Приведенный рисунок иллюстрирует:

1. Зависимость (4) вполне адекватно описывает температурный ход модуля упругости ПВХ-пластиката, полученный по данным ДМА.
2. Расчетные значения температуры стеклования для пластиката И-40-13 (рец. 8/2) соответствуют наблюдаемым сдвигам кривых ДМА (на рис. 2 не показаны) в зависимости от содержания пластификатора.
3. Имеется явно выраженная зависимость энергии Q и предэкспоненты $Ln(\omega)$ от содержания пластификатора.
4. Как и предполагает модель, $E_1 \gg E_2$, т. е. «застеклованный» каркас намного жестче каркаса «эластичного»

Полученные результаты анализа могут быть развиты путем рассмотрения влияния содержания пластификатора на процесс стеклования при постоянной температуре. При этом можно воспользоваться так называемым «компенсационным эффектом», который отражает

экспериментальный факт пропорциональности между предэкспонентой и энергией активации [14–15]:

$$\ln(\omega) = b + Q/T_0 \quad (9)$$

где b и T_0 – параметры прямой рис. 3 ($b = 6,8$ и $T_0 = 385^\circ\text{K}$).

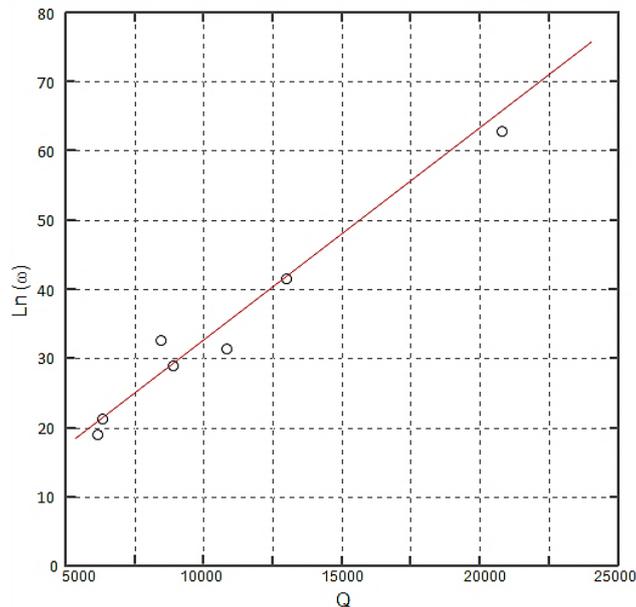


Рис. 3. Зависимость предэкспоненты $\ln(\omega)$ от энергии Q пластификатора

Соотношение (9) позволяет ограничиться зависимостью энергии Q только от содержания пластификатора «с» и не рассматривать аналогичную зависимость для $\ln(\omega)$.

Для определения зависимости $Q(c)$ примем следующую гипотезу. Представим себе полимерную цепь, прикрепленную межмолекулярными связями «полимер-полимер» к «жесткому» каркасу № 1. Если какие-то из таких связей соседствуют с молекулами пластификатора, то за счет взаимодействия «полимер-пластификатор» может произойти их ослабление (экранирование). Можно предположить, что степень ослабления исходных связей пропорциональна концентрации пластификатора, т. е. пластификатор играет роль масштабного фактора, что позволяет записать отношение:

$$Q = \frac{m}{c}, \quad (10)$$

где m – параметр масштаба.

Подстановка (9) и (10) в (8) дает искомую зависимость температуры стеклования от содержания пластификатора:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_0} + c \cdot \frac{b}{m}, \quad (11)$$

Экспериментальные данные, подтверждающие зависимость (11), приведены на рис. 4. Согласно рис. 4 параметры из (11) имеют следующие значения: $T_0 = 357^\circ\text{K}$ (что совпадает с температурой стеклования чистой ПВХ смолы), $\frac{b}{m} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Следует отметить, что различие оценок параметра T_0 , полученных на основании зависимостей (9) и (11) не превышает 8 %, что демонстрирует удовлетворительное соответствие.

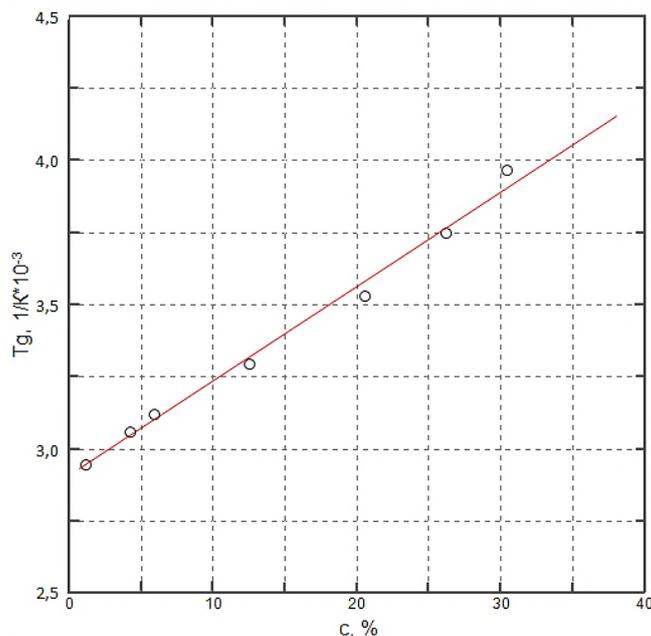


Рис. 4. Зависимость обратной температуры стеклования от содержания пластификатора в пластике И-40-13 рец. 8/2

Если соотношение (11) отражает реальность, то его подстановка в любую из формул (4, 5, 7) должна давать адекватное описание зависимости механических свойств от содержания пластификатора. В частности, такая проверка была осуществлена для относительного удлинения при разрыве ε . На рис. 5 приведены экспериментальные данные зависимости ε (с) пластика И-40-13 рец. 8/2, прошедшего тепловое старение при температуре 90 °С в течение разного времени, и аппроксимирующая кривая (получена на основе соотношений (7) и (10)):

$$\varepsilon \approx \frac{\sigma}{E} = \frac{\sigma_1}{E_1} \cdot \frac{1 + \exp \left[\ln \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) + b - \frac{u}{c} \right]}{1 + \exp \left[\ln \left(\frac{E_2}{E_1} \right) + b - \frac{u}{c} \right]} \quad (12)$$

где введено обозначение:

$$u = m \cdot \frac{T_0 - T}{T_0 \cdot T} \quad (13)$$

Испытания проводились на образцах толщиной 0,5 и 1,0 мм. Значения параметров из (12) и (13) приведены в табл. 1. Там же приведены данные для модельных образцов, полученных с помощью контролируемой сорбции ПВХ смолой пластификатора ДОФ.

Наряду с тем, что принятая к рассмотрению модель вполне адекватно описывает экспериментальные данные, обращает на себя внимание большое различие оценок параметров для образцов разной толщины. Можно предположить, что это различие связано с разницей в распределении пластификатора по объему образца и обусловлено диффузионными ограничениями, вызванными потерей подвижности частей полимерной матрицы, «обедненных» содержанием пластификатора, которые «блокируют» перемещение пластификатора по объему полимера.

Таблица 1

Параметры	Для образцов, состаренных при 90 °С		Модельные образцы
	толщина 1,0 мм	толщина 0,5 мм	толщина 0,5 мм
σ_1/E_1	3,7	10,7	12,0
u	1,72	3,42	12,94
$\text{Ln}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) + b$	18,2	31,6	78,2
$\text{Ln}\left(\frac{E_2}{E_1}\right) + b$	13,3	27,8	74,4
$m \cdot 10^{-5}$, % · К, расчет согласно (13)	2,9	5,8	22
b , расчет согласно (10)	11,6	23,2	88

Это предположение подтверждается результатами опытов по повторному вальцеванию состаренных образцов. По мере десорбции пластификатора происходит «фазовое расслоение», т. е. пластификатор собирается в отдельные кластеры и при достижении концентрации, близкой к некоторому предельному значению 12–14 % (рис. 5), эти кластеры становятся изолированными (блокированными в локальных местах).

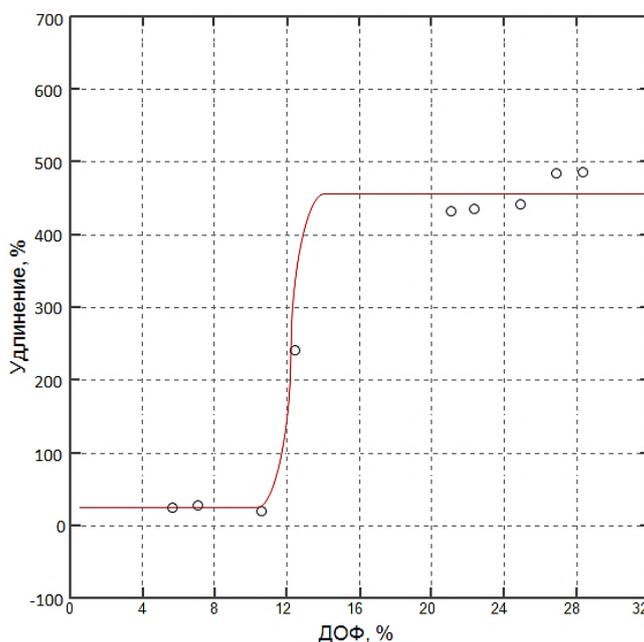


Рис. 5. Зависимость удлинения при разрыве И-40-13 (8/2) от содержания пластификатора ДОФ

В литературе это явление называется перколяционным переходом (протеканием) [10–12], когда при плавном изменении концентрации одной из компонентов последняя перестает образовывать бесконечную связную область, распадаясь на отдельные изолированные кластеры. При этой критической концентрации «скачком» (реально в узкой области) меняются свойства системы, в данном случае – эластичность ПВХ пластика. Повторное вальцевание гомогенизирует образец и частично восстанавливает эластичность материала.

Появление неоднородности в процессе теплового старения ПВХ-пластиката (рец. 8/2, пластина толщиной 0,3 мм) демонстрируется рис. 6, на котором приведены две кривые зависимости модуля упругости от температуры: одна для исходного образца с содержанием пластификатора 29,8 %, а вторая – после старения при 105 °С в течение 68 суток, когда содержание пластификатора снизилось до 1,3 %. При этом неоднородность образца проявляется в виде образования «ступеньки» на кривой, которая отсутствует в исходном образце.

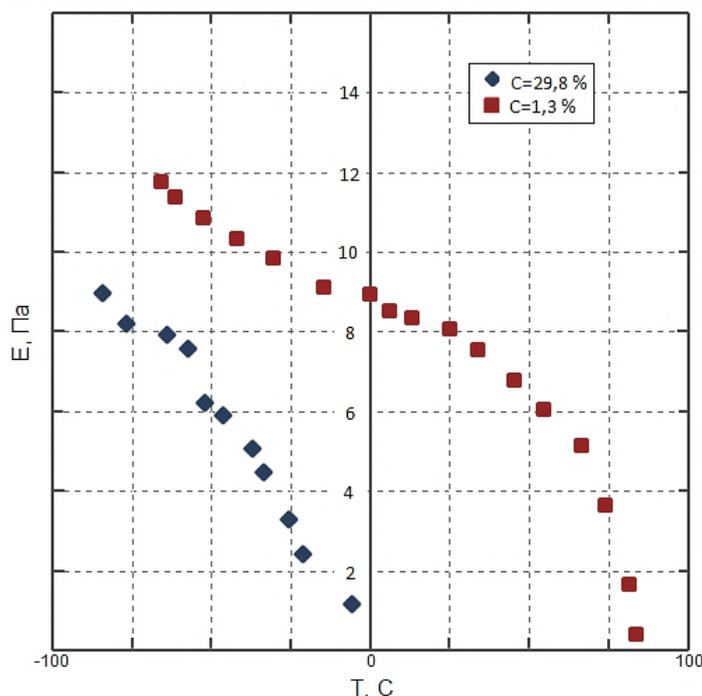


Рис. 6. Зависимости механического модуля ПВХ-пластиката от температуры (данные ДМА в исходном состоянии, поле старения в течение 68 суток при 105 °С)

Аналогичным образом можно рассмотреть влияние перехода стеклования и на другие физико-механические характеристики материала [12–15]. Например, были проанализированы термомеханические (ТМ) кривые для пластиката И-40-14 с разным содержанием пластификатора ДОФ. В ТМ-анализе измеряется деформация сжатия образца под действием груза P в процессе сканирования температуры T . Оставаясь в рамках линейного приближения, определим деформацию образца как отношение:

$$\Delta L = L_0 \cdot \frac{P}{E} = L_0 \cdot \frac{P}{E_1} \cdot \frac{1 + \omega \cdot \exp(-Q/T)}{1 + (E_2/E_1) \cdot \omega \cdot \exp(-Q/T)}, \quad (14)$$

где L_0 – исходный размер образца под нагрузкой P при начальной температуре $T < T_g$.

На рис. 7 приведен пример аппроксимации ТМ-кривой для ПВХ-пластиката марки И-40-14 с содержанием пластификатора ДОФ в количестве 45 м. ч. Аналогичные расчеты были проведены для этой марки пластиката, но с другим содержанием ДОФ. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Как видно из рисунка, описание экспериментальных данных вполне адекватное (как и должно быть при $\frac{E_2}{E_1} \ll 1$).

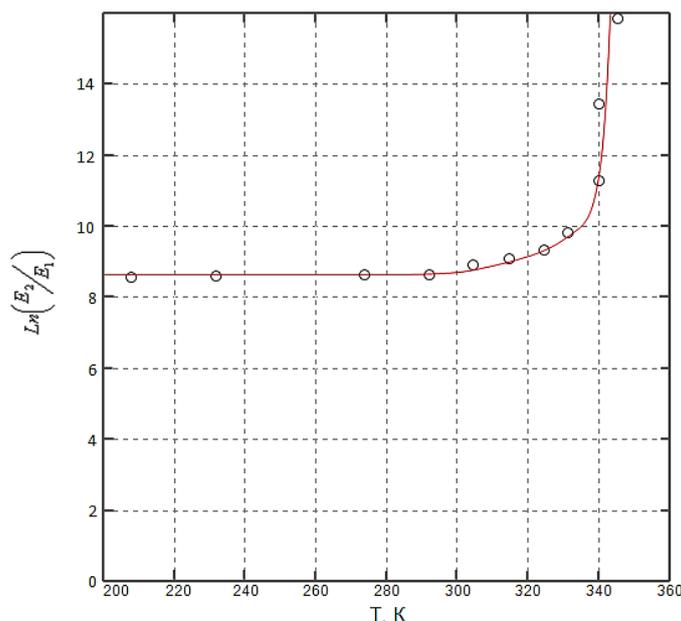


Рис. 7. Зависимость условной величины деформации от температуры (ТМА ПВХ пластика И-40-14 с ДОФ 45 м. ч.)

Таблица 2

Численные значения параметров величины деформации образца для ПВХ пластика марки И-40-14

Параметр	Содержание пластификатора, м. ч.			
	45	36	27	18
$L_0 \cdot \frac{P}{E_1}$	9,8	4,2	4,0	8,8
$\ln(\omega)$	28,8	21,6	25,4	38,1
Q	9 899	7 219	8 546	13 057
$\ln\left(\frac{E_2}{E_1}\right)$	-1,26	-2,24	-1,95	$-5,7 \cdot 10^4$
T_g , расчет по (8)	344	334	336	343

Выводы:

1. Авторы работы отчетливо сознают ограниченные возможности линейных приближений, которые были использованы при исследовании ПВХ пластикутов с различным содержанием пластификатора. Реальные соотношения значительно сложнее.

2. Даже в линейном приближении удастся вполне адекватно описать температурную и концентрационную зависимость различных механических показателей ПВХ пластика, что подтверждается экспериментальными данными.

3. Сформулирована и экспериментально подтверждена связь содержания пластификатора с температурой стеклования. При произвольной фиксации температуры стеклования можно получить оценку предельной концентрации пластификатора, при которой будет наблюдаться переход стеклования в заданной температурной области, что может найти непосредственное практическое значение.

4. Решена задача описания перехода стеклования ПВХ пластика в зависимости от температуры и содержания пластификатора (в той мере, в какой это позволяют линейные модели применительно к столь сложным системам).

Работа выполнена в рамках проекта в области фундаментальных и прикладных исследований «Комплект приборов для экологического мониторинга и нефтегазового комплекса» при поддержке Департамента образования и молодежной политики (приказ от 25.08.2017 № 1281) Ханты-Мансийского автономного округа – Югры и Сургутского государственного университета.

Литература

1. Быков Е. В., Кранихфельд Л. И., Румянцев Д. Д. Метод прогнозирования долговечности ПВХ-пластиката и изделий на его основе // *Электротех. пром-сть. Сер. Кабельная техника*. 1980. № 4 (182). С. 19–22.
2. Брагинский Р. П. Диффузионная десорбция пластификаторов – основной фактор старения поливинилхлоридных пластикатов // *Докл. АН СССР*. Т. 272. 1983. № 4. С. 889–891.
3. Čvorkov L., Popović I., Veličković S., Brankov K., Vukovljak V., Čvorkov L. Uticaj orekšivača na osobine PVCa // *Polimerii*. 1986. V. 7. № 1–2. P. 11–13.
4. Woo H.-K., Shaw M. T. Interaction of Plasticizers with PVC: Phase Behavior and Thermomechanical Properties of Plasticized PVC // *Journal of Vinyl Technology*. 1987. V. 19. № 4. P. 168–172.
5. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
6. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 430 с.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.
8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984. 463 с.
9. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
10. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
11. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 176 с.
12. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. М.: Мир, 1982. 592 с.
13. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 336 с.
14. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 368 с.
15. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. О происхождении компенсационного эффекта в случае реакции рекомбинации радикалов в облученных полимерах // *Кинетика и катализ*. 1960. Т. 1 С. 496–502.