

УДК 678.01:541.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛООВОГО СТАРЕНИЯ НА СНИЖЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

О. Я. ТОЛКАЧ¹, Н. Р. ПРОКОПЧУК¹⁺, В. П. ПРОКОПОВИЧ², И. А. КЛИМОВЦОВА²¹ Белорусский государственный технологический университет. 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.² НИИ физико-химических проблем БГУ. 220080, г. Минск, ул. Ленинградская, 14.

На основе экспериментальных данных путем математической обработки получена эмпирическая зависимость, позволяющая прогнозировать долговечность ПЭВД в процессе теплового старения при 90°C. Показано, что рассчитанные значения снижения долговечности хорошо совпадают с экспериментальным временем предварительного теплового воздействия.

Введение. Проблемы старения и долговечности полимеров неразрывно связаны с задачей прогнозирования их свойств при эксплуатации в реальных условиях. Практика показывает, что процесс старения обусловлен совокупностью химических и физических превращений, индивидуальный вклад которых трудно оценить. Это является одной из причин отсутствия до настоящего времени общей теории прогноза долговечности, построенной на основании результатов изучения отдельных микропроцессов и позволяющей разработать количественные модели для прогнозирования изменения физико-механических свойств полимерных материалов во времени.

Без данных о характере и скорости изменения механических, электрических, теплофизических свойств термопластов в условиях эксплуатации изделий невозможно обеспечить рациональный выбор материалов и повысить за счет этого надежность изделий. Как правило, такие данные получают путем расчета (прогноза), а не в прямых экспериментах. Это связано с тем, что в относительно мягких условиях эксплуатации свойства полимеров вследствие старения изменяются довольно медленно. При продолжительности эксперимента не более 2–3 лет можно получить либо данные, характеризующие начальную стадию старения, на которой полимер остается вполне работоспособным, либо результаты ускоренных испытаний термопласта в условиях заведомо более жестких, чем эксплуатационные [1].

На первом этапе нами была обоснована в качестве универсального критериального параметра для прогнозирования долговечности термопластов,

в частности полиолефинов, эффективная энергия активации их термоокислительной деструкции E_d . Эту величину ранее уже предлагалось использовать для прогнозирования температурных характеристик полимерных электроизоляционных материалов и при расчете времени их изотермического разложения [2]. Однако оказалось, что результаты прогнозирования были не всегда успешными.

Постановка задачи. Целью данной работы была проверка принципа аддитивности долей долговечности полиэтилена высокого давления (ПЭВД), содержащего термостабилизаторы нового поколения класса стерически затрудненных аминов. Исходя из этой цели объектом исследования являлся ПЭВД 15803-020 ГОСТ 16337-77, полученный в трубчатом реакторе на Новополоцком ПО «Полимир». Данная марка ПЭВД широко применяется для литья малогабаритных изделий, экструзии пленок и пленочных изделий специального назначения.

ПЭВД содержал стабилизаторы (СЗА), синтезированные в НИИФХП БГУ: 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидин (Ст-1); бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)метакрилат (Ст-2); бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) глутарат (Ст-3), бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) адипинат (Ст-4); этил-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) глутарат (Ст-5); метил-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) терефталат (Ст-6); бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (Ст-7); 4-гидрокси-4-этинил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (Ст-8) и синергическую смесь стабилизаторов Ст-7 и Ст-8 (1:1).

Эти стабилизаторы по термостабилизирую-

+ Автор, с которым следует вести переписку.

шей эффективности существенно превосходят пространственный в полимерном материаловедении Диафен ФП.

В ходе экспериментов были исследованы деформационно-прочностные свойства полученных методом прессования пенек из ПЭВД, содержащих различное количество вышеназванных термостабилизаторов. Относительное удлинение при разрыве ϵ и разрушающее напряжение σ оценивали на разрывной машине РМИ-60, скорость деформирования образцов составляла 500 мм/мин. Значения величин σ и ϵ усреднялись по 10 измерениям. В результате погрешность их определения не превышала 5% с надежностью 0,95. Полученные данные приведены в табл. 1.

Пленки подвергли тепловому старению при 90°C в течение 240 ч (10 сут).

Далее исследовались механические свойства состаренных образцов и по полученным данным оценены коэффициенты стойкости анализируемых материалов к тепловому старению по следующим формулам (табл. 1)

$$K_{\epsilon} = (\epsilon_{\text{ст}} / \epsilon_{\text{исх}}) \cdot 100\%; \quad K_{\sigma} = (\sigma_{\text{ст}} / \sigma_{\text{исх}}) \cdot 100\%.$$

Коэффициенты стойкости, получившиеся различными, характеризуют эффективность стабилизаторов, введенных в ПЭВД. Многие авторы отождествляют критическую долговечность с потерей материалом своей эластичности, когда относительное удлинение при разрыве ϵ снижается в два раза ($K_{\epsilon} = 50\%$) [3, 4].

Как видно из табл. 1, ближе всего к полной

потере долговечности после проведенного старения образец из ПЭВД с добавкой 0,5% стабилизатора Ст-2 ($K_{\epsilon} = 64\%$), т.е. это наименее эффективный термостабилизатор. Наивысший коэффициент стойкости пластмассы $K_{\epsilon} = 92,2\%$ обеспечивается добавлением к ПЭВД 0,5% Ст-7.

Параллельно проводился другой эксперимент. С целью получения критериального параметра для оценки долговечности ПЭВД — E_d , на приборе системы Паулик–Паулик–Эрлей (венгерской фирмы MOM) типа ОД-103 в динамическом режиме снимались дериватограммы исходных и состаренных образцов. Методом Бройдо [5] по кривым потери массы (ТГ) путем их математической обработки были рассчитаны значения эффективных энергий активации всех пленок. Скорость линейного повышения температуры при снятии кривых потери массы составляла 5 град/мин. Навеска имела массу 200 мг.

Как видно из табл. 2 параметр E_d является чувствительным не только к введенному термостабилизатору, но и к тепловому старению. Коэффициент устойчивости материала к воздействию температуры, вычисленный по эффективной энергии активации

$$K_{E_d} = (E_{d \text{ стар}} / E_{d \text{ исх}}) \cdot 100\%,$$

различен для разных стабилизаторов. Хотя наиболее высокая исходная энергия активации ($E_{d \text{ исх}} = 107$ кДж/моль) у образца с добавкой 0,3% Ст-3, более эффективным все же является стабилизатор Ст-7, т.к. материал с его содержанием имеет самый вы-

Таблица 1. Механические свойства стабилизированных пленок из ПЭВД до и после теплового старения

Стабилизатор	Концентрация стабилизатора, мас. %	ϵ , %		σ , МПа		K_{ϵ} , %	K_{σ} , %
		исходный материал	через 240 ч	исходный материал	через 240 ч		
Ст-1	0,6	660	494	13,9	11,7	74,8	84,2
Ст-2	0,5	700	448	13,8	10,1	64,0	73,2
Ст-3	0,3	633	490	14,3	14,2	77,4	99,3
Ст-4	0,5	630	496	13,4	14,4	78,7	107,0
Ст-5	0,5	655	534	15,0	11,2	81,5	75,0
Ст-6	0,5	655	544	15,0	11,4	83,0	76,0
Ст-7+Ст-8(1:1)	0,5	650	620	14,8	11,6	90,5	78,3
Ст-7	0,5	657	652	14,6	10,8	92,2	73,9
Ст-8	0,5	700	523	14,2	10,8	74,7	76,1

Таблица 2. Изменение эффективной энергии активации стабилизированных пленок из ПЭВД в процессе теплового старения

Стабилизатор	Концентрация стабилизатора, мас. %	$E_{d \text{ исх}}$, кДж/моль	$E_{d \text{ стар}}$, кДж/моль	ΔE_d , кДж/моль	K_{E_d} , %
Ст-1	0,6	101,3	92,2	9,1	91,0
Ст-2	0,5	96,4	75,0	21,4	77,8
Ст-3	0,3	107,0	97,2	9,8	90,8
Ст-4	0,5	101,0	93,1	7,9	92,0
Ст-5	0,5	103,8	96,3	7,5	92,6
Ст-6	0,5	104,7	98,0	6,7	93,6
Ст-7+Ст-8(1:1)	0,5	95,6	89,7	5,9	93,8
Ст-7	0,5	102,2	96,4	5,8	94,3
Ст-8	0,5	91,4	74	17,4	80,9

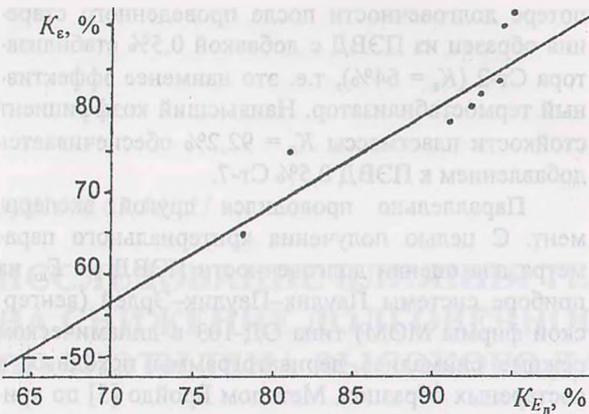


Рис.1. Корреляция между параметрами K_E и K_{E_d}

сокий коэффициент стойкости ($K_{E_d} = 94,3\%$). Этот вывод хорошо согласуется с данными табл. 1.

Для всех образцов E_d при старении понижается. Изменение эффективной энергии активации, и в частности параметр K_{E_d} , хорошо коррелируют с изменением механических свойств полимера в процессе теплового старения (K_E). После соответствующей аппроксимации экспериментальных значений K_{E_d} и K_E была получена линейная зависимость (рис. 1).

Поскольку K_E общепризнанный параметр оценки устойчивости полимерного материала при тепловом старении, то предлагаемый нами параметр E_d (K_{E_d}) также может служить критерием устойчивости полимера к термическому воздействию.

На основании экспериментальных данных по понижению энергии активации в процессе теплового старения полиэтиленовых стабилизированных пленок в течение 240 ч была построена обобщенная зависимость (рис. 2), носящая экспоненциальный характер.

Нулевое значение показателя E_d , равное 58 кДж/моль, было ранее обосновано в работе [6]. Из рис. 1 видно, что начальное значение K_{E_d} соответствующее $K_E = 50\%$, равняется 64,75%. Из вышесказанного следует, что исходное значение эффективной энергии активации полимерного материала, который за 240 ч при 90°C полностью теряет свои эксплуатационные свойства, равно 89,5 кДж/моль ($E_{исх} = (58/64,75) \cdot 100\% = 89,5$).

Из полученной кривой были взяты исходные данные для математической обработки. С помощью персонального компьютера методом наименьших квадратов на языке TURBO PASCAL 7.0 была проведена обработка экспериментальных данных и получена следующая эмпирическая зависимость

$$\tau = 10^{-0,11E_d - 2,10487} e^{E_d^3,016}$$

Общий вид формулы взят из работы [7]. Данная эмпирическая зависимость позволяет рассчи-

Таблица 3. Изменение долговечности пленок из ПЭВД в процессе старения при 90°C в течение 240 ч

Стабилизатор	$\tau_{исх}$, сут	$\tau_{стар}$, сут	$\Delta\tau$, сут
Ст-1	22,5	11,05	11,45
Ст-7+Ст-8(1:1)	14,45	6,78	7,7
Ст-2	15,37	2,86	12,5
Ст-6	29,5	17,43	12,07
Ст-7	24,25	15,37	8,9
Ст-8	10,38	2,6	7,8
Ст-5	27,5	15,25	12,2
Ст-4	22	11,86	10,14

тать долговечность исходных и подвергнутых тепловому старению в течение 240 ч пленок (табл. 3).

Оценка энергии активации проводилась с точностью ± 1 кДж/моль, поэтому колебания долговечности в 2 сут допустимы, т.к. исходя из данных таблиц и рис. 2 изменение энергии активации на 2кДж/моль влечет за собой экспоненциальное изменение долговечности на двое суток.

Обсуждение результатов и выводы. Анализ данных табл. 3 показывает, что рассчитанные значения долговечности для всех подвергшихся старению образцов примерно на 10 сут ниже, чем для исходных, что совпадает с временем эксперимента. То есть, снижение долговечности $\Delta\tau$ приблизительно равно времени предварительного теплового старения. Следовательно, с помощью полученного уравнения можно учитывать снижение долговечности пленок из ПЭВД под действием такого эксплуатационного фактора, как тепловое воздействие.

Таким образом, по полученной эмпирической формуле рассчитано понижение долговечности полимерных материалов на основе ПЭВД при их выдержке при заданных температуре и времени. Показано, что рассчитанные значения снижения долговечности хорошо совпадают с экспериментальным временем предварительного теплового старения. Все это подтверждает правомочность суммирования (аддитивности) долей долговечности.

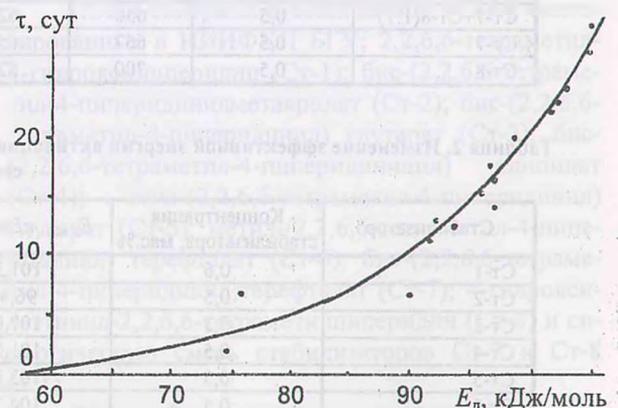


Рис. 2. Зависимость долговечности ПЭВД пленок при 90°C от эффективной энергии активации их термоокислительной деструкции

ОБОЗНАЧЕНИЯ

E_d – энергия активации термоокислительной деструкции; ΔE_d – снижение энергии активации в процессе теплового старения; K_{E_d} – коэффициент стойкости материала к тепловому старению, рассчитанный по энергии активации; ϵ – относительное удлинение при разрыве; K_ϵ – коэффициент стойкости материала к тепловому старению, рассчитанный по ϵ ; σ – разрушающее напряжение при растяжении; K_σ – коэффициент стойкости материала к тепловому старению, рассчитанный по σ ; τ – долговечность материала в процессе теплового старения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Е. Л. Прогнозирование свойств полимеров и работоспособность полимерных материалов в изделиях // Пластические массы (1986), №4, 44–47
2. Геворкян Э. Т., Баркова Л. В. О возможности применения величины эффективной энергии активации термодеструкции полимеров

Tolkach O. Ja., Prokopchuk N. R., Prokopowich V. P., Klimovtsova I. A.

Research of influence thermal influence on decrease of durability of high-density polyethylene

On the basis of experimental data by mathematical processing empirical dependence, allowing to predict durability HDPE during thermal influent at 90°C, is received. Is shown, that designed meanings(importance) of reduction of durability it is good Coincide with time of preliminary thermal influence in Experiment.

Поступила в редакцию 13.01.97.

при расчете времени изотермического разложения // Высокомолекулярные соединения, сер. Б (1978), №11, 758–761

3. Беликов Л. Б., Ракова В. Г. Деформационно-прочностные свойства термопластов, применяемых для трубопроводов в условиях воздействия климатических факторов. Москва: НИИТЭХИМ (1983)
4. Гольдман А. Я. Прогнозирование деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов. Москва: Химия (1988)
5. Broido A. A Simple. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // J. Polym. Sci., Pt A-2, 7 (1969), №10, 1761–1773
6. Прокопчук Н. Р., Толкач О. Я. Прогнозирование долговечности полиолефинов в процессе хранения по данным динамической термогравиметрии // Материалы, технологии, инструмент (1996), №3, 25–27
7. Прокопчук Н. Р., Алексеев А. Г., Старостина Т. В., Кисель Л. О. Метод определения долговечности резин // Докл. АН БССР, 34 (1990), №11, 1026–1028

