

УДК 621.315

Д.А. Богданов, Е.В. Субботин, С.В. Ершов, А.В. КазаковПермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

Проблема старения полимеров и стабилизации их свойств является существенной частью полимерного материаловедения – науки о создании полимерных материалов, их переработке, сохранении и регулировании их эксплуатационных свойств [1–2].

Старение полимеров – это сложный комплекс химических и физических процессов, происходящих под влиянием окружающей среды, при их переработке, эксплуатации и хранении, приводящий к необратимым или обратимым изменениям (ухудшению) свойств полимеров. Часто вместо термина «старение» употребляют термин «деструкция» (иногда «деградация»).

Процессы физического старения обратимы. Они не приводят к разрыву или сшиванию полимерных цепей. В качестве примера можно привести процессы кристаллизации, перекристаллизации или проникновения в полимер нежелательных растворителей, которые вызывают межкристаллитную коррозию (смазку) и приводят к ухудшению механических свойств полимерных изделий. Процессы химического старения необратимы. Они приводят к разрыву химических связей, а иногда и к сшивке макромолекул, изменению химической структуры, понижению или увеличению молекулярной массы полимера [3–4].

Очень важной задачей является количественное прогнозирование стойкости полимерных изделий. Если время надежной эксплуатации будет занижено, то детали из полимеров будут изъяты из эксплуатации раньше, чем будут исчерпаны их ресурсы, что неэкономично. Если же сроки эксплуатации будут завышены, то полимерное изделие выйдет из строя во время работы, что может привести к аварии или еще более тяжелым последствиям.

Ключевые слова: термогравиметрический анализ, полимер, энергия активации, время жизни.

D.A. Bogdanov, E.V. Subbotin, S.V. Ershov, A.V. Kazakov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**ESTIMATION OF POLYMER LIFETIME BY TGA
DECOMPOSITION KINETICS**

Ageing and stabilization of polymers is a large section of the polymeric materials science - the science of creating polymeric materials, processing, conservation and management of their operational properties.

Aging of polymers - a complex set of chemical and physical processes occurring under the influence of the environment, their processing, use, and storage, resulting in an irreversible or reversible changes (deterioration) properties of polymers. Often, instead of the term «aging» used the term «destruction» (sometimes «degradation»).

Physical aging processes are reversible. They do not lead to rupture of polymer chains, or crosslinked. As an example, the processes of crystallization, recrystallization or unwanted intrusion into the polymer solvent to cause intergranular corrosion (lubricant) and lead to the deterioration of mechan-

ical properties of polymer articles. Chemical aging processes are irreversible. They lead to the rupture of chemical bonds, and sometimes to the crosslinking of the macromolecules, the chemical structure change, decrease or increase in the molecular weight of the polymer.

Very important task is quantitative prediction resistance of polymer products. If time is underestimated reliable operation, the plastic parts are taken out of service before their resources are exhausted and it is uneconomical. If the operating time will be inflated, the polymeric product fail during operation, which may lead to an accident or even more serious consequences.

Keywords: thermal gravimetric analysis, polymer activation energy lifetime.

На сегодняшний день определить время эксплуатации полимерных материалов можно при помощи специального оборудования, например термогравиметрическим анализатором [5].

Термогравиметрический анализатор *Discovery (Discovery TGA)* компании *TA Instruments* является тепловым измерительным прибором, анализирующим изменение веса, используемым вместе с компьютером-контроллером и соответствующим программным обеспечением, что в совокупности формирует систему теплового анализа.

Discovery TGA измеряет величину и скорость изменения массы материала в контролируемой атмосфере либо как функцию возрастающей температуры, либо изотермически как функцию времени. *TGA* может использоваться для получения характеристик любого материала, который подвержен изменению веса, и для регистрации фазовых переходов, возникающих в результате реакций разложения, окисления или дегидратации. Такая информация помогает ученому или инженеру установить процентное изменение веса и сопоставить его с химическим строением, обработкой и конечным применением.

Контроллер – это компьютер, который выполняет следующие функции:

- предоставляет интерфейс между исследователем и анализирующим прибором;
- позволяет подготовить испытание и ввести параметры;
- хранит данные испытания;
- выполняет программы анализа данных.

Функционально система *Discovery TGA* состоит из двух основных компонентов (рис. 1): блока электроники *Discovery*, который содержит электронные компоненты системы, и прибора *Discovery TGA*, включающего печь и весы.

Блок электроники *Discovery* представляет собой основной интерфейс с *Discovery TGA*. В него входят пользовательский интерфейс,

универсальный блок питания, компьютер и другая соответствующая электронная аппаратура, необходимая для работы *Discovery TGA*.

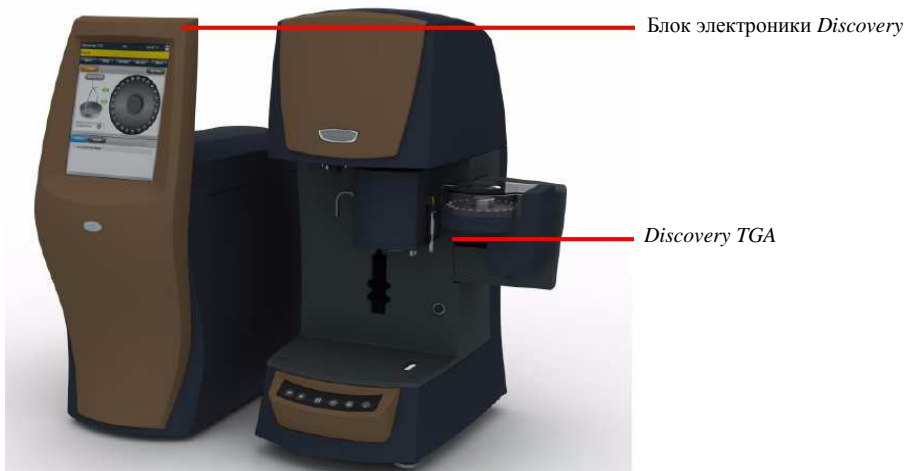


Рис. 1. Основные компоненты *Discovery TGA*

Discovery TGA включает следующие основные компоненты оборудования (рис. 1):

- весы, которые обеспечивают точное измерение веса образца;
- систему нагрева (или инфракрасную (ИК) печь), которая регулирует температуру образца;
- автосемплер, который загружает образец на весы и разгружает образец с весов;
- платформу автосемплера, имеющую механизм перфорации тигля, который используется вместе с опциональными алюминиевыми запечатанными тиглями;
- теплообменник, который рассеивает тепло печи;
- модуль подачи газа (МПП), который регулирует подачу газа для продувки на весы и печь.

Данные исследования были проведены на термогравиметрическом анализаторе *TGA TA instruments*.

Термогравиметрический анализатор *TGA* может работать в трех режимах [6]:

- модулированный *TGA* – скорость повышения температуры постоянна. *MTGA* используется в случаях, когда необходимо быстрое

определение кинетических параметров в рамках одного испытания, или когда нужна информация об этих параметрах в виде функции температуры или химического превращения;

– динамический (Hi-Res)TGA – отличается от альтернативных техник контроля тем, что скорость нагрева материала образца динамически и непрерывно изменяется в соответствии со скоростью разложения образца для оптимизации разрешения вопроса изменения веса и времени анализа. Типовые диапазоны Hi-Res обычно требуют столько же или меньше времени по сравнению с испытанием, проводимым с постоянной скоростью нагрева;

– автопошаговый (Step – Wise Isothermal) TGA. Образец нагревается с постоянной скоростью до момента потери массы с последующим переходом в изотермический режим. По завершении эффекта нагрев продолжается.

Для данных исследований проводился модулированный режим TGA, так как для кинетического анализа необходима постоянная скорость нагрева*.

Расчетное время жизни изоляции можно определить по уравнению Тупа**:

$$\ln t_f = \frac{E}{RT_f} + \ln \left[\frac{E}{\beta R} \cdot P(X_f) \right], \quad (1)$$

где t_f – время до отказа (мин); E – энергия активации (Дж/моль); T_f – температура отказа (К); R – газовая постоянная; $P(X_f)$ – функция, значение которой зависит от E при температуре отказа; β – скорость нагрева (°С/мин).

Чтобы подсчитать время до отказа (t_f), значение температуры (T_c) в постоянной точке преобразования сначала выбирается для медленной скорости нагрева (β). Это значение наряду с энергией активации (E) используется, чтобы вычислить количество E/RT и для того, чтобы выбрать значение для регистрации $P(X_f)$. Численное значение для $P(X_f)$ можно вычислить, взяв антилогарифм. Выбор значения для отказа или работы температуры позволяет вычислить t_f из (1) [9].

* E1641-99/Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry.

** Toop D.J. Theory of life testing and use of thermogravimetric analysis to predict the thermal life of wire enamels. – 1971.

Перегруппировка уравнения (1) дает форму, которая может быть использована для расчета максимальной температуры применения (t_f) для данной жизни (T_f) (2):

$$T_{\downarrow} f = (E / R) / (\ln t_{\downarrow} f - \ln [E / \beta R \cdot P(X_{\downarrow} f)]). \quad (2)$$

Для расчета энергии активации используется метод Флинна и Уола (3) [10]:

$$E = \frac{-R}{b} \left[\frac{d(\log \beta)}{d(1/T)} \right], \quad (3)$$

где b – постоянная.

На рис. 2 представлена зависимость массы испытуемого материала от температуры.

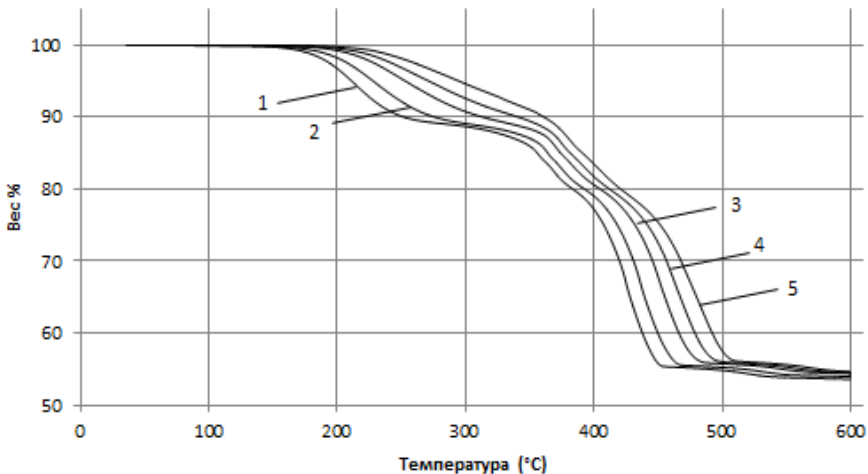


Рис. 2. Зависимость массы испытуемого материала от температуры:

1 – при скорости нагрева 1 °C/мин; 2 – 2 °C/мин; 3 – 5 °C/мин;
4 – 10 °C/мин; 5 – 20 °C/мин

Кривая, представленная на рис. 2, показывает, что данный материал многокомпонентный. Для анализа данного материала используется участок температур от 36,8 до 300 °C, так как на нем происходит разложение пластификатора, материал приходит в неработоспособное состояние.

На рис. 3 видно, что резкое уменьшение веса начинается между 2,5 и 5 % деструкции, исходя из этого для дальнейшего анализа деструкция задается на уровне в 2,5 %, так как при большей деструкции есть вероятность того, что расчетное время жизни будет завышено

и материал выйдет из строя во время работы. Задав меньшую деструкцию, расчетное время жизни будет занижено, и работоспособный материал будет выведен из работы, что экономически невыгодно.

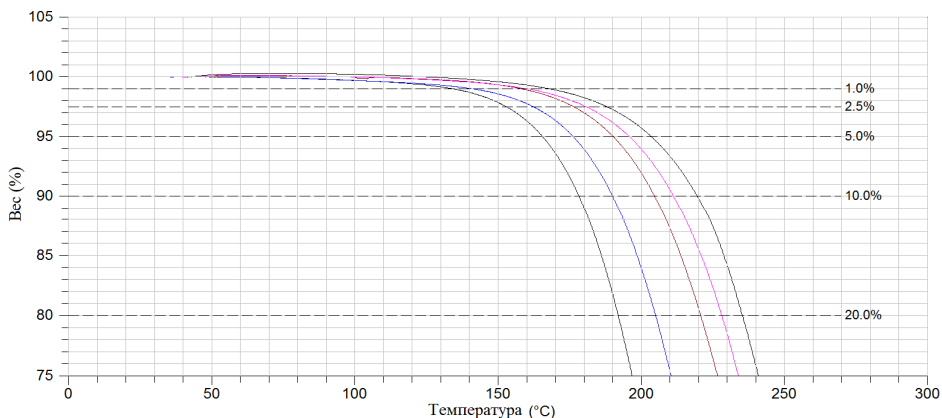


Рис. 3. Зависимость массы испытуемого материала от температуры при удалении пластификатора

На рис. 4 показана серия линий, созданных из пяти кривых, представленных на рис. 3. Если механизм разложения образца на всех уровнях конверсии одинаков, то линии имеют одинаковый наклон. Это именно такой случай.

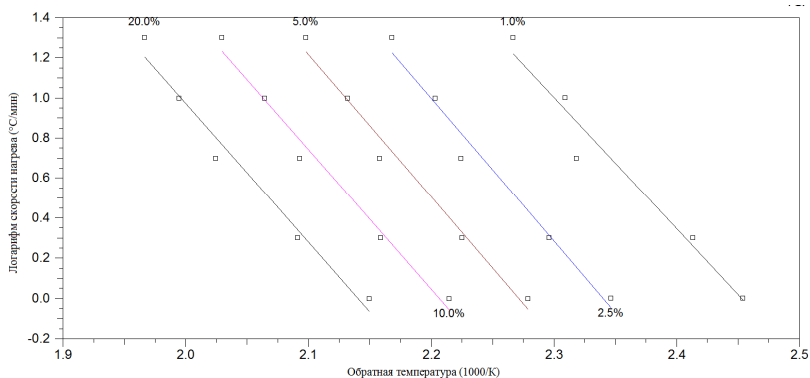


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости нагрева от $1/T$ при различных деструкциях

Значение $(d \log \beta) / [d (1/T)]$ является наклоном линии на рис. 4.

Значение b изменяется в зависимости от значения E/RT . Поэтому процесс вычисления носит итеративный характер, при котором E для первой итерации рассчитывается при $b = 0,457$, далее рассчитывается

E/RT . В зависимости от значения E/RT из таблицы выбирается b , после чего вновь рассчитывается E . Процесс продолжается до тех пор пока E не стабилизируется.

На рис. 5 представлена зависимость времени жизни от температуры для исследуемого материала при деструкции 2,5 %.

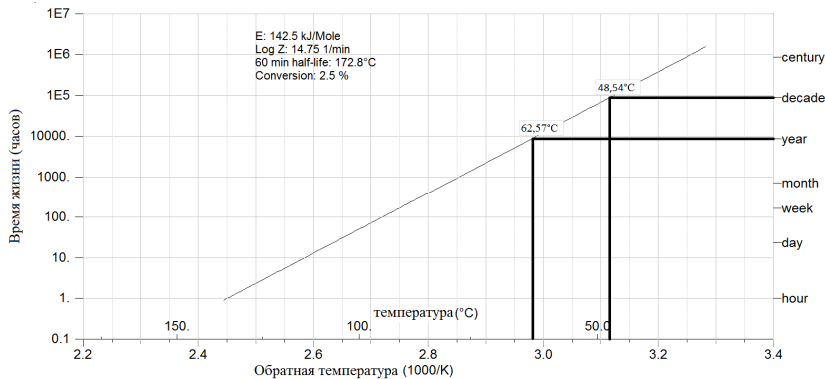


Рис. 5. Время жизни испытуемого материала

Таким образом, исследуемый материал при температуре 62,5 °С сможет проработать 1 год, а при температуре 48,5 °С – 10 лет.

Данная методика позволяет прогнозировать время надежной эксплуатации кабелей с полимерной изоляцией.

Библиографический список

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения полимеров. – М.: Наука, 1984. – 342 с.
2. Zaikov G.E. Degradation and Stabilization of Polymers. – New York: NovaSci. Publ., 1999. – 296 p.
3. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров. – М.: Изд-во Моск. ин-та тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова, 1993. – 248 с.
4. Parfenov E.A., Zaikov G.E. Biotic Type Antioxidants. – Utrecht: VSP Intern. Sci. Publ., 2000. – 560 p.
5. Krizanovsky L. [et. al.]. Them. Anal., 1978.
6. Discovery TGA: руководство о начале работы. – 2011. – 15 с.
7. Toop D.K. Theory of life testing and use of thermogravimetric analysis to predict the thermal life of wire enamels // IEEE Trans. Dielectric. Electric. Insulat. Soc. – 1971. – P. 1–9.
8. Flynn J.H. [et al.]. Polym. Lett., 1966.

References

1. Emanuel' N.M., Buchachenko A.L. Khimicheskaia fizika stareniiia polimerov [Chemical physics of aging polymers]. Moscow: Nauka, 1984. 342 p.
2. Zaikov G.E. Degradation and Stabilization of Polymers. New York: NovaSci. Publ., 1999. 296 p.
3. Zaikov G.E. Destruktsiia i stabilizatsiia polimerov [Degradation and stabilization of polymers]. Moskovskii institut tonkikh khimicheskikh tekhnologii imeni M.V. Lomonosova, 1993. 248 p.
4. Parfenov E.A., Zaikov G.E. Biotic Type Antioxidants. Utrecht: VSP Intern. Sci. Publ., 2000. 560 p.
5. Krizanovsky L.[et. al.]. *Them. Anal.*, 1978.
6. Discovery TGA. Rukovodstvo o nachale raboty [Discovery TGA. Guide to getting started]. 2011. 15 p.
7. Toop D.K. Theory of life testing and use of thermogravimetric analysis to predict the thermal life of wire enamels. *IEEE Trans. Dielectric. Electric. Insulat. Soc.*, 1971, pp. 1-9.
8. Flynn J.H.. Et. al. *Polym. Lett.*, 1966.

Сведения об авторах

Богданов Денис Александрович (Пермь, Россия) – студент гр. КТЭИ-09 электротехнического факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ktei@pstu.ru).

Субботин Евгений Владимирович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры конструирования и технологии в электротехнике Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ktei@pstu.ru).

Ершов Сергей Викторович (Пермь, Россия) – инженер-исследователь кафедры конструирования и технологии в электротехнике Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ktei@pstu.ru).

Казаков Алексей Владимирович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры конструирования и технологии в электротехнике Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ktei@pstu.ru).

About the authors

Bogdanov Denis Aleksandrovich (Perm, Russia) – Student group KTEI-09, Faculty of Electrical Engineering Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, 29, Komsomolsky pr., e-mail: ktei@pstu.ru).

Subbotin Evgenii Vladimirovich (Perm, Russia) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of design and technology in electrical engineering Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, 29, Komsomolsky pr., e-mail: ktei@pstu.ru).

Yershov Sergey Viktorovich (Perm, Russia) – Research Engineer of the department of design and technology in electrical engineering Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, 29, Komsomolsky pr., e-mail: ershov_sv@bk.ru).

Kazakov Alexey Vladimirovich (Perm, Russia) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of the department of design and technology in electrical engineering Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, 29, Komsomolsky pr., e-mail: ktei@pstu.ru).

Получено 26.03.2014