

УДК 541.64:542.943

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Эмануэль Н. М.

Рассмотрены основные кинетические закономерности термоокислительного старения полимеров и материалов из них. Обсуждены вопросы неингибирированного и ингибирированного окисления, пути расходования стабилизаторов в полимерных материалах при эксплуатации, методы количественного определения антиоксидантов в полимерных материалах, старения полимеров под действием озона.

Введение

Широкое распространение полимерных материалов в различных областях деятельности человека — одна из характерных черт второй половины ХХ века. Обладая комплексом положительных свойств, полимерные материалы имеют серьезный недостаток, связанный с их старением в процессе хранения и эксплуатации [1–3]. Металлы служат 15 и более лет. Полимерные материалы и детали, изготовленные на их основе, имеют в большинстве случаев более короткий срок службы (парниковая ПЭ-пленка — 1,5 года, резинотехнические изделия — 5–7 лет).

В процессе переработки, хранения и эксплуатации полимеры могут подвергаться действию многочисленных факторов, из которых самыми распространенными являются температура и кислород. Эти факторы вызывают инициирование и развитие химических и физических превращений, приводящих к изменению свойств полимерных материалов, т. е. к их старению.

**Особенности термоокислительного старения
твердых полимеров**

Окисление твердых полимеров, расплавов полимеров имеет много общих черт с жидкофазным окислением: индукционные периоды на кинетических кривых поглощения кислорода, автоускорение процесса, одинаковые по характеру продукты; во многих случаях все эти процессы протекают по одной и той же схеме реакций.

Однако термоокислительное старение твердых полимеров имеет ряд принципиальных особенностей, присущих как твердофазным процессам, так и реакциям высокомолекулярных соединений [3].

В реальных полимерных материалах имеется неоднородность структуры и свойств по объему. Современные физико-химические методы позволяют выявить области неоднородности широкого масштаба — от миллиметров до нанометров. Это надмолекулярные структуры — сферолиты, фибриллы, ламели, кристаллиты, а также макро- и микро-поры. На молекуларном уровне неоднородность полимеров проявляется в разнозвездности (в макромолекулах содержатся звенья различного химического состава), полимолекулярности, в наличии участков в макромолекуле, состоящих из различных конформеров.

Кроме того, в полимерных материалах могут содержаться различные технологические добавки (стабилизаторы, пластификаторы, наполнители, красители) и примеси (катализаторы, инициаторы). Все это заставляет принять, что в полимерных материалах процесс окисления будет развиваться неравномерно, преимущественно в некоторых очагах, и чрезвычай-

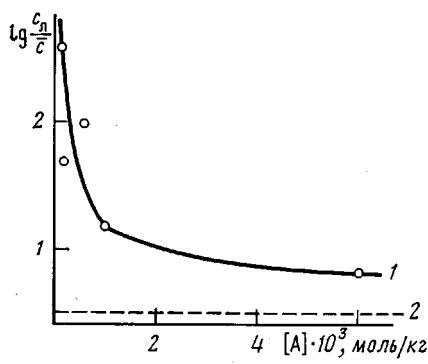


Рис. 1

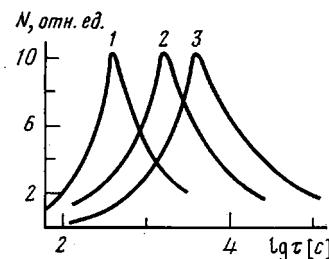


Рис. 2

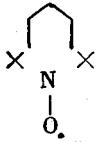
Рис. 1. Зависимость степени концентрирования 2-окси-4-октоксибензофенона в изотактическом ПП от концентрации неозона Д (1). Экспериментальные значения $c_{\text{л}}/\bar{c}$ соответствуют $c_{\text{л}}=0,04$ моль/л; 2 – зависимость, соответствующая равномерному распределению стабилизатора в аморфной фазе ПП

Рис. 2. Спектры времен релаксации сегментального движения в аморфных полимерах. Зависимость относительного числа сегментов от логарифма их времени релаксации: 1 – ПММА (120°), 2 – ПВА (20°), 3 – ПВХ (70°)

но важно установить, какие структурные элементы связаны с этими очагами и поэтому наиболее уязвимы и нуждаются в защите.

Структурно-физическая неоднородность создает неоднородность в пространственном распределении реагентов в полимерном материале (кислорода, макрорадикалов, концевых и гидроперекисных групп, низкомолекулярных продуктов и др.). Их локальные концентрации могут отличаться от средних, рассчитанных на весь объем полимера, и это обстоятельство существенно влияет на кинетические закономерности старения.

Так, рассмотрение распределения нитроксильного радикала танана



в полимерах, изученное методом ЭПР по дипольному уширению

линий спектра [4], показало, что именно степень кристалличности x в основном определяет локальную концентрацию в соответствии с соотношением

$$\frac{c_{\text{л}}}{\bar{c}} \approx \frac{1}{1-x}, \quad (1)$$

где $c_{\text{л}}$ и \bar{c} – локальная и средняя концентрации вещества в полимере (табл. 1).

На величину локальной концентрации влияет не только степень кристалличности, но и добавки, вводимые в материал. Например, локальная концентрация фотоабсорбера – 2-окси-4-октоксибензофенона, измеренная по тушению им люминесценции антиоксиданта неозона Д (*N*-фенилнафтиламин-2) в изотактическом ПП ($x=0,69$), почти на два порядка превосхо-

Таблица 1

Влияние кристалличности на распределение нитроксильных радикалов в полимерах

Полимер	Степень кристалличности	$c_{\text{л}}/\bar{c}$	$\frac{1}{1-x}$
ПЭ ПП	0,70	2,8	3,3
	0,46	1,9	1,85
	0,72	2,4	3,6
Полиформальдегид	Монокристалл	70	—

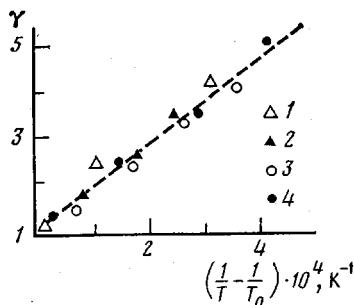


Рис. 3

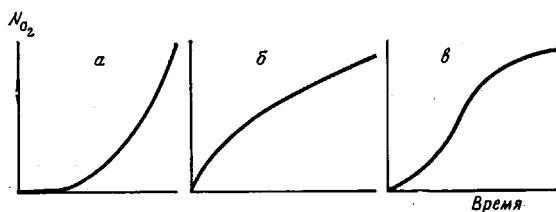


Рис. 5

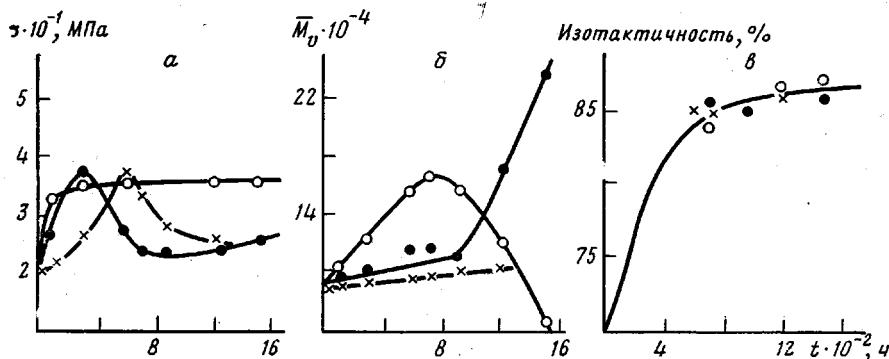


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость ширины спектра времен релаксации для ПММА (1), ПС (2), ПВХ (3) и ПВА (4)

Рис. 4. Термоокислительное старение ПП при 90 (1), 80 (2) и 70° (3): а – изменение разрывного напряжения, б – молекулярной массы и в – изотактичности полимера

Рис. 5. Основные типы кинетических кривых поглощения кислорода при термоокислительном старении полимеров. Кривые приведены в соответствии с уравнениями (5) (а), (6) (б) и (7) (в)

дит среднюю концентрацию, причем $c_{\bar{a}}/\bar{c}$ значительно зависит от содержания в материале неозона Δ (рис. 1) [5].

Неоднородность полимерного материала порождает широкий амплитудно-частотный спектр молекулярных движений в полимере. Метод термостимулированной деполяризации позволяет подробно изучать структуру этого спектра [16]. Аморфные карбоцепные полимеры, ПММА, ПВХ и ПВА имеют близкие по форме распределения времен релаксации. Распределения по временам релаксации $H(\tau)$, энергиям активации $H(E)$ сегментального движения в этих полимерах описываются экспоненциальными уравнениями

$$H(\tau) = N(\tau) = C \exp \left(- \frac{|\lg \tau_m - \lg \tau|}{\gamma} \right) \quad (2)$$

$$H(E) = N(E) = C' \exp \left(- \frac{|E_m - E|}{\alpha} \right), \quad (3)$$

где τ_m и E_m – соответственно время релаксации и энергия активации в максимуме функции; γ и α – половина ширины распределения по временам релаксации и энергиям активации на $1/e$ части высоты. На рис. 2 приведены спектры времен релаксации (в зависимости от относительного числа частиц N от логарифма времен релаксации τ) для трех полимеров вблизи температуры стеклования T_c .

Ширина энергетического спектра для различающихся по структуре полимеров близка и составляет 170 ± 5 кДж/моль (~ 40 ккал/моль), несмотря на различия в значениях наиболее вероятного (среднего) времени релаксации. Этот результат является, по-видимому, следствием одинакового распределения по плотностям упаковки в аморфных полимерах.

Ширина спектра времени релаксации сегментального движения сильно зависит от температуры. При температуре стеклования она близка для всех полимеров и составляет $\gamma=1\pm0,2$ (один частотный порядок). С понижением температуры ширина спектра увеличивается до 5 порядков. Температурная зависимость ширины спектра времен релаксации в полимерах описывается единым уравнением

$$\gamma=\gamma_{T_c} + \frac{\alpha}{R} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_c} \right), \quad (4)$$

где γ_{T_c} — ширина в точке стеклования, α — ширина распределения по энергиям активации (170 кДж/моль).

На рис. 3 приведена температурная зависимость ширины спектра релаксации сегментального движения в трех аморфных полимерах. Существование единой температурной зависимости свидетельствует о том, что ширина $H(\tau)$ в аморфных полимерах одинакова при температурах, равноотстоящих от точки стеклования. Таким образом, набор констант скоростей химической реакции в полимере должен быть тем шире, чем ниже температура, при которой проводится реакция. Этим объясняется известный факт — протекание при низких температурах химических процессов по законам ступенчатой кинетики.

Типы кинетических кривых

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по кинетике изменения различных свойств полимеров при термоокислительном старении.

На рис. 4 приведены кинетические кривые изменения разрывного напряжения, ММ, изотактичности при термоокислительном старении ПП в интервале температур 70—90° [7]. Параметры, характеризующие свойства полимера (σ , M_v), сложным образом зависят от времени и температуры, и установить по их изменению механизм старения трудно. Наиболее часто при термоокислительной деструкции измеряют количество поглощенного кислорода на единицу массы полимерного материала.

Анализ экспериментальных данных по поглощению кислорода при термоокислительной деструкции различных полимеров как в открытых, так и в закрытых системах показал, что встречается три основных типа кинетических кривых (рис. 5): кривые автоускоренного типа с четко выраженным периодом индукции; кривые, экспоненциально убывающие во времени, и S-образные кинетические кривые.

Кривые первого типа описываются уравнением

$$N_{O_2}=a(t-t_0)^2, \quad (5)$$

где N_{O_2} — количество молей кислорода, поглощенного килограммом полимера; a — константа; t_0 — время, начиная с которого выполняется уравнение (4), т. е. процесс идет в режиме автокисления. Параметры a и t_0 зависят от структуры полимера, давления кислорода и температуры. Это уравнение справедливо для неглубоких степеней окисления.

Кинетические кривые первого типа характерны для полимеров, содержащих связи C—H, при температурах ниже 200°. Окисление таких полимеров протекает по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением. Основной реакцией продолжения цепи является реакция $RO_2+RH \rightarrow ROOH+R$. Образующиеся гидроперекисные группы сравнительно нестабильны. Время их жизни по порядку величины соизмеримо со временем автокатализа. На рис. 6, а приведена обобщенная кинетическая кривая поглощения O_2 для окисления различных карбоцепных полимеров при 90—190°.

Кривые второго типа описываются уравнением

$$N_{O_2}=N_{O_2}^{\infty}(1-e^{-kt}), \quad (6)$$

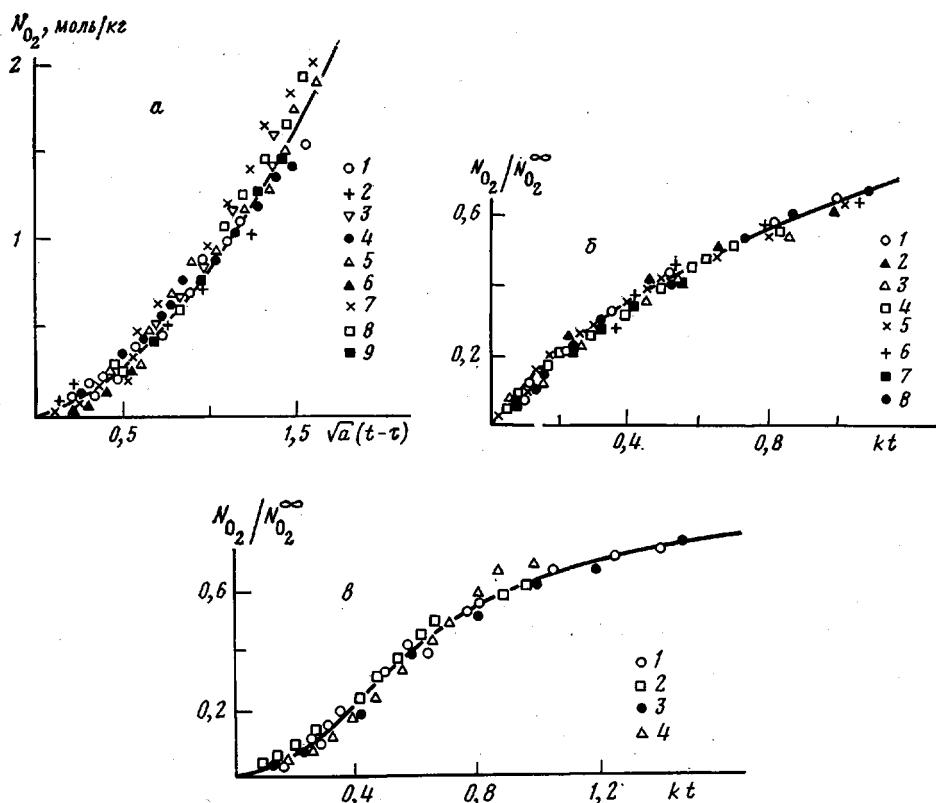
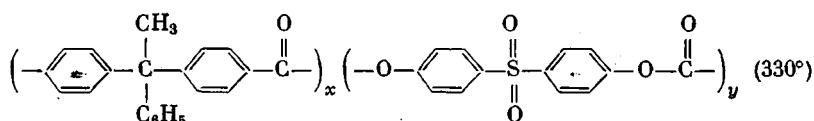


Рис. 6. Термоокислительное старение различных полимеров. а: 1 — ПЭ (90°), 2 — ПП (130°), 3 — сополимер этилена с пропиленом (130°), 4 — поли-4-метилпентен-1 (130°), 5 — резина (110°), 6 — ПС (160°), 7 — полигептен-1 (100°), 8 — полинонен-1 (100°), 9 — эпоксирезина (200°); б: 1 — полиамид-12 (240°), 2 — поли-2,2-(*m*-фенилен)-5,5-дифенилбензоксазолметан (240°), 3 — полигексаметил себацинамид (200°), 4 — хитин (260°), 5 — поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (270°), 6 — ПЭ (400°), 7 — сополимер имид — амид (400°), 8 — полисульфон (330°); в: 1 — поли-(2,6-диметил)фениленоксид (250°), 2 — полисульфон (375°), 3 — полифенилхиноноксалин (400°), 4 — сополимер



где $N_{O_2}^\infty$ — предельное количество кислорода, способное поглотиться при окислении; k — эффективная константа скорости окисления.

Значение k зависит от температуры и структуры полимера. Это уравнение справедливо для разных степеней окисления.

На рис. 6, б приведена обобщенная кинетическая кривая поглощения O_2 для окисления различных карбоцепных и гетероцепных полимеров. Такие зависимости, как правило, наблюдаются при температурах выше 200°. Основной реакцией продолжения цепи становится реакция распада перекисного радикала



Реакция распада перекисного радикала имеет высокую энергию активации, и поэтому ее роль с повышением температуры возрастает. Основным путем обрыва цепи становится не реакция между макрорадикалами, а одного макрорадикала с низкомолекулярным радикалом r^\cdot (например, OH^\cdot). Это приводит к тому, что скорость окисления при высоких темп-

ратурах пропорциональна концентрации (давлению) кислорода и квадрату концентрации групп RH, а эффективная энергия активации процесса окисления оказывается невысокой, меньше 42 кДж/моль (10 ккал/моль).

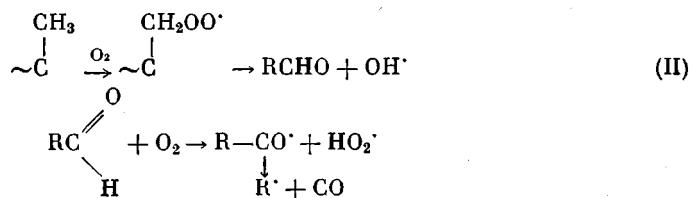
Кривые третьего типа (наиболее общий тип кинетических кривых) описываются уравнением вида

$$N_{O_2} = N_{O_2} \infty \frac{1 - e^{-kt}}{1 + bc^{-\beta kt}}, \quad (7)$$

где β и b константы, зависящие от структуры полимера и температуры.

Такие кинетические кривые характерны преимущественно для окисления гетероцепных полимеров при 250–400°. Окисление полимеров на начальной стадии протекает с автоускорением; при больших степенях окисления скорость окисления падает из-за выгорания реакционноспособных групп. Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на теоретическую кривую, описываемую уравнением (7), при значениях параметров $\beta=6$ и $b=5$ (рис. 6, в).

Автокатализ при высокотемпературном окислении гетероцепных полимеров, связан с образованием альдегидов, хинонов и других продуктов, окисление которых может служить дополнительным источником свободных радикалов



Термоокислительная стойкость полимеров

Разработка количественных критериев стойкости полимеров – весьма важный для практики вопрос. Термическая стойкость полимеров (способность сохранять состав и структуру в определенных пределах при повышении температуры в инертной атмосфере) можно оценить по двум параметрам: температуре $T(\alpha, t)$, при которой происходит уменьшение массы полимера до степени превращения α в течение времени t , и начальной скорости изменения показателя свойств полимера при заданной температуре.

Эти критерии позволяют расположить полимеры в определенный ряд по их термической стойкости, получить полукачественные корреляции термической стойкости с параметрами строения полимеров.

Такого рода критерии оценки термоокислительной стойкости полимеров отсутствуют. По аналогии с параметром $T(\alpha, t)$ для оценки термоокислительной стойкости полимеров целесообразно использовать температуру, при которой поглощение кислорода достигает величины α в заданной атмосфере, содержащей кислород, в течение времени t . В табл. 2 приведены для различных полимеров температуры, при которых происходит поглощение 0,2 моль/кг кислорода на воздухе в течение 30 мин. Значение 0,2 моль/кг выбрано в соответствии с тем, что при данных количествах поглощенного кислорода в заметной степени происходит изменение химических и физических свойств полимерных материалов.

Неингибиранное окисление

Неингибиранное окисление подробно изучено на примере ПЭ, который часто в реальных условиях перерабатывается и эксплуатируется без добавления соответствующих стабилизаторов.

Окисление ПЭНП описывается схемой реакций жидкофазного окисления углеводородов с вырожденным разветвлением цепей на гидроперекиси. В этом случае количество поглощенного кислорода на начальной ста-

Таблица 2

Термоокислительная стойкость полимеров

Полимер	Температура (°С), соответствующая поглощению 0,2 моль/кг О ₂ за 30 мин
ПП	130
ПИ	150
Полибутадиен	155
ПММА	160
Поли-4-метилпентен-1	160
ПЭ	165
ПС	185
ПВХ	190
Полиамид-12	210
Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид	220
Поли-2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5-дibenзоксазолметан	225–240
Поли-2,2'-(4,4'-дифениленфталид)-5,5-дibenзоксазолметан	230
Хитин	220–240
Целлюлоза	260
Полибензоксазолимицы, содержащие алифатические группы	260–280
Поликарбонаты	310
Полисульфоны	340
Полифенилхиноксалины	350
Поли-2,6-дифенил-1,4-фениленоксид	380
Поли-нафтоилен-бис-бензимидазолы	350
Полипиромеллитимид	390

дии окисления ПЭ описывается уравнением

$$N_{O_2} = \frac{\delta k_2^2 k_3 [RH]^2}{2k_6} (t - t_0)^2, \quad (8)$$

где δ — вероятность вырожденного разветвления цепи.

На рис. 7 показаны кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПЭ. Значения периода индукции окисления (времени, соответствующего поглощению 0,02 моль/кг кислорода) ПЭ спроямляются в координатах уравнения Аррениуса в интервале температур 40–200° (рис. 8).

Этот результат позволяет сделать два практически важных вывода: механизм термоокислительной деструкции ПЭ не изменяется при переходе температуры плавления ($T_{пл}$), и термоокислительную стойкость ПЭ при низких температурах можно прогнозировать, проводя эксперименты при $T > T_{пл}$.

Одна из важнейших задач в области старения полимеров — установление количественных соотношений между изменением эксплуатационных свойств и кинетическими параметрами термоокислительной деструкции. Изменение механических свойств пленок ПЭ во времени при различных температурах приведено на рис. 9, *г*, *д*. Наличие на кинетических кривых индукционных периодов, в течение которых разрывное напряжение σ и относительное удлинение ε практически не изменяются¹, позволяет предположить, что деструкция макромолекул — решающий фактор ухудшения механических свойств при термоокислительном старении ПЭ. Действительно, кинетические кривые накопления кислородсодержащих групп в ПЭ (рис. 9, *а*–*в*) по форме совпадают с соответствующими кинетическими кривыми изменения механических свойств.

Окисление ПЭ при температурах ниже 200° представляет собой цепную реакцию с вырожденным разветвлением на гидроперекиси и квадратичным обрывом на перекисных радикалах. Изменение механических свойств при термоокислительном старении будет происходить в основном в результате деструкции макромолекул. Разрывы в макромолекулах появляются при распаде аллоксильных радикалов, образующихся в реакци-

¹ В начальной стадии процесса происходит процесс рекристаллизации, приводящий к незначительному увеличению разрывного напряжения.

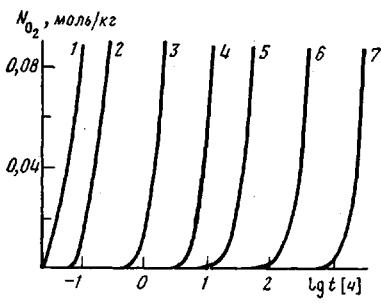


Рис. 7

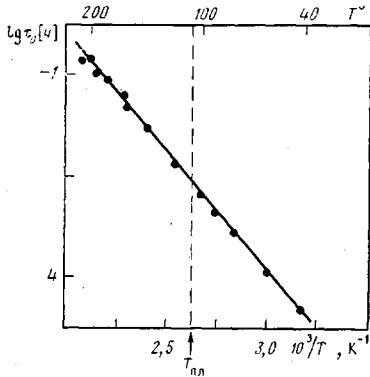


Рис. 8

Рис. 7. Кинетические кривые поглощения кислорода при неингибированном окислении ПЭНП: 1 – 190, 2 – 170, 3 – 140, 4 – 120, 5 – 100, 6 – 80, 7 – 60°; $P_{O_2}=2 \cdot 10^4$ ПаРис. 8. Температурная зависимость периода индукции τ_0

Рис. 9. Кинетические кривые поглощения кислорода (а), накопления гидроперекисных (б) и карбонильных групп (в), изменение разрывного напряжения (г) и относительного удлинения (д) при разрыве при окислении ПЭ при 100 (1), 90 (2), 80 (3) и 60° (4)

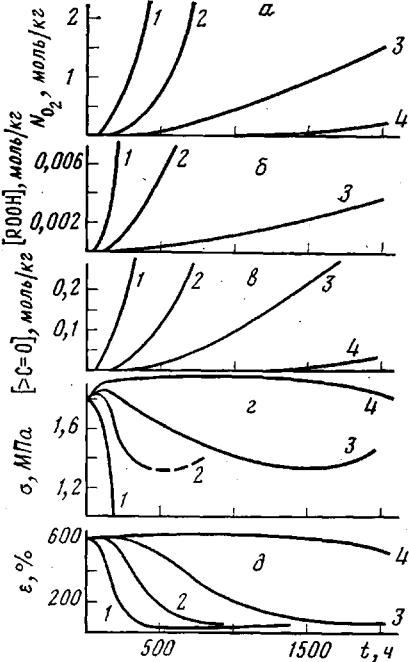


Рис. 9

ях распада гидроперекиси, и при взаимодействии перекисных радикалов (схема).

В интервале температур 60–100° скорость образования карбонильных групп превышает скорость распада гидроперекиси ПЭ и рекомбинации перекисных радикалов, т. е. карбонильные группы в основном образуются по реакции (II). Изменение концентрации карбонильных групп во времени определяется из уравнения

$$\left[C=O \right] \frac{\delta k_2^2 k_3 [RH]^2}{8k_6} (t - t_0)^2 \quad (9)$$

Для ПЭ разрывное напряжение уменьшается с увеличением количества разрывов, причем имеется линейная зависимость между этими параметрами. Так как карбонильные группы образуются в основном при разрыве макрорадикала, можно ожидать линейной зависимости между разрывным напряжением ПЭ и концентрацией карбонильных групп. Действительно, экспериментальные результаты описываются уравнением (рис. 10, а)

$$\sigma/\sigma_0 = 1 - A [\text{C=O}], \quad (10)$$

где A – константа. Подобного типа зависимости были получены в работе [8] при фотоокислении изотактического ПП. Аналогичным образом описывается изменение относительного удлинения при разрыве (рис. 10, б). Интересно отметить, что угловые коэффициенты практически не зависят от температуры, т. е. изменение σ и ϵ при термоокислительном старении определяется только накоплением карбонильных групп.

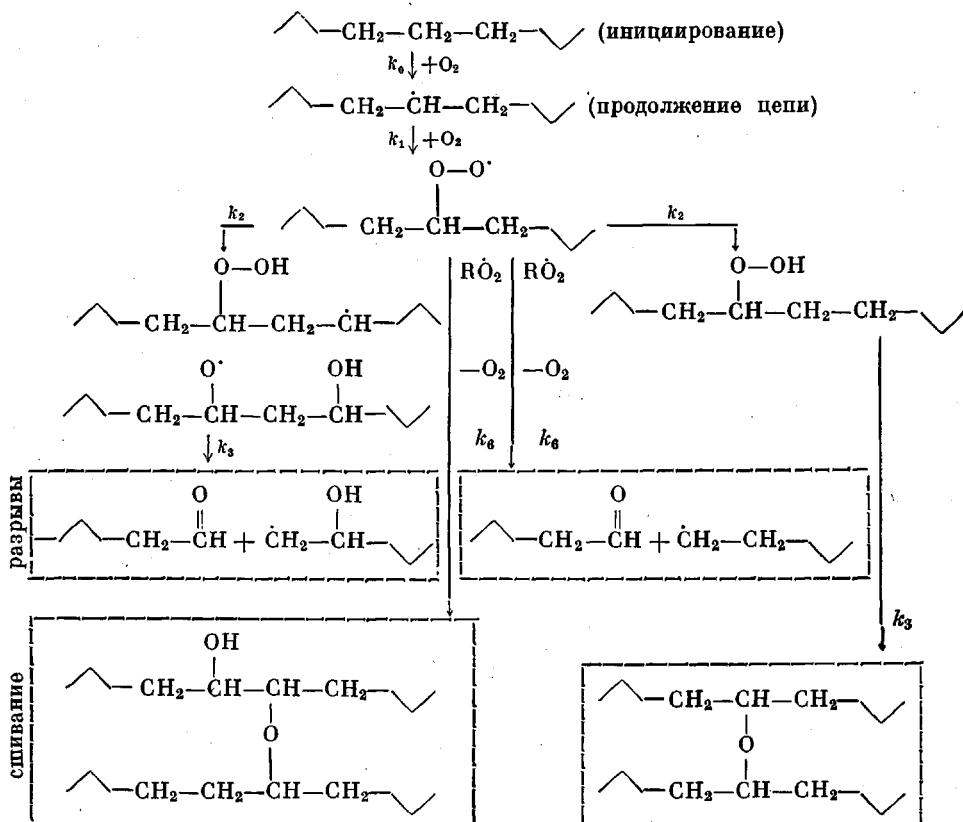


Схема неингибированного окисления ПЭ

Из уравнений (8) и (9) получаем соотношение

$$\sigma/\sigma_0 = 1 - A \frac{\delta k_2^2 k_3 [\text{RH}]}{8k_a} (t-t_0)^2, \quad (11)$$

связывающее изменение разрывного напряжения с кинетическими параметрами термоокислительной деструкции ПЭ.

Ингибиционное окисление и пути расхода стабилизаторов в полимерных материалах при эксплуатации

Срок службы стабилизированных полимерных материалов определяется эффективностью и концентрацией стабилизаторов. Под эффективностью стабилизатора обычно понимают его способность повышать стойкость полимера к старению за счет реакции с активными центрами и малой десорбции из материала в условиях эксплуатации.

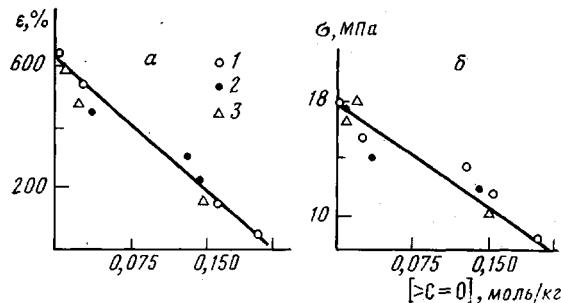


Рис. 10. Неингибированное окисление ПЭНП при 60 (1), 80 (2), 90 (3): а — изменение разрывного напряжения σ , б — относительного удлинения при разрыве ε

Таким образом, есть два пути расхода стабилизаторов: химические реакции с активными центрами (активными радикалами и перекисями) и диффузационная десорбция, включающая два процесса: диффузию стабилизатора из объема к поверхности и переход стабилизатора с поверхности изделия в окружающую среду за счет испарения или растворения.

Строгое решение задачи об изменении свойств материала в условиях расходования стабилизатора по любому из этих путей вызывает значительные трудности. Расход стабилизатора за счет химического превращения требует решения сложных уравнений химической кинетики. Диффузационная десорбция стабилизатора требует решения диффузионных уравнений.

Ниже будут рассмотрены некоторые случаи решения данной задачи в условиях, когда преобладает один из путей расхода стабилизатора, и обсуждены подходы к решению задачи в случае одновременного расхода стабилизатора в химической реакции и диффузионной десорбции.

Старение в условиях расходования ингибитора за счет химического превращения. Широкий комплекс исследований ингибированного окисления полимерных материалов и низкомолекулярных соединений позволяет в настоящее время написать достаточно полную кинетическую схему химического превращения многих материалов, защищаемых различными стабилизаторами.

Однако до последнего времени недостаточное внимание уделяли применению результатов этих исследований для описания ингибированного окисления при больших начальных концентрациях ингибитора, т. е. таких концентраций, которые обычно вводят в полимерные материалы.

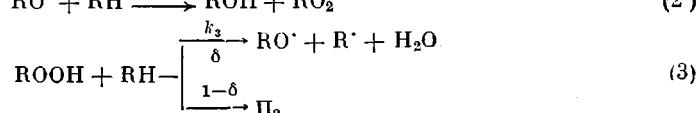
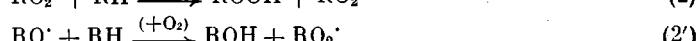
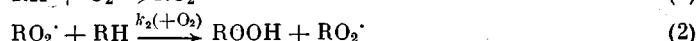
Принято считать, что полимерный материал (в изделии) теряет эксплуатационную пригодность, когда концентрация ингибитора в материале достигает критического значения, процесс окисления из стационарного режима переходит в нестационарный и за относительно короткое время эксплуатационные свойства материала быстро ухудшаются.

Анализ зависимости срока службы материала от кинетических параметров ингибированного окисления показал, что срок службы материала в изделии не зависит от константы скорости продолжения цепи окисления k_2 и константы скорости взаимодействия ингибитора с перекисными радикалами k_7 [9].

При больших концентрациях ингибитора процесс становится практически неразветвленным, и ингибитор расходуется со скоростью инициирования свободных радикалов в материале w_0 , срок службы беспрепятственно увеличивается с ростом концентрации ингибитора.

Однако на практике стабилизированный полимерный материал в изделии может терять эксплуатационную пригодность гораздо раньше, чем концентрация стабилизатора достигнет критического значения, так как и в присутствии стабилизатора термоокисление полимера может протекать с некоторой скоростью. В связи с этим оценку потери работоспособности проводят по изменению свойств материала, а не по кинетике расходования введенного в него стабилизатора. На примере рассмотрения модельной системы — ингибированного окисления углеводородов (RH) [10] показано, что срок службы материала, определяемый временем достижения определенной глубины превращения углеводорода, существенно зависит как от антирадикальной активности стабилизатора k_7 , так и от окисляемости углеводорода k_2 .

Кинетическую схему ингибированного окисления углеводорода можно представить совокупностью следующих элементарных стадий:





где Π_i — продукты превращения углеводорода и ингибитора.

В квазистационарном приближении по свободным радикалам и промежуточному продукту — гидроперекиси кинетическое уравнение расходования ингибитора имеет вид

$$[InH]_0 - [InH] - [InH]_{kp} \ln [InH]_0 / [InH] = w_0 t / (f - 2\delta), \quad (12)$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибитора; $[InH] > [InH]_{kp}$. В выражении (12) величина $[InH]_{kp}$ представляет собою граничную концентрацию ингибитора, выше которой для концентрации гидроперекиси может быть использовано условие квазистационарности $d[ROOH]/dt = 0$ [9]

$$[InH]_{kp} = \frac{2\delta k_2 [RH]}{k_7 (f - 2\delta)} \quad (13)$$

Время расходования ингибитора до некоторой концентрации $[InH]_c = \text{const} ([InH]_c > [InH]_{kp})$, согласно уравнению (1), может быть вычислено из зависимости

$$\tau = \frac{[InH]_0 (f - 2\delta)}{w_0} \left(1 - \frac{[InH]_c}{[InH]_0} + \frac{[InH]_{kp}}{[InH]_0} \ln \frac{[InH]_0}{[InH]_c} \right) \quad (14)$$

В периоде торможения расходуется углеводород и накапливаются кислородсодержащие продукты. Между количеством израсходованного углеводорода (сумма продуктов превращения) и ингибитора в периоде торможения имеет место зависимость

$$\Delta[RH] = f a ([InH]_0 - [InH] + \frac{k_2 [RH]}{k_7} \ln [InH]_0 / [InH]), \quad (15)$$

где $\Delta[RH] = [RH]_0 - [RH]$; a — параметр, близкий к единице.

Если принять, что имеется некоторая предельная глубина превращения $\Delta[RH]_t$, при которой еще сохраняется эксплуатационная пригодность, то срок службы материала в изделии τ_t может быть вычислен решением двух трансцендентных уравнений

$$\Delta[RH]_t = f a [InH]_0 \left(1 - \frac{[InH]_x}{[InH]_0} \right) + \frac{k_2 [RH]}{k_7} \ln \frac{[InH]_0}{[InH]_x} \quad (16)$$

$$\tau_t = \frac{[InH]_0 (f - 2\delta)}{w_0} \left(1 - \frac{[InH]_x}{[InH]_0} - \frac{[InH]_{kp}}{[InH]_0} \ln \frac{[InH]_0}{[InH]_x} \right), \quad (17)$$

где $[InH]_x$ — текущая концентрация ингибитора, при которой достигается глубина превращения углеводорода, равная $\Delta[RH]_t$ при заданной начальной концентрации ингибитора.

На рис. 11 представлены результаты расчета срока службы материала τ_t и времени полного израсходования ингибитора τ при разных соотношениях констант, входящих в схему (IV) работы [10]. Видно, что с ростом начальной концентрации ингибитора при $[InH]_0 < [InH]_{0,lim}$ срок службы материала (кривые 1—7) увеличивается и достигает некоторого предела τ_{max} , определяемого соотношением

$$\tau_{max} = \frac{(f - 2\delta) \Delta[RH]_t}{w_0 (1 - f - \delta)} \quad (18)$$

Концентрация ингибитора, при которой срок службы материала имеет практическую предельную величину, вычисляется по уравнению

$$[InH]_{0,lim} = \frac{10 k_2 [RH]}{f k_7} + \frac{\Delta[RH]_t}{1 + f - \delta} \quad (19)$$

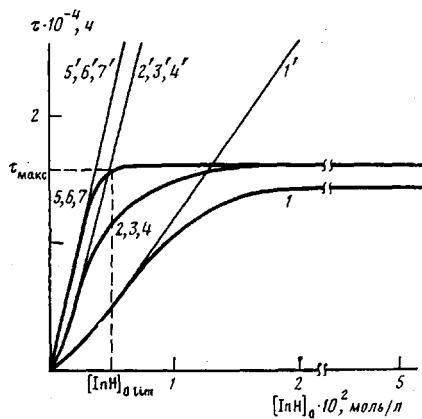


Рис. 11

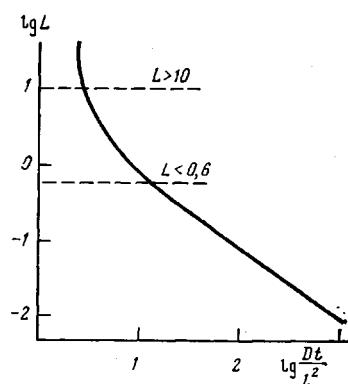


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость времени расходования углеводорода до глубины $\Delta[\text{RH}]/[\text{RH}]_0 = -0,1\%$ (10^{-2} моль/л) τ_l (1-7) и времени полного израсходования ингибитора τ (1'-7') от начальной концентрации ингибитора при различных параметрах: $k_1/k_2 = 5 \cdot 10^4$ (1-4); $5 \cdot 10^4$ (5-7); $k_2 = 20$ (1-6); $2,0 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ (7); $k_2 = 10^5$ (1-4, 7); $10^6 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ (5, 6); $\delta = 0,1$ (2-7); $k_3 = 10^{-4}$ (3, 6); $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (1, 4, 5, 7); $w_0 = 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. $[\text{RH}] = 10 \text{ моль/л}$. Штриховой линией отмечены $[\text{InH}]_{0,11m}$ и τ_{\max} для кривых 5-7

Рис. 12. Теоретическая зависимость времени потери стабилизатора в результате диффузионной десорбции из пленки полимера, построенная по уравнению (21)

Большее увеличение концентрации ингибитора, по-видимому, нецелесообразно.

В области концентраций $[\text{InH}]_0 \geq [\text{InH}]_{0,11m}$ происходит максимальное торможение реакции, когда протекают необратимые элементарные процессы — первичное образование свободных радикалов, образование гидроперекисей в стадии обрыва цепей и их распад; реакция продолжения цепей практически не наблюдается.

Время выхода реакции из периода торможения, т. е. полного расходования ингибитора τ , увеличивается пропорционально его начальной концентрации (рис. 11, кривые 1'-7'). Это время слабо зависит от отношения констант k_1/k_2 (ср. кривые 2'-4' и 5'-7'), что следует из выражения (14).

Таким образом, при расчете срока службы материала в изделии необходимо исходить из требований к данному материалу. При этом существенное значение приобретает установление связи между уровнем потери качества материала Q и глубиной его превращения: $\Delta[\text{RH}] \sim Q$. Срок службы материала в изделии может быть увеличен добавками ингибитора лишь до определенной максимальной величины, определяющейся главным образом скоростью первичного инициирования цепей. При больших концентрациях ингибитора материал в изделии может терять работоспособность, когда текущая концентрация ингибитора еще велика и реакция протекает в заторможенном режиме.

Таким образом, анализ кинетики ингибированного окисления углеводородов показывает принципиальную возможность строгого количественного подхода к проблеме прогнозирования срока службы полимерного материала в изделии и выбора оптимальных концентраций ингибиторов.

Диффузионная десорбция. Математическое рассмотрение задачи сводится к решению уравнения Фика с граничными условиями, когда скорости десорбции стабилизатора с поверхности определяются некоторым законом массопередачи [11]

$$w = H c_s, \quad (20)$$

где H — коэффициент массопередачи, c_s — поверхностная концентрация.

Аналитическое решение уравнения Фика имеет место при условии постоянства коэффициента диффузии. Ниже даны уравнения, описывающие уменьшение количества стабилизатора при диффузионной десорбции из

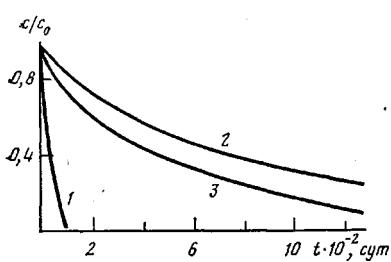


Рис. 13

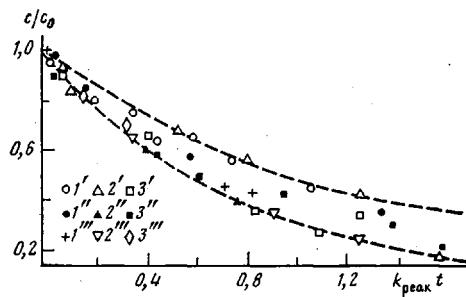


Рис. 14

Рис. 13. Расчетные кинетические кривые десорбции ионола из полимеров при 25°, $l=1$ мм, вакуум: 1 — ПЭ ($D=1,5 \cdot 10^{-9}$ см²/с); 2 — полиформальдегид ($D=4 \cdot 10^{-11}$ см²/с); 3 — ПП ($D=6,5 \cdot 10^{-11}$ см²/с)

Рис. 14. Анаморфоза кинетических кривых расходования стабилизаторов Фенозана 28 (1'-3'), Фенозана 30 (1''-3'') и Ирганокса 1010 (1'''-3''') в пленке ПП в вакууме при 100 (1'-1'''), 120 (2'-2'') и 140° (3'-3''')

полимерной пленки толщиной $2l$

$$\frac{M_t}{M_0} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp\left(-\frac{q_m D t}{l^2}\right)}{q_m^2 (q_m^2 + L^2 + L)}, \quad (21)$$

где q_m — корни уравнения $q \operatorname{tg} q = L$, $L = lH/D$.

Из уравнений может быть рассчитано время работоспособности стабилизатора, как время, в течение которого количество стабилизатора уменьшится в определенное число раз. На рис. 12 показана зависимость времени потери 90% стабилизатора из пленки полимера в безразмерных координатах.

Можно выделить три характерные области.

Диффузионная область ($L > 10$), в которой потери стабилизатора из полимерного материала определяются диффузией стабилизатора к поверхности образца; время, соответствующее потере 90% стабилизатора, можно рассчитать из следующей зависимости:

$$t_{0,9} = 0,9l^2/D \quad (22)$$

Десорбционная область ($L < 0,5$), где потери стабилизатора из полимерного материала определяются десорбцией (испарением стабилизатора с поверхности образца)

$$t_{0,9} = 2,4 l/H \quad (23)$$

Диффузионно-десорбционная область ($0,5 < L < 10$), в которой потери стабилизатора из полимерного материала определяются как десорбией, так и диффузией; время, соответствующее потере 90% стабилизатора, может быть найдено только из общего уравнения.

На рис. 13 приведены расчетные кинетические кривые потери стабилизатора ионола вследствие диффузионной десорбции в вакууме из трех полимеров (ПЭ, ПП и полиформальдегида). Расчеты проведены с использованием сорбционных и диффузионных параметров, определенных экспериментальным путем.

Химические реакции с активными центрами старения. Расход стабилизаторов с низкой упругостью пара (Фенозаны и Ирганокс 1010) в ПП определяется только их химической реакцией с активными радикалами. Изменение концентрации стабилизаторов (которую определяли спектрофотометрически в пленках) подчиняется уравнению первого порядка. Обобщенная кинетическая кривая превращения стабилизаторов в пленках ПП дана на рис. 14.

Диффузионная десорбция и химическая реакция с активными центрами старения. Срок службы шин в основном определяется расходованием стабилизаторов в химических и физических процессах. Концентрацию стабилизаторов (Диафен ФП и Сантофлекса 13) определяли методом газо-

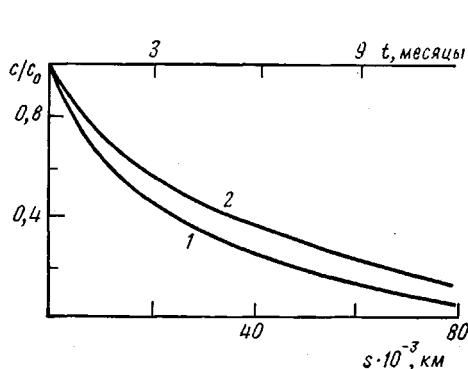


Рис. 15

Рис. 15. Изменение относительной концентрации стабилизаторов в шинах во время пробега по автомагистрали Тбилиси – Симферополь: 1 – Диафен ФП (СССР), 2 – Сантофлекс 13 («Monsanto», США)

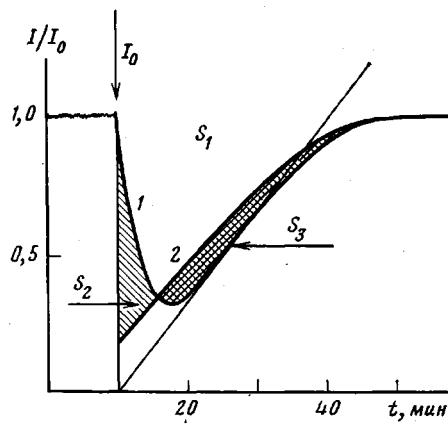


Рис. 16

Рис. 16. Кинетика ХЛ в процессе ингибиционного ионолом (InH) окисления этилбензола (ЭБ) в хлорбензоле при 60° , $w_i = 2,52 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, [ЭБ] = 50%; 1 – [ионол]₀ = $8,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – [ионол]₀ = $8,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л; ионол экстрагируется в ходе реакции из пленки ПП, весом 19,8 мг толщиной 250 мкм, содержащей исходную концентрацию ионола [InH]₀ = $2,18 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Пояснения в тексте

жидкостной хроматографии на образцах, полученных во время пробега на автомагистрали Тбилиси – Симферополь. Изменение относительной концентрации стабилизаторов в шинах в зависимости от величины пробега дано на рис. 15 [12].

Расход стабилизаторов в химических реакциях и потери при диффузионной десорбции описываются уравнениями первого порядка; отношения констант скоростей десорбции и химической реакции для Диафена ФП и Сантофлекса 13 равны $\sim 0,8$ и 0,3 соответственно.

Хемилюминесцентный метод количественного определения антиоксидантов в полимерном материале

Хемилюминесцентный метод определения концентрации ингибиторов в окисляемом углеводороде [13, 14] использован для анализа ингибиторов в полимерных материалах.

Предлагаемый метод позволяет определять содержание, эффективность (k_t) и природу антиоксиданта в полимерном материале, что дает возможность осуществлять контроль качества изделий и их эксплуатационной пригодности при старении, а также скрининга антиоксидантов.

Метод заключается в изучении кинетики хемилюминесценции (ХЛ) при окислении системы, представляющей собой раствор объемом V , специально подобранным углеводородом с известным количеством инициатора, в который помещена плавка m полимера (в виде пленки, порошка и т. д.), содержащего антиоксидант. Обработка кинетических кривых ХЛ позволяет определить количество введенного в полимер антиоксиданта и константу скорости k_t , его взаимодействия с перекисными радикалами углеводорода. Если полимер содержит смесь антиоксидантов, различающихся по k_t , то при выборе соответствующих условий эксперимента можно определить состав смеси.

На рис. 16 приведены кинетические кривые ХЛ при окислении раствора антиоксиданта ионола в этилбензоле (кривая 1) и раствора этилбензола, в который помещена пленка ПП, содержащая тот же антиоксидант (кривая 2). Количество антиоксиданта в обоих случаях одинаково.

На начальных участках этих кривых кинетика ХЛ различается из-за выхода антиоксиданта из пленки полимера в раствор. Формы же той части кинетических кривых, где происходит восстановление прежнего уровня

свечение, подобны и определяются только расходованием антиоксиданта.

Концентрация антиоксиданта в растворе $[InH]_0$ определяется по формуле

$$[InH]_0 = \frac{w_i}{2} \int_0^\infty (1-i) dt, \quad (24)$$

где $i=I/I_0$ (I, I_0 – интенсивность ХЛ в присутствии и в отсутствие InH соответственно), а $\int_0^\infty (1-i) dt$ – площадь между i и прямой $i_0=I$, зависящая от кинетики выхода антиоксиданта из полимера. Поэтому

$$S_1 + S_2 = S_1 + S_3 = \int_0^\infty (1-i) dt, \quad (25)$$

где S_1, S_2 и S_3 – заштрихованные площади на рис. 16. Зная $[InH]_0$, находим концентрацию антиоксиданта в полимере ($[InH]_n$)

$$[InH]_n = \frac{V}{m} [InH]_0. \quad (26)$$

Если кинетические кривые восстановления начальной интенсивности ХЛ определяются только кинетикой расходования антиоксиданта, то константу скорости k_7 реакции антиоксиданта с перекисными радикалами окисляющегося углеводорода определяем либо из аноморфозы участка кривой, отражающего усиление ХЛ

$$\ln \frac{1+\sqrt{i}}{1-\sqrt{i}} - \frac{1}{\sqrt{i}} = \frac{k_7}{\sqrt{k_6}} \sqrt{w_i} t + \text{const}, \quad (27)$$

либо из тангенса наклона кривой i в точке перегиба, расположенной при $i^*=0,53$

$$\left(\frac{di}{dt} \right)_{\max} = 0,23 \frac{k_7}{\sqrt{k_6}} \sqrt{w_i} \quad (28)$$

В тех случаях, когда кинетика ХЛ лимитируется выходом антиоксиданта из полимерного образца, для определения k_7 необходимо предварительное экстрагирование антиоксиданта. Экстрагирование можно проводить непосредственно в ХЛ-ячейке, а затем начинать реакцию введением в раствор инициатора.

На рис. 17 показано разделение смеси антиоксидантов, различающихся по значениям k_7 . Сначала расходуется сильный антиоксидант (высокая k_7), затем слабый. Кинетическая кривая ХЛ на выходе из периода индукции характеризует эффективность слабого антиоксиданта. Подбором условий эксперимента можно практически полностью подавить ингибирующую активность слабого антиоксиданта, при этом вся кинетическая кривая ХЛ будет определяться расходованием только сильного антиоксиданта, что позволит определить его k_7 .

Старение полимеров в присутствии озона

Полимерные материалы в присутствии озона «стареют» при их эксплуатации в сильных электрических полях или на больших высотах.

Большинство насыщенных полимеров относительно быстро реагирует с озоном. В общем балансе продуктов реакции основную долю составляют продукты превращения перекисных радикалов. На рис. 18 представлены типичные кинетические кривые накопления функциональных групп и про-

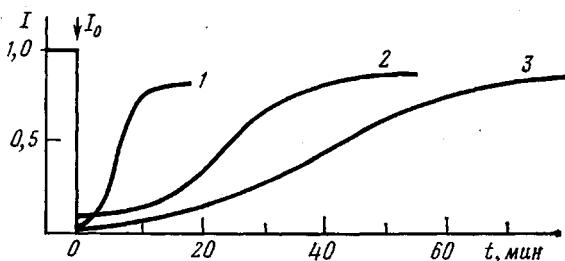


Рис. 17

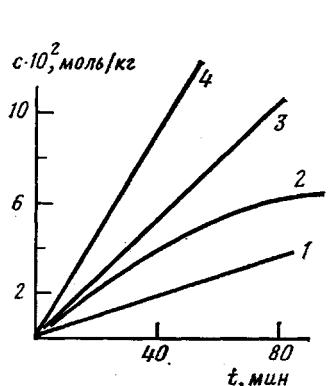


Рис. 18

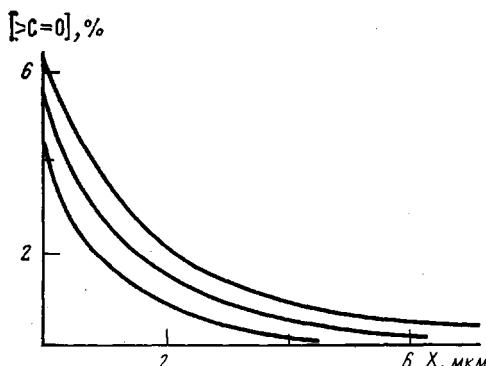


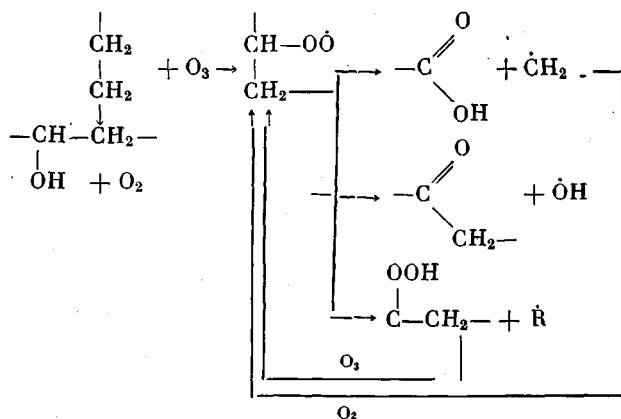
Рис. 19

Рис. 17. Кинетика ХЛ в процессе ингибиционного окисления циклогексана (ЦГ) в хлорбензоле при 60° , $w_i = 1.94 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с, $[ЦГ] = 50\%$: 1 – [нонокс]₀ = $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л; 2 – [неозон Д]₀ = $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 – смесь [нонокс]₀ ($5 \cdot 10^{-8}$ моль/л) и [неозон Д] ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), введенная путем экстракции из пленки ПЭ

Рис. 18. Кинетические кривые поглощения озона и накопления функциональных групп при озонировании порошкообразного ПЭВП при 20° : 1 – $\text{C}=\text{O}$, 2 – $\text{OO}-$, 3 – OH , 4 – количество поглощенного O_3

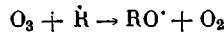
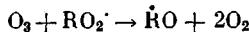
Рис. 19. Распределение карбонильных групп при озонировании пленки ПЭВП при 20° , $[\text{O}_3] = 170$ мг/л, время озонирования 1 (1), 2 (2) и 5 ч (3)

межуточных перекисных радикалов в порошкообразном ПЭВП при действии на него озона [15]. Протекающие реакции показаны ниже.



В отличие от окисления молекулярным кислородом окисление озоном характеризуется короткими цепями, высокой концентрацией радикалов, локализацией окисления в приповерхностной зоне большим удельным ве-

сом реакций озона с промежуточными радикалами



В результате протекания этих реакций наблюдается своеобразный цепной процесс разрушения окислителя — озона. Локализация процесса в приповерхностной зоне, обусловленная сопоставимыми скоростями диффузии озона и его реакции с макромолекулами, хорошо видна при изучении распределения карбонильных групп в пленке окисленного ПЭ методом НПВО (рис. 19). Эта особенность реакции окисления полимеров озоном послужила основой для использования озона и коронного разряда для модификации свойств изделий из полимеров, в первую очередь полиолефинов. Обладая хорошими механическими свойствами, эти материалы имеют низкую адгезию к красителям и другим химикатам.

Обработка коронным разрядом или озоном повышает адгезию и сохраняет механические свойства без изменений, поскольку в процессе обработки изменяются только свойства поверхностного слоя.

Термоокислительное старение — важнейший раздел химической физики старения и стабилизации полимеров. В последнее десятилетие имеются существенные успехи как в теоретических исследованиях, так и в их практическом приложении. Однако в настоящее время остаются еще открытые вопросы, решение которых будет осуществлено в ближайшем будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 12, с. 2113.
2. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1981, т. 50, № 10, с. 1721.
3. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
4. Вассерман А. М., Коварский А. Л., Ясина Л. Л., Бучаченко А. Л. Теорет. и эксперим. химия, 1975, т. 13, № 1, с. 30.
5. Иванов В. Б., Анисимова О. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 6, 1401.
6. Коварский А. Л., Сапрыгин В. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 24, № 9, с. 1949.
7. Mathur A. B., Mathur G. N. Polymer, 1982, v. 23, № 1, p. 54.
8. Слободецкая Е. М. Успехи химии, 1980, т. 49, № 8, с. 1594.
9. Рогинский В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1808.
10. Гагарина А. Б., Некипелова Т. Д., Эмануэль Н. М. Хим. физика, 1983, № 1, с. 1541.
11. Calvert P. D., Billingham N. C. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, № 2, p. 357.
12. Токарева М. Ю., Каюн С. М., Лыкин А. С., Андреев Л. В. В кн.: Матер. VI конф. по проблеме «Старение и стабилизация полимеров». Уфа, 1983.
13. Золотова Н. В., Карпухин О. Н., Русина И. Ф., Шляпинтох В. Я. Журн. аналит. химии, 1963, т. 18, № 6, с. 1021.
14. Шляпинтох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966.
15. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2019.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.VI.1984

THERMOOXIDATIVE AGEING OF POLYMERS

Emanuel N. M.

Summary

The main kinetic regularities of thermooxidative ageing of polymers and polymeric materials are described. The problems of non-inhibited and inhibited oxidation, the pathways of consumption of stabilizers in polymeric materials during operation, the methods of quantitative determination of antioxidants in polymeric materials, ageing of polymers under the action of ozone are discussed.