

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+15):536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
РАДИАЦИОННОГО СШИВАНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ОЛИГОМЕРСОДЕРЖАЩИХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Червяков В. Л., Гузеев В. В.

Предложен метод количественной оценки действия различных факторов на эффективность радиационного сшивания многокомпонентных ПВХ-систем, основанный на применении ДТА высокого разрешения по температуре ($\Delta T = 10^{-4}$ на 1° изменения температуры процесса превращений). Изучено влияние олигомера и (или) наполнителя на характер сшивания ПВХ-композиций под действием излучения ^{60}Co . Количественно определены вклад олигомера и наполнителя в суммарное тепловыделение в процессе радиационного сшивания, а также эффект их взаимодействия. Погрешность метода $\pm 2,5\%$.

Известно, что механические свойства облученных полимеров, и в частности ПВХ, в основном определяются степенью их сшивания, которая в свою очередь зависит от содержания различных добавок в полимерной матрице, от условий облучения и многих других факторов [1–3]. При этом для надежного прогнозирования этих свойств необходимо количественно учитывать влияние конкурирующих факторов на отдельных стадиях процесса радиационной обработки, например вблизи второй гельточки, где механические свойства претерпевают сильные изменения [1, 4]. Однако существующие методы оценки эффективности радиационного сшивания (метод определения гель-фракции, метод определения равновесной степени набухания в растворителе и другие), являясь дискретными и, более того, разрушающими, не позволяют в полной мере решить поставленную задачу, что в значительной степени сдерживает разработку новых полимерных материалов.

В работе [5] предложен калориметрический метод для изучения многокомпонентных ПВХ-систем, способный селективно выявлять действие активных добавок в матрице ПВХ, а также количественно учитывать влияние температуры и среды облучения. Высокая чувствительность метода (10^{-5} Вт на миллиметр шкалы регистрирующего прибора) позволяет фиксировать соответствующие энергетические изменения в полимерах (величины разностной энталпии ΔH) за чрезвычайно малые промежутки времени. В связи с этим целесообразно использовать данный метод для оценки влияния нескольких факторов непосредственно в динамике процесса радиационного сшивания ПВХ-систем и, применяя многофакторный анализ, количественно определить вклад каждого из них, а также эффект их взаимодействия. В настоящей работе эта задача была решена применительно к наполненным олигомерсодержащим композициям на основе ПВХ.

Изучали влияние олигомера и(или) наполнителя на эффективность радиационного сшивания ПВХ. Для количественной оценки был выбран параметр $\Gamma = \Delta h(\alpha, \beta) / \Delta h(\alpha, 0)$, выраженный отношением величины изменения удельной энталпии (в расчете на 1 г ПВХ) наполненной системы (α – содержание олигомера, β – наполнителя в образце) к соответствующей среднестатистической величине изменения удельной энталпии ненаполненной системы. Такой выбор в силу аддитивных свойств энталпии позволяет выделить энергетический вклад олигомера и наполнителя.

Объектом исследования служили образцы кабельного пластиката, полученные вальцево-прессовым способом [6] и содержащие на 100 вес. ч. ПВХ 70 вес. ч. пластификатора – дигидододецилфталата, термостабилизаторы – 7 вес. ч. двухосновного фталата свинца и 0,5 вес. ч. двухосновного стеарата свинца, 0,6 вес. ч. антиоксиданта (дифенилолпропана), различное количество олигомера и наполнителя. В качестве олигомера использовали триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3), а в качестве наполнителя – химически осажденный мел. Содержание олигомера α и наполнителя β варьировалось в опытах от 10 до 50 вес. ч. и от 10 до 150 вес. ч. соответственно. Образцы имели форму дисков диаметром 27,2 мм и толщиной 1 мм.

Калориметрические исследования проводили с помощью установки для ДТА, описанной в работе [5]. С целью задания квазистационарных температурных условий для образца и эталона при помещении их в зону облучения была применена система тепловой компенсации, работающая в автоматическом режиме. В результате

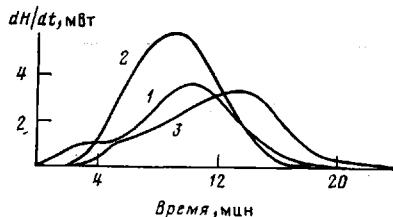


Рис. 1

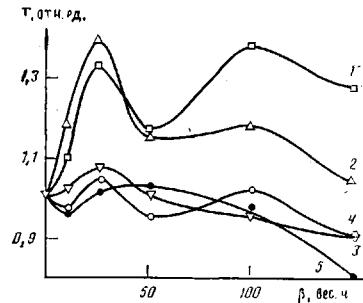


Рис. 3

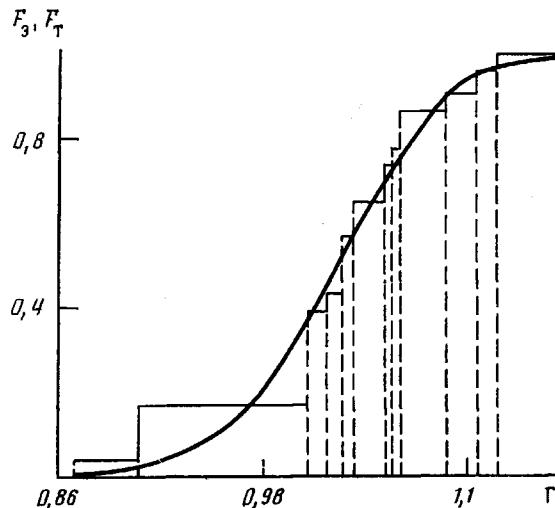


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДТА для образцов, содержащих 20 вес. ч. ТГМ-3 и 0 (1), 25 (2) и 100 вес. ч. мела (3)

Рис. 2. Распределение результатов измерения параметра Γ по абсолютной величине ошибки и распределение, отвечающее нормальному закону

Рис. 3. Зависимость среднестатистической величины параметра Γ от концентрации мела для исследованных образцов, содержащих 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 вес. ч. ТГМ-3 (5)

был достигнут высокий уровень разрешения по температуре $\Delta T/T \sim 10^{-4}$, что позволило с высокой точностью (не хуже $\pm 3\%$) измерять тепловые эффекты в субмалом интервале по дозе облучения 0,01–0,1 Мрад. Эталонными образцами служили предварительно облученные образцы кабельного пластика, имеющие рецептурный состав, идентичный исследуемым образцам. Калибровка установки проводилась по величине джоулева тепла, выделяемого в калибровочном нагревателе. Сшивание ПВХ проводили облучением образцов в атмосфере аргона при комнатной температуре. Мощность ионизирующего излучения, создаваемого изотопами $^{60}\text{Сo}$, составила 200 рад/с, скорость радиационного нагревания 0,125 град/мин.

Термограммы обрабатывали путем подсчета площади под кривой ДТА методом планиметрирования. В качестве примера на рис. 1 приведены ДТА-кривые для ненаполненного образца, содержащего 20 вес. ч. ТГМ-3, и наполненных образцов с тем же содержанием олигомера. Полученное таким образом значение величины изменения энталпии относили к массе чистого ПВХ в образце.

Зависимость удельной разностной энталпии Δh рассчитанной на 1 г ПВХ, от содержания ТГМ-3 α характеризуется следующими данными:

α , вес. ч.	10	20	30	40	50
Δh , Дж/г	24	48,8	85,1	120,5	156,1

В таблице представлены результаты проведенного двухфакторного эксперимента. Число параллельных опытов – три; это удовлетворяет условию воспроизводимости по Кохрану. Для последующего анализа экспериментальных данных необходимо проверить гипотезу о нормальном распределении дисперсий наблюдений. С этой целью была проведена серия параллельных опытов ($N=23$) с образцом одного типа ($\alpha=10$ вес. ч., $\beta=10$ вес. ч.). На рис. 2 представлена гистограмма выборочной функ-

Результаты измерений параметра Г в зависимости от содержания олигомера и наполнителя

β , вес. ч.	Значения параметра Г при a , вес. ч.				
	10	20	30	40	50
10	1,092	1,162	1,003	0,942	0,928
	1,137	1,181	1,005	1,023	0,98
	1,113	1,204	1,054	0,95	0,955
25	1,33	1,40	1,042	0,995	0,99
	1,345	1,407	1,134	1,052	1,025
	1,316	1,351	1,048	1,097	1,019
50	1,177	1,13	1,036	0,976	0,992
	1,238	1,188	0,954	0,936	1,038
	1,396	1,14	1,023	0,941	1,045
100	1,344	1,169	0,948	1,038	0,942
	1,359	1,143	0,952	0,983	0,987
	1,446	1,222	0,993	1,033	0,985
150	1,307	1,07	0,847	0,876	0,784
	1,2	1,05	0,895	0,897	0,846
	1,308	1,01	0,923	0,929	0,751

ции распределения F_α , полученная экспериментально, а также теоретическая функция F_T соответствующего нормального распределения [7]. Проверка гипотезы по критерию Колмогорова при жестком уровне значимости $p=0,2$ дает

$$\max|F_\alpha - F_T| \sqrt{N} = 0,96 < \lambda_{0,8}$$

где $\lambda_{0,8}$ – квантиль функции распределения Колмогорова, равный 1,07. Таким образом, критерий согласия выполняется, что подтверждает нормальный закон распределения дисперсии наблюдений и позволяет применить для оценки результатов эксперимента дисперсионный анализ.

Для оценки влияния фактора α , изучаемого на пяти уровнях (таблица), применим однофакторный дисперсионный анализ. Используя рекомендации Пустыльника, найдем выборочную дисперсию наблюдений s_α^2 и дисперсию воспроизводимости s_0^2 при фиксированной величине фактора β . Например, полагая $\beta=10$ вес. ч, получим $s_\alpha^2=0,036$, $s_0^2=0,0008$. Влияние фактора α значимо, если удовлетворяется критерий согласия Фишера, т. е. должно выполняться условие $s_\alpha^2/s_0^2 > F_{1-p}$. Во всех случаях, рассматриваемых ниже, квантиль распределения Фишера, взятый по уровню значимости $p=0,05$, составляет одну и ту же величину, а именно $F_{0,95}=3,5$. В данном примере $s_\alpha^2/s_0^2=45$ и, следовательно, влияние фактора α значимо. Тогда его дисперсия, оцененная по формуле $\sigma_\alpha^2 \approx (s_\alpha^2 - s_0^2)/n$ (n – число параллельных опытов), составит $\sigma_\alpha^2=0,01$. Удобно оценивать влияние переменного фактора, рассматривая отношение его дисперсии к дисперсии воспроизводимости. В конкретном случае имеем $s_\alpha^2/s_0^2 \approx 14,8$. Как показывает расчет, фактор α значим при любых значениях β . Ниже представлены результаты дисперсионного анализа.

β , вес. ч.	10	25	50	100	150
σ_α^2/s_0^2	14,8	29,7	6,4	31,7	5,9

Из приведенных данных следует, что изучаемый фактор проявляет себя экстремально в двух ситуациях, а именно, при $\beta=25$ вес. ч. и $\beta=100$ вес. ч., что, по-видимому, свидетельствует о двойном механизме взаимодействия ТГМ-3 с матрицей ПВХ в исследуемых образцах. В пользу этого утверждения свидетельствует вид термограмм, которые имеют двугорбый характер. Анализируя ход, в частности, ДТА-кривой ненаполненного образца (рис. 1, кривая I), а также принимая во внимание результаты работы [8], в которой были получены фазовые диаграммы для систем ПВХ – олигомер, можно предположить, что в рассматриваемом примере гетерогенность заложена изначально. Поэтому процесс радиационного отверждения протекает одновременно в двух фазах, неравнозначных по содержанию олигомера. Одна фаза (фаза I) – это раствор ТГМ-3 в ПВХ, а другая (фаза II) – ТГМ-3, либо раствор ПВХ в ТГМ-3. При наполнении мелом, как показано в работе [9], происходит фракционное разделение ТГМ-3 на активный компонент, адсорбированный наполнителем, и менее активный объемный компонент. Так как размеры обогащенных олигомером включений, образующихся в ходе отверждения из фазы II, значительно больше соответствующих частиц, образующихся из фазы I [10], следует ожидать, что вклад наполнителя при формировании адсорбционного слоя отдельно взятой фазы будет различным.

Влияние фактора β изучаемого также на пяти уровнях (таблица), было оценено по способу, описанному выше. Соответствующие результаты можно представить в

виде следующего ряда:

α , вес. ч.	10	20	30	40	50
s_0^2/s_0^2	5	16,2	2,6	2,1	8,5

Как видно из приведенных данных, фактор β (наполнитель) максимально проявляет себя в единственной ситуации, а именно, при $\alpha=20$ вес. ч. Следует предположить, что механизм действия наполнителя в рассматриваемой системе моновариантен и определяется эффектом насыщения адсорбционного слоя [11]. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости параметра Γ , усредненного по трем параллельным опытам. Кривые 1 и 2 характеризуются наличием двух максимумов. Селективный максимум расположен в окрестности $\beta \approx 25$ вес. ч. и диффузный — в области значений $\beta=100$ вес. ч.

Основываясь на гетерогенной модели, можно отождествить наблюдаемый селективный максимум параметра Γ с процессом сшивания в адсорбционном слое фазы II, а диффузный максимум — с процессом сшивания в адсорбционном слое фазы I. Различное поведение параметра Γ в выделенных областях при этом объясняется существенным различием скоростей полимеризации олигомера в фазах I и II [12]. Следует отметить, что при $\beta \approx 25$ вес. ч. с изменением содержания олигомера параметр Γ сначала (при $\alpha < 20$ вес. ч.) незначительно растет, а затем резко уменьшается. Такое поведение, предположительно, можно объяснить тем, что в адсорбционном слое предельная конверсия выше, чем в объемной фракции, благодаря ориентации молекул олигомера на поверхности наполнителя [13]. В результате до насыщения слоя олигомером величина Γ должна оставаться неизменной (если пренебречь изменением физического состояния образца), а затем плавно уменьшаться из-за увеличения объемной доли олигомера и, как следствие, снижения результирующей величины предельной конверсии. Наблюданное резкое снижение величины Γ , по-видимому, связано с частичным растворением ПВХ в образующемся из объемной фракции β -полимере. С этой же точки зрения можно объяснить и «опускание» кривых 3–5 (рис. 3). Показательно, что термограмма, соответствующая области насыщения $\alpha = 20$ вес. ч., при $\beta \approx 25$ вес. ч. сдвинута в низкотемпературную область и имеет четко выраженную гауссовую форму (рис. 1, кривая 2).

Для количественной оценки возможного взаимодействия олигомера с наполнителем в исследуемой системе воспользуемся, как и ранее, критерием Фишера и данными двухфакторного дисперсионного анализа. Тогда, очевидно, имеем $ns_{00}^2/s^2 \geq F_{1-p}$, где s^2 — средневзвешенная дисперсия по всем сериям, а s_{00}^2 — соответствует рассеянию среднего параллельных наблюдений и складывается из дисперсии взаимодействия и дисперсии случайности. Производя вычисления стандартным способом, получим $s_{00}^2=0,005$; $s^2=0,0015$; $ns_{00}^2/s^2=10$.

Квантиль распределения Фишера, взятый по уровню значимости $p=0,05$, равен 1,9. Очевидно, что фактор взаимодействия следует признать значимым. Соответствующая дисперсия взаимодействия

$$\sigma_{\alpha\beta}^2 = s_{00}^2 - s^2/n = 0,0045$$

Оценивая дисперсии отдельных факторов α и β , находим $\sigma_\alpha^2=0,02$, $\sigma_\beta^2=0,004$. Сравнивая полученные данные, можно заключить, что влияние наполнителя в исследуемой системе реализуется через взаимодействие его с олигомером, например, через И-комплекс, как показано в работе [9].

Для оценки точности метода примем в качестве генеральной средневзвешенную дисперсию s^2 . Тогда допустимая дисперсия очевидно равна $s^2/n=0,0005$, что по правилу двух «сигм» соответствует погрешности измерений $\pm 2,5\%$.

Таким образом, разработанный термодинамический метод позволяет количественно оценить вклад в суммарное тепловыделение олигомера и наполнителя как отдельно взятых, так и в их взаимосвязи, а также выявлять механизм их действия в сложных полимерных системах. Экстремальная зависимость параметра Γ в области характерных концентраций олигомера ($\alpha=20$ вес. ч.) и наполнителя ($\beta=25$ вес. ч.) указывает на возможность использования его в качестве критериального параметра при оптимизации технологии получения композиционных ПВХ-материалов. Данный метод можно применить для оценки влияния любого физического фактора, имеющего отношение к энергетике процесса радиационного сшивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Salmon W. A., Loan L. D. // J. Appl. Polymer Sci. 1972. V. 16. № 3. P. 671.
2. Николаев В. И., Дакин В. И., Егорова Е. С., Карпов В. Л. // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. № 5. С. 438.
3. Дакин В. И., Данченко А. В., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2211.
4. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. С. 69.
5. Червяков В. Л., Гузеев В. В., Шуров А. Ф. // Завод. лаб. 1986. Т. 52. № 7. С. 31.
6. Гузеев В. В., Мартынова Л. М., Шкаленко Ж. И., Уртминцева Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 411.
7. Пустыльник Е. И. Статистические методы обработки наблюдений. М., 1972. 288 с.
8. Котова А. В., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 460.

9. Гузеев В. В., Можухин В. Б., Нозрина Ф. Д., Малинский Ю. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 612.
10. Межиковский С. М. Олигомеры. М., 1983. С. 46.
11. Можухин В. Б., Гузеев В. В., Юшкова С. М. // Пласт. массы. 1985. № 8. С. 28.
12. Межиковский С. М., Жильцова Л. А., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 42.
13. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 53.

Поступила в редакцию
31.VII.1986

THERMODYNAMIC METHOD FOR THE STUDY OF RADIATION-INDUCED CROSSLINKING OF FILLED OLIGOMER-CONTAINING COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLYVINYL CHLORIDE

Chervyakov V. L., Guzeev V. V.

S u m m a r y

The method of quantitative evaluation of the action of various factors on efficiency of radiation-induced crosslinking of multicomponent PVC-systems is proposed based on application of DTA method of high temperature resolution ($\Delta T=10^{-4}$ ° per one degree of the change of process temperature). Influence of oligomer and (or) filler on the character of PVC-compositions crosslinking under the action of ^{60}Co irradiation has been studied. The contributions of oligomer and filler into total heat release during radiation-induced crosslinking and the effect of their interaction have been quantitatively determined. The error of the method is equal to $\pm 2.5\%$.

УДК 541.64:539.55:547.391

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И СОЛЕЙ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ОДНУМУ ЗНАЧЕНИЮ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ

Ицкович Л. А., Кабо В. Я.

Исследована возможность определения характеристической вязкости сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты в водно-солевых растворах по одному значению относительной вязкости. Предложен подход, позволяющий осуществлять эту процедуру для растворов в широкой области изменения термодинамического качества растворителя. Применимость предлагаемого подхода подтверждена на большом статистическом материале.

Существуют различные способы экстраполяции зависимости приведенной вязкости от концентрации c к $c=0$ для вычисления значений $[\eta]$ [1]. Интересным представляются способы аналитической экстраполяции по одному значению η_{rel} (так называемые одноточечные методы). Такие методы позволяют уменьшить объем экспериментальной работы, а в определенных случаях являются единственными возможными для определения $[\eta]$ макромолекул в растворе (например, некоторые случаи измерения $[\eta]$ в водно-солевых растворах полиэлектролитов, измерение $[\eta]$ вблизи области фазового разделения).

В настоящей работе анализируется возможность применения одноточечных методов к определению $[\eta]$ сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты (I) в различных водно-солевых растворителях, когда качество растворителя меняется от хорошего до близкого к θ -растворителю.

Как показано в работе [2], выбор уравнения не может быть сделан априори, так как требуется знание величины константы Хаггинса K_1 , коэффициента в уравнении концентрационной зависимости вязкости разбавленных растворов полимеров

$$\eta = \eta_0 (1 + c[\eta] + K_1 c^2 [\eta]^2 + \dots),$$

а также знания того, как зависит K_1 от качества растворителя и условий проведения эксперимента (например, градиента скорости сдвига).