

2. Западинский Б.И., Лиогонький Б.И., Берлин А.А. // Успехи химии. 1973.Т.42.С.2037-2072.
3. Шушерина Н.П. // Успехи химии, 1974.Т. 43.№.10 С.1771-1793.
4. Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Шпильман Н.Ю.// Труды ИХН АН Каз.ССР. Синтез и исследование полимеров. 1978. Т.47.С.3-22.
5. Воложин А.И., Крутько Э.Т., Розмыслова А.А. Авт.свид.СССР №1408758. Бюлл.изобр. 1988. № 25.С.253.

УДК 678.01:541.11

О.Я.Толкач, аспирант;
Н.Р.Прокопчук, профессор

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПЭВД ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

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

Общим недостатком полимеров является их способность к термоокислению атмосферным кислородом и кислородом, растворенным в конденсированной фазе. Окисление протекает во всех случаях, когда полимер находится в контакте с воздухом: при переработке, хранении и эксплуатации и сопровождается изменением физических и химических свойств.

При нагревании полимеров в присутствии кислорода в них происходят сложные цепные процессы деструкции и структурирования, приводящие к образованию кислородсодержащих групп в макромолекулах, изменению молекулярно массового распределения, выделению летучих продуктов. Несмотря на сложность физико-химических превращений для термопластов (и даже для композиций на их основе), зависимость долговечности от температуры и эффективной энергии активации при тепловом старении носит экспоненциальный характер.

Прогнозирование долговечности термопластов в случае, когда основным механизмом старения является термоокислительная деструкция (например, при их эксплуатации в качестве изоляционных покрытий), остается актуальной задачей, несмотря на значительные успехи, достигнутые в этой области. Для практики наибольший интерес представляют исследования теплового старения и испытания термопластов со стабилизаторами, т.к. именно такие материалы обладают наибольшим сроком службы.

В качестве универсального критериального параметра для прогнозирования долговечности термопластов, в частности полиолефинов, нами

ранее была обоснована эффективная энергия активации их термоокислительной деструкции Ед.[1]

Целью данной работы являлось получение эмпирической зависимости для прогноза долговечности в процессе теплового старения и проверка принципа аддитивности долей разрушения 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 и экструзии пленок и пленочных изделий специального назначения. Тепловое старение образцов проводилось в термостате в течение 240 часов при $T=90^{\circ}\text{C}$.

С целью получения критериального параметра для оценки долговечности ПЭВД – Ед на приборе системы Паулик-Паулик-Эрдей венгерской фирмы "МОМ" типа ОД-103 в динамическом режиме снимались дериватограммы исходных и старенных образцов. Методом Бройдо [2] по кривым потери массы (ТГ) путем их математической обработки были рассчитаны значения эффективных энергий активации термоокислительной деструкции всех пленок. Скорость линейного повышения температуры при снятии кривых потери массы составляла 5 град./мин. Навеска имела массу 200 мг. Полученные значения Ед представлены в табл.1.

Табл.1. Изменение эффективной энергии активации стабилизированных пленок из ПЭВД в процессе теплового старения

Исследуемый материал	Концентрация стаб-ра, %	Ед исх., кДж/моль	Ед стар., кДж/моль	$\Delta\text{Ед.}$, кДж/моль	$K_{\text{Ед.}}$, %
ПЭВД+Ст-1	0.6	101.3	92.2	9.1	91
ПЭВД+Ст-2	0.5	96.4	75	21.4	77.8
ПЭВД+Ст-3	0.3	107	97.2	9.8	90.8
ПЭВД+Ст-4	0.5	101	93.1	7.9	92
ПЭВД+Ст-5	0.5	103.8	96.3	7.5	92.6
ПЭВД+Ст-6	0.5	104.7	98	6.7	93.6
ПЭВД+Ст-7 + Ст-8 (1:1)	0.5	95.6	89.7	5.9	93.8
ПЭВД+Ст-7	0.5	102.2	96.4	5.8	94.3
ПЭВД+Ст-8	0.5	91.4	74	17.4	80.9

Как видно из табл.1, параметр Ед является чувствительным не только к введенному термостабилизатору, но и к тепловому старению. Коэффициент устойчивости материала к воздействию температуры, вычисленный по эффективной энергии активации

$$K_{Ed} = (Ed_{\text{стар}} / Ed_{\text{исх.}}) \times 100\%,$$

различен для разных стабилизаторов. Хотя наивысшая исходная энергия активации ($Ed_{\text{исх.}} = 107$ кДж/моль) у образца с добавкой 0.3% Ст-3, все же наиболее эффективным является стабилизатор Ст-7, т.к. материал с его содержанием имеет самый высокий коэффициент стойкости ($K_{Ed} = 94.3\%$). Этот вывод хорошо согласуется с результатами механических испытаний этих же композиций, полученными нами ранее.

Для всех образцов Ed при старении понижается. На основании экспериментальных данных по понижению энергии активации в процессе теплового старения полиэтиленовых стабилизированных пленок в течение 240 часов была построена обобщенная зависимость (рис.1), носящая экспоненциальный характер.

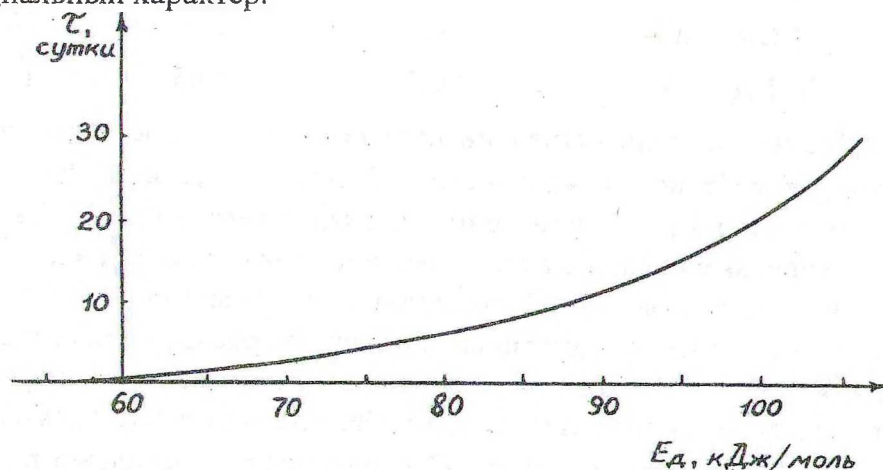


Рис.1. Зависимость долговечности ПЭВД пленок при 90°C от эффективной энергии активации их термоокислительной деструкции

Нулевое значение показателя Ed , равное 58 кДж/моль, было нами ранее обосновано в работе [1]. 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:

$$\tau = 10^{-0.11Ed - 2.1048} \times e^{Ed/3.016}$$

Общий вид формулы был взят из работы [3]. Данная эмпирическая зависимость позволяет рассчитать долговечность исходных и подвергнутого тепловому старению в течение 240 часов пленок, исходя из Ed (см. табл.2).

Табл.2. Изменение долговечности пленок в процессе старения при 90°C в течение 240 часов

Исследуемый материал	$\tau_{\text{исх.}}$, сутки	$\tau_{\text{стар.}}$, сутки	$\Delta\tau$, сутки
ПЭВД +Ст-7+Ст-8 (1:1)	14.45	6.78	7.7
ПЭВД +Ст-2	15.37	2.86	12.5
ПЭВД +Ст-6	29.5	17.43	12.07
ПЭВД + Ст-7	24.25	15.37	8.9
ПЭВД +Ст-8	10.38	2.6	7.8
ПЭВД +Ст-5	27.5	15.25	12.2
ПЭВД +Ст-4	22	11.86	10.14
ПЭВД +Ст-1	22.5	11.05	11.45

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

Анализ данных табл. 2 показывает, что рассчитанные значения долговечности для всех подвергшихся старению образцов примерно на 10 суток 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.

Табл.3 Расчетные и фактические значения долговечностей ПЭВД

ПЭВД	ε исх., %	Ед исх., кДж/моль	τ расч., сутки	ε кр., %	Ед кр., кДж/моль	τ факт., сутки
10802-020 + 0.5% полиацетам-81	645	104	27.3	283	69	27
11502-070	555	95.5	13.8	170	73	14
15803-020	390	93	11.5	170	75.6	12

Для проверки правомочности использования полученной зависимости для прогнозирования долговечности ПЭВД был проведен следующий эксперимент. Для трех различных марок ПЭВД по описанной выше методике были получены исходные значения Ед. По формуле для температуры

363 К (90°C) была спрогнозирована долговечность данных материалов (табл.3). Эта критическая долговечность отождествляется с потерей материалом своего исходного относительного удлинения при разрыве ϵ на 50%. [4,5].

Далее было проведено соответствующее тепловое старение этих полимеров, в процессе которого проверялись механические свойства промежуточных образцов.

Динамика снижения ϵ в процессе теплового старения при 90°C показана на рис.2.

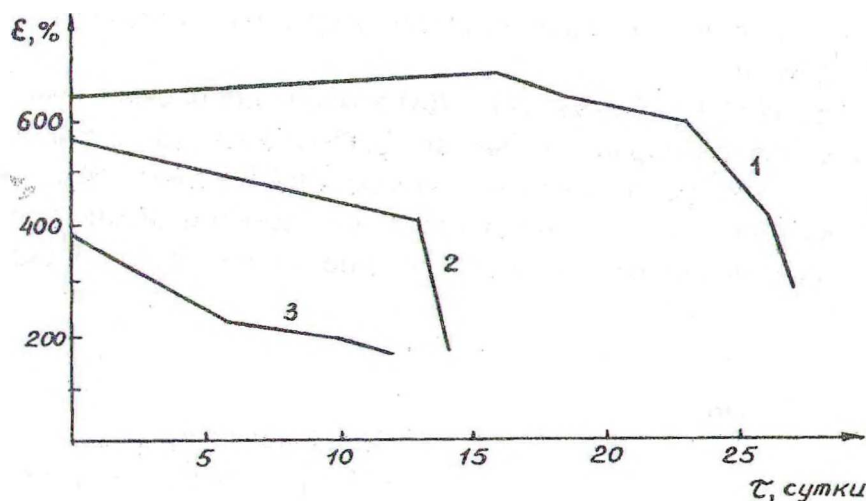


Рис.2 Динамика изменения ϵ в процессе теплового старения

Как видно из рис.2, относительное удлинение при разрыве ϵ у стабилизированного ПЭВД (кривая 1) первоначально увеличивается с последующим монотонным снижением. К 27 суткам теплового старения оно уменьшается примерно в 2 раза, что хорошо совпадает с расчетным значением долговечности (27.3 суток). Аналогичное совпадение расчетной и фактической долговечности наблюдается и у нестабилизированных образцов полиэтилена. Но если у ПЭ 15803-020 (кривая 3) ϵ монотонно достигает критического значения к 12 суткам, то у ПЭ 11502-070 (кривая 2) этот процесс носит скачкообразный характер. Если к 13 суткам удлинение составляло 420%, то к 14 суткам лишь 170%.

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 временем

предварительного теплового старения в эксперименте. Все это подтверждает правомочность суммирования (аддитивности) долей долговечности.

ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 541.64:536.4

Л.Ю. Смоляк, аспирант;

Н.Р. Прокопчук, д.х.н., профессор

ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

New hindered amine stabilizers in processes of termooxidation degradation of polypropilene were studied.

Как известно, полимеры окисляются при контакте с кислородом воздуха, что отрицательно сказывается на их физико-механических свойствах и сильно снижает сроки эксплуатации изделий из пластмасс. Окисление инициируется и интенсивно протекает под воздействием вредных факторов внешней среды. Одним из этих вредных факторов является повышенная температура при переработке и эксплуатации изделий из полимеров. Для предотвращения процессов термоокислительной деструкции в полимер необходимо вводить термостабилизаторы.

В Беларуси нет промышленного производства стабилизаторов для полимеров, поэтому потребность в них удовлетворяется за счет импорта из России и стран Западной Европы. Стоит вопрос о разработке эффективного и недорогого отечественного стабилизатора.