

## **ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ НАПОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*Изложены результаты исследований температурного диапазона процесса стеклования трёх образцов линолеума.*

*Ключевые слова: строительные материалы, температура стеклования, пожароопасный режим, высокоскоростной и низкоскоростной нагрев.*

*G.N. Isakov, A.R. Manaeva*

## **STUDY OF GLASS TRANSITION FLOOR COVERINGS BASED ON POLYVINYL CHLORIDE**

*The results of study of temperature range of glass transition process three samples of linoleum are given.*

*Key words: building materials, glass transition temperature.*

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 5 сентября 2014 г.

### **Анализ литературных данных**

Одной из важнейших проблем в химии и физике полимеров является синтез полимеров с заранее заданными свойствами. Из ряда наиболее значимых характеристик полимеров можно назвать температуру стеклования ( $T_C$ ). Прогноз  $T_C$  полимеров еще до их синтеза по параметрам химического строения повторяющегося звена макромолекулы представляется актуальной задачей [1]. Стеклование можно представить себе как результат фиксации положения каждого сегмента в пространстве за счёт возникновения локальных межмолекулярных связей между функциональными группами, входящими в состав сегментов. Стеклование полимеров под действием температуры является механическим, связанным с превращением неупругого отклика системы в упругий в результате увеличения скорости воздействия на неё.

Чем больше сила воздействия на систему, тем меньше время и тем больше нижняя и верхняя границы области стеклования вещества. Следовательно, при увеличении скорости нагрева вся область стеклования смещается в сторону высоких, а при уменьшении – в сторону низких температур, то есть процесс стеклования является кинетическим релаксационным процессом [2]. Релаксационные процессы имеют большое практическое значение, так как в условиях эксплуатации многие полимерные материалы претерпевают мгновенную деформацию или многократные деформации при больших частотах воздействия. Материалы должны испытываться в условиях, близких к эксплуатационным, то есть при больших частотах воздействия [3].

Релаксационный характер процесса стеклования связан с медленной перегруппировкой цепей и надмолекулярных структур вблизи температуры стеклования. При низких скоростях нагрева стеклообразное состояние наступает в области низких температур, так как релаксационные процессы протекают чрезвычайно медленно и термодинамическое устойчивое состояние наступает быстрее [3].

Из кинетической теории стеклования следует согласующийся с экспериментальными данными вывод, что время релаксации прямо пропорционально скорости нагрева. Эквивалентность влияния температуры и времени является важным признаком релаксационного процесса. Рост времени релаксации связан с резким уменьшением степеней свободы. При медленном нагревании время релаксации длительное и можно обеспечить медленное изменение температуры, чтобы система находилась в состоянии термодинамического равновесия. Если изменение температуры производится небольшими скачками, то за время между этими скачками система успевает срелаксировать в новое равновесное состояние [4]. Поэтому при небольших скоростях нагрева температура стеклования низкая.

Известно, что высокоэластическая деформация также носит релаксационный характер, при этом она зависит не только от величины приложенного воздействия, а также от времени действия силы. При увеличении времени действия силы, то есть при низких скоростях нагрева, релаксационные процессы более выражены, это приводит к уменьшению температуры стеклования полимера. С повышением температуры время релаксации уменьшается, то есть вследствие увеличения интенсивности теплового движения звеньев их перегруппировки происходят быстрее. Влияние скорости нагрева на величину релаксационных свойств в литературе известно под названием "принципа температурно-временной суперпозиции", согласно которому действие температуры на релаксационные свойства эквивалентно умножению (или делению) временной шкалы на определенный для каждой температуры коэффициент. Чем больше частота воздействия или скорость деформации, тем выше температура стеклования. Отсюда вытекает очень важный практический вывод: один и тот же материал при малых частотах деформации (большие времена воздействия) может проявлять высокоэластические свойства, а при больших частотах – вести себя как стеклообразный. Это обстоятельство следует учитывать при эксплуатации изделий из полимерных материалов, которые подвергаются динамической нагрузке при низких температурах.

Одним из наиболее часто используемых полимерных материалов в настоящее время является *поливинилхлорид (ПВХ)*. Спрос на него обеспечивается доступностью сырья, приемлемой стоимостью и высокими эксплуатационными характеристиками. В строительной технике ПВХ-продукт полимеризации хлористого винила  $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$  в основном используют при производстве различных материалов для полов, гидроизоляционных и декоративных пленок, труб, изделий конструкционного значения.

ПВХ – наиболее разноплановый из всех известных полимерных материалов. Области его применения варьируются от строительных изделий, таких как жесткие трубы, сайдинг (внешняя обшивка стен) и профили, до полужестких напольных и стеновых покрытий и далее до эластичных проводов и кабелей и однослойных кровельных материалов. Уникальные свойства ПВХ и его низкая цена делают его материалом, способным конкурировать с любыми полимерами в очень многих областях [5].

В качестве объекта исследования авторами выбраны покрытия напольные на основе поливинилхлорида ввиду того, что они подвергаются наибольшей статической и динамической нагрузке в процессе эксплуатации.

У чистого ПВХ имеются несимметрично расположенные полярные группы C-Cl, цепь жесткая, это увеличивает межмолекулярное взаимодействие и повышает температуру стеклования. Для чистого поливинилхлорида температура стеклования составляет 80 °С, что ограничивает его эксплуатацию в чистом виде. Для улучшения эксплуатационных характеристик в него добавляют пластификаторы, они увеличивают температуру стеклования полимера, благодаря этому эксплуатация изделия возможна в более широком интервале температур.

При высокой скорости нагрева термодинамическое равновесие системы наступает позже за счет увеличения времени релаксации системы. За счет этого процесс стеклования смещается в сторону высоких температур.

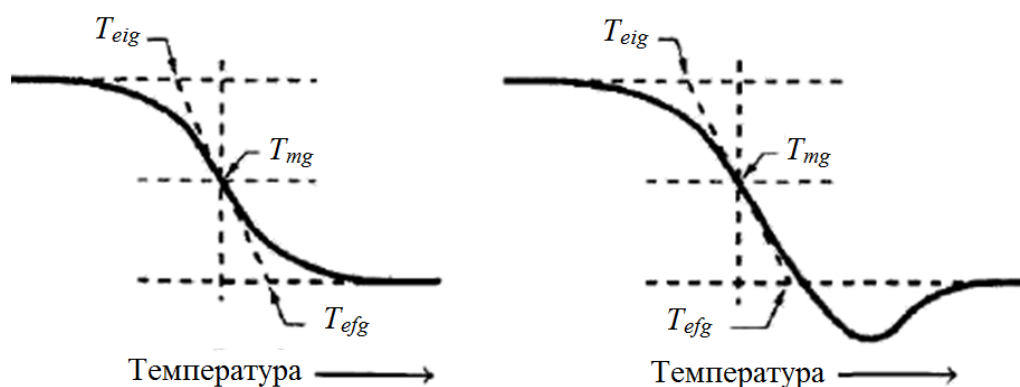
При выборе материала желательно, чтобы температура стеклования лежала вне рабочего диапазона и диапазона температурного воздействия при изготовлении устройства, что, однако, часто обеспечить не удастся. Предлагаемый авторами вариант расчёта температур стеклования позволяет убедительно прогнозировать эксплуатационные свойства линолеума на основе поливинилхлорида и определять перспективные материалы с оптимальными свойствами.

### **Методика исследования**

Важным моментом является проблема определения температуры стеклования. Существует множество способов определения температуры стеклования: иногда её определяют как температуру, при которой вязкость достигает определенного значения. По мнению автора [4], более естественно связывать температуру стеклования с наблюдаемыми при переходе критическими явлениями, при которой какая-нибудь из величин, испытывающих при стекловании значительное изменение, изменяется наполовину этого значения. В современной **древесно-стружечной конструкции (ДСК)** за эту величину принято изменение удельной теплоёмкости ( $C_p$ ) как количество теплоты, необходимое для нагрева тела на 1 градус при постоянном давлении.

Современным методом исследования области стеклования полимера является дифференциальная сканирующая калориметрия. Стеклование здесь изучается по температурной зависимости теплоёмкости  $C_p$ , которая зависит от возможных видов движения молекул. Если время релаксации системы меньше времени подвода тепла, молекулы образца успевают перегруппироваться и теплоёмкость меняется постепенно. При увеличении скорости нагрева (быстром подводе тепла) молекулы не успевают перегруппироваться и  $C_p$  меняется постепенно. С повышением температуры время релаксации уменьшается, при некоторой температуре время релаксации становится меньше времени, в течение которого подводится тепло, перестройка происходит в очень короткий промежуток времени, что соответствует резкому увеличению  $C_p$  [3].

Исследования проводились на синхронном термоанализаторе "Netzsch STA 409 PC" трёх образцов линолеума на основе поливинилхлорида при скоростях нагрева 5, 10, 15, 20, 25 градусов в минуту в температурном диапазоне от 25 до 1000 °С согласно ГОСТ Р 55135-2012 [6]. За температуру стеклования принималась температура, соответствующая середине диапазона температур, в котором происходит стеклование. За экстраполированную температуру начала стеклования ( $T_{eig}$ ) принимали температуру, соответствующую точке на кривой ДСК, в которой экстраполированная исходная базовая линия низкотемпературной стороны кривой пересекается с касательной к кривой в точке перегиба (рис. 1). За экстраполированную температуру конца стеклования ( $T_{efg}$ ) принимали температуру, соответствующую точке на кривой ДСК, в которой экстраполированная исходная базовая линия высокотемпературной стороны кривой пересекается с касательной к кривой в точке перегиба (рис. 1). За температуру в средней точке ( $T_{mg}$ ) принимали температуру, соответствующую точке на кривой ДСК, в которой кривая пересекается линией, равноудаленной от двух экстраполированных линий (рис. 1).



**Рис. 1.** Пример определения температуры стеклования по кривой ДСК [6]

Обработку результатов анализа, определение температурной области процесса стеклования, а также изменение теплоёмкости при этом проводили в программе Netzsch Proteus Analysis.

## Результаты исследований и их обсуждение

При обработке кривых ДСК в программе Netzsch Proteus Analysis были получены следующие данные при нагреве трех образцов линолеума в температурном интервале от 25°C до 1000°C (таблица 1,2,3).

Таблица 1

### Характеристика процесса стеклования при нагреве образца линолеума "Акцент тимбер"

Характерная точка	$T_{eig}, ^\circ\text{C}$	$T_{mg}, ^\circ\text{C}$	Перегиб, $^\circ\text{C}$	$T_{efg}, ^\circ\text{C}$	Изменение $C_p$ , Дж/(г·К)
5 град/мин	217,4	221,2	223,5	226	3,388
10 град/мин	229,8	241	233,7	246,9	3,547
15 град/мин	217,9	222,4	218,6	224,1	0,833
20 град/мин	220,1	351,6	222,4	237,2	2,135
25 град/мин	489,5	551,8	483,7	474,7	3,484

Таблица 2

### Характеристика процесса стеклования при нагреве образца линолеума "Танго-4"

Характерная точка	$T_{eig}, ^\circ\text{C}$	$T_{mg}, ^\circ\text{C}$	Перегиб, $^\circ\text{C}$	$T_{efg}, ^\circ\text{C}$	Изменение $C_p$ , Дж/(г·К)
5 град/мин	672,2	672,1	672,9	733	1,9
10 град/мин	715	621,1	731,6	620,5	10,376
15 град/мин	697	684,1	738,6	707,7	3,026
20 град/мин	706,9	695,6	742	713,7	2,22
25 град/мин	723,7	757,1	764,3	772,2	7,752

Таблица 3

### Характеристика процесса стеклования при нагреве образца линолеума "Мода-602"

Характерная точка	$T_{eig}, ^\circ\text{C}$	$T_{mg}, ^\circ\text{C}$	Перегиб, $^\circ\text{C}$	$T_{efg}, ^\circ\text{C}$	Изменение $C_p$ , Дж/(г·К)
5 град/мин	446,1	679	450	443,6	0,138
10 град/мин	513,9	710,3	508,3	539,3	1,676
15 град/мин	505	352,9	483,9	474	4,368
20 град/мин	346	340,1	334,8	333,4	1,826
25 град/мин	отсутствует				

Из данных таблиц видно, что лучшими эксплуатационными характеристиками в условиях повышенной тепловой нагрузки обладает линолеум на основе поливинилхлорида "Танго-4". С увеличением скорости нагрева температурный диапазон стеклования резко уходит в область высоких температур у образца линолеума "Акцент тимбер", это свидетельствует о том, что процесс стеклования является релаксационным, так как при увеличении температуры время релаксации увеличивается. Образец линолеума "Мода-602" также обладает высокими значениями температур стеклования, при нагреве 15 градусов в минуту происходит резкий скачок значения теплоёмкости, и температура стеклования убывает. В условиях пожара (нагрев свыше 20 градусов в минуту) линолеум "Мода-602" также будет обладать высокими эксплуатационными характеристиками и низкой температурой самовоспламенения.

### Литература

1. **Коллар А. Н., Губанов В.А.** Прогнозирование температур стеклования фторсодержащих полимеров // Фторные заметки. № 5 (78). 2011.
2. **Кочнев А.М. и др.** Физикохимия полимеров. Казань: Изд-во "Фэн", 2003. 512 с.
3. **Тагер А.А.** Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
4. **Черноуцан А.И.** Физические свойства процесса стеклования // Соросовский образовательный журнал. Т. 7. № 3. 2001. С. 103-109.
5. **Гуткович С.А.** Особенности получения и применения поливинилхлорида с различными физико-химическими характеристиками: автореф. ... д-ра техн. наук. Специальность 02.00.06 "Высокомолекулярные соединения". М., 2011.
6. **ГОСТ Р 55135-2012 (ИСО 11357-2:1999).** Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования.