

УДК 541(64+14):536.4

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА К ВОЗДЕЙСТВИЮ ТЕПЛА И СВЕТА

Прокопчук Н. Р., Барченко С. В.

На примере пленочных и волокнистых материалов из ПЭТФ предложен новый подход к прогнозированию устойчивости полимерных пленок и волокон к тепловому старению и УФ-облучению. Способ основан на установлении корреляций между коэффициентами, характеризующими сохранение прочности и эластичности, и энергией активации механического разрушения для исходного материала.

Термо- и фотоокислительное старение представляет наибольшую опасность для полимерных материалов, хранящихся или работающих в ненагруженном состоянии, поэтому надежное прогнозирование стабильности их механических свойств при старении особенно важно [1, 2]. Тепловое старение в целом является многофакторным процессом, определенным, с одной стороны, свободнорадикальными реакциями, молекулярной подвижностью и пространственной неоднородностью полимера, а с другой — внешними воздействиями (тепло, кислород, влага и т. п.) [3]. Это делает невозможным рассмотрение всех типов реакций и процессов и обуславливает правомочность применения феноменологических, статистических и эмпирических подходов при оценке изменения свойств в результате старения. Однако в отдельных случаях, несмотря на сложность процесса старения, в вопросах его прогнозирования достигнуты определенные успехи. Это использование температурно-временной и напряженновременной аналогии, применение линейной термодинамики необратимых процессов [4], теоретический расчет кинетики накопления карбонильных соединений при фотоокислении полимеров [5, 6] методами «гомогенной» химической кинетики, не учитывающей особенностей твердофазной системы.

На превращение макромолекул сильно влияют условия протекания фотоприведения, происходит ли она в изотропной или ориентированной матрице, в аморфном или аморфно-кристаллическом материале, при температуре выше или ниже температуры T_c [7, 8]. Существующие теории не связывают количественно вариации вероятностей химического процесса с какими-то конкретными особенностями микроструктуры полимера, и поэтому в данной области для создания физической теории еще предстоит большая работа [7]. Однако для практики уже сейчас важен прогноз изменения прочности и эластичности полимерных материалов при действии на них как тепла, так и УФ-облучения [1]. В последние годы делаются попытки выбора параметра, наиболее чувствительного к старению параметра и прогнозирования этого сложного процесса по аналитической зависимости выбранного параметра от условий старения [1, 3].

По нашему мнению, таким параметром может служить энергия активации термомеханоокислительного превращения (параметр U в уравнении Журкова), обладающая, согласно литературным данным [9–14], высокой чувствительностью к природе химических связей полимера, его структуре, составу, наличию в материале различных добавок (в том числе, термо- и фотостабилизаторов) и действию термодинамических сред (в частности, тепла и УФ-облучения). Это обусловлено тем, что U в пер-

вом приближении, достаточном для реальных инженерных расчетов или прогнозов, представляет собой простую сумму двух составляющих (имеющих размерность энергий), одна из которых – энергия активации деструкции E_d – зависит от потенциала ковалентных взаимодействий вдоль цепи, а другая – E_{mb} – от суммы потенциалов всех межцепных взаимодействий [15]; заметим, что E_d численно равна энергии активации термоокислительной, а не термической деструкции полимера [9–16].

Цель настоящей работы – экспериментальная проверка на примере материалов из ПЭТФ существования корреляционных связей между U , с одной стороны, и коэффициентами, характеризующими степень сохранения прочности K_σ и деформационных свойств K_e , с другой, при воздействии на пленки и волокна тепла и УФ-облучения. Это дает обоснование нового удобного полуэмпирического способа прогнозирования устойчивости полимерных материалов к тепловому и световому старению, основанного на количественных корреляциях между $K_\sigma(K_e)$ и параметром U , найденным для исходных материалов.

Для достижения поставленной цели были выбраны материалы (пленки и волокна) из ПЭТФ, сильно различающиеся по значениям величин E_d и E_{mb} , а следовательно и U . При этом вариация E_d и E_{mb} достигалась различными способами: введением в полимерные цепи внутримолекулярных термо- и фотостабилизаторов – меламина (МЛ) или 4,4'-диапетилферроцена (ДАФ); химической модификацией полимера – внедрением в макромолекулы ПЭТФ 1 мол. % γ,γ' -дикетосебациновой кислоты (ДКСК), 2-трихлорметил-5,5'-ди(оксиметил)1,3-диоксана (ТХМД), монозтаноламина (МЭА), этилендиамина (ЭДА); прививкой к макромолекулам ПЭТФ различного количества ПАК; ориентационной вытяжкой мононитей ПЭТФ до разной степени кратности λ . МЛ, модификаторы аминного типа, а также ДКСК и ТХМД вводили в ПЭТФ в конце стадии олигомеризации при 473–483 К. Их содержание контролировали по ИК-спектрам и по данным элементного анализа. Полимеры, синтезированные в лабораторном автоклаве по обычной технологической схеме с использованием промышленно применяемых катализаторов, имели удельную вязкость в m -крезоле 0,27–0,30. Мононити формировали продавливанием расплава полимера при температуре выше 553 К из автоклава азотом через фильтру с диаметром отверстия 2 мм в ванну с водой. После сушки на воздухе в течение 2 сут монониты подвергали трех-, четырех- и пятикратной вытяжке на нагревателе при 363 К. ПЭТФ, стабилизованный 0,1–0,4 мол. % ДАФ, синтезирован на опытной установке Могилевского ПО «Химволокно» (удельная вязкость в m -крезоле при 293 К составляла 0,25–0,27). Двухосно-ориентированные промышленные пленки толщиной 70 мкм получены в Шосткинском ПО «Свема».

Жидкофазную прививочную полимеризацию акриловой кислоты на мононити ПЭТФ с $\lambda=3$ инициировали термическим распадом перекиси бензоила в бензоле при 353 К. Для получения больших привесов ПАК исходные ПЭТФ монониты предварительно обрабатывали дихлорэтаном (ДХЭ) при 303 К в течение 1 ч. Количество привитой ПАК выражали в процентах от массы исходной нити.

Тепловое старение осуществляли в воздушной среде в термостате при 423 К, а УФ-облучение в аппарате искусственной погоды АИПСТ. Механические свойства мононитей и полосок пленок определяли на приборе УМИВ-3 при 293 К и относительной влажности воздуха 65 %. Длина образцов 2,5 см, скорость растяжения – 8,3 мм/с. Приведенные в работе значения σ и e являются средними величинами 15 измерений. Погрешность определения σ и e не превышала 2–3 %.

Энергию межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях образцов оценивали по методу [15] с погрешностью ± 2 кДж/моль. Параметр U определяли с погрешностью, не превышающей ± 2 кДж/моль. Коэффициент вариации при этом не превышал 5,8 %, а стандартное отклонение 3,3 кДж/моль.

Для нахождения E_d с погрешностью не более ± 1 кДж/моль по данным динамической термогравиметрии графическое определение скорости деструкции полимеров было заменено численным дифференцированием на ЭВМ с помощью подпрограммы «Дифференцирование функции, заданной таблицей значений в равноотстоящих точках». Для реализации процедуры численного дифференцирования на ЭВМ, а также с целью автоматизации расчета E_d была составлена программа на алгоритмическом языке ФОРТРАН для ЭВМ серии ЕС. Методики определения U и E_d детально описаны в работах [17, 18].

Результаты исследования теплового старения представлены в табл. 1 и на рис. 1. Из таблицы следует, что для всех образцов и времен экспонирования значения K_σ и K_e практически совпадают между собой, но существенно различаются у разных образцов. При этом наблюдаемые тенденции в изменении K_σ и K_e согласуются с литературными данными. Например, увеличение кратности вытяжки, обусловливающее возрастание E_{mb} , а следовательно и снижение молекулярной подвижности, заметно повышает K_σ и K_e [1]. К такому же результату приводит усиление меж-

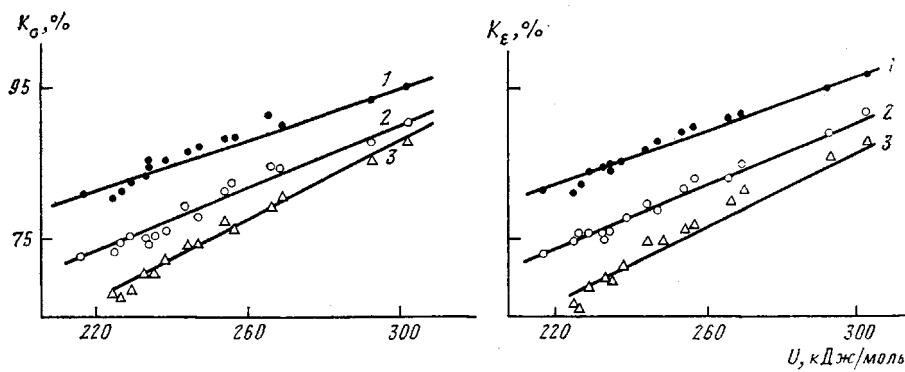


Рис. 1. Корреляции между коэффициентами стойкости при тепловом старении и энергией активации механического разрушения материалов из ПЭТФ при времени выдержки 5 (1), 15 (2) и 20 сут (3)

цепного взаимодействия с помощью химических модификаторов. Из приведенных данных видно, что независимо от того, каким способом достигается ограничение молекулярной подвижности, K_σ и K_ϵ повышаются пропорционально увеличению $E_{\text{мв}}$. Для образцов с примерно постоянным значением E_d (195–200 кДж/моль) имеет место линейная зависимость K_σ и K_ϵ от $E_{\text{мв}}$ (табл. 1). Значения K_σ и K_ϵ изменяются при изменении E_d . Существенное увеличение K_σ и K_ϵ может быть достигнуто при росте E_d за счет внутримолекулярной стабилизации полимера.

Поскольку [15] \bar{U} характеризует одновременно энергетику как химических, так и межмолекулярных связей ($\bar{U} = E_d + E_{\text{мв}}$) в полимерном материале, были построены зависимости K_σ и K_ϵ от параметра U (рис. 1). Как и предполагалось, данные для всех образцов, различающихся способами вариации значений E_d и $E_{\text{мв}}$, хорошо укладываются на единые прямые для каждого времени выдержки. Наклон линий в координатах $K_\sigma - U$ и $K_\epsilon - U$ увеличивается с возрастанием времени старения.

Таблица 1

Изменение механических свойств и энергетических характеристик образцов в процессе теплового старения

Образец	σ МПа	ϵ , %	$E_{\text{мв}}$		E_d кДж/моль	K_σ/K_ϵ при времени выдержки		
			120 ч	360 ч		480 ч		

Лабораторные монониты

ПЭТФ ($\lambda=4$)	660	57	37	197	85/85	75/75	71/70
ПЭТФ ($\lambda=5$)	980	29	56	197	89/89	82/82	78/77
ПЭТФ + 1% ДКСК ($\lambda=4$)	750	48	44	200	86/87	80/80	75/75
ПЭТФ + 1% ТХМД ($\lambda=4$)	630	71	26	199	81/81	74/75	68/67
ПЭТФ + 1% МЭА ($\lambda=5$)	1040	26	61	195	89/90	83/83	77/77
ПЭТФ + 1% ЭДА ($\lambda=5$)	1170	22	71	195	92/91	85/84	80/80
ПЭТФ + 0,5% мел ($\lambda=5$)	1050	26	60	209	92/92	85/85	81/82
ПЭТФ + 1% мел ($\lambda=5$)	1280	22	69	234	96/97	91/92	89/88
ПЭТФ + 3% мел ($\lambda=5$)	1202	22	67	226	94/95	88/87	86/86

Промышленные двухосноориентированные пленки

ПЭТФ	200	75	30	196	82/82	75/76	68/66
ПЭТФ + 0,1% ДАФ	206	77	27	202	83/84	76/76	69/69
ПЭТФ + 0,2% ДАФ	222	80	24	214	86/85	77/78	73/72
ПЭТФ + 0,3% ДАФ	238	87	21	226	88/88	79/79	75/75
ПЭТФ + 0,4% ДАФ	190	96	16	217	84/85	76/76	71/70

ПЭТФ монониты, модифицированные привитой ПАК

ПЭТФ, обработка ДХЭ ($\lambda=3$)	485	96	19	197	81/82	73/73	56/55
ПЭТФ + 19% ПАК	390	73	17	157	73/74	65/64	49/50
ПЭТФ + 55% ПАК	364	42	20	133	69/70	60/60	45/43
ПЭТФ + 161% ПАК	315	24	40	194	86/86	76/76	62/60

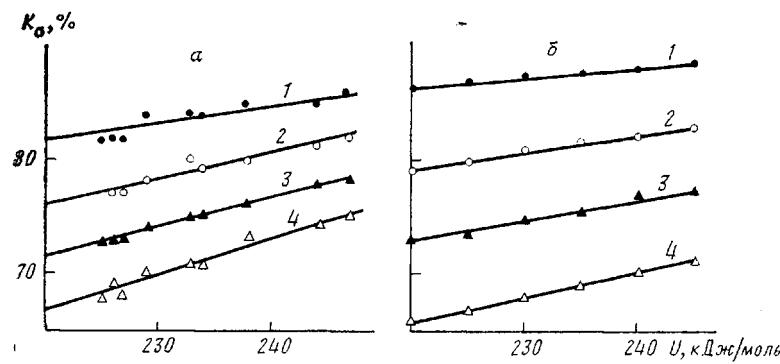


Рис. 2. Корреляция между коэффициентами стойкости при световом старении и энергией активации механодеструкции материалов из ПЭТФ. а: экспериментальные данные для времени выдержки 15 (1), 30 (2), 45 (3) и 60 ч (4); б – расчет для значений $P_c I = 20$ (1), 30 (2), 40 (3) и 50 кДж/моль (4)

Из данных по световому старению двухосно-ориентированных пленок и мононитей из стабилизированного и модифицированного ПЭТФ (табл. 2) видно, что как и при тепловом старении, для одного и того же образца и времени экспонирования значения K_σ и K_e всегда практически совпадают (данные относятся к температуре ~293 К и относительной влажности 80%). Это согласуется с результатами работы [8], согласно которым при любой экспозиции образования поперечных сшивок не наблюдается, а происходит снижение ММ. Отсутствие сшивания при УФ-облучении ПЭТФ на воздухе объясняется [19] тем, что первичные и вторичные перекисные макрорадикалы не рекомбинируют, а диспропорционируют. Химическое строение и состав, а также кратность вытяжки ПЭТФ пленок и мононитей заметно влияют на величины K_σ и K_e , особенно при больших временах экспонирования. Экспериментальные точки (рис. 2, а) укладываются в координатах $K_\sigma - U$ на прямые линии, угол наклона которых возрастает с увеличением времени УФ-облучения.

Известно [20], что долговечность полимерных материалов, подверженных УФ-облучению, описывается уравнением Журкова с энергией активации, зависящей линейно от интенсивности облучения

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U - \gamma \sigma - P_c I}{RT},$$

где I – интенсивность облучения; P_c – коэффициент пропорциональности, зависящий от числа хромофорных групп в полимере, которые поглощают

Таблица 2

Изменение свойств образцов ПЭТФ в процессе светового старения

Добавка к ПЭТФ, %	K_σ/K_e при времени экспонирования			
	15 ч	30 ч	45 ч	60 ч
Пленки ($\lambda=3,4 \times 3,4$)				
0,1 ДАФ	82/82	77/76	73/72	69/69
0,2 ДАФ	84/84	78/78	74/74	70/70
0,3 ДАФ	85/85	80/80	76/76	73/73
0,4 ДАФ	86/86	82/82	79/79	75/75
0,5 ДАФ	84/84	80/79	75/75	71/71
	82/82	77/77	73/72	68/68
Мононить ($\lambda=4$)				
1% ДКСК	84/84	79/79	75/75	71/71
1% ТХМД	85/85	81/82	78/78	74/74
	82/82	76/77	73/72	68/68

кванты с энергией $(6,6-11,0) \cdot 10^{-19}$ Дж, вызывающие химическую деструкцию полимера.

Разрушающее напряжение полимеров, подвергнутых УФ-облучению, подчиняется зависимости

$$\sigma = \left(U - P_c I - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{-1},$$

где τ — эффективная долговечность, равная при стандартных испытаниях на разрывной машине ~ 1 с.

В наших условиях испытания облученных и необлученных образцов слагаемое $RT \ln \frac{\tau}{\tau_0}$ численно равно 73 кДж/моль. С учетом того, что γ — константа, не зависящая от УФ-облучения [10, 21], коэффициент стойкости составляет

$$K_\sigma = \frac{U - 73 - P_c I}{U - 73} = 1 - \frac{P_c I}{U - 73} \quad (1)$$

Выбрав произвольно четыре значения $P_c I$ (20, 30, 40 и 50 кДж/моль), обеспечивающие изменение K_σ в пределах 66–98%, поскольку в этих пределах менялись экспериментальные значения K_σ (табл. 2), и шесть значений U (220, 225, 230, 235, 240 и 245 кДж/моль) и подставив их в последнюю формулу, получили ряд значений K_σ , хорошо укладывающихся на прямые в координатах $K_\sigma - U$ (рис. 2, б).

Экспериментальная и расчетная зависимости $K_\sigma - U$ (рис. 2) оказываются идентичными по своему характеру, что подтверждает справедливость построения линейных корреляций $K_\sigma - U$, обладающих силой прогноза. Хотя в общем виде выражение (1) является степенной функцией, отклонения функции $K_\sigma(U)$ от линейной проявляются лишь при рассмотрении ее в широком интервале значений U , например от 100 до 300 кДж/моль. Поэтому на практике правомочно построение для любых полимеров корреляционных линейных зависимостей, аналогичных представленной на рис. 2, а, так как вариация параметра U для самых различных материалов из какого-либо полимера не превышает, как правило, 50–100 кДж/моль. Отметим вместе с тем, что установление единой для всех полимеров корреляции $K_\sigma - U$ невозможно в первую очередь вследствие изменения коэффициента P_c при переходе от одного к другому полимеру. Полученные результаты по светостарению согласуются с данными работы [21], согласно которым фотостабилизаторы, повышающие стойкость ПС к УФ-облучению, уменьшают величину падения параметра U .

Таким образом, энергия активации механодеструкции исходных необлученных образцов полностью определяет устойчивость к тепловому старению и УФ-облучению материалов из данного полимера при заданных температуре, интенсивности облучения и времени экспонирования. Экспериментально установленная на нескольких образцах из какого-либо полимера, различающихся максимально по значениям параметра U , корреляционная связь $K_\sigma - U$ является достаточно надежным инструментом прогнозирования тепло- и светостойкости любых других материалов из этого же полимера или его аналогов, полученных химической модификацией полимера и не содержащих дополнительных групп, по известному значению U , которое может быть легко и быстро определено из температурной зависимости прочности [17].

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории химической модификации полимеров ИФОХ АН БССР за предоставленные образцы пленок и мононитей из модифицированного ПЭТФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. С. 360.
2. Фойег И. Стабилизация синтетических полимеров против действия тепла и света. М., 1972. С. 544.

3. Филатов И. С. Климатическая устойчивость полимерных материалов. М., 1983. С. 216.
4. Уржумцев Ю. С. Прогнозирование длительного сопротивления материалов. М., 1982. С. 220.
5. Слабодецкая Е. М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 8. С. 1594.
6. Карпухин О. Н. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 8. С. 1521.
7. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М., 1979. С. 344.
8. Савчук Т. М., Неверов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1009.
9. Прокопчук Н. Р. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 9. С. 828.
10. Прокопчук Н. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 333.
11. Прокопчук Н. Р., Бондарева О. М., Лопатик Д. В., Шингель И. А., Осипенко И. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2605.
12. Прокопчук Н. Р., Барченко С. В. // Хим. волокна. 1985. № 3. С. 44.
13. Прокопчук Н. Р., Матусевич Ю. И., Круль Л. П., Поликарпов А. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 1985. № 2. С. 89.
14. Прокопчук Н. Р., Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Поликарпов А. П. // Пласт. массы. 1985. № 12. С. 39.
15. Прокопчук Н. Р. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. № 11. С. 1020.
16. Прокопчук Н. Р. М., 1985. – Деп. в ВИНИТИ, № 3161-85. // РЖХим. 1985. № 16. 16C246.
17. Прокопчук Н. Р. // Проблемы прочности. 1984. № 10. С. 46.
18. Прокопчук Н. Р. // Пласт. массы. 1983. № 10. С. 24.
19. Шляпинтох В. Я. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1974. № 4. С. 433.
20. Молотков А. П. Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов. Минск, 1982. С. 192.
21. Ярцев В. П. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 64.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
4.V.1986

PREDICTION OF HEAT AND LIGHT RESISTANCE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE MATERIALS

Prokopchuk N. R., Barchenko S. V.

Summary

The new approach to prediction of resistance of PETP films and fibers to heat ageing and UV-irradiation is proposed. This approach includes the determination of correlations between coefficients characterizing the degree of strength and elasticity keeping and activation energy of mechanical fracture of initial material.