

УДК 541.64:542.943

К ТЕОРИИ УСКОРЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРА

Кирюшкин С. Г., Марын А. П., Торсуева Е. С.,
Шляпников Ю. А.

Рассмотрены методы ускоренного испытания ингибитированного ПЭ в изотермических и неизотермических условиях и при повышенном давлении кислорода. Зависимость периода индукции окисления ПЭНП от концентрации 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-(1-метилциклогексил-1)-фенола) при 80–210° описывается уравнением $\tau = \tau_{kp} + k_a^{-1} \ln (i_0/i_{kp})$. Значения параметров этого уравнения τ_{kp} , k_a и i_{kp} подчиняются уравнению Аррениуса, что может быть использовано для экстраполяции τ за пределы изученного интервала. В окрестности $T_{pl}=108^\circ$ для ПЭ закон Аррениуса нарушается; ниже T_{pl} эффективные энергии активации равны 93, 153 и 13 кДж/моль соответственно для τ_{kp} , k_a и i_{kp} , тогда как выше T_{pl} – 94, 120 и 56 кДж/моль.

Полимерные материалы рассчитаны обычно на многолетнюю эксплуатацию, и прямое определение срока, в течение которого свойства материала достигают предела, за которым его эксплуатация недопустима, оказывается невозможным. Для решения этой задачи приходится использовать различные методы ускоренных испытаний. В настоящей работе рассмотрен способ оценки времени надежной эксплуатации ПЭ, основанный на окислении полимера при повышенных температурах и высоких давлениях кислорода и экстраполяция полученных данных на низкие температуры.

Рассмотрим закономерности окисления полимера, содержащего ингибитор (ИH). Как показано в работе [1, 2], время существования полимерного материала, соответствующее периоду индукции его окисления, зависит от концентрации антиоксиданта как

$$\tau = \tau_{kp} + k_a^{-1} \ln (i_0/i_{kp}), \quad (1)$$

где k_a – эффективная константа скорости расходования ИH; i_0 и i_{kp} – начальная и критическая концентрации ИH, выше которой выполняется уравнение (1); τ_{kp} – период индукции окисления при $i=i_{kp}$.

В большинстве случаев концентрация ИH в полимере значительно больше i_{kp} , а τ_{kp} существенно меньше $k_a^{-1} \ln (i_0/i_{kp})$, поэтому мы можем заменить выражение (1) на более простую формулу

$$\tau = k_a^{-1} \ln (i_0/i_{kp}) \quad (2)$$

В формулу (2) критическая концентрация ингибитора входит под знаком логарифма, из-за чего период индукции ингибитированного окисления не должен подчиняться закону Аррениуса даже тогда, когда все входящие в формулу постоянные подчиняются этому закону.

Изменение параметров уравнения (1) с температурой было изучено на примере ПЭНП ($T_{pl}=108^\circ$) в присутствии 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-(1-метилциклогексил-1)-фенола) ($T_{pl}=140^\circ$), очищенного перекристаллизацией из спирта, при 80–210°. ПЭНП марки 108-02 очищали, растворяя его в м-ксилоле в атмосфере азота при 138° с последующим осаждением этиловым спиртом. Выпавший осадок промывали спиртом, сушили на воздухе, а затем в вакууме при 100° в течение 10 ч. Величина характеристической вязкости раствора ПЭ в декалине (135°) составила 1,34 дL/g. Степень кристалличности ПЭ 42%.

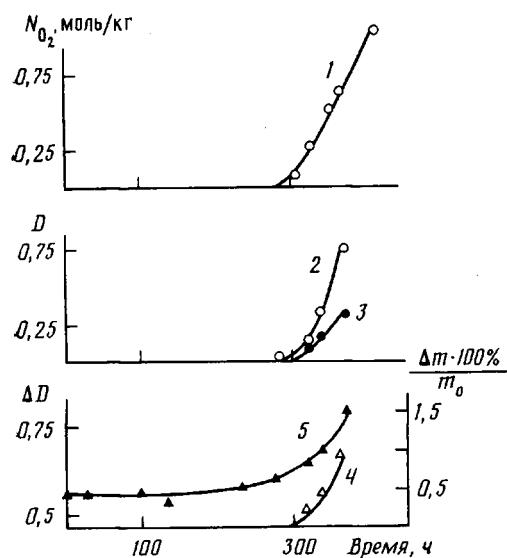


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода (1), накопления карбонильных (2) и гидроксильных групп (3), увеличение массы образца полимера (4) и изменение разности оптической плотности поглощения при частотах 32 000 и 30 000 см⁻¹ (5) пленок ПЭ, содержащих ингибитор в концентрации $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, в ходе окисления при 100° и $P_{O_2}=20$ кПа

Рис. 2. Зависимость периодов индукции окисления ПЭ от концентрации ингибитора при 90 (1), 100 (2, 3), 180 (4), 190 (5), 200 (6) и 210° (7). $P_{O_2}=20$ (1, 2, 4–7) и 93 кПа (3)

Образцы готовили, смешивая порошок ПЭ с ингибитором в присутствии небольшого количества растворителя (спирта), сушили на воздухе и прогревали в течение 3 ч в вакууме, в запаянной ампуле для равномерного распределения ингибитора по объему полимера. Образцы окисляли в расплаве (выше $T_{пл}$) или в виде пленок (80 – 100°), приготовленных прессованием в инертной атмосфере при 150° между слоями алюминиевой фольги. За период индукции принимали время, соответствующее поглощению 0,05 моля O_2 на 1 кг полимера; для измерений использовали установку, описанную в работах [1, 2].

Изменение периода индукции окисления ПЭ с температурой. В ходе окисления полимера концентрация ингибитора понижается сначала медленно, но после достижения критической концентрации $i_{кр}$ быстро. Вблизи $i_{кр}$ резко возрастает скорость поглощения кислорода [3], изменяются физические и физико-механические свойства полимера, окисление переходит из стационарного режима, при котором скорость реакции определяется скоростью линейного обрыва цепи, в режим, когда эта скорость определяется квадратичным обрывом (т. е. рекомбинацией радикалов). Как видно из рис. 1, в конце периода индукции практически одновременно ускоряются поглощение кислорода, накопление карбонильных и гидроксильных групп: величина периода индукции не зависит от способа регистрации скорости процесса окисления.

Длительность периода индукции окисления ПЭ растет с увеличением начальной концентрации ИН в соответствии с формулой (1) (рис. 2). Используя формулу (1) были вычислены $\tau_{кр}$, $i_{кр}$ и k_3 в интервале 80 – 210° . Как видно из рис. 3, значения параметров уравнения (1) спрямляются в координатах уравнения Аррениуса, что может быть использовано для экстраполяции за пределы изученного интервала. Однако картина осложняется, если внутри исследуемого интервала температур находится температура фазового перехода полимера, например $T_{пл}$ (108° в случае

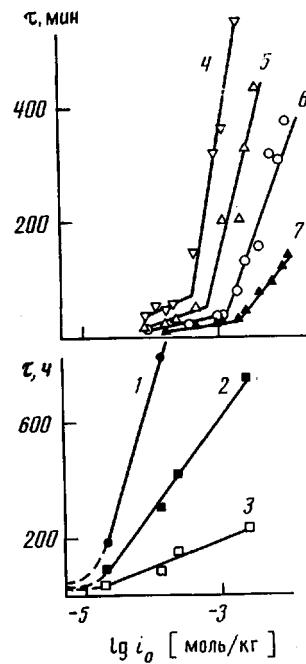


Рис. 2

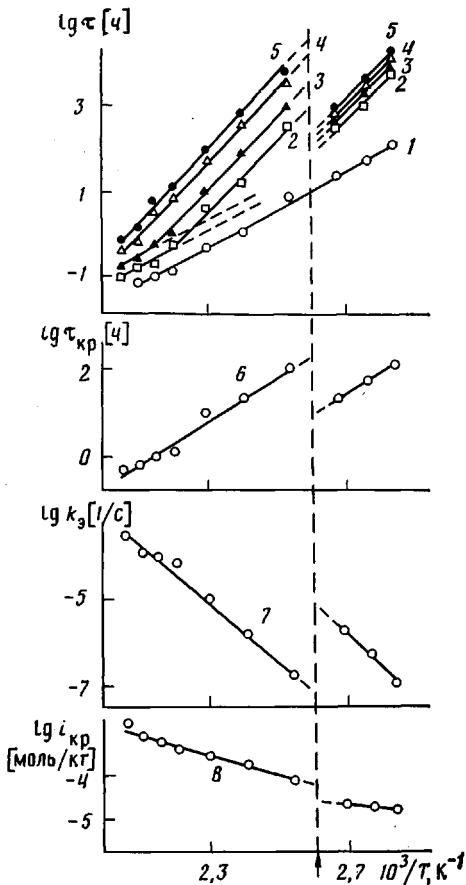


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\lg \tau$ (1–5), $\lg \tau_{\text{кр}}$ (6), $\lg k_3$ (7) и $\lg i_{\text{кр}}$ (8) от обратной температуры для $i_0=0$ (1), $1,2 \cdot 10^{-4}$ (2), $2,4 \cdot 10^{-4}$ (3), $1,2 \cdot 10^{-3}$ (4) и $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (5); $P_{O_2}=20$ кПа. Стрелкой показана $T_{\text{пл}}$ ПЭНП

Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления ПЭ при 100° от времени предварительного окисления при 80 (1) и 90° (2); 3 – значение периода индукции окисления при $i=i_{\text{кр}}$ в условиях ускоренных испытаний 100° и $P_{O_2}=20$ кПа; $i_0=1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, $P_{O_2}=20$ кПа. Стрелками показаны значения $t_{\text{пл}}$

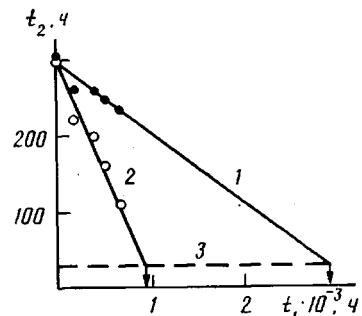


Рис. 4

исследуемого ПЭ). Выше и ниже $T_{\text{пл}}$ полимера эффективные энергии активации параметров, входящих в формулу (1), различаются на 35–40 кДж/моль (таблица), что затрудняет использование экспериментальных данных по окислению расплава ПЭ для определения периода индукции окисления ниже $T_{\text{пл}}$.

Во многих случаях период индукции ингибионного окисления трансформируется в прямые линии в координатах $\lg \tau - 1/T$ [4], причем наиболее заметное нарушение закона Аррениуса наблюдается в области $T_{\text{пл}}$ (рис. 3). Ниже $T_{\text{пл}}$ экспериментально наблюдаемая критическая концентрация ИН слабо зависит от температуры (рис. 3), эффективная энер-

Значение параметров, характеризующих антиокислительную стабильность ПЭНП

$$(k_3 = A \cdot \exp(-E/RT), i_{\text{кр}} = A \cdot \exp(-E/RT), \tau_{\text{кр}} = A \cdot \exp(E/RT) \text{ и } \tau = A \cdot \exp(E/RT))$$

| T° | k ₃ | | $i_{\text{кр}}$ A · 10 ⁻¹ , моль/кг | E , кДж/моль | $\tau_{\text{кр}}$ | | τ при $i_0=0$ A · 10 ¹¹ , ч | E , кДж/моль | τ при $i_0=1,2 \cdot 10^{-4}$ A · 10 ⁷ , ч | E , кДж/моль | τ при $i_0=2,4 \cdot 10^{-3}$ A · 10 ⁵ , ч | |
|---------|---------------------------------------|----------------|---|----------------|--------------------------|-------------------------|--|----------------|---|----------------|---|-----|
| | A · 10 ⁶ , с ⁻¹ | E , кДж/моль | | | A · 10 ¹¹ , ч | A · 10 ³ , ч | | | | | | |
| 80–100 | $6,2 \cdot 10^6$ | 153 | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | 13 | 0,48 | 93 | $2,3$ | 103 | 0,48 | 141 | $5,1$ | 145 |
| 120–180 | 2,7 | 120 | 1,35 | 56 | 2,3 | 94 | $2,3$ | 103 | 3,0 | 141 | 175 | 145 |
| 180–210 | 2,7 | 120 | 1,35 | 56 | 2,3 | 94 | $2,3$ | 103 | $3,2 \cdot 10^5$ | 97 | 175 | 145 |

* Период индукции окисления при $i_0=1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг.

** τ при $i_0=2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

гия активации, вычисленная из изменения i_{kp} , составляет 13 кДж/моль. При $i_0/i_{kp} \geq 10$ логарифм этого отношения будет оставаться приблизительно постоянной величиной в широком интервале температуры, т. е. $\tau - \tau_{kp} = \text{const } k_s^{-1}$. Таким образом, для твердого полимера период индукции будет изменяться с температурой в соответствии с законом Аррениуса, который можно использовать для экстраполяции в область низких температур. Необходимо отметить, что стабильность полимера ниже T_{pl} зависит не только от концентрации ингибитора, но и от надмолекулярной структуры [5], содержания в полимере дефектов [6] и инертных добавок [7].

Выше T_{pl} на зависимости τ от $1/T$ наблюдается изменение наклона (рис. 3). Так, для $i_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг это происходит при 177° , когда концентрация ИН становится близкой к i_{kp} . Для больших i_0 изменение наклона прямой τ от $1/T$ будет происходить при более высоких температурах.

Следует обратить особое внимание на характер изменения параметров, характеризующих скорость окисления ПЭ, в окрестностях T_{pl} : константа скорости расходования ИН выше T_{pl} оказывается заметно меньше k_s при $T < T_{pl}$, а величина τ_{kp} , изменяющаяся антибатно скорости поглощения кислорода при $i_0 = i_{kp}$, при переходе через T_{pl} снизу вверх возрастает, т. е. сама скорость понижается. Механизм этого явления — значительного понижения скорости окисления при переходе от твердого полимера к расплаву — представляет большой интерес для теории окисления полимеров.

Повторное окисление образцов при повышенной температуре. Для определения стабильности полимерного материала, а также оценки времени, оставшегося до разрушения материала, более надежны смешанные испытания, при которых образец часть времени окисляется в реальных условиях эксплуатации, и лишь частично — в условиях ускоренных испытаний [8–10]. Предположим, что стабильность ПЭ (срок службы) соответствует периоду индукции окисления полимера, определяемого уравнением (1). Тогда для определения стабильности ПЭ при температуре эксплуатации T_1 следует окислять образцы ПЭ при этой температуре в течение времени t_1 , а затем в условиях ускоренных испытаний при $T_2 > T_1$ до окончания периода индукции. При T_1 ингибитор расходуется с эффективной константой скорости k_{1a} , пока концентрация ингибитора не станет равной i_{kp} , и соответственно при температуре $T_2 - k_{2a}$ и i_{2kp} . Учитывая, что при концентрации ингибитора, превышающей i_{kp} , он расходуется по первому порядку, то за время t_1 концентрация ИН уменьшается от i_0 до $i_1 = i_0 \exp(-k_{1a}t_1)$ и, согласно формуле (1), период индукции в условиях ускоренных испытаний при T_2 будет равен

$$t_2 = \tau_{2kp} + \frac{1}{k_{2a}} \ln \frac{i_0}{i_{2kp}} - \frac{k_{1a}}{k_{2a}} t_1 = \tau_2 - \frac{k_{1a}}{k_{2a}} t_1 \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что период индукции t_2 при T_2 линейно уменьшается со временем окисления при T_1 , пока не достигнет минимального значения $t_2 = \tau_{2kp}$. Этому времени t_2 отвечает критическая концентрация ингибитора в условиях ускоренных испытаний, равная остаточной концентрации непрореагировавшего ИН в образце в момент времени t_{pl} в условиях эксплуатации $i_{2kp} = i_0 \exp(-k_{1a}t_{pl})$. Следовательно, величина t_{pl} составит

$$t_{pl} = k_{1a}^{-1} \ln (i_0 / i_{2kp}) \quad (4)$$

Учитывая, что критическая концентрация ингибитора изменяется с температурой согласно уравнению Аррениуса $i_{kp} = A_{kp} \exp(-E'/RT)$, то после подстановки этого выражения в уравнение (4) находим

$$t_{pl} = \frac{1}{k_{1a}} [\ln (i_0 / A_{kp}) + E'/RT_2] \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что t_{pl} увеличивается пропорционально $1/T$ и при $T_2 = T_1$ время $t_{pl} = \tau_1 - \tau_{1kp}$. Таким образом, величина t_{pl} при $T_2 = T_1$ с точностью до τ_{1kp} будет равна периоду надежной эксплуатации.

Как видно из рис. 4, t_2 (т. е. период индукции окисления образцов, предварительно окисленных при более низкой температуре (80 и 90°) в течение времени t_1), измеренный при 100°, линейно уменьшается со временем первого окисления согласно формуле (3) до $t_1=t_{\text{п}}$. Поскольку ниже $T_{\text{п}}$ при $E' \approx 0$, то $t_{\text{п}}$, согласно уравнению (5), совпадает с разностью $\tau-\tau_{\text{кр}}$ при температуре T_1 , и мы можем с достаточной точностью определять значения t_1 , окисляя образцы при низкой температуре T_1 в течение относительно короткого времени, а затем при более высокой температуре T_2 до конца периода индукции. Согласно формуле (3), прямая зависимость t_2 от t_1 пересекает горизонтальную прямую $t_2=\tau_{\text{2кр}}$ в точке $t_{\text{п}}=\tau_1-\tau_{\text{1кр}}$, соответствующей времени надежной эксплуатации изучаемого образца. Сравнение с прямыми экспериментами показывает, что найденные таким образом экстраполяционные значения времени надежной эксплуатации отличаются от истинного не более, чем на 15%.

В случае, если $E' \neq 0$, то $t_{\text{п}}$ следует определить при нескольких температурах T_2 и затем полученные значения $t_{\text{п}}$ экстраполировать в координатах $t_{\text{п}}-1/T_2$ на температуру эксплуатации T_1 .

Повторное окисление образцов в неизотермическом режиме. Рассмотренный выше метод определения времени надежной эксплуатации требует серии многочасовых экспериментов в условиях ускоренных испытаний. Время, необходимое для определения $t_{\text{п}}$, может быть существенно сокращено, если проводить доокисление образцов в неизотермическом режиме при постоянном повышении температуры.

Пусть образец, состаренный в течение времени t_1 при температуре T_1 , окисляется в условиях, когда температура повышается с постоянной скоростью. Пока концентрация ингибитора в этом образце превышает критическую величину $i_{\text{кр}}$, окисление протекает медленно. Однако в момент, когда критическая концентрация ИН, растущая с увеличением температуры, становится равной его текущей концентрации в полимере, начинается быстрое окисление образца. Время, в течение которого образец окисляли при температуре T_1 , будет равно $t_{\text{п}}$ при температуре начала быстрого окисления. В соответствии с формулой (5) время надежной эксплуатации будет соответствовать пересечению прямой $1/T-t_1$ с горизонтальной прямой, отвечающей температуре начала быстрого окисления ПЭ, предварительно окисленного до окончания периода индукции в условиях эксплуатации (рис. 5). Для приготовления такого образца можно использовать полимер с сильно пониженной начальной концентрацией ингибитора или нестабилизированный образец.

Проведение ускоренных испытаний при повышенном давлении кислорода. Увеличение давления кислорода над окисляющим образцом приводит к увеличению скорости окисления [11] и уменьшению периода индукции (рис. 2), что позволяет сократить время, необходимое для определения срока службы полимерного материала непосредственно при температуре эксплуатации. Если в ходе окисления полимера давление O_2 возрастает от P_1 до P_2 , то в момент этого изменения эффективная константа скорости расходования ИН изменяется от k_{1a} до k_{2a} , а начальная концентрация ингибитора при высоком давлении кислорода будет равна $i_1=i_0 \exp(-k_{1a}t_1)$. Подставляя i_1 в уравнение (1), находим период индукции окисления полимера в условиях ускоренных испытаний при более высоком давлении кислорода

$$t_2=\tau_2-k_{1a}k_{2a}^{-1}t_1, \quad (6)$$

где τ_2 — период индукции окисления исходного полимера при высоком давлении для времени $t_1=0$: $\tau_2=\tau_{2\text{кр}}+k_{2a}^{-1}\ln(i_0/i_{2\text{кр}})$.

Согласно формуле (6), t_2 линейно уменьшается со временем окисления при низком давлении кислорода до значения $t_2=\tau_{2\text{кр}}$. Учитывая, что критическая концентрация ИН в ПЭ практически не зависит от давления O_2 и полагая в уравнении (6) $t_2=\tau_{2\text{кр}}$, находим время надежной эксплуатации при низком давлении кислорода

$$t_{1a}=k_{2a}k_{1a}^{-1}(\tau_2-\tau_{2\text{кр}})$$

Так как $\tau_{2\text{кр}} \approx \tau_{1\text{кр}}$, то период индукции ПЭ при P_1 равен $\tau_1=t_{1a}+\tau_{2\text{кр}}$.

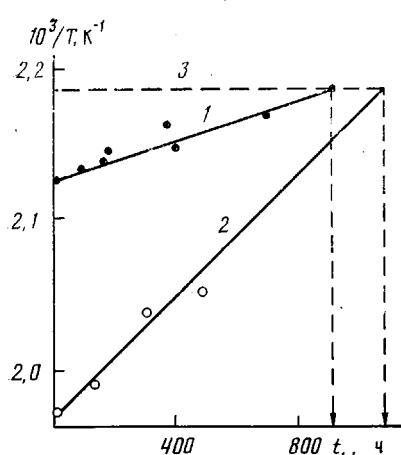


Рис. 5

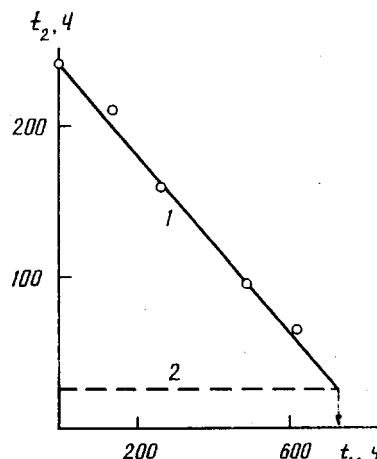


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость температуры начала быстрого неизотермического окисления ПЭ от времени окисления: 1 – 90°, $i_0=1,2 \cdot 10^{-4}$; 2 – 100°, $i_0=2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/мг (стрелка – показан искомый период индукции окисления ПЭ); 3 – температура начала окисления образца, предварительно окисленного до конца периода индукции

Рис. 6. Зависимость периода индукции окисления ПЭ при $P_{O_2}=93$ кПа (1) от времени предварительного окисления при $P_{O_2}=20$ кПа; 2 – значение периода индукции окисления при $i=i_{kp}$ в условиях ускоренных испытаний $P_{O_2}=93$ кПа, 100°; $i_0=2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, 100°. Стрелкой показано значение t_{i_0}

На рис. 6 приведена зависимость периода индукции окисления ПЭ, содержащего ИН в концентрации $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, при $P_{O_2}=93$ кПа от времени окисления при низком давлении ($P_{O_2}=20$ кПа). Отрезок, отсекаемый на горизонтальной прямой $t_2=\tau_{2kp}$, близок к времени надежной эксплуатации ПЭ при низком давлении.

Период индукции окисления полимера сокращается в $\sim \sqrt{n}$ раз при увеличении давления кислорода в n раз. Так, в случае ПЭ, содержащего ИН в концентрации $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, период индукции при 100° составляет 420, 165 и 40 ч соответственно для $P_{O_2}=20, 93$ и 2000 кПа. Таким образом, использование высоких давлений кислорода при определении термоокислительной стабильности полимера заметно сокращает время испытаний.

Методы определения срока службы полимера путем частичного проведения старения в условиях ускоренных испытаний и эксплуатации позволяют учесть факторы, уменьшающие стабильность полимера, непосредственно не связанные с расходованием ингибитора в реакциях окисления (выпотевание, вымывание, диффузия стабилизатора).

ЛИТЕРАТУРА

- Богаевская Т. А., Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 181.
- Shlyapnikov Yu. A., Bogaevskaya T. A., Torsueva E. S., Tyuleneva N. K. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 1. P. 9.
- Тюленева Н. К., Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 145.
- Марынин А. П., Тюленева Н. К., Торсуюева Е. С. // VI Конф. старения и стабилизации полимеров. Уфа, 1983. С. 141.
- Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 11. С. 840.
- Марынин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 582.
- Марынин А. П., Яценко И. В., Аветисян С. Р., Шляпников Ю. А., Акутин М. С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 159.
- Hefty R. W. // Mod. Plast. 1966. V. 43. P. 163.
- Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 727.

10. Варбанская Р. А., Генкина Л. Г., Ясина Л. Л., Штукарева В. Б., Пудов В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 748.
11. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсюева Е. С. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 1. С. 148.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7.V.1987

ON THE THEORY OF RAPID DETERMINATION
OF ANTIOXIDATIVE STABILITY OF POLYMERS

Kiryushkin S. G., Mar'in A. P., Torsueva Ye. S., Shlyapnikov Yu. A.

S u m m a r y

Methods of rapid testing of inhibited PE in isothermal and nonisothermal conditions and under elevated pressure of oxygen are discussed. The dependence of induction time of LDPE oxidation on the concentration of 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl-1)phenol at 80-210° is described by following equation: $\tau = \tau_{cr} + k_e^{-1} \ln (i_0/i_{cr})$. The values of τ_{cr} , k_e and i_{cr} parameters obey the Arrhenius equation, therefore τ can be extrapolated from the range under study. Near $T_m=108^\circ$ for PE the Arrhenius law is violated, below T_m the effective activation energies are equal to 93, 153 and 13 kJ/mol for τ_{cr} , k_e and i_{cr} , while above T_m these parameters are equal to 94, 120 and 56 kJ/mol.