

Разработка методики измерения периода индукции окисления стабилизированного полиэтилена высокого давления

Development of a method for measuring the oxidation induction period of stabilized high-pressure polyethylene

Е.И. ПОПОВА, К.И. КАРЕЗИН, О.Л. ЛАЗАРЕВА, Е.А. ЗОТОВА,
Р.Е. НЕВСКИЙ, А.В. СОКОВИШИН

E.I. POPOVA, K.I. KAREZIN, O.L. LAZAREVA, E.A. ZOTOVA, R.E. NEVSKIY, A.V. SOKOVISHIN

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия
Dukhov Automatics Research Institute, Moscow, Russia
mailbox75@vniia.ru

В настоящей работе осуществлен выбор граничных условий и оптимальных параметров измерения периода индукции окисления кабельного полиэтилена марки 153-01К со стабилизаторами аминного и фенольного типа. Рассчитаны зависимости ПИО от температуры выдержки в окислительной среде: в диапазоне от 180 до 220°C в среде кислорода и в диапазоне от 200 до 220°C – в среде воздуха. Для выбранных условий: окислительная среда – воздух, толщина пробы 650±100 мкм, температура выдержки +210°C проведена статистическая оценка точности. Показано, что ОСКО разработанной методики не превышает 7%.

Ключевые слова: термоанализ, ДСК, период индукции окисления, ПИО, полиэтилен, стабилизатор

Choice of boundary conditions and optimal parameters for measuring of oxidation induction time of cable polyethylene grade 153-01K with amine and phenolic type antioxidants was implemented in this work. OIT dependences on holding temperature in the ranges of 180–200°C in oxygen environment and 200–220°C in the air were calculated. For selected experimental conditions (air oxidizing environment, the sample thickness of 650±100 microns and the holding temperature of 210°C) the statistical estimation of accuracy was evaluated. Relative standard deviation of developed technique was shown not to exceed 7%.

Keywords: thermal analysis, DSC, oxidation induction time, OIT, polyethylene, antioxidant

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-16-18

Введение

Процедура определения периода индукции окисления (ПИО) стабилизированных полиолефинов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) заключается в определении времени, в течение которого стабилизатор, присутствующий в испытуемом образце, препятствует окислению при выдержке образца в окислительной среде при заданной фиксированной температуре. Как только стабилизатор израсходуется, начинается автокаталитический процесс окисления полимера, что приводит к резкому скачку тепловыделения и регистрируется на термограмме, записываемой прибором. ПИО, таким образом, определяется как временной интервал от начала выдержки пробы при заданной температуре в атмосфере воздуха или кислорода до начала экзотермического окисления материала. Кроме содержания стабилизатора в образце, на значение ПИО оказывают влияние температура, при которой проводятся испытания, геометрия пробы и газовая среда, в которой идет процесс окисления.

Цель работы

Процедура определения ПИО является стандартизированной и входит в перечни стандартов ведущих мировых организаций в области стандартизации – ASTM и ISO. В России для определения ПИО разработан ГОСТ Р 56756-2015 (на основе [1]), в котором этот параметр назван временем окислительной индукции. Цель настоящей работы – адаптация данного стандарта для определения ПИО кабельного полиэтилена марки 153-01К, широко используемого в электротехнической продукции, разрабатываемой и выпускаемой во ВНИИА им Н.Л. Духова.

Методическая часть

Объекты испытаний

Кабельный полиэтилен марки 153-01К ГОСТ 16336-2013, высший сорт, партия 376 от ноября 2011 г. Производитель – НПК «Полимер-Компаунд»;

Кабельный полиэтилен марки 153-01К ГОСТ 16336-2013, высший сорт, партия 6927 от ноября 2020 г. Производитель – ООО «Экстрапласт».

Изготовление проб полиэтилена

От исследуемого материала отделяли куски (массой от 12 до 17 мг – для пленок толщиной 600 мкм и массой ~5 мг – для пленок толщиной 300 мкм). Кусок помещали в пресс-форму со спейсером соответствующей толщины. Выдерживали пресс-форму с полиэтиленом в термощкафу с принудительной вентиляцией при температуре 170°C в течение 5 мин. Прессовали кусок в пленку. Из полученных пленок вырезали пробы диаметром ~5 мм.

ДСК эксперименты

ДСК эксперименты проведены на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока. Держатель образца – стандартный алюминиевый тигель 40 мкл, закрытый крышкой с отверстием. Масса пробы определялась на электронных весах с точностью взвешивания 0,1 мг. Исследования проводились по следующей программе:

Стадия	Тип режима	Газ продувки	Температура, °C		Скорость/длительность
			начальная	конечная	
1	изотермический	азот	40	40	10 мин
2	динамический	азот	40	T	20°C/мин
3	изотермический	азот	T	T	5 мин
4	изотермический	кислород	T	T	300 мин

При этом температура T была фиксированной и составляла 180°C, 190°C, 200°C, 210°C и 220°C. В экспериментах в воздушной среде исследования проводились по той же температурной программе со следующими отличиями: температура T была фиксированной и составляла 200°C, 205°C, 210°C, 215°C и 220°C; на четвертой стадии газ продувки – воздух.

Расчет ПИО проводился по четвертому сегменту термограмм методом Onset (пересечением касательных). Все экспериментальные данные термического анализа собраны и обработаны в среде ПО «STAR».

Расчет энергии активации расхода антиоксиданта в полиэтилене

Расчет энергии активации процесса расхода антиоксиданта проводили в соответствии с [2] по методу В. Расчеты выполняли в следующей последовательности:

Рассчитывали значения обратной температуры в обратных кельвинах $1000/T$, K^{-1} .

Рассчитывали значения $\ln$ (ПИО) в минутах.

Строили линейные зависимости $\ln$ (ПИО) от $1/T$, вида $y = A + B \cdot X$. Используя метод наименьших квадратов, определяли параметр B и его стандартное отклонение S_B .

Энергия активации E_a и её стандартное отклонение S_E рассчитывались по формулам:

$$E_a = -B \cdot R \text{ и } S_E = S_B \cdot R,$$

где R – универсальная газовая постоянная,
 $R = 8314 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K})$.

Обсуждение результатов

Основная задача разработки состояла в выборе оптимальных условий выполнения анализа. Параметр ПИО не является константой, характеризующей исследуемый материал [3]. ГОСТ 16336-2013 на композиции полиэтилена для кабельной промышленности не регламентирует тип и количество вводимой стабилизирующей добавки, определяющей стойкость материала к окислению. Исследования проводили на образцах полиэтилена марки 153-01К, содержащих два наиболее распространенных в промышленности стабилизатора (конкретные стабилизаторы определены методом ИК-спектроскопии):

- аминного типа (Диафен НН) – одной партии (объект № 1),
- фенольного типа (Ирганокс 1010) – другой партии (объект № 2).

Зависимость ПИО от температуры выдержки в окислительной среде

ГОСТ Р 56756-2015 рекомендует выбирать температуру выдержки в окислительной среде таким образом, чтобы значение ПИО находилось в пределах 10–60 минут. На первом этапе работ исследовали зависимость ПИО от температуры выдержки в среде кислорода. Для этого провели серию экспериментов в среде кислорода при температурах от 180 до 220°C. Результаты измерений для полиэтилена со стабилизатором аминного типа (объект № 1) представлены на рис. 1.

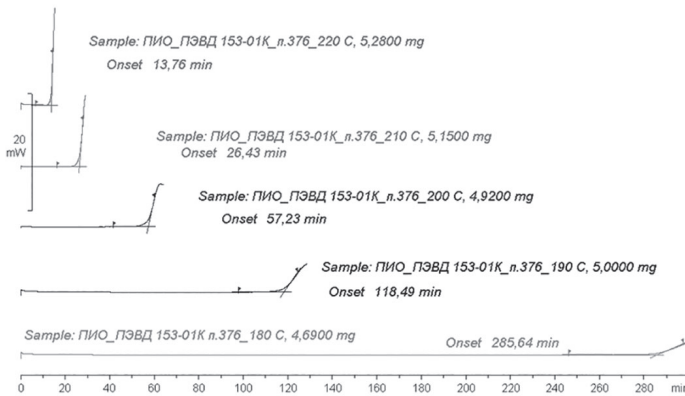


Рис. 1. Четвертые сегменты термограмм кабельного полиэтилена марки 153-01К со стабилизатором аминного типа (объект 1) в среде кислорода.

Со снижением температуры длительности периода индукции окисления закономерно возрастают. Известно [4], что высокие температуры эксперимента могут приводить к протеканию в материале, помимо целевого процесса расхода антиоксиданта на взаимодействие с активными свободными радикалами (в первую очередь, пероксидными), дополнительных: десорбции и термодеструкции антиоксиданта. Для контроля стабильности кинетических параметров процесса расхода антиоксиданта во всем исследованном температурном интервале строили полулогарифмические зависимости значений ПИО от обратной температуры.

В таблице 1 приведены результаты обработки экспериментальных данных для полиэтилена марки 153-01К (со стабилизаторами обоих типов) в среде кислорода.

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных данных для полиэтилена марки 153-01К в среде кислорода.

№	ПИО, мин	T, °C	T, K	1000/T, 1/K	ln (ПИО)
Объект № 1 (со стабилизатором аминного типа)					
1.1	13,76	220	493	2,028	2,622
1.2	26,43	210	483	2,070	3,275
1.3	57,23	200	473	2,114	4,047
1.4	118,49	190	463	2,160	4,775
1.5	285,64	180	453	2,208	5,655
Объект № 2 (со стабилизатором фенольного типа)					
2.1	4,16	220	493	2,028	1,426
2.2	13,52	210	483	2,070	2,605
2.3	34,07	200	473	2,114	3,528
2.4	77,46	190	463	2,160	4,350
2.5	229,73	180	453	2,208	5,437

На рис. 2 представлены зависимости $\ln$ (ПИО) от $1000/T$ с результатами расчетов по методу наименьших квадратов для обоих объектов. Видно, что экспериментальные значения ПИО для полиэтилена с аминным стабилизатором (объект №1) в полулогарифмических координатах хорошо описываются линейной зависимостью с коэффициентом корреляции $R = 0,9996$.

Зависимость ПИО объекта №2 (ПЭВД с фенольным стабилизатором) от обратной температуры ложится на прямую несколько хуже – коэффициент корреляции составил всего 0,9973. Если исключить из рассмотрения точку с максимальной температурой 220°C (соответствует $1/T = 2,028$, $1000/K$) с видимым заниженным значением ПИО, то через четыре точки в диапазоне температур от 180 до 210°C можно провести прямую с коэффициентом корреляции $R = 0,9990$ (рис. 3). Таким образом, можно выбрать диапазон температур для изотермической выдержки в окислительной среде для кабельного полиэтилена марки 153-01К с аминным стабилизатором – от 180 до 220°C, для той же марки кабельного полиэтилена со стабилизатором фенольного типа – от 180 до 210°C.

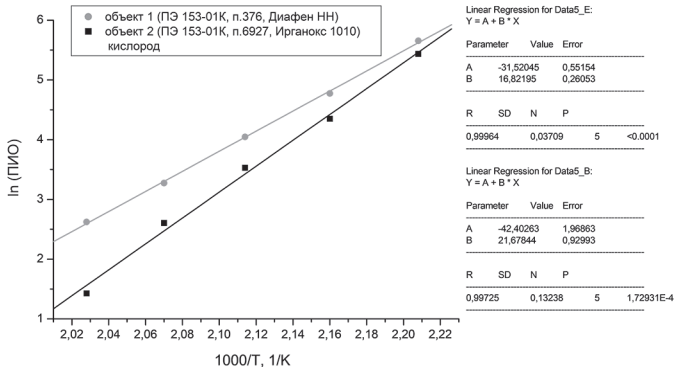


Рис. 2. Зависимость ПИО для полиэтилена марки 153-01К со стабилизаторами разных типов от обратной температуры окисления в среде кислорода в полулогарифмических координатах.

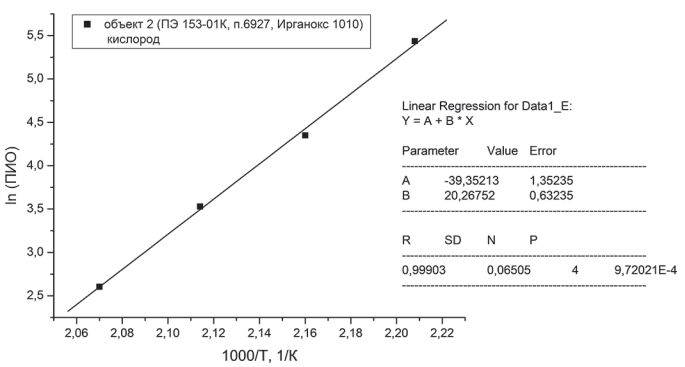


Рис. 3. Зависимость ПИО для полиэтилена марки 153-01К со стабилизатором фенольного типа от обратной температуры окисления в среде кислорода в полулогарифмических координатах.

Дополнительно рассчитали энергии активации расхода антиоксидантов. Для кабельного полиэтилена марки 153-01К, стабилизированного Диафеном НН, энергия активации (рассчитанная по экспериментальным данным, полученным в среде кислорода в диапазоне температур от 180 до 220°C) составила $(-139,9 \pm 2,2)$ кДж/моль. Для кабельного полиэтилена марки 153-01К, стабилизированного Ирганоксом 1010, энергия активации (рассчитанная по экспериментальным данным, полученным в среде кислорода в диапазоне температур от 180 до 210°C) составила $(-168,5 \pm 5,3)$ кДж/моль.

Зависимость ПИО от состава окислительной среды

На втором этапе работ изучали влияние реакционной среды на величину ПИО. ГОСТ Р 56756-2015 допускает применение как кислорода, так и воздуха. При прочих равных условиях кислород предпочтителен, поскольку позволяет проводить эксперимент измерения ПИО при более низких температурах, где вклад нецелевых процессов (десорбции и деструкции стабилизатора) меньше. Однако использование кислорода не всегда организационно возможно (в том числе и с точки зрения пожаровзрывобезопасности). Образцы кабельного полиэтилена марки 153-01К, стабилизированного аминным стабилизатором Диафеном НН, были испытаны в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 200 до 220°C. В таблице 2 представлены результаты обработки экспериментальных данных, на рис. 4 – зависимость ПИО от обратной температуры в среде воздуха.

Таблица 2. Результаты обработки экспериментальных данных для полиэтилена марки 153-01К (с аминным стабилизатором) при нагреве в воздушной среде.

№	ПИО, мин	T, °C	T, K	1000/T, kK	ln (ПИО)
1	33,95	220	493	2,028	3,524
2	51,63	215	488	2,049	3,944
3	81,4	210	483	2,070	4,399
4	94,11	205	478	2,092	4,544
5	152,63	200	473	2,114	5,028

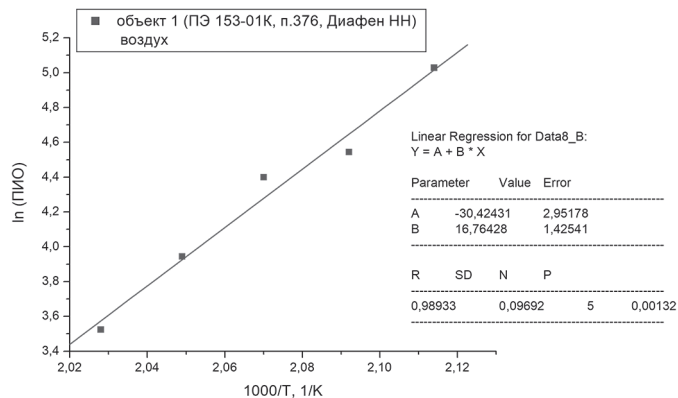


Рис. 4. Зависимость ПИО для полиэтилена марки 153-01К со стабилизатором аминного типа от обратной температуры окисления в среде воздуха в полулогарифмических координатах.

Видно, что данные, получаемые в эксперименте в воздушной среде, имеют существенный разброс и характеризуются коэффициентом корреляции 0,989. Тем не менее, значение энергии активации расходования антиоксиданта, полученное обработкой экспериментальных данных в воздушной среде, составило $(139,4 \pm 11,9)$ кДж/моль, что в пределах ошибки совпадает со значением, полученным для этой партии кабельного полиэтилена в экспериментах в среде кислорода.

Дополнительно исследовали зависимость ПИО от толщины пробы. Провели шесть измерений на объекте №2 с температурой выдержки в окислительной среде (воздух), равной 210°C: три пробы имели толщину 250–300 мкм, еще три пробы – толщину 590–620 мкм. Для проб с толщиной ~300 мкм были получены значения ПИО от 25,4 до 33,7 мин (среднее: 28,8 мин); для проб с толщиной ~600 мкм – от 28,3 до 29,3 мин (среднее: 28,8 мин). Таким образом, толщина проб не оказывает существенного влияния на результаты измерения ПИО.

Оценка сходимости результатов анализа

По завершении анализа влияния условий проведения эксперимента на результат измерения ПИО были установлены и зафиксированы экспериментальные параметры разрабатываемой методики:

- окислительная среда – воздух;
- толщина образца – 650 ± 100 мкм;
- температура проведения анализа – 210°C.

При выбранных условиях эксперимента была проведена статистическая оценка точности разработанной методики. Для этого выполнили 20 параллельных измерений объекта №2. Результаты измерения ПИО представлены в таблице 3. Среднее значение ПИО составило 27,6 мин при относительном среднеквадратичном отклонении 6,6%.

Таблица 3. Результаты определения ПИО кабельного полиэтилена марки 153-01К со стабилизатором фенольного типа (объект 2) на воздухе.

№	Масса пробы, мг	ПИО, мин	№	Масса пробы, мг	ПИО, мин
1	13,44	27,0	11	11,71	30,8
2	11,35	27,8	12	12,17	26,6
3	13,91	28,9	13	12,19	25,8
4	10,83	29,5	14	12,20	27,5
5	14,89	25,4	15	12,71	27,1
6	12,24	29,1	16	12,40	26,1
7	10,68	25,9	17	13,41	26,4
8	15,63	29,2	18	12,91	27,2
9	11,86	26,3	19	13,33	32,2
10	10,51	25,9	20	11,05	26,9

Разработанная методика является универсальной и планируется к применению в рамках входного параметрического контроля при закупке кабельного полиэтилена и для оценки долгосрочной стабильности свойств полиэтилена по аналогии с [5]. Кроме того, она может быть использована при расчетах надежности и долговечности электротехнических устройств, использующих в своем составе полиэтиленовую изоляцию.

Литература

- ISO 11357-6:2008 Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT).
- ASTM E 2070-03 Standard Test Method for Kinetic Parameters by DSC Using Isothermal Methods.
- Попова Е.И., Лазарева О.Л. Опыт применения метода ДСК для контроля при производстве электронных компонентов // Труды НТК Пассивные электронные компоненты – 2011. Н. Новгород: КБ «Икар», 2011. С. 74–78.
- Mengjia Li Evaluation of Oxidative Behavior of Polyolefin Geosynthetics Utilizing Accelerated Aging Tests Based on Temperature and Pressure. A Thesis / Drexel University. 2005. 151 p. DOI: 10.17918/etd-467.
- Bartonicek B., Hnat V., Placek V. Ageing Monitoring of Plastics used in Nuclear Power Plants by DSC // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2001. V. 64. p. 571–576. DOI:10.1023 /A:10115074403569.