

УДК 541(64+15):542.943

## ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ

© 1995 г. А. А. Далинкевич\*, И. М. Пискарев\*\*

\* Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения  
141350 Хотьково Московской обл.

\*\* Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ  
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 10.10.94 г.

Сопоставлено термоокислительное и радиационно-инициированное окислительное старение ПЭ при температурах 60, 80 и 140°C. Термоокислительное старение изучали в естественных условиях эксплуатации материалов. Радиационно-инициированное окислительное старение проводили в условиях, когда влиянием радиационных эффектов на деструкцию материала можно было пренебречь. Определено время достижения критической поврежденности при каждой температуре и способе окисления. Путем сопоставления радиационно-инициированной и термоокислительной деструкции получено значение энергии активации инициирования ингибирированной термоокислительной деструкции ПЭ в естественных условиях эксплуатации при температурах 60 - 140°C:  $E = 60 \text{ кДж/моль}$ . Можно предположить, что эта величина является универсальной, характеризующей температурную зависимость интенсивности воздействия окружающей среды.

Термоокисление полимеров представляет собой цепную реакцию, включающую в себя стадии инициирования, продолжения, вырожденного разветвления и обрыва кинетических цепей. Данные об энергии активации каждой из этих стадий полезны при оценках свойств новых материалов.

Определение энергии активации  $E$  стадии инициирования термоокислительной деструкции в естественных условиях эксплуатации является трудной задачей, так как скорость инициирования мала. Скорость инициирования растет с температурой, поэтому ранее величину  $E$  удалось оценить для  $T > 100^\circ\text{C}$  ингибиторным методом, в основу которого заложено много упрощающих предположений [1].

Данные о стадиях продолжения и обрыва цепи были получены с использованием различных методов, в том числе радиационного инициирования термоокислительной деструкции [1]. В основу работ по радиационному инициированию положен тот факт, что энергия активации стадии радиационного инициирования мала, не превышает 4 кДж/моль [2], и радиация может не влиять на протекание последующих стадий окисления.

В этом случае имеется возможность создать условия, когда продолжение и обрыв цепи при термическом и радиационно-инициированном окислении будут протекать по одному и тому же механизму. Для этого нужно, чтобы при радиационно-инициированном окислении реализовывались следующие условия: кислород успевал диффундировать в толщу полимера по мере его расходования (т.е. реакция окисления должна

протекать в кинетическом режиме); вкладом реакций термического распада гидропероксидов в образование радикалов можно пренебречь; время установления стационарной концентрации радикалов  $\text{RO}_2^{\cdot}$  должно быть существенно меньше времени радиационного воздействия; радиационные и пострадиационные эффекты не должны влиять на выход продуктов окисления и динамику изменения свойств материала. Условия идентичности радиационно-инициированного и термического окисления детально проанализированы в работе [3] на основании данных работ [4 - 7].

Анализируя схемы окисления ПЭ при одновременном воздействии тепла, кислорода воздуха и радиации в присутствии ингибитора [1] можно получить выражения для стационарных концентраций радикалов  $\text{RO}_2^{\cdot}$  при термическом и радиационном ингибирированном окислении. Отношение стационарных концентраций будет равно

$$\frac{[\text{RO}_2^{\cdot}]_{\text{рад}}}{[\text{RO}_2^{\cdot}]_{\text{тепл}}} = 1 + \frac{fP}{[\text{In}] [\text{O}_2] f_i}, \quad (1)$$

где  $fP$  – скорость инициирования радиационного окисления,  $f_i$  – коэффициент, определяющий выход свободных радикалов в реакции превращения ингибитора.

Таким образом, стационарная концентрация  $[\text{RO}_2^{\cdot}]$  увеличивается пропорционально отношению скоростей радиационного инициирования и

Таблица 1. Характеристика испытываемых материалов (термостабилизатор – ирганокс 1010)

Образец, №	Материал	Толщина образца, мм	Удлинение, %	Кристалличность, %	Положение плавления, °C
1	11% ПЭНП +89% ПЭВП	0.3	520	42	132
2	То же	0.4	600	48	124
3	50% ПЭНП +50% ПЭВП	0.3	700	44	133

Таблица 2. Данные по естественной термоокислительной и радиационно-инициированной деструкции образцов

Образец*, №	T, °C	Срок службы при естественном старении	P <sub>k</sub> , Гр/с	t <sub>k</sub> , ч	P <sub>0</sub> , Гр/с
2	60	10 лет	0.16	57	(8.2 ± 2) × 10 <sup>-8</sup>
1		12 - 14 лет	0.16	84	(8.2 ± 2) × 10 <sup>-8</sup>
1	80	5 лет	0.16	55	(2.5 ± 0.4) × 10 <sup>-7</sup>
3**	140	2650 ч	0.05	27	(5.2 ± 0.5) × 10 <sup>-6</sup>

\* Номера образцов – по табл. 1.

\*\* Радиационно-сшитый материал.

инициирования за счет распада ингибитора. При неизменных условиях внешнего воздействия отношение стационарных концентраций будет константой и кинетика накопления кислородсодержащих групп при обоих типах окисления будет подобна.

Для проверки утверждения о подобии кинетики накопления кислородсодержащих групп при радиационно-инициированном и тепловом окислении был выполнен следующий эксперимент. Нами была с высокой надежностью измерена зависимость относительного удлинения образцов ПЭ от времени для разных условий старения (радиационно-инициированное окисление и термоокислительная деструкция при одинаковых температурах 60, 80 и 140°C). Количество образцов на одну экспериментальную точку составляло от 40 до 100. Сведения об испытываемых материалах и условиях их окисления приведены в табл. 1 и 2. Во всех материалах в качестве наполнителя использовали сажу.

На основании данных работы [1] мы принимаем, что изменение удлинения линейно связано с концентрацией образовавшихся в процессе окисления групп >C=O. Справедливость этого утверждения была проверена для всех исследованных материалов путем сравнения интенсивности полосы 1725 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре поглощения состаренного образца (относимой к группам >C=O) с изменением его удлинения. Оказалось, что в периоде индукции, когда удлинение практически не меняется, изменение содержания групп >C=O в образце также не наблюдается. Когда становится заметным увеличение оптической плотности по-

лосы 1725 см<sup>-1</sup>, начинается быстрое уменьшение относительного удлинения, т.е. связь между концентрацией групп >C=O и удлинением оказалась такой же, как описано в работе [1]. Поэтому мы считали, что образцы с одинаковым изменением удлинения содержат одинаковое количество карбонильных групп. Здесь следует подчеркнуть, что мы изучали только образцы с неглубокой степенью окисления.

Для сравнения зависимостей, полученных в разных условиях, они были нормированы таким образом, что за единицу времени принимали время достижения критической поврежденности (уменьшения относительного удлинения в 2 раза при данных условиях, t<sub>1/2</sub>), а за единицу относительного удлинения было принято относительное удлинение образца исходного (нового) материала.

Поскольку данные, полученные при каждом виде старения и разных температурах оказались подобными, для повышения точности отдельные графики, относящиеся к одному виду старения, были суммированы и усреднены. Найдено отношение усредненных зависимостей ε(t)<sub>тепл</sub>/ε(t)<sub>рад</sub> (рис. 1). Видно, что оно с хорошей точностью является константой при не слишком глубоких степенях окисления (при времени окисления порядка t<sub>1/2</sub>), что подтверждает правильность соотношения (1)..

Скорость инициирования радиационно-окислительной деструкции практически не зависит от температуры, а стадии продолжения и обрыва цепи для наших условий протекают в случаях термического и радиационно-инициированного

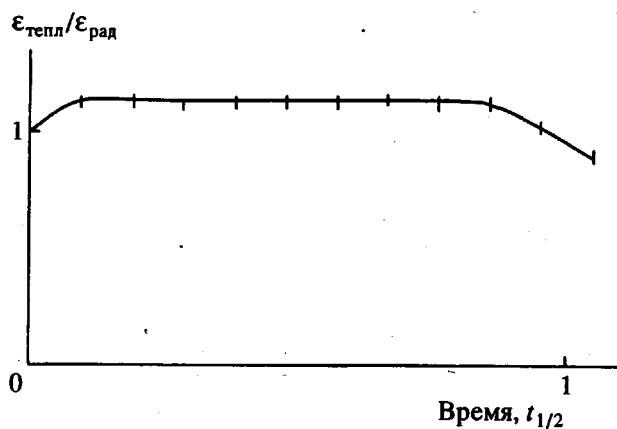


Рис. 1. Зависимость отношения усредненных значений относительного удлинения при тепловом  $\epsilon_{\text{тепл}}$  и радиационно-инициированном  $\epsilon_{\text{рад}}$  старении ПЭ от времени старения.

окисления одинаково (в кинетическом режиме). Поэтому, сопоставляя данные по времени достижения критической поврежденности  $t_{1/2}$  при разных температурах для радиационно-инициированной и естественной термоокислительной деструкции, примем, что изменение времени  $t_{1/2}$  обусловлено изменением скорости инициирования термоокислительной деструкции. Из этих данных найдем эффективную энергию активации инициирования термоокислительной деструкции. Это возможно, если температурная зависимость скорости инициирования  $w_u$ , определяемая усредненным вкладом термических реакций, описывается законом Аррениуса.

В работе [8] исследовали зависимость времени достижения критической поврежденности  $t_k$  при радиационно-инициированной окислительной деструкции ПЭ от мощности поглощенной дозы  $P_k$ . В случае, когда гибель радикалов происходит как в реакции с ингибитором окисления, так и при рекомбинации пероксидных радикалов и последний процесс преобладает, время  $t_k$  связано с мощностью поглощенной дозы  $P_k$  соотношением  $t_k = CP_k^{-0.5}$ , где  $C$  – коэффициент пропорциональности [8], т.е. константой является величина

$$t_k P_k^{1/2} = \text{const} \quad (2)$$

Суммарная скорость образования радикалов под действием излучения и факторов внешней среды будет равна сумме

$$w_u = w_{\text{рад}} + w_{\text{термич 1}} + w_{\text{термич 2}}, \quad (3)$$

где  $w_{\text{термич 1}}$  и  $w_{\text{термич 2}}$  соответственно скорости первичного зарождения цепей в реакции окисления ингибитора и вторичного разветвления цепей в результате распада гидропероксида.

Термические компоненты суммарной скорости зарождения цепей будут меняться за счет расходования ингибитора (уменьшаться) и накопления гидропероксидных групп (увеличиваться). При этом распад гидропероксидных групп будет проявляться в конце периода индукции, когда ингибитор будет израсходован до уровня критической концентрации, при которой его эффективность сильно падает. Поэтому усредненный вклад термических составляющих можно представить как воздействие эквивалентного гипотетического источника с интенсивностью  $P_0$ . Тогда соотношение (3) можно переписать в виде

$$w_u = f_0(P_k + P_0) \quad (4)$$

При выключении дополнительного источника излучения скорость инициирования будет определяться величиной  $P_0$  и составит  $w_0 = fP_0$ .

Имея данные о сроке службы материала  $t_k$  при некоторой определенной мощности дозы  $P_k$ , удовлетворяющей условию  $P_k \gg P_0$ , и при естественных условиях эксплуатации  $t_0$ , когда  $P_k = 0$ , можно найти величину  $P_0$ . Применяя соотношение (2), получим

$$P_0 = P_k(t_k/t_0)^2 \quad (5)$$

Поскольку окисление ингибитора и распад гидропероксида являются простыми бимолекулярными реакциями, сумма их скоростей пропорциональна  $P_0$ , согласно закону Аррениуса будет иметь вид

$$\begin{aligned} w_0 &= fP_0 = A \exp \{-E/RT\} \approx \\ &= A_3 \exp \{-E_3/RT\} + A_5 \exp \{-E_5/RT\} \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $A_3, E_3, A_5, E_5$  – предэкспоненты и энергии активации реакций окисления ингибитора и распада гидропероксида.

С учетом сделанных допущений приближенное равенство (6) означает следующее: можно найти некоторые кажущиеся значения энергии активации  $E$  и предэкспоненциального множителя  $A$ , такие, что с их помощью сумму экспонент в уравнении (6) можно с достаточной для эксперимента точностью заменить одной экспонентой в изученном интервале температур. Это происходит в том случае, когда  $E_3 \approx E_5$  или когда слагаемые в правой части уравнения (6) сильно различаются и одним из них можно пренебречь по сравнению с другим. Тогда для получения величины кажущейся энергии активации инициирования термоокислительной деструкции нужно найти значения  $P_0$  при нескольких температурах.

В связи с этим были выполнены следующие эксперименты.

1. Для коммерческих марок ПЭ, характеристики которых даны в табл. 1, получены сведения об их сроке службы в условиях протекания термоокислительной деструкции при 60 и 80°C. Срок

службы материала был определен путем отбора проб. Критерием износа материала во всех случаях служило уменьшение относительного удлинения стандартных образцов в 2 раза.

2. Было также проведено тепловое старение материала при температуре 140°C и определен его срок службы.

3. Проведено радиационно-инициированное окисление материала для тех же марок ПЭ при 60, 80 и 140°C. При этом образцы испытываемого материала подвергали на воздухе воздействию рентгеновского излучения с максимальной энергией 25 кэВ. Мощность дозы принимала значения 0.05 и 0.16 Гр/с. При таких значениях  $P_k$  окисление пленок проходило в кинетическом режиме. Результаты испытаний представлены в табл. 2. Для значений  $P_0$  приведена среднеквадратичная ошибка.

Зависимость  $\ln P_0$  от обратной температуры показана на рис. 2. Видно, что три экспериментальные точки в пределах ошибок хорошо ложатся на одну прямую в аррениусовых координатах. На основании этих данных получим значение энергии активации термоокислительной деструкции  $E = 60$  кДж/моль в диапазоне 60 - 140°C.

Из литературных данных известно, что энергия активации распада гидропероксида ПЭ составляет 90 - 160 кДж/моль [1], что заметно отличается от полученного нами значения 60 кДж/моль. Следовательно, распад гидропероксида в данном случае не является основным процессом генерации свободных радикалов. По-видимому, в сумме (3) преобладает вклад реакции окисления ингибитора, и наблюдаемое значение  $E$  относится к этой реакции.

Как видно из рис. 2, в рассмотренном нами диапазоне температур закон Аррениуса для величины  $P_0$  выполняется хорошо несмотря на то, что внутри этого диапазона располагаются точка плавления кристаллической фазы и  $\alpha$ -релаксационные переходы в ПЭ. В работе [9] для тех же материалов, которые исследованы в настоящей работе, было показано, что наличие указанных особых точек приводит к сильным отклонениям от закона Аррениуса в зависимости периода индукции ингибиционного радиационно-инициированного окисления от температуры. Значительные отклонения от закона Аррениуса наблюдались и для термоокислительного старения тех же

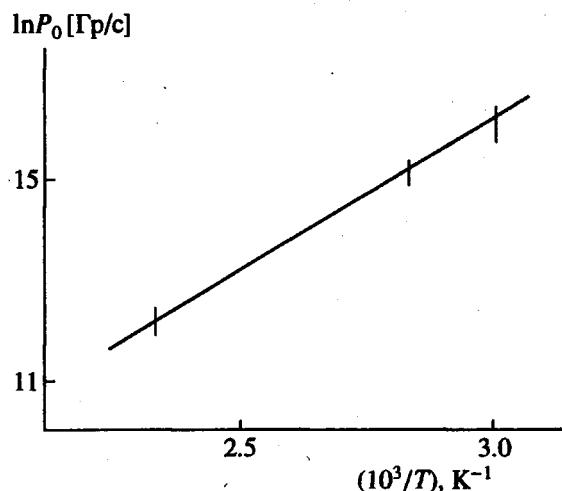


Рис. 2. Температурная зависимость  $P_0$  в аррениусовых координатах.

материалов [10]. Поэтому на основании полученных нами данных можно предположить, что найденная величина энергии активации является универсальной, характеризующей температурную зависимость интенсивности воздействия окружающей среды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. С. 59.
- Сараева В.В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. М.: МГУ, 1986. С. 63.
- Пискарев И.М. // Пласт. массы. 1995. № 3. С. 21.
- Пискарев И.М., Скубин В.К. М., 1993. 121 с. – Деп. в ВИНТИ 29.11.93, № 2935-В93.
- Быков Е.В., Быстрицкая Е.В., Карпухин О.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1347.
- Кирюшкин С.Г., Далинкевич А.А., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1453.
- Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 1. С. 38.
- Замиралов В.С., Кирюшкин С.Г., Китина И.Г., Пискарев И.М., Скубин В.К., Харитонова Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1917.
- Пискарев И.М., Скубин В.К. // Пласт. массы. 1993. № 3. С. 43.
- Пискарев И.М., Скубин В.К., Китина И.Г. // Пласт. массы. 1993. № 3. С. 28.

## Estimation of the Activation Energy for Thermooxidative Degradation of Polyethylene in the Presence of Inhibitors

A. A. Dalinkevich\* and I. M. Piskarev\*\*

\* Central Research Institute of Special Machine Building  
Khot'kovo, Moscow District, 141350 Russia

\*\* Research Institute of Nuclear Physics, Moscow State University  
Leninskie Gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract** – The results of comparative analysis of the data on thermal and radiation-initiated oxidative aging of polyethylene at 60, 80, and 140°C are presented. Thermooxidative aging was studied under usual working conditions employed in practice. Radiation-initiated oxidative aging was performed under the conditions when pure radiation effects on the degradation of material could be ignored. At each particular temperature, the time of attaining the critical level of damage was determined for both aging methods. Comparative analysis of data on radiation-initiated and thermooxidative degradation allowed the activation energy for the initiation of inhibited thermooxidative degradation of polyethylene in the temperature interval 60 - 140°C to be evaluated ( $E = 60 \text{ kJ/mol}$ ). It was suggested that this quantity is a universal value characterizing the temperature-dependent effect of surrounding medium.