

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 541.6:536.495:539.3

Н. Р. ПРОКОПЧУК, О. Я. ТОЛКАЧ, И. Г. ПАПЛЕВКО

**О СООТНОШЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИМЕРОВ В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ**

Обычно термоокислительная деструкция полимеров проводится либо в состоянии перегретого расплава достаточно низкой вязкости при повышенных температурах, либо в твердом материале определенной структуры при пониженных температурах (часто приблизительно комнатной), но при дополнительном наложении поля растягивающих механических сил. Предполагается, что при проведении деструкции в твердой фазе внешнее растягивающее напряжение может выступать в качестве эквивалента некоторой доли тепловой энергии, затрачиваемой на создание активационного объема, необходимого для начала разрушения макромолекул [1, 2].

Цель настоящей работы — доказательство действия принципа температурно-напряженной аналогии, основанного на аддитивности «порциальных долговечностей», определяемых кинетикой воздуха среды и температурой в жидкой фазе и O_2 , температурой и напряжением σ в твердой фазе одного и того же полимера.

Объектами исследования служили промышленные пленки: нестабилизированная полиэтиленовая ПЭВД 15803—020; стабилизированная полиэтиленовая ПЭВД 15803—020; полиэтилентерефталатная ПЭТФ ТУ 6—05—1597—72; полиимидная ПМ-1 ТУ 6—05—1491—72. Полимерные материалы значительно отличались по химическому строению макромолекул, температурам плавления и уровню энергии межмолекулярного взаимодействия при комнатных температурах, а следовательно, и по условиям проведения их термоокислительной деструкции в твердой и жидкой фазах. Методики расчетов параметров деструкции полимеров в жидкой фазе по методу Райха — Фуосса и в твердой фазе по температурной зависимости разрушающего напряжения $\sigma(T)$ подробно описаны в работе [3].

Существование принципа температурно-напряженной аналогии следует уже из уравнения Журкова — уравнения реакции первого порядка по убыли долговечности полимерного материала:

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma\sigma)/RT}$$

Однако для доказательства действия этого принципа нами было проведено тщательное сопоставление кинетических параметров деструкции полимеров в твердой и жидкой фазах. Для твердой фазы — температура деструкции равна 293 К и соответствует началу интервала температур зависимости $\sigma(T)$, по которой рассчитываются энергия активации термоокислительной деструкции U_0 и структурно-чувствительный коэффициент γ ; σ_p — разрушающее напряжение пленок при 293 К; τ_0 — константа, равная $10^{-12} - 10^{-13}$ с; $\tau_{эф}$ — эффективная долговечность пленок в условиях их разрушения на разрывной машине с термокамерой:

$$\tau_{эф} = 3,7 \cdot 10^{-2} (T_H / (T_0 - T_H)) t,$$

где T_H — температура начала интервала зависимости $\sigma(T)$, в котором определяется U_0 , равная 293 К; T_0 — температура, получаемая экстраполяцией зависимости $\sigma(T)$ к $\sigma = 0$; t — время деформирования пленок на разрывной машине до их разрушения.

Для жидкой фазы — параметры деструкции, входящие в кинетическое уравнение:

$$R_t = - dW/dt = A e^{E_d/RT_d},$$

R_t — скорость процесса; W — масса полимера, расходуемая в реакции; A — частотный фактор (предэкспоненциальный множитель); E_d — энергия активации термоокислительной деструкции расплава полимера; T_d — температура начала интервала, в котором по убыли массы рас-

считывается E_d ; t_d — время, за которое теряется масса полимера в интервале температур определения E_d ; $R_t = 1/t_d$.

Параметры термоокислительной деструкции полимеров в жидкой и твердой фазах

Пленка	Жидкая фаза				Твердая фаза					
	T_d , К	t_d , с	E_d , кДж/моль	A , с ⁻¹	T , К	$\tau_{эф}$, с	U_0 , кДж/моль	τ_0 , с	γ , кДж/(моль · МПа)	σ_p , МПа
ПЭВД без стабилизатора	593	800	93	$10^{5.4}$	293	64,3	95	10^{-12}	0,128	144
	593	650	110	$10^{7.1}$	293	32,8	111	10^{-12}	0,344	105
ПЭВД стабилизированный	633	720	197	$10^{16.4}$	293	4,8	226	10^{-13}	0,466	358
ПЭТФ	773	960	147	$10^{6.8}$	293	2,0	204	10^{-13}	0,495	260

Значения параметров деструкции полимеров в обеих фазах приведены в таблице. Подставив эти значения для жидкой фазы в левую часть, а для твердой фазы — в правую часть объединенного уравнения:

$$1 / (t_d A) e^{E_d / RT} = \tau_0 / \tau_{эф} e^{(U_0 - \gamma \sigma) / RT},$$

легко убедиться, что они оказываются, с точностью проведения экспериментов, тождественно равными для каждого из изученных полимеров. Например, для пленки ПЭТФ:

$$1 / (10^{16.4} \cdot 720) e^{197 / (0,00831 \cdot 633)} = 10^{-13} / 4,8 e^{((226 - 0,46 \cdot 358) / (0,00831 \cdot 293))},$$

т. е. $1,02 \cdot 10^{-3} \approx 1,05 \cdot 10^{-3}$.

Этот факт, установленный в данной работе, доказывает независимость эффективной энергии активации термоокислительной деструкции (U_0 , E_d) от методов ее определения, отличающихся наличием или отсутствием механического разрушающего напряжения в образце, температурой и временем проведения реакции. Наложение механического напряжения на полимерный материал ускоряет процесс деструкции полимера: с сотен и тысяч секунд до нескольких секунд при понижении температуры процесса на несколько сотен градусов, не влияя на его энергию активации. Величина U_0 превышает величину E_d только потому, что брутто-реакция протекает в полимере, находящемся в различных агрегатных состояниях, различающихся уровнем межмолекулярных взаимодействий. Это позволяет определять энергию активации термоокислительной деструкции полимерного материала со структурой, соответствующей условиям его эксплуатации, а не с сильно изменившейся структурой при нагревании до высоких температур (например, сшивка макромолекул каучука при проведении теплового старения резин в интервале температур 348—423 К согласно ГОСТ 9.713—86). Отсюда следует, что универсальная роль механического напряжения заключается не в снижении энергетического барьера, а в создании свободного объема как результата тепловых флуктуаций, требуемого для перемещения радикалов. Теоретические расчеты кинетики радикально-цепного разрушения в гомогенной модели полимера [4] также показывают, что возрастание напряжения на несущих цепях, сказывается лишь на величине предэкспоненциального множителя в уравнениях для долговечности и не влияет на эффективную энергию активации процесса. Влияние растягивающего напряжения на скорость брутто-окисления зависит от роли, которую играет каждая из элементарных стадий в суммарном процессе. Стадия инициирования $RH + O_2 \rightarrow R\bullet + HOO\bullet$ ускоряется напряжением в области как упругих, так и пластических деформаций [5]. При этом зависимость реакционной способности С—Н-связи от напряжения имеет сходство с уравнением Журкова: $\ln(K_\sigma/K_0) = \gamma'\sigma/RT$, где K_σ, K_0 — константы скорости реакции отрыва атома водорода от макромолекул полимера кислородом воздушной среды при воздействии и без воздействия механического напряжения [2]. Скорость второй реакции стадии инициирования (реакции разрыва С—С-связи скелета макромолекулы K_0 , приводящей к образованию концевых макрорадикалов $R\bullet_{(конц)}$) также экспоненциально возрастает с увеличением σ . Нагрузка оказывает влияние на С—Н- или С—С-связь через изменение структуры реакционного центра, обусловленное увеличением валентного угла. Принципиальным является то, что эта закономерность справедлива для различных химических реакций, протекающих по любому механизму и сопровождающихся перегибридизацией

атома углерода основной цепи из sp^3 - в sp^2 -состояние [2]. Например, для полиамидов, механико- и термодеструкция которых протекает по гидролитическому механизму [6]:



растягивающее напряжение σ облегчает образование переходного состояния с увеличенным расстоянием N—CO [7].

Реакция стадии обрыва кинетических цепей $R\cdot + In H \rightarrow RH + In\cdot$ тормозится внешним напряжением в области упругих деформаций [5], что также ускоряет брутто-процесс термоокислительной деструкции.

Таким образом, стадия инициирования кинетических цепей в твердой фазе полимера под воздействием σ , T , O_2 во многом схожа (однотипна) со стадией зарождения этих цепей в расплаве того же полимера, но в отсутствии σ и при более высокой температуре. Поэтому внешнее растягивающее напряжение может выступать в качестве эквивалента определенной доли тепловой энергии, затрачиваемой на создание активационного объема, необходимого для начала деструкции макромолекул. Иными словами, приложение механического напряжения к образцу полимерного материала позволяет осуществить те же самые элементарные химические реакции, а следовательно, и весь сложный процесс окислительной деструкции, но при более низкой температуре и не в жидкой, а в твердой фазе полимера. При этом реализуется принцип эквивалентной замены части тепловой энергии на механическую, а микрореакторы, в которых развивается цепной процесс механодеструкции и разрушения материала, локализованы, как известно [5], в его аморфных областях.

Summary

An application of mechanical forces to polymer samples has demonstrated a possibility for overall complex oxidative destruction process to be carried out at lower temperatures in a solid polymer phase instead of liquid one.

Литература

1. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Л., 1983.
2. Попов А. А., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286, № 5. С. 1177.
3. Прокопчук Н. Р., Батура Л. Н., Богданович И. А. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1982. № 2. С. 46.
4. Зайцев М. Г., Громько А. В., Разумовская И. А. // Высокомолекул. соединения. 1986. Т. 28Б, № 10. С. 748.
5. Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. // Успехи химии. 1983. Т. 52, вып. 9. С. 1568.
6. Галь А. Э., Перепелкин К. Е., Поздняков О. Ф., Юдин В. С. // Высокомолекул. соединения. 1986. Т. 28Б, № 3. С. 169.
7. Крашенинникова Г. А., Попов А. А., Каганский М. М. и др. // Высокомолекул. соединения. 1985. Т. 27А, № 11. С. 2391.

Белорусский государственный
технологический университет,
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси

Поступила в редакцию
24.02.98