



Разрушение Полиэтилена Подверженного
Воздействию Хлора В Жидкой Среде:
Тестовые методы, Поглощение
Антиоксидантов и Разрушение Полимера

Wenbin Yu
Докторская Диссертация
Королевский технологический институт,
Стокгольм, Швеция, 2013

Контактная Информация:

Факультет химических наук и инженерии

Отделение Полимерных и Волоконных Технологий

Королевский технологический Институт

Ул. Teknikringen 56-58

SE-100 44 Стокгольм,

Швеция

Введение

Данный тезис представляет исследование исчезновения антиоксидантов в воде, которая содержит хлорные соединения (вода содержащая 10 мл Cl₂ или ClO₂ при уровне pH 6.8), разрушение продуктов в жидкой фазе и сценарий разрушения полиэтиленовой трубы. Аналог углеводорода с малым молекулярным весом (скалан) был использован вместо твердого полиэтилена, как исходный материал для антиоксидантов, было изучено исчезновение антиоксидантов.

Фенольный антиоксидант Ирганокс 1010 исчезал быстрее в воде с количеством оксида хлора в 10 мл нежели в воде с хлором (валентность II). Различные продукты распада в образцах из жидкой фазы, полученные при помощи жидкой, инфракрасной хроматографии и спектрометра показали различные механизмы деградации между ClO₂ и Cl₂. Тест со скаланом показывает отсутствие энергетического барьера в температурных условиях 30 и 70 градусов по Цельсию, энергия активации энергии антиоксидантов в твердом полиэтилене была измерен как 21 кДж/моль.

Близкое совпадение было выявлено между временем истощения антиоксидантов в полиэтилене и временем истощения антиоксидантов, которые были добавлены в состав Скалана. Окисление поверхности и образование трещин на образцах из полиэтилена изучались при помощи инфракрасной спектроскопии и электронного микроскопа. Тесты на давление, проводившиеся на полиэтилене средней плотности при уровне pH (6.8 ± 0.2) и содержащие в себе 4 мл ClO₂ при температуре в 90 градусов Цельсия, показали, что стабилизаторы быстро исчезали в стенках трубы и уровень исчезновения в 4 раза превышал скорость исчезновения при воздействии Cl₂. Последующее разрушение полимера было немедленной реакцией поверхности. Посредством дифференциальной калориметрии и инфракрасной спектроскопии и хроматографии было определено, что в поверхностном слое, который находился в контакте с окислителем, аморфный компонент полимера был сильно окислен, оставляя высокогранулированный порошок с большим количеством окислительных цепочек в расширенных и едино созданных цепях.

Ключевые слова: антиоксидант, полиэтиленовые трубы, диоксид хлора, деградация.

Список Публикаций:

Данная работа основана на информации из следующих Публикаций:

I «Новый метод оценки эффективности стабилизаторов в полиолефинах, подверженный воздействию хлорных веществ в водной среде»

W. Yu, B. Azhdar, T. Reitberger, J. Hassinen, T. Hjertberg and U. W. Gedde.

Тесты с полимером 2009; **28**: 661-667.

II “Разрушение полиэтиленовых труб в воде, с содержанием оксида хлора”

W. Yu, B. Azhdar, T. Reitberger, J. Hassinen, T. Hjertberg and U. W. Gedde.

Разрушение полимера и стабильность материала 2011; **96**: 790-797.

III “Расход антиоксидантов в сквалане и полиэтилене, подверженных влиянию хлора в жидкой среде”

W. Yu, T. Reitberger, T. Hjertberg, J. Oderkerk, F. R. Costa and

U. W. Gedde.

Разрушение полимера и стабильность материала 2012; **97**: 2370-2377.

IV. “Оценка срока службы полиэтиленового материала с фенольными антиоксидантами, подверженного воздействию воды с содержанием хлорных веществ”

W. Yu, E. Sedghi1, S. Nawaz, T. Hjertberg, J. Oderkerk, F.R. Costa,

U. W. Gedde.

Цель исследования

Целью данного исследования служило получение дополнительной информации относительно разрушения полиэтиленовых труб, которые имеют контакт с дезинфицирующими веществами: Cl_2 и ClO_2 . Цель работы состояла в том, чтобы выяснить и обсудить:

1. Развитие эффективных тестовых методик

Новый метод определения возможного уровня антиоксидантов был выработан, используя жидкий аналог Сквалана вместо твердого полиэтилена (согласно тесту с Скваланом) для определения уровня поглощения данным материалом антиоксидантов под влиянием Cl_2 и ClO_2 . Новый тестовый метод был изобретен для оценки уровня вместимости антиоксидантов, используя жидкий аналог – сквалан вместо твердого полиэтилена, содержащего антиоксиданты, подверженного влиянию Cl_2 и ClO_2 для анализа деградации инфракрасной, жидкой хроматографией и массовым спектрометром, а также для изучения механизма фенольного распада.

Определение срока службы полиэтиленовой трубы после контакта с Cl_2 и ClO_2 .

2. Изучение механизма разрушения полиэтиленовых труб при воздействии на них воды с содержанием хлорных веществ. Были приведены попытки оценить концентрацию антиоксидантов при контакте внутренних стенок трубы с водой и проанализировать продукты, разрушающие материал, с точки зрения распределения молярной массы, а также изучить механизм разрастания трещины.

2. Введение

2.1 Предыстория

Водораспределительные трубы, выполненные из полиэтилена подвержены разрушению из-за дезинфицирующих веществ, содержащихся в воде. Хлор и диоксид хлора – самые распространённые дезинфицирующие вещества, которые являются сильными окислителями даже в самой малой концентрации. Полиэтилен является популярным материалом для труб из-за устойчивого химического состава, который подходит как для траншейных и бестраншейных трубопроводов, так и для морских путей. Несмотря на все преимущества разрушение со временем для полиэтиленовой трубы является неотъемлемой частью, что позволяет наблюдать трещины на внутренней стенке через небольшой промежуток времени. Разрушение полиэтиленовых труб при воздействии хлора было исследовано. Из-за нестабильной природы хлора и диоксида хлора точное определение уровня РН и концентрации хлорированных веществ необходимы в любой стадии исследования механизма разрушения. Обычно исследование разрушения полиэтилена требует длительного периода времени и попытки ранее были сделаны для ускорения процесса старения, используя эмпирические методы (механические нагрузки, гидростатическое напряжение, термальное воздействие). Механизм разрушения материала имеет три стадии, которые были обнаружены для описания разрушения трубы внутренним давлением.

Стадия 1: образование микроскопических трещин (микротрещины являются следствием металла и химических эффектов, в полимере они не играют важную роль).

Стадия 2: Разрастание разрушений из-за хрупкости и рост трещин (стадия физической хрупкости), а также Стадия 3: химическая деградация доминирует и материал становится хрупким при небольшом давлении. Основное различие между Стадией 2 и Стадией 3 это молярная масса полимера. Молярная масса не подвержена влиянию даже при наличии микротрещин в стадии 2, несмотря на то, что она сдвигается к малым значениям в стадии 3. Сильное окислительное дезинфицирующее средство в воде может ускорить химическое разрушение и стадия 3 может полностью вытеснить и заменить стадию 2.

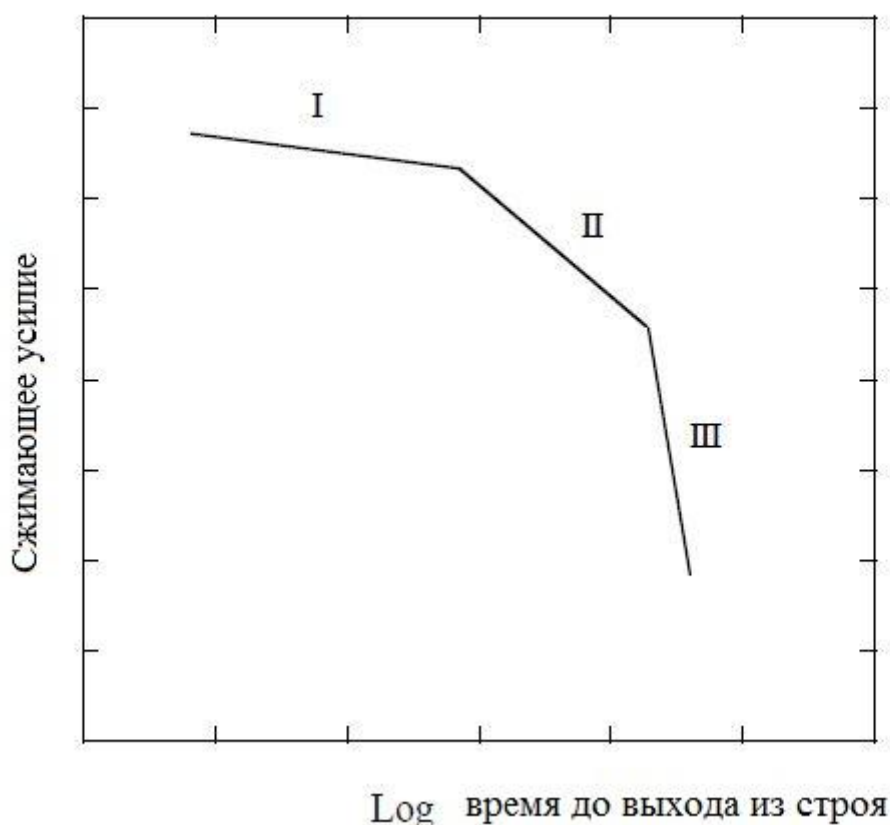


Рис. 2.1: Срок службы трубы, подверженной внутреннему давлению согласно стадиям

Продукция из коммерческого полиэтилена постоянно упрочняется для стабилизации окисления во время производства. С добавлением отдельных антиоксидантов срок службы полиэтиленовой трубы на 12 % повышается в стадии 3 в системе распределения горячей воды. Исследователь Хассинен пришел к выводу, что стенки трубы все активнее потребляют больше антиоксидантов, что вызывается проникновением молекул хлора в твердый материал пластика.

Колинн отмечает быстрое потребление фенольных антиоксидантов внутренним слоем трубы величиной 1.2 мм., после чего материал теряет защитные свойства. Эти авторы предполагают, что диоксид хлора воздействует не только на антиоксиданты, но и на сам полиэтилен, хоть и на очень малом уровне.

Как бы то ни было Стивен и Сигер подтвердили, что химическая активность насыщенного углеводорода и диоксида хлора равна 0. Dear and Mason обнаружили, что хлор может проникать в полиэтилен в аморфных областях без реакции с полимерными связями. Довольно простые сведения были получены для алифатических олефинов. В 1957 году Рассел определил, что антиоксиданты аралкиловые углеводороды и пероксиды стали причиной выхода из строя полимерных материалов. Возможно разрушение

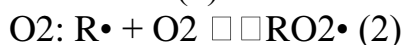
полиэтилена может произойти не из-за дезинфицирующих веществ, но и из-за отходов производства (радикалов) диоксида хлора или хлора, растворенных в воде.

Трубы из полиэтилена, которые передают питьевую воду обычно прокладываются под землей, очень важно менять старые трубы до того момента, пока они еще не вышли из строя. Поэтому предсказание срока службы материала очень важно с точки зрения практической и академической. Обычно выход материала из строя происходит в течении стадии 3. Ученый Хонг заявил, что метод экстраполяции из теста на гидростатическое напряжение показывает неверный срок службы и он показывает срок службы антиоксидантов в трубе, чтобы определить срок службы самих труб. Антиоксиданты играют значительную роль в продлении срока службы полимерных материалов и данная работа представляет собой изучение процесса поглощения антиоксидантов в трубе при воздействии воды, содержащей 10 мг Cl_2 и ClO_2 , при уровне pH 6.8 с обращением на развитие тестовых методик и исследование механизма разрушения и механизма разрушения полиэтиленовых труб.

2.2. Механизм окисления

Окисление отвечает за старение, коррозию, образование трещин и разрушение материала. Химически, окисление происходит из-за потери электронов. Окислительные соединения – соединения, которые имеют тенденцию терять свои электроны во время реакции, например, хлор или диоксид хлора. Окисление углеводов и полимеров было исследовано. Болланд и Джи описали разрушение в двух стадиях: образование радикалов и добавление кислорода. При присутствии свободного радикала R, добавление кислорода ведет к быстрой генерации пероксильных радикалов (RO_2) со скоростью $10^9 M^{-1} s^{-1}$.

Следующим шагом служит процесс обмена между атомом водорода, что приводит к образованию гидроперекиси ($ROOH$) и инициирует самоокисление. Обмен между атомами водорода проходит намного медленнее, чем в кислороде, чья типичная скорость обмена составляет порядка $10 M^{-1} s^{-1}$.



Миграция низко молекулярных составляющих была выявлена по причине обрушения связей. Механизм обмена атомами водорода побуждает радикалы в системе без обмена в молярной массе полиэтилена. Болланд говорит об одноэлектронном окислительном механизме, который ведет к разрыву цепи. Такой механизм разрушения можно разделить на 3 этапа: основание непарных электронов, стадия деления при отсутствии кислорода, стадия обрыва цепи через формирования стабильных окислительных продуктов. Два

механизма разрушения независимы и они всегда появляются в параллелях в полимере. Группа гидропероксида это продукт из атомов водорода при воздействии УФ-излучения, или в присутствии металлического дезактиватора, гидропероксиды группы разлагаются и образуют карбонильные группы в полиолефиновые цепи, генерируют органические радикалы, гидроксильные радикалы. Дополнительный кислород в органических радикалах способствует обрыву цепей с непарными электронами и превращает полимерную цепь в радикалы и другой источник гидропероксида. Радикалы не являются стабильными, и все органические радикалы и перекиси существуют с непарными электронами. Процесс обрыв цепи описан на рис. 2-2.

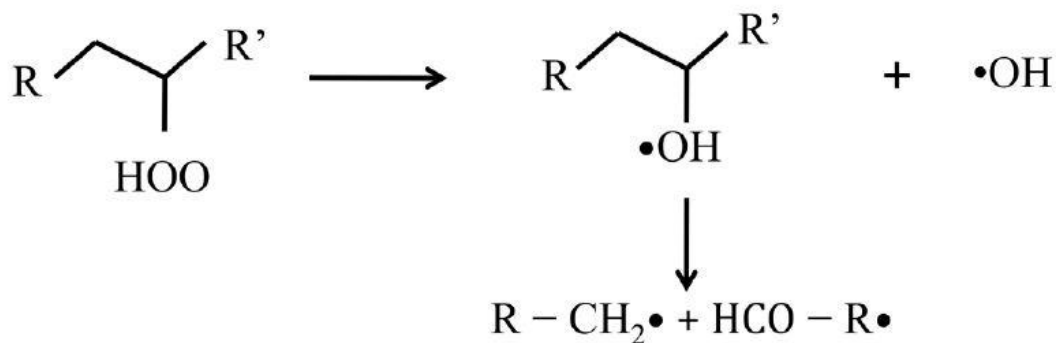


Рис. 2-2: Механизм разрушения цепи

Начало окисления, обмен атомами водорода и реакция разрыва цепей случаются продолжительно в полиолефиновых материалах и каждая реакция начинает следующую.

Восстановительная реакция радикалов в полимерах может привести к интенсивному разрыву связей, что может отразиться в механическом ухудшении свойств материала.

Зеджер выяснил, что количество разрушений полиэтилена зависит от уровня РН, когда уровень стабилен от 5 до 9 при условии воздействия хлора ($\text{NaOCl} = 0.2 \text{ M}$ for 3 h).

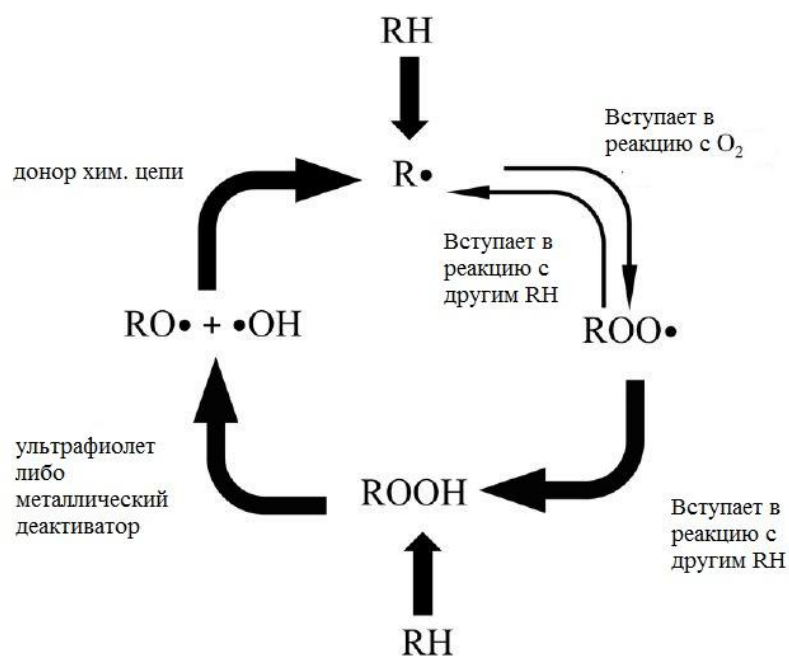


Рис. 2-3 Схема окисления по Боллан-Джи

Рис. 2-3 Схема окисления антиоксидантов по Боллан-Джи

2.3. Антиоксиданты

Использование антиоксидантов естественно в полимерах, так как они препятствуют окислительному разрушению материала. Механизм разрушения полиолефинов был показан в предыдущих частях и радикалы являются ключевым фактором. В общем, функция антиоксидантов состоит в том, чтобы устранять радикалы до того, как они попали в материал. Антиоксидантами могут служить экранированный фенол, ароматический амин, фосфаты или природные антиоксиданты. По своим функциям антиоксиданты можно разделить на две группы: первичные антиоксиданты и вторичные антиоксиданты. Первичные антиоксиданты способны прерывать процесс окисления, вступая в реакцию со свободными радикалами быстрее, чем субстрат. Вторичные антиоксиданты, которые часто называются гидропероксидными редуцентами, редуцируют гидропероксиды, генерирующие свободные радикалы во время окисления, производя радикалы и инертный и термально стабильный продукт. Растворимость и мобильность нужно рассматривать принимая во внимание эффективность антиоксидантов. Сообщается, что концентрация использованных антиоксидантов может достигать до 2%, но коммерческие полиолефины содержат примерно 0.1 и 1% согласно растворимости антиоксидантов в начальном материале. Для исследуемого полимера кристаллизация и молярная масса значительно влияют на возможность растворимости антиоксиданта. Антиоксиданты типично мобильны и способны проникать внутрь материала, чтобы противодействовать радикалам. Отходы антиоксидантов, такие как радикалы или участки химических цепочек могут

мигрировать в водную среду. В последних исследованиях некоторое количество веществ с малым молекулярным весом было обнаружено в хлорированной воде. Поэтому, выбор антиоксидантов зависит не только от их способности сдерживать разрушение, но от возможных токсикологических эффектов на субструктуры антиоксидантов.

2.3.1 Первичные фенольные антиоксиданты

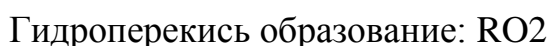
Фенольные составляющие, которые могут защищать первичный материал от окислительного разрушения, могут помешать радикалам пероксидов от реакции с изначальным материалом из-за их гидроксильных водородов, которые могут создавать стабильные гидропероксиды. Активность фенольных антиоксидантов зависит главным образом от их способности отдавать атомы водорода из фенольной группы пероксильным радикалам, то есть способность антиоксидантов увеличивается с понижающейся возможностью распада атомов водорода в фенольной группе. Роль фенольных антиоксидантов – прервать цепную реакцию:



Господин Райт говорит о том, что скорость реакции фенольного антиоксиданта с радикалами пероксила составляет $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и это значение значительно выше, чем скорость обмена между атомами водорода ($10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), которая совпадает со скоростью реакции радикала пероксида и субстрата.

В нашей воде радикалы пероксида могут быть деактивированы фенолом через трансфер электронов. Депротонизация в растворе очень быстрая и имеет обратимый характер. Вода участвует в реакции, но она не потребляется и трансфер электрона проходит через протоны, которые гидролизуются в воде.

Содержание гидроксония ионов (H_3O^+), которые сочетают протон с молекулой воды (H_2O) имеет важное значение для равновесных реакций, т.е. pH раствора, который влияет на направление равновесных реакций. Роль, которую фенольный антиоксидант играет в ликвидации перекисных радикалов в растворах, описана далее:



Активность антиоксидантов также зависит от полярности и стерических эффектов. Менее полярная структура и орто-замещение может эффективно увеличить функциональность фенольных антиоксидантов.

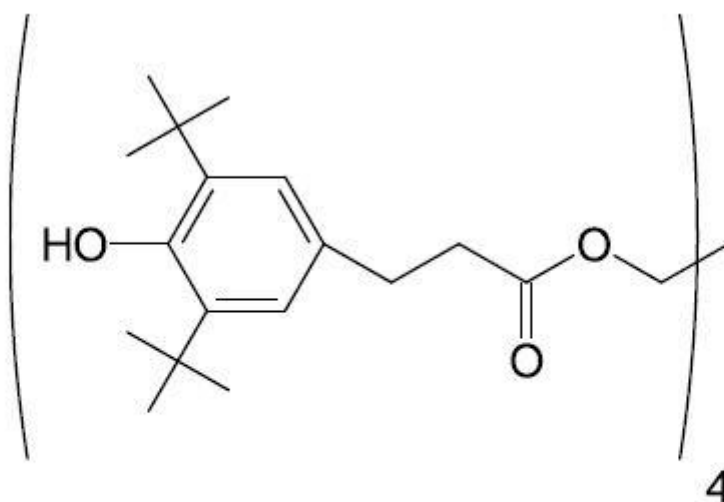


Рис. 2-4. Химическая структура Ирганокс 1010

Баум и Перун предположили, что алкиловые замены в бензольных ядрах фенола, как антиоксиданта, могут увеличить его эффективность. Их исследования показали, что индукция времени окисления трет-бутил фенолом повышена примерно на 12 раз с пара-замещением третичного амила.

Недавнее исследование показало, что замена фуллерена в фенольном антиоксиданте увеличило антиоксидантный потенциал. Irganox 1010 является одним из наиболее часто используемых первичных Антиоксидантов в полиолефинах.

2.3.2 Вторичный антиоксидант

Несмотря на эффективность первичного антиоксиданта, минимизация нагрузок для сдерживания или повышения стабильности является целью всей промышленности.

Улучшение эффективности первичного антиоксиданта, минимизирование уровня нагрузки различных добавок, также как и улучшение стабильности продукта является основной целью промышленности. Вторичные антиоксиданты (типичные фосфаты, фосфониты и стабилизаторы) с преимущественно низким молекулярным весом также были исследованы. При использовании нового высокоэффективного фосфороводорода, концентрация вторичного антиоксиданта может быть сокращена с нынешних

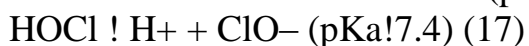
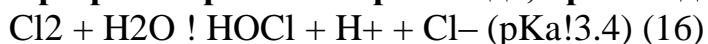
уровней на 0.07-0.15 от весового процента стандартного трехвалентного фосфора на основе вторичных антиоксидантов (фосфиты, фосфониты) до 0.01-0.02 % фосфороводорода при такой же способности антиоксидантов в полиолефинах. Вторичный антиоксидант (P (OR) 3) способствует распаду гидропероксидов для формирования стабильных спиртов согласно следующему механизму: $ROOH + P(OR)_3 \rightarrow ROH + O=P(OR)_3$ (15)

Добавление вторичного антиоксиданта в полимерные материалы с целью препятствования изменению цвета и повышения уровня также было исследовано. Фосфиты дают стабильность цвета, гидролиз фосфитов может привести к образованию фосфорной кислоты, которая может разъесть оборудование. Полимерные продукты проходят процедуру гранулирования и экструдирования при высокой температуре, поэтому необходимо термальная стабильность. Эфир кислоты обладает жаростойкостью и используется как вторичный антиоксидант для обеспечения хорошего противодействия теплу для материала. Некоторые термальные стабилизаторы, такие как Сумилайзер содержат фенольные группы, но в большей степени они реагируют с органическими радикалами вместо пероксильных, они не должны смешиваться с первичными антиоксидантами. Окрашивание или неокрашивание цвета материала относится к образованию хинона из части первичных антиоксидантов. Также возможно улучшить стойкость к окрашиванию материала при помощи изменения первичного антиоксиданта в параположении с водородом вместо метиловой группы, его функция как первичного антиоксиданта заключается в захвате радикалов в свою структуры и затем ослабить их.

В промышленности используется комбинация одного или нескольких видов антиоксидантов, в зависимости от стабилизатора, который имеет специфичную температуру для эксплуатации и свойства. Для лучшего эффекта и свойств материала используется комбинация первичного и вторичного антиоксидантов.

2.4. Химия Хлора.

При растворении хлора в воде, происходит следующая реакция:



Примерное количество видов хлора, HOCl и ClO⁻ определяются уровнем pH в жидкой среде.

Рисунки 2-5 показывают относительную концентрацию этих субстанций, как функция pH. При уровне pH 6.8 Cl₂ составляет максимально 5.5.% от других видов хлора, концентрация остальных видов, например HOCl, составляет 0.

Относительное количество трех различных видов хлора, Cl_2 , HOCl and ClO^- определяется уровнем pH в жидкой среде. Рисунки 2-5 показывают относительную концентрацию данных веществ в зависимости от уровня pH. При уровне pH в 6.8, Cl_2 составляет 5.5%, что означает, что концентрация хлорноватистого аниона составляет примерно 0. В кислотных растворах (при $\text{pH} < 7$) синглетное состояние кислорода также присутствует. Как бы то ни было, изучение Зегера показало, что ни синглетный кислород, ни HOCl не разрушало полистирола и полистирола-бутадиена. Предполагается, что основываясь на данных отчетах, это химическое поглощение, которое проходит в стенки трубы происходит при непосредственном воздействии Cl_2 . Данное вещество растворимо в полимере, что и отражается на миграции в стенки трубы. Полимерное разрушение, которое является немедленной реакцией на поверхности может быть из за других веществ («суперантиоксиданты») ионного и радикального характера, например, радикал Cl_2 . Этот радикал довольно сильный одноэлектронный антиоксидант и при выбранных условиях он может даже окислить воду и способствовать образованию гидро-радикальных связей.

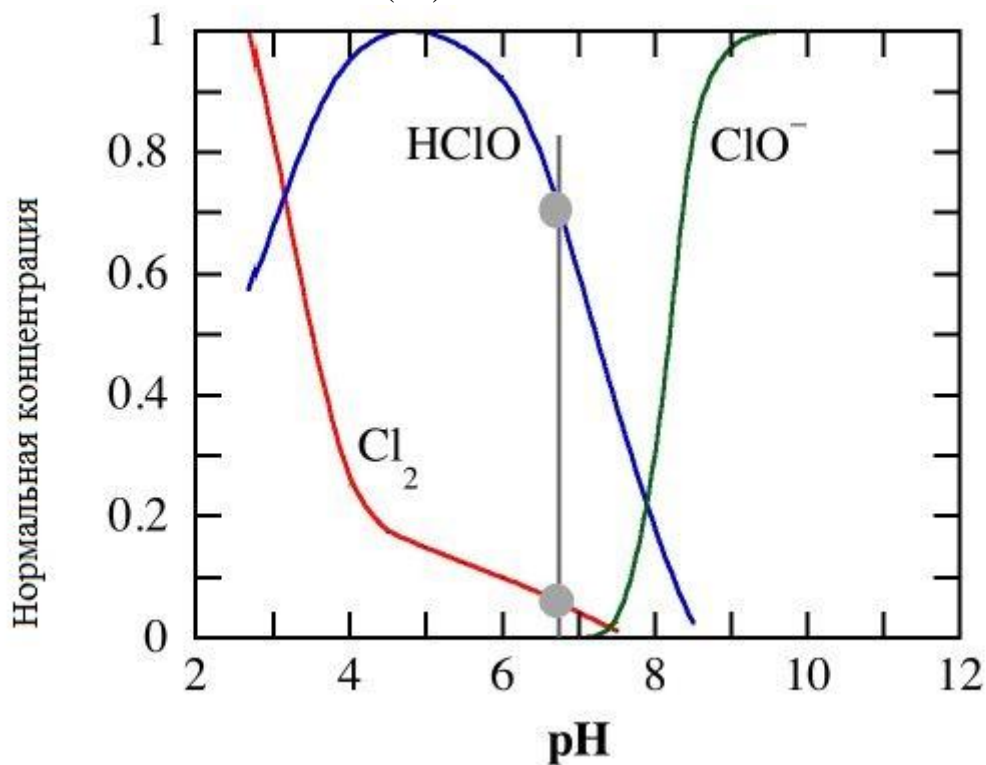
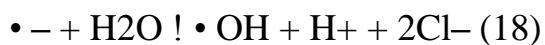
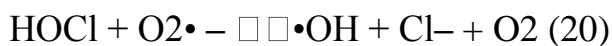


Рис.2-5: Концентрация Cl_2 , HOCl and ClO^- как функция pH в водной среде.

Радикалы гидроксида являются сильными водородами и это может атаковать полимер и запустить авто-окислительную цепную реакцию при наличии кислорода. В таких цепных реакциях формируется перекись, которая может быстро окислиться хлором и дать еще один радикал:



Альтернативные гидроксильные радикалы также можно создать при помощи аналога реакции Габера-Вейса, то есть при помощи расщепления HOCl



Диоксид хлора подвергается реакции перераспределения в воде.

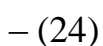
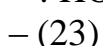
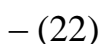
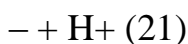


Схема реакции показывает, что перераспределение может исключить диоксид хлора, а также, что данный процесс зависит от уровня pH и от количества диоксида хлора в воде. По условиям данной стадии тестов уровень pH должен составлять 6.8 при довольно низкой концентрации ClO_2 (примерно 10 мг/л). Процесс перераспределения должен быть очень медленным с таким видом хлора, как ClO_2 , который является очень сильным одноэлектронным окислителем.

С того момента как диоксид хлора практически не показывает водородной обструкции, атака на полимерную поверхность должна проходить через другие вещества из хлора, как только количество диоксида сокращается.

Химию очень трудно описать детально, но начальная реакция должна привести к образованию хлорита ClO_2 , который при помощи дополнительного протона и трансфера электронов может генерировать только водородный радикал, такой как $\text{ClO}\cdot$.

2.5 Сквалан Аналог

В трубной промышленности используется полиэтилен средней плотности примерно 920-940 кг на м³. Смешение добавок в полиэтилене приводит к процессу окрашивания, палатализации и прессовке. В процессе обработки, материал используется в предварительной смеси и расходуется во время нагрева и охлаждения. Сквалан является жидким углеводородом и маломолярным веществом с химически инертной природой, который не кристаллизуется при комнатной температуре. Сквалана было выбрано как аналог, потому что оно имеет сходство и показывает себя аналогично в полиэтилене в неполярных цепях. С целью проведения экспериментов по эффективности использования антиоксидантов, использовался сквалан, как аналог полиэтилена, так как использование однородных антиоксидантов в

жидкой фазе (сквалан) легче, чем в твердой (полиэтилен). Это делает возможным сделать оценку антиоксиданту на основе химии в окружающей среде очень близкой к оптимальной, распределению антиоксиданта в матрице полиэтилена.

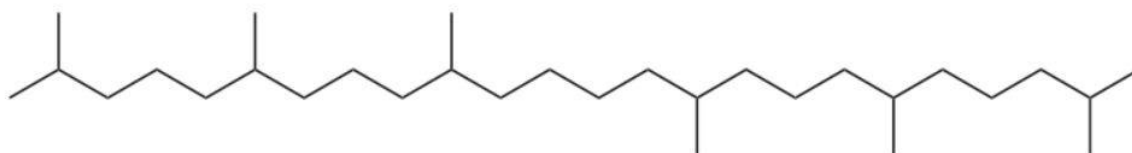


Рис. 2-6 Химическая структура Сквалана

Рис. 2-6: Химическая структура сквалана

3. Эксперимент

3.1 Материалы

Сквалан с чистотой более 95% был приобретен в Сигма-Олдрич. Используемые антиоксиданты были поставлены компаний Сиба Интернешнл Кемикалс, Швейцария. Вещества, которые использовались для титриметрического анализа были приобретены компаний VWR Interantional. Хлорит натрия, монокалийфосфат и гидроксид калия были приобретены также в Сигма-Олдрич. Хлор-газ был закуплен в AGA GAS, Швеция.

3.2 Подготовка раствора антиоксиданты-сквалан и полиэтилена, содержащего антиоксиданты.

Раствор сквалана с 0.2% антиоксидантами был приготовлен при помощи добавления 40 мг антиоксидантов к 20 г сквалана. Смесь была нагрета до 190 С и перемешивалась в течение 30 минут под потоком азота. Получившийся раствор был чистым и показывал, что антиоксиданты растворились в сквалане. Раствор был медленно охлажден до 90С без потери прозрачности и поделен на части по 5 мл, используя пипетку. Полоски полиэтилена, содержащие антиоксиданты были видоизменены для эксперимента. Полоски полиэтилена (0.5 мм толщиной, 15 мм шириной и 200 мм длиной) и полиэтиленовые пластинки (0.5 мм толщиной, 15 мм шириной и 200 мм длиной) были изготовлены при использовании пресса Fontijne TP400 press (Fontijne, Нидерланды) при температуре 140 °С в течение 10 минут с охлаждением до комнатной температуры.

3.3.

Подготовка раствора с хлором.

Раствор 16 000 мл с ClO_2 приготавливался в 2 этапа. Первый этап: 210 г хлорита соды было растворено в 7 литрах воды и хлорный газ был закачан через систему на 4 часа. Азотный газ был помещен в раствор на 8 часов. Второй раствор 10 000 мл с Cl_2 был приготовлен при помощи закачки газа хлора в деионизированную воду и оставался там 40 минут. Оба раствора выполнялись при комнатной температуре (примерно 22 градуса) и бутылки с раствором затем хранились в холодильнике при температуре в 5 градусов. Концентрация ClO_2 и Cl_2 в растворах определялась согласно следующей процедуре: 20 мл серной кислоты и 10 мл раствора йодида калия были добавлены в 3 мл раствора и раствор изменил цвет на желтый. Смесь была титрирована при помощи тиосульфата соды по каплям. Когда желтый цвет смеси стал очень ярким, в раствор добавили примерно 3 мл раствора крахмала и он стал черным. Титрация продолжилась пока цвет полностью не исчез. Концентрация ClO_2 исчислялась от объема тиосульфата соды, который исчез, одна моль ClO_2 эквивалентна 5 молям тиосульфата соды.

3,4 Тестовый метод со скваланом.

Образцы сквалана, подверженные воде, содержащей ClO_2 и Cl_2 , показаны на рис. 3-1. Тестовая труба, содержащая 5 мл сквалана и 50 мл воды с хлором была нагрета при помощи аппарата Евротерм 314 и экспериментальная температура варьировалась от 30 до 70 градусов. Образцы сквалана, подверженные воздействию воды с содержанием хлорных веществ, были подвержены тесту, как показано на рис. 4-31. Тестовая труба, содержащая 5 мл сквалана и 50 мл воды, содержащей 10 мл хлорных веществ была нагрета и экспериментальная температура варьировалась от 30 до 70 градусов. Емкость с холодной водой была помещена на верх тестовой трубы, чтобы помешать летучим соединениям покинуть фазу эксперимента. Настройка данного теста проходила в темном месте, чтобы избежать возможной реакции фотолиза. Жидкая фаза обновлялась каждые 30 минут, чтобы увеличить стабильность уровня pH и концентрации хлора.

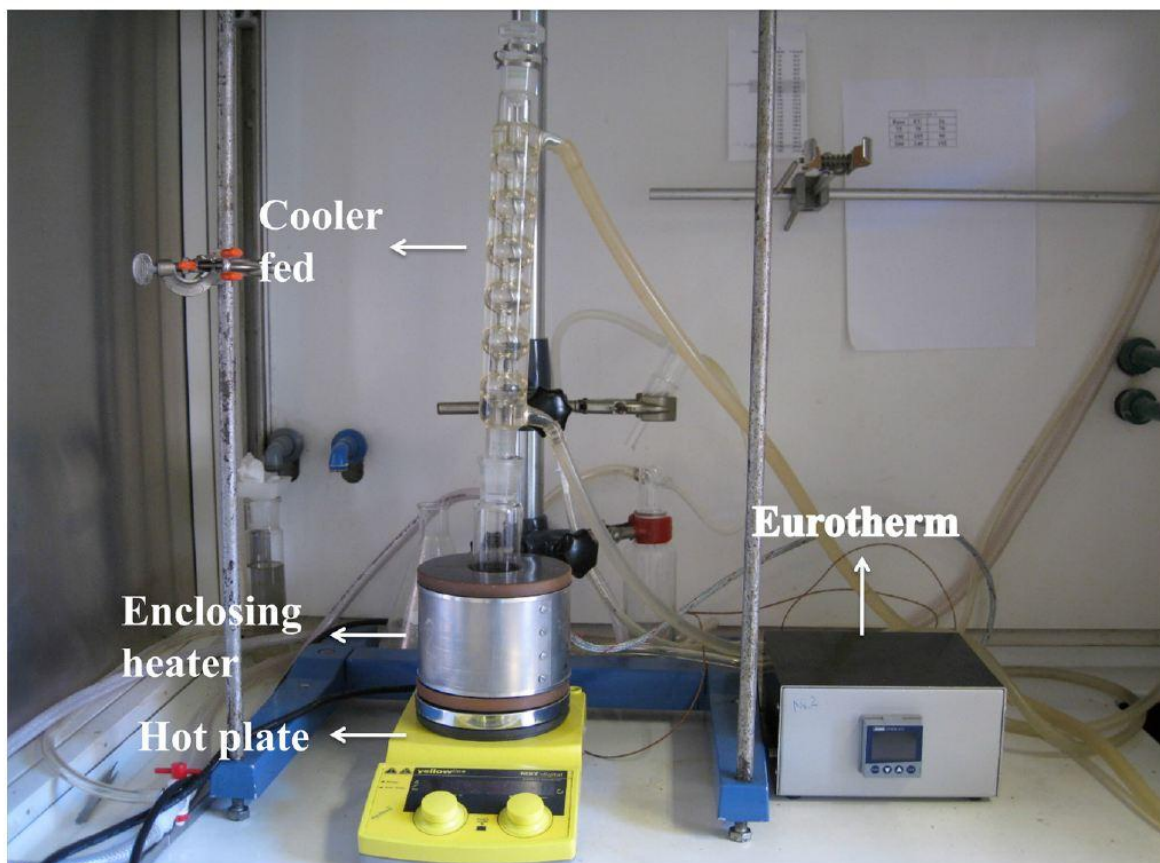


Fig. 3-1: Experiment setup of squalane test.

3.5 Метод полиэтиленовой пластины

Воздействие воды, содержащей хлорные вещества, на полиэтиленовые пластины было протестировано также как показано на рис. 3.1. Полиэтиленовые пластины, содержащие 0.1% антиоксидантов были положены в тестовую трубу вместо раствора со сqualаном. Существовало два способа обновлять жидкую среду в трубе. 1. 25 мл жидкости менялось каждые 30 минут автоматически, также как и в тесте со сqualаном. 2. Система наполнялась периодически с 10 мл раствором хлора при уровне pH 6.8. Уровень напора был 1 мл – мин⁻¹

3.6 Метод теста давлением

Данный тест выполнялся при помощи аппарата для проведения различных исследований с водной фазой.

Вода была взята из дозирующего устройства, используя хлорит соды, соляную кислоту с четкой концентрацией и была нагрета для экспериментальной температуры и затем ее вернули обратно в устройство (Рис. 3-2). Концентрация ClO₂ постоянно измерялась до того момента, пока вода не попадала в дозирующее устройство. Все компоненты устройства были выполнены из инертных

Тесты выполнялись на образцах длиной 250 мм при температур 90 градусов. Концентрацию измерили и записали.

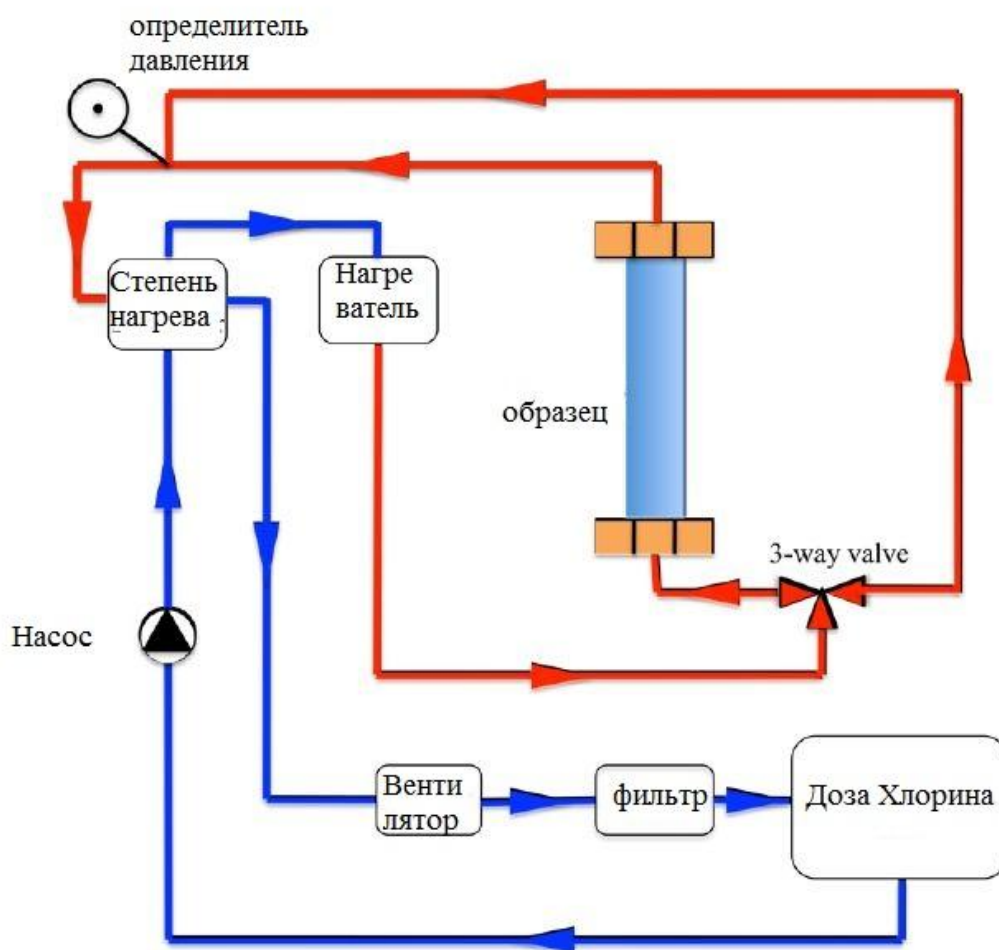


Рис. 3-2. схема теста с давлением

3,7 Тестовые образцы.

Цилиндрические образцы диаметром 5 мм были вырезан из стенки трубы с двух различных позиций. Каждый кусок был вырезан при помощи скальпеля и был толщиной 0.5 мм и весом примерно 5 грамм.

3,8. Жидкий экстракт водной фазы

Жидкая фаза (25 мл) из теста со скваланом собиралась каждые 30 минут в течение 300 минут. 250 мл жидкости извлекали при помощи 5 мл дихлорметана. Фаза дихлорметана, содержащая виды миграции концентрировалась путем выпаривания

дихлорметана при 50 ° С в течение 4 ч в потоке азота. Только около 100 мл жидкости, что называют Экстрагированный раствор проанализировали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с ионизацией электрораспылением-масс-спектрометрии

3.9. Характеризуя методы

3.9.1.

Молярное массовое распределение было получено с помощью эксклюзивной хроматографии с использованием полимерной Лаборатории GPC220 1,2,4-трихлорбензол с антиоксидантом в качестве растворителя при 160 ° С.

Были использованы преломления и дифференциальные извещатели давления. Объем элюирования (время) был преобразован в молярную массу путем калибровки с полистирольных стандартов и применения математической коррекции с помощью универсальной процедуры калибровки.

3.9.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Электронный микроскоп сканирования с полевой эмиссией (Hitachi S-4300) был использован для изучения нескольких выбранных образцов, полученных из образцов труб после воздействия воды, содержащей оксид хлора. Образцы были покрыты тонким слоем золота с использованием агара высокого разрешения.

3.9.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Mettler-Toledo дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) Mettler Toledo с STARE

Программное обеспечение V9.2 было использовано для оценки пика кристалличности и температуру плавления, а также времени индукции окисления (т.е. концентрации эффективных антиоксидантов фенольные).

Образцы полиэтилена ок 5,0 ± 1,0 мг были установлены в 40 "L алюминиевые ёмкости с крышками, где скорость нагрева 10 ° С мин-1 и вместо продувочного газа использовали азот. Масса кристалличности рассчитывалась по площади следов плавления,

Эффективная концентрация фенольных антиоксидантов в сквалане или полиэтиленовых образцах определялась путем оценки времени индукции окисления. Три отверстия были пробиты в крышке, чтобы обеспечить доступ кислорода.

Каждый образец нагревали от 100 ° С до 190 ° С со скоростью 10 ° С / мин в атмосфере азота при скорости потока

50 мл / мин. Образец выдерживали при 190 ° С в течение 5 мин, а затем переводили с азота на газообразный кислород, сохраняя ту же скорость газа.

3.9.4. Методом инфракрасной спектроскопии (ИК)

Образцы, собранные из сквалана теста и теста с пластинами были проанализированы с помощью ИК-фурье-спектроскопии (ATR-IR), используя Elmer Spectrum2000 (Уэлсли, Массачусетс, США).

Все спектры поглощения были нормализованы.

3.9.5. Высокоэффективная жидкостная хроматография и масс-спектрометрия

Хроматограммы выведенного раствора регистрировались. Система была оснащена детектором Surveyor PDA (УФ-детектор записи анализируемых в 270 нм).

В качестве подвижной фазы использовали высокоэффективный жидкостный хроматограф.

Термостат колонны был установлен до комнатной температуры приблизительно 24 ° С. Объем инъекции был 20 мл. Масс-спектрометрия используется система распыления ионизации электронов.

Анализы были проведены в положительном режиме и источник ионов с LC работал на 5 кВ.

4. Результаты и обсуждение

4.1 Развитие методологии

4.1.1 Тестовый метод со скваланом.

В данном исследовании деградация полиолефинов была вызвана влиянием хлора либо диоксида хлора. Тест давления является самым точным для оценки степени влияния хлорных веществ на антиоксиданты в полиолефинах. Как бы там ни было, суспензия, содержащая в себе хлористые вещества делает данный вид эксперимента достаточно дорогим и сложным. Тест со скваланом был проведен с использованием аналога жидкого углеводорода сквалана, где были растворены все антиоксиданты.

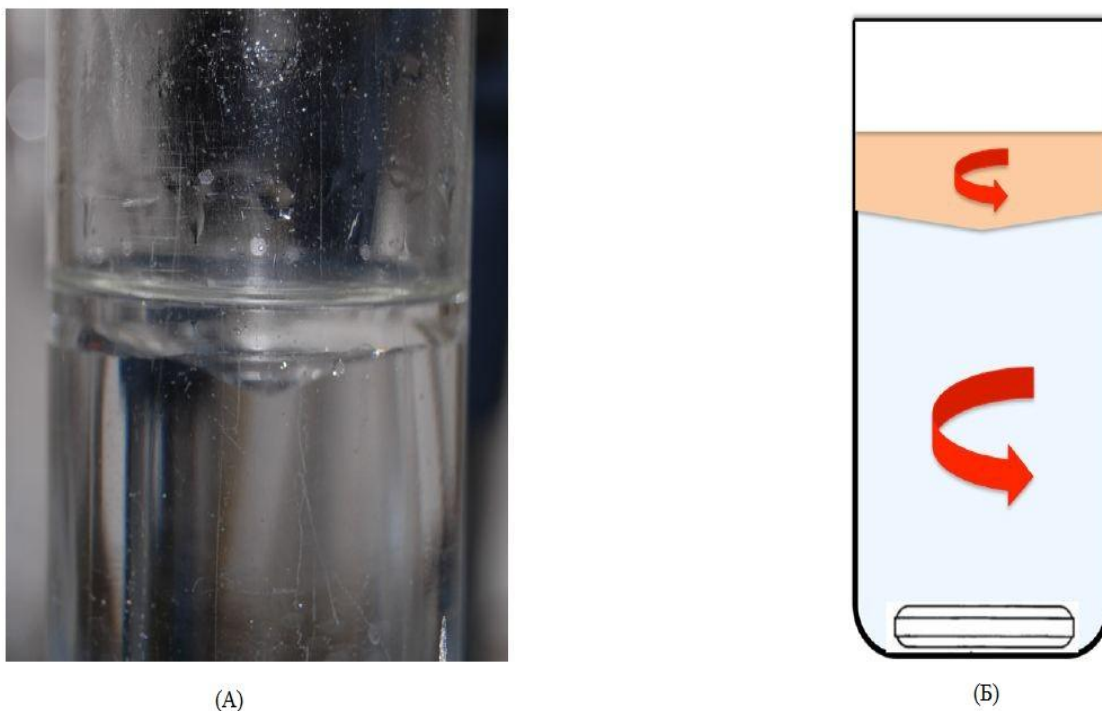


Рис. 4-1 Система: вода-сквалан в течение теста. На рис. А - фотография, Б-- схема

Рис 4-1: Вода-сквалан система во время сквалана теста: (а) фотография и (б) схема двухфазного системы.

Двухфазная система была создана во время теста со скваланом когда раствор сквалана и антиоксидантов подвергали воздействию водной фазы, содержащей Cl_2 или ClO_2 (рис. 4-1а-В).

В тесте со скваланом, объем водной фазы (50 мл) в 10 раз больше, чем у сквалан фазы (5 мл).

Водную фазу, содержащую 10 к миллиону либо ClO_2 или Cl_2 меняли каждые 30 мин для обеспечения инвариантных условий эксперимента.

Результаты, полученные с помощью регулирования рН и концентрации видов хлора показали, что рН оставалась постоянной на $6,8 \pm 0,1$ и концентрации ClO_2 или Cl_2 оставались постоянными на уровне 10 ± 1 м.д. в течение периода времени от 30 мин.

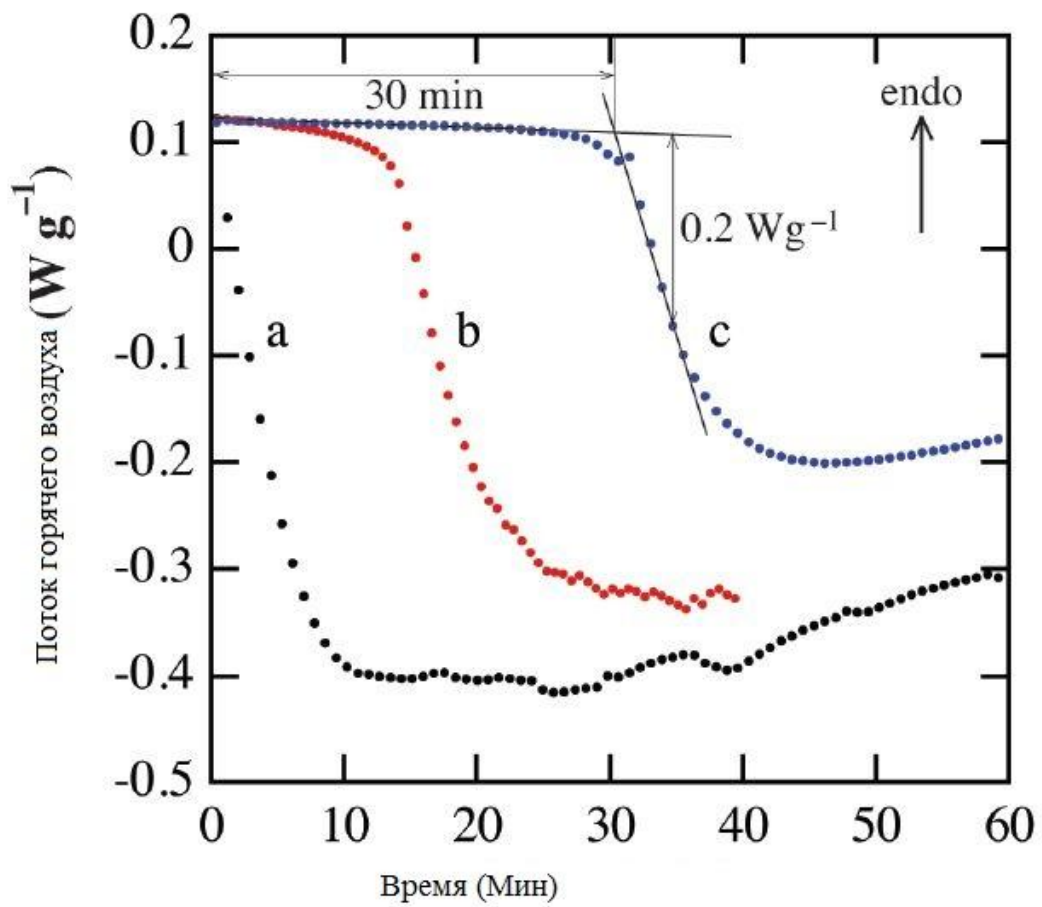


Рис 4-2: Термограммы, полученные при $190^{\circ} C$ после переключения на кислородной атмосфере для: (а) чистый свалан; (б) свалан, содержащий 0,1 мас% Irganox 1010.; (с) свалан, содержащий 0,2 мас.% Irganox

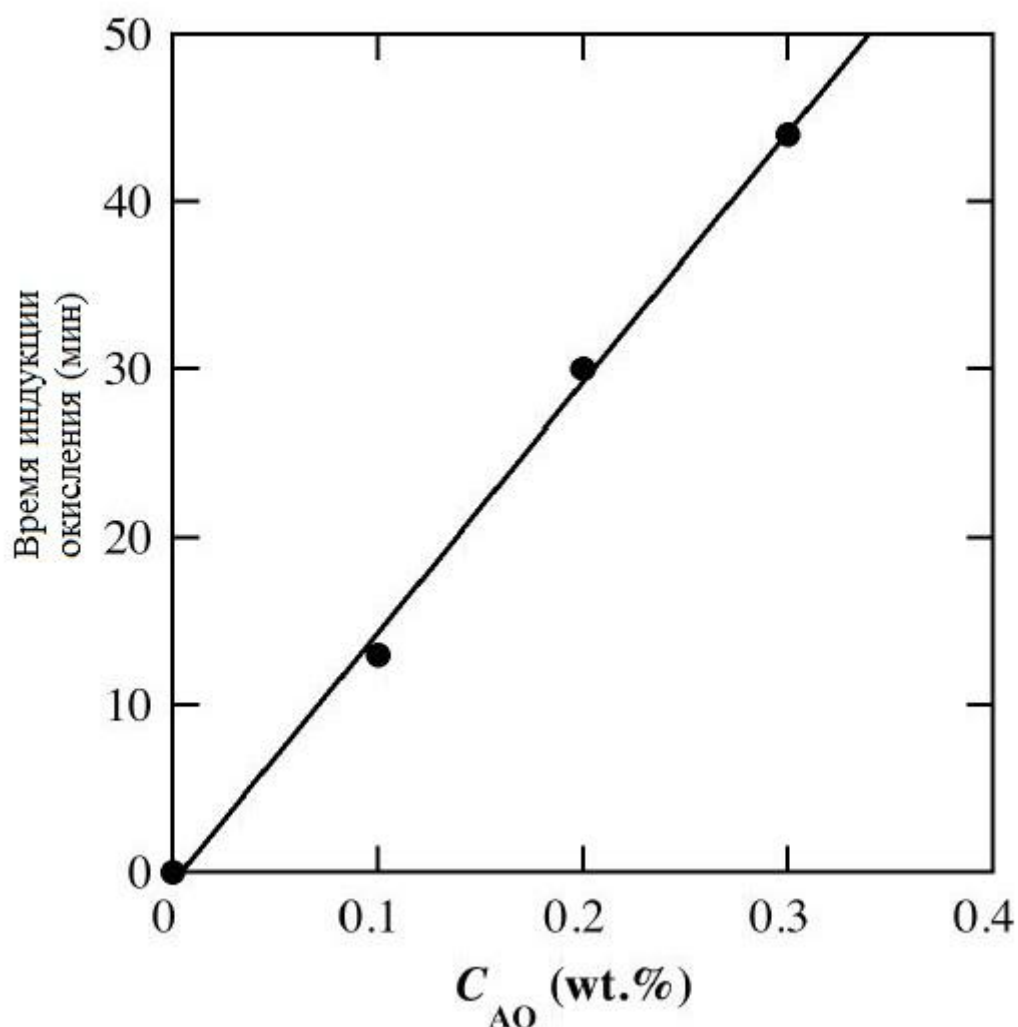


Рис. 4-3: Линейное отношение сквалана и индукции окисления

Типичные термограммы, показывающие время индукции окисления показаны на рис. 4-2. Индукция окисления образцов сквалана была определена как период времени между началом воздействия кислорода до пересечения с изотермической базовой и касательной в 0,2 Вт G-1 экзотермическое отклонение от базовой линии (примеры оценок показаны на рис. 4-2, Кривая С). Чистый сквалан показал нулевую индукцию окисления, а также из сквалан растворов, содержащих 0,1 мас.% и 0,2 мас.% Irganox 1010 реакция составила 13 мин и 30 мин соответственно (рис. 4-2). Рис 4-3 показывает линейное отношение между индукцией окисления

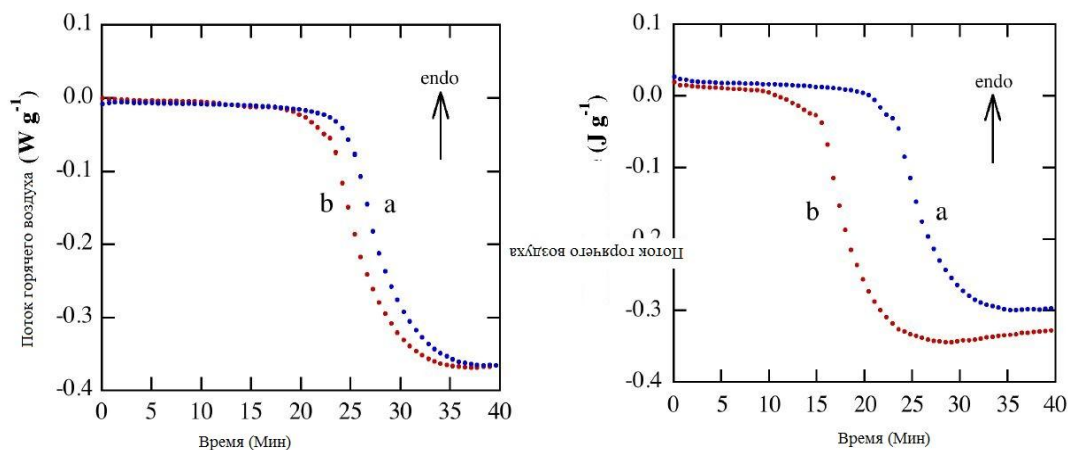


Рис. 4-4: Термограммы получены при 190 °С после подключения кислорода для сквалана, при содержании 0,2 мас.% Irganox 1010 после реакции с неионизированной водой при 70 °С: (а) 150 мин; (с) 270 мин.

Рис. 4-5: Термограммы получены при 190 °С кислорода для сквалана, при содержании 0,2 мас.% Irganox 1010 после воздействия воды, содержащей 10 м.д. ClO2 при 70 °С: (а) 50 мин; (б) 120 мин.

Термограммы раствора сквалана с 0,2% добавкой Ирганокс 1010 под воздействием неионизированной воды, содержащей ClO2 при температуре 70 градусов в различные периоды времени показаны на рисунках 4-4 и 4-5. В обоих жидких растворах понижение в показателях индукции окисления сквалана в воде с содержанием хлора 10 мг протекала гораздо быстрее, чем в чистой воде. Термальные следы, полученные из дифференциальной сканирующей калометрии, показали изо термальную линию, которая следовала за непрерывным экзо термальным сигналом в большинстве случаев. Бимодальный экзо термальный выброс с плато на ранней стадии окисления был наблюдаем в образцах сквалана, которые подверглись воздействию ClO2, как показано на рисунке 4-5. Из-за того, что причина бимодальности до конца не ясна, тенденция понижения в экзо термальной реакции не повлияла на индукцию окисления.

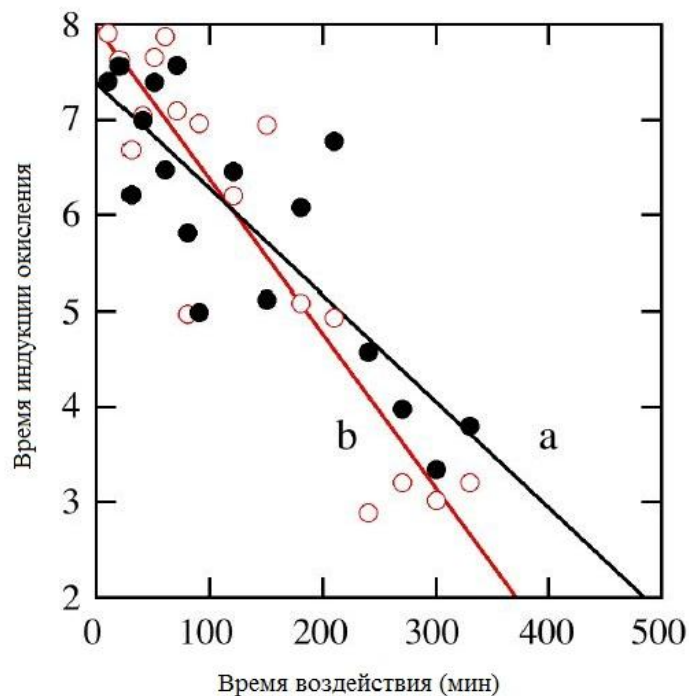


Рис. 4-6. Индукция окисления как функция времени воздействия к сквалану. Образцы, которые подвергались воде без содержания кислорода помечены как заполненные (а), вода с воздухом помечена как кружки пустые (б)

В тесте со скваланом, воздух мог попасть в тестовую трубу. Рис. 4-6 отражает влияние кислорода на измерение уровня индукции окисления после воздействия 0.1 % Ирганокс 1010 на два раствора. Раствор, содержащий 0.1% Ирганокс 1010 был подвержен различным влияниям: один раствор находился в контакте с воздухом и второй находился в контакте с азотом. Несмотря на большой разброс, прослеживалась прямолинейная тенденция, время поглощения Ирганокса 1010 составило 480 минут для теста с кислородом и 380 минут для теста с воздухом. Различие в 20% в величине времени поглощения предполагает потребление антиоксидантов окислением, и самая большая потеря стабильности была вызвана миграцией во время жидкой фазы. Следует отметить, что время индукции окисления 0,1% Ирганокса 1010 раствора довольно низкое и разброс в сведениях довольно значительный. Сведения показывают, что присутствие кислорода в тесте со скваланом значительно уменьшает потерю. Тест со скваланом, как новый метод оценки эффективности защиты фенольных антиоксидантов в

полиолефинах, которые подвергаются влиянию хлористых веществ, имеет определенные преимущества:

- а) использование мало молекулярный жидких аналогов, сквалана, вместо полиолефинов, значительно укорачивает и упрощает время выполнения тестов, содержащих антиоксиданты,
- б) фенольные антиоксиданты могут быстро и без следа растворяться в сквалане,
- в) сквалан, содержащий антиоксиданты, быстро подвергается воздействию хлористых растворов при помощи перемешивания,
- г) раствор сквалан быстро забирается пипеткой, после того как перемешивание остановилось, потому что фаза сквалан и фаза жидкости могут быстро разделится,
- д) за 300 минут можно получить сведения, которые показывают потребление фенольных антиоксидантов, выявленных при помощи калоритимчного анализа. Тестовый метод со скваланом показывает преимущества во время анализа большого количества различных антиоксидантов.

4.1.2. Метод с полиэтиленовой полоской.

Вместо раствора со скваланом, полоска полиэтилена, содержащая различные антиоксиданты была подвержена воздействию ClO_2 и Cl_2 . Помимо тестов на потребление антиоксидантов данный метод можно использовать при дальнейшем анализе материала на морфологию при помощи сканирования поверхности после проведения испытаний. Стабильность системы антиоксидантов в полиэтилене больше, чем в растворе со скваланом, следовательно, для проведения теста потребовалось гораздо больше времени. Модификация эксперимента состояла в использовании прибора для анализа воды (рис4-7). Насос, который постоянно качает воду, содержащую 10 мг ClO_2 и Cl_2 реализует постоянную смену воды.

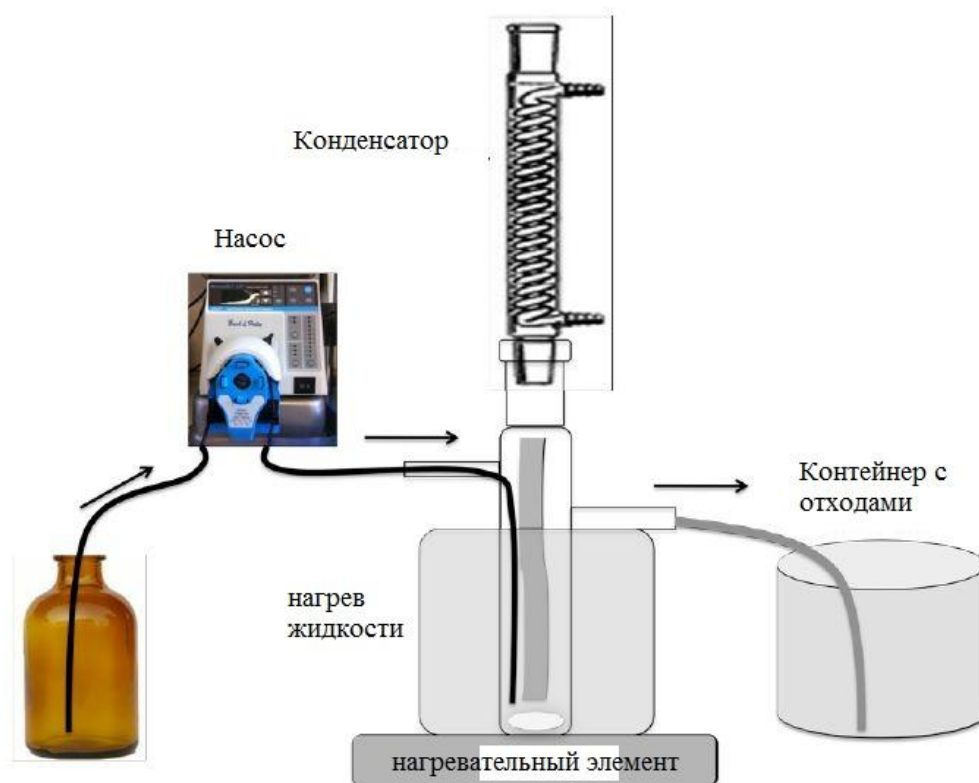


Рис. 4-7. Схема проведения опыта с непрерывным напором воды

Энергия активации была изучена на различных глубинах в 4мм слое полиэтилена, который содержал 0.1% Ирганокс 1010 и подвергался воздействию ClO_2 при температуре 30 градусов и 70 градусов, рис. 4-8 показывает активацию графика энергии согласно глубины слоя полиэтилена в образце. Энергия активации возрастает относительно возрастания поверхности образца и достигает константного значения 21 ± 2 кДж моль⁻¹ в центре образца, который согласно данным от Колина, который объявлял об энергии активации в виде 26 КДж моль⁻¹ от сведений относительно полиэтилена с добавкой Ирганокс 1010. Энергия активации для диффузии малых молекул (углеводород) в полиэтилене согласно Флаконешу составляет 30 кДж моль⁻¹. Результаты, которые были получены, предполагают, что потребление антиоксидантов контролируется диффузионной реакцией диоксида хлора.

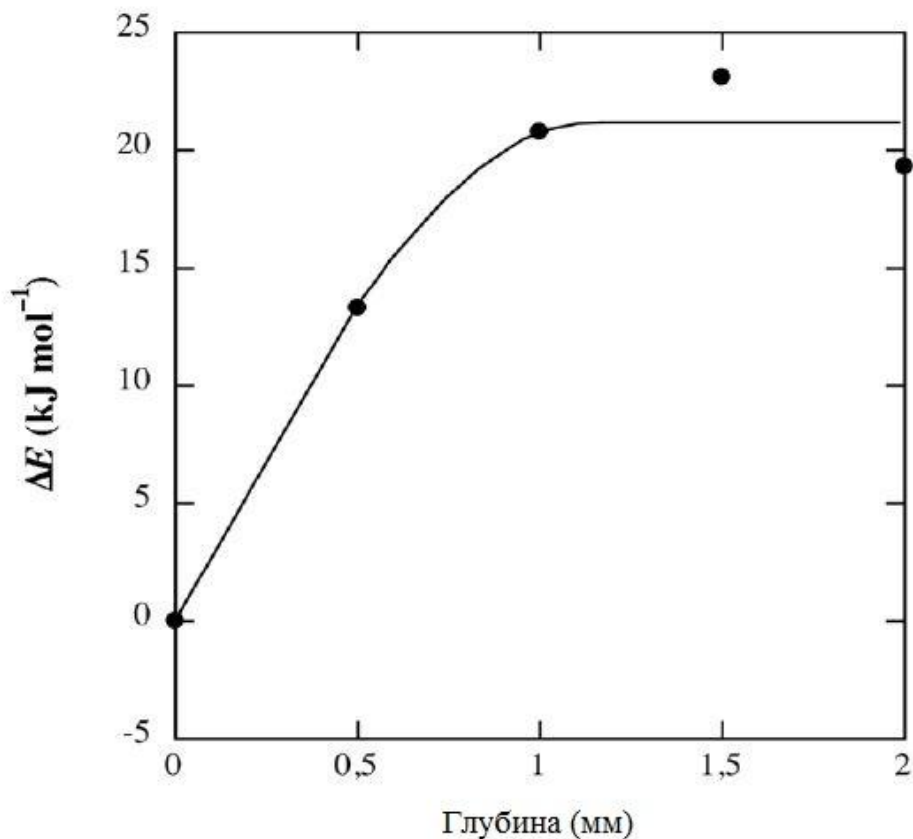


Рис. 4-8: Энергия активации уровня поглощения антиоксиданта (30-70 градусов в воде с 10 мл ClO₂) в отношении к глубине материала.

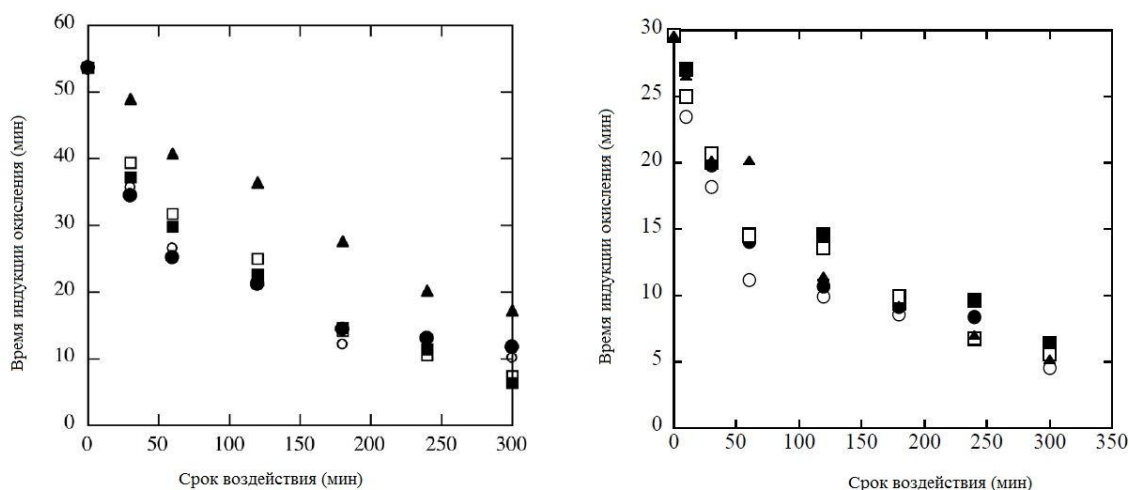


Рис 4-9 показывают зависимость окисления индукции окисления полиэтиленовой пластины (начальное содержание антиоксиданта 0.1% ирганокс 1010) в реакции с водой с содержанием хлора 10 мл при температуре 30 и 70 градусов по Цельсию.

Уровень потребления антиоксидантов выше при большей температуре. Средняя температурная зависимость уровня потребления от активации энергии примерно 10 кДж моль⁻¹.

Рис 4-10 показывает, что уровень потребления антиоксиданта в растворе сквалана независим от экспериментальных температур (начальная концентрация Ирганокса 1010 в сквалане была 0.2 %.) Значение показателя индукции окисления в сквалане при разных температурах падает при узком круге различных температур. (плюс минус 2 минуты) при каждой отметке времени.

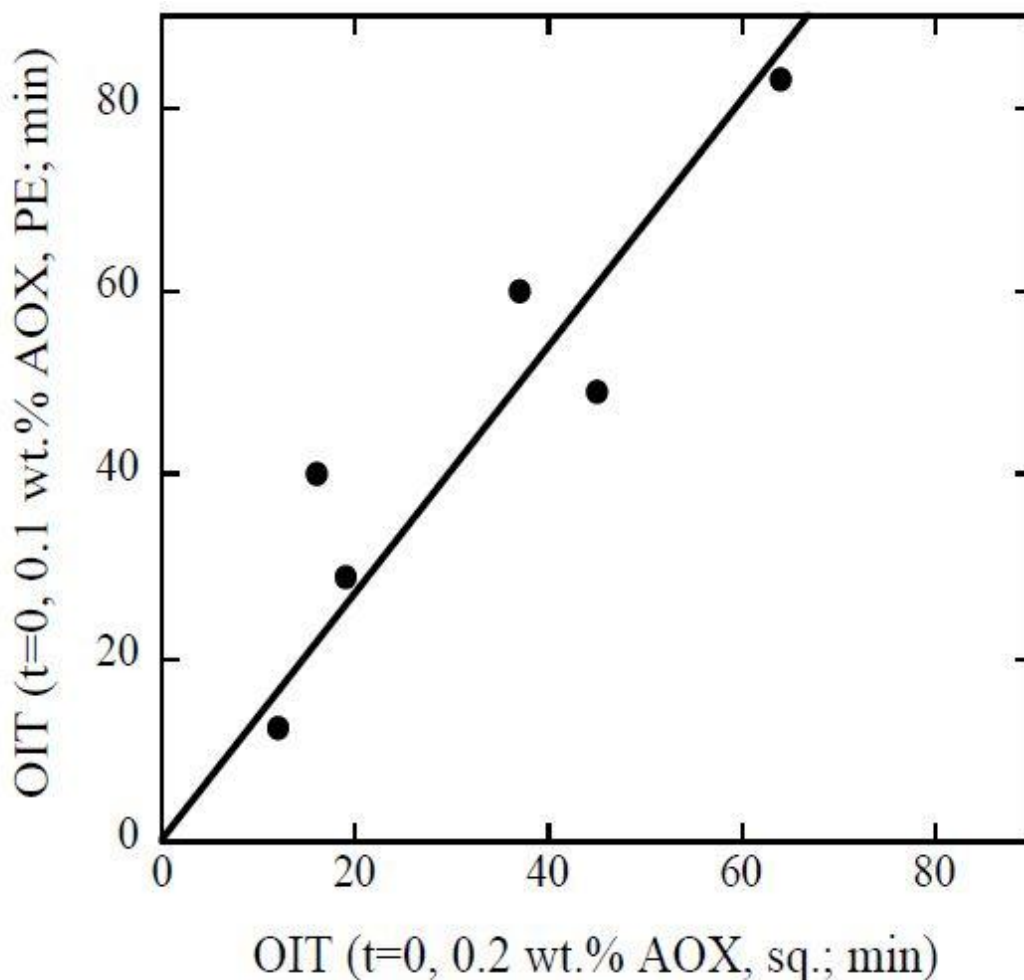


Рис. 4-11: Начальное время индукции окисления образцов полиэтиленовой трубы для шести различных видов антиоксидантов.

Сведения о времени индукции окисления полиэтиленовых пластинок, подверженных воздействию ClO_2 в жидкой среде показало линейное снижение, потребляя от 60 до 75 % антиоксидантов. Значительно медленнее и менее линейное понижение во времени индукции окисления наблюдалось. Сведения об индукции окисления для сквалана показало линейное потребление за 300 минут с водой, содержащей 10 мл ClO_2 и время поглощения антиоксиданта было получено при помощи экстраполяции.

Рис. 4-12 показывает линейные отношения между временем истощения антиоксидантов в образцах полиэтилена и временем

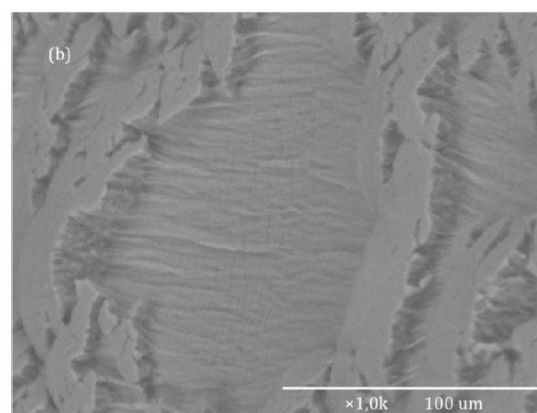
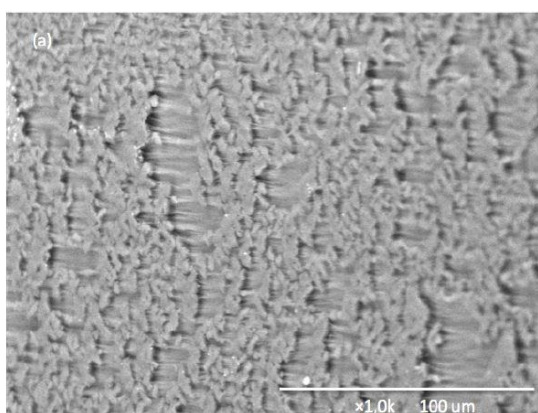
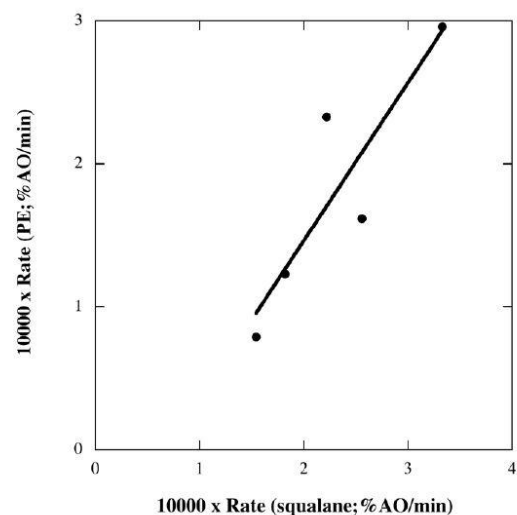
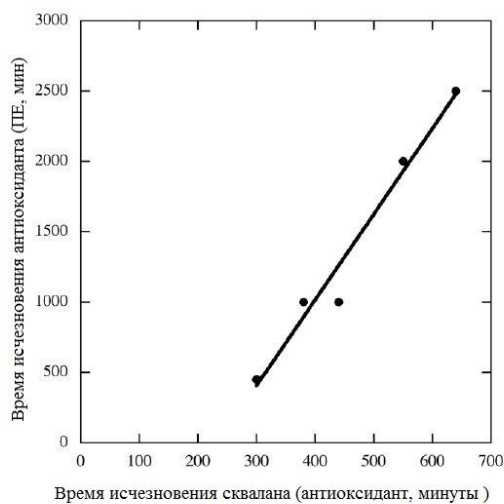


Рис. 4-14 Электронное сканирование поверхности трубы с фенольным антиоксидантом после воздействия воды с содержанием хлора (А) 5400 минут, (Б) 7560 минут

Глубина трещины была определена при помощи электронного микроскопа и глубина трещины полиэтиленовой пластинки с содержанием фенольных антиоксидантов противопоставлена воздействию на рис. 4.15. Фенольный антиоксидант был поглощён за 2500 минут при воздействии ClO_2 и атака на материал была произведена через 4000-4500 минут. После поглощения антиоксидантов на поверхности можно было обнаружить маленькие трещины, которые потом перерастали в более большие, что могла стать причиной выхода материала из строя.

Данные измерения относятся к структуре поверхностного слоя с проникновением во внутрь на несколько микрометров. Значительное повышение в интенсивности карбонильного поглощения было выявлено сразу после поглощения антиоксидантов.

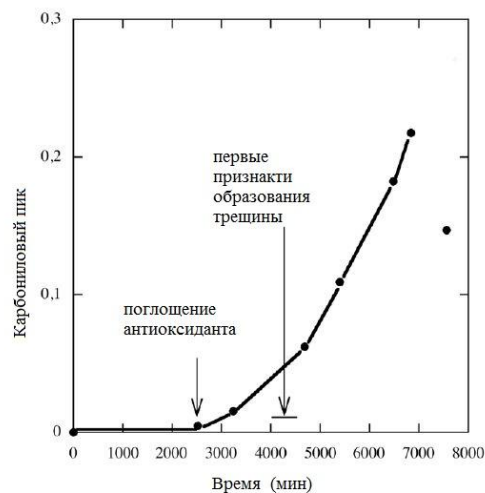
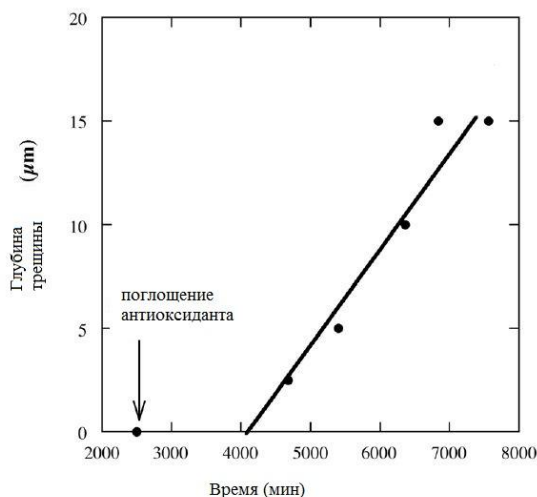


Рис 4-15 глубина трещины и время воздействия для образцов полиэтиленовой пластины.

Рис 4.16: Карбонильный индекс и время воздействия на фенольные антиоксиданты.

Преимущества метода с пластиной для оценки эффективности антиоксидантов в полиэтилене в воде с содержанием хлора:

- использование пластинки полиэтилена и уровень потребления фенольных антиоксидантов уже известен при помощи инфракрасной спектроскопии;
- напорная система дает возможность оценки срока службы материала с постоянным напором и постоянным количеством хлорных материалов в жидкой среде;
- твердый полиэтилен можно проверить через микроскоп и через метод инфракрасной спектроскопии, что улучшает возможность найти охрупчивание и рост трещин;
- существуют линейные отношения между временем, когда антиоксиданты истощаются в полиэтилене и в составе жидкого аналога- сквалана.

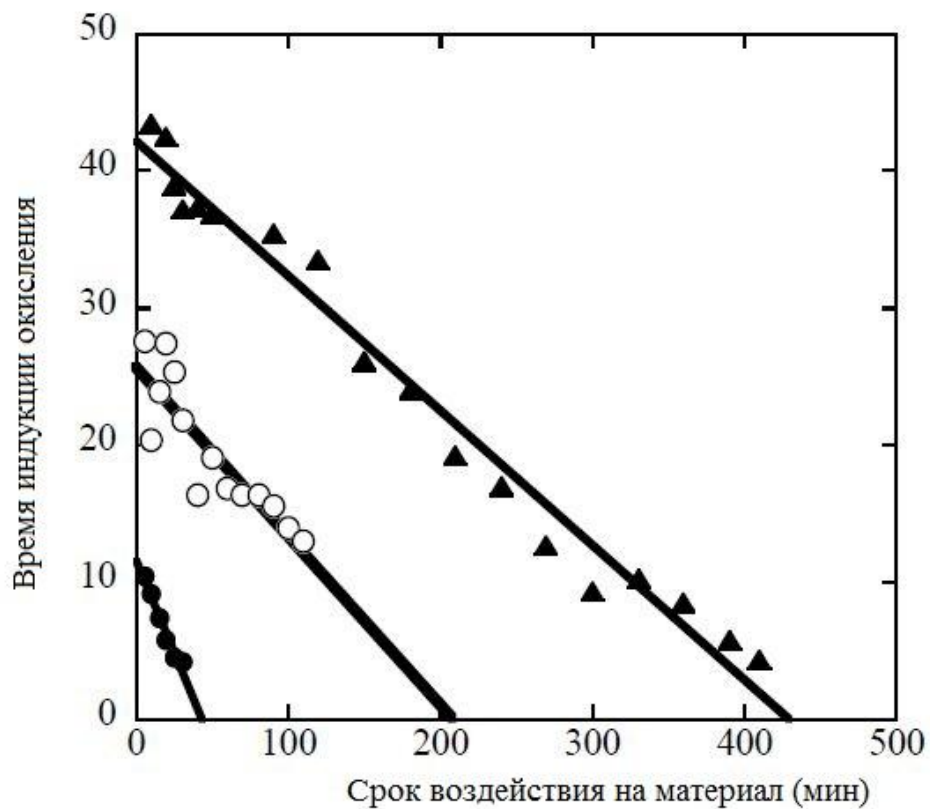


Рис. 4-17: Время индукции окисления антиоксидантов в сквалане относительно воздействия ClO_2

Рисунок 4-17 показывает время воздействия ClO_2 на фенольные антиоксиданты в составе сквалана.

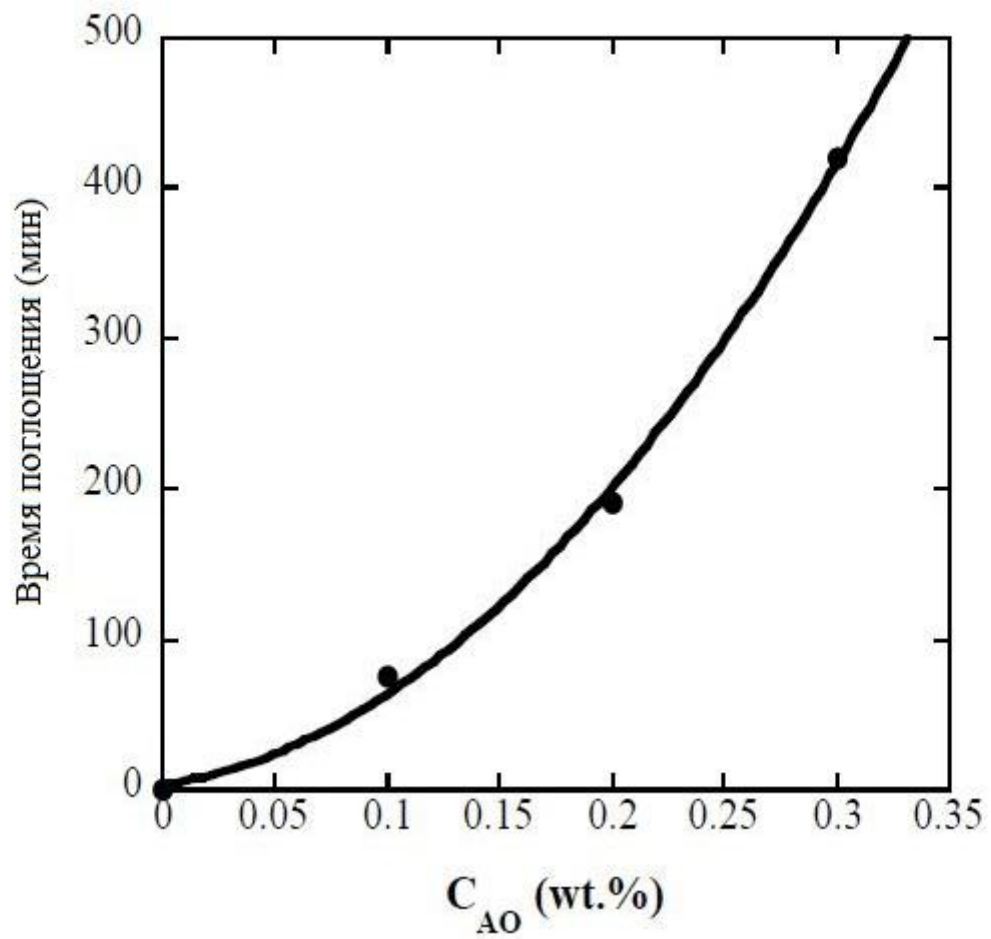


Рис 4-18 Срок истощения антиоксидантов в сквалане

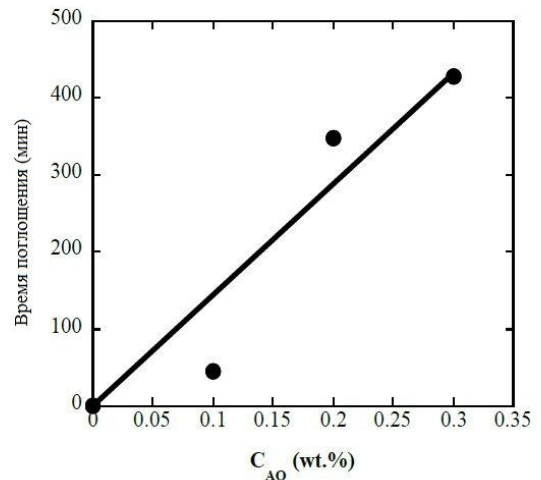
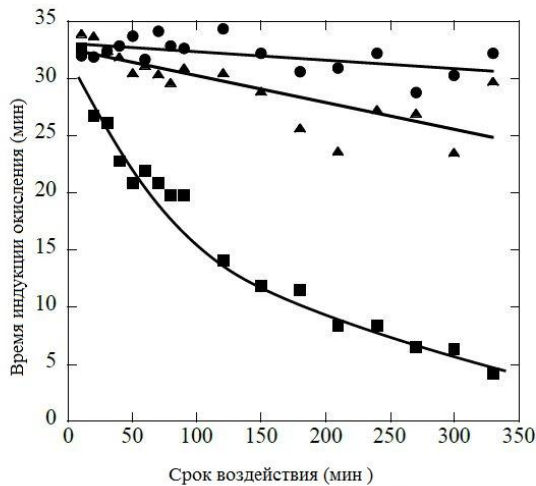
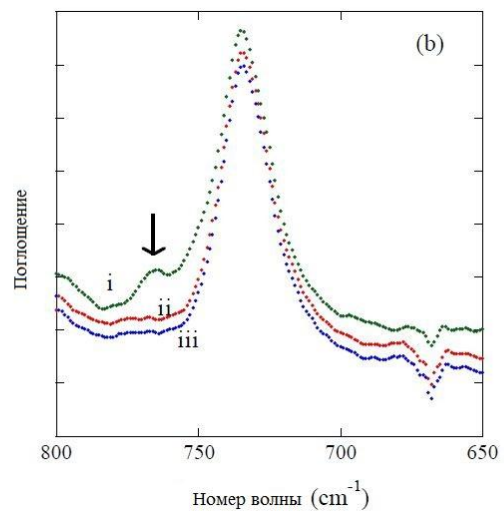
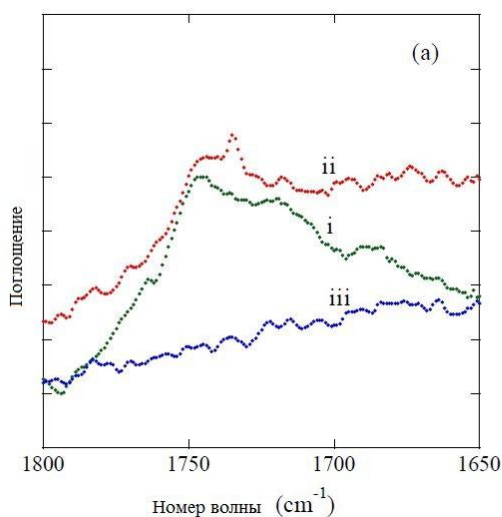


Рис 4-19 зависимость время индукции окисления и времени воздействия
Рис 4.20 Время поглощения антиоксиданта в сквалане.

Рисунок 4-20 показывает время поглощения антиоксиданта Ирганокс 1010 относительно времени индукции окисления и составило 180 минут. После 330 минут воздействия воды, содержащей ClO_2 , антиоксидант остался, что позволило предположить, что в данном случае время истощения составит 350 минут.

4,2,1 Анализ продуктов деградации

Инфракрасная спектроскопия показана на рис. 4-21. Присутствие карбонильного пика с центром в 1745 см^{-1} может наблюдаться на образцах теста с ClO_2 и CL_2 . Господин Карллсон и Вэбке говорят о том, что карбонильное поглощение в 1745 см^{-1} может наблюдаться в полиэтилене средней плотности.



Пик поглощения составляет 1745 см^{-1} , что говорит о присутствии сложноэфирных групп в жидкой фазе. Как интактная форма, так и части прочных продуктов распада имеют сложноэфирные компоненты.

Тот факт, что инфракрасная спектроскопия не выявила разницы между раствором сквалана до и после использования, хотя изменения в цвете были видимыми, говорит о том, что концентрация антиоксидантов была достаточно мала.

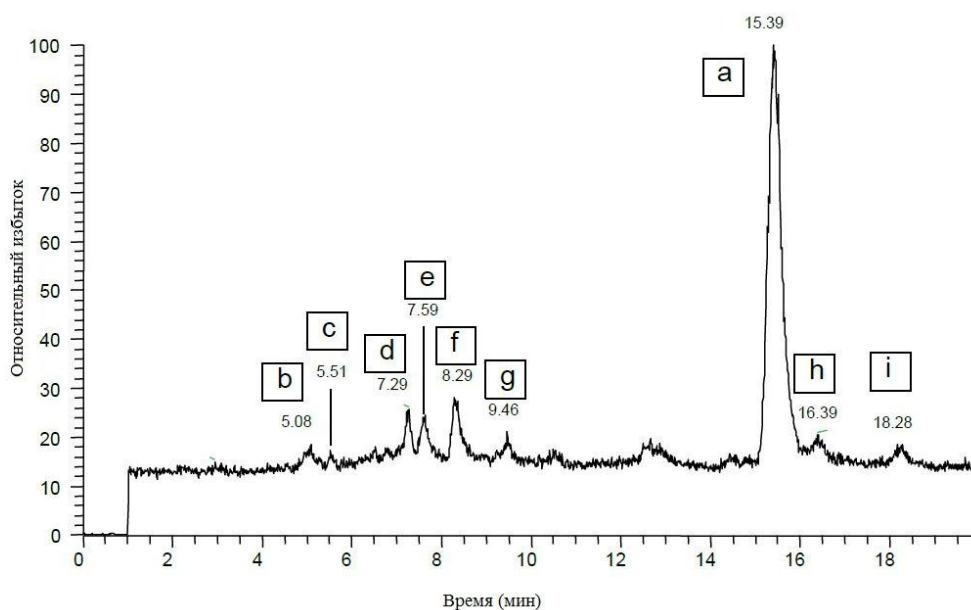


Рис. 4-22 инфракрасная хроматограмма сквалана.

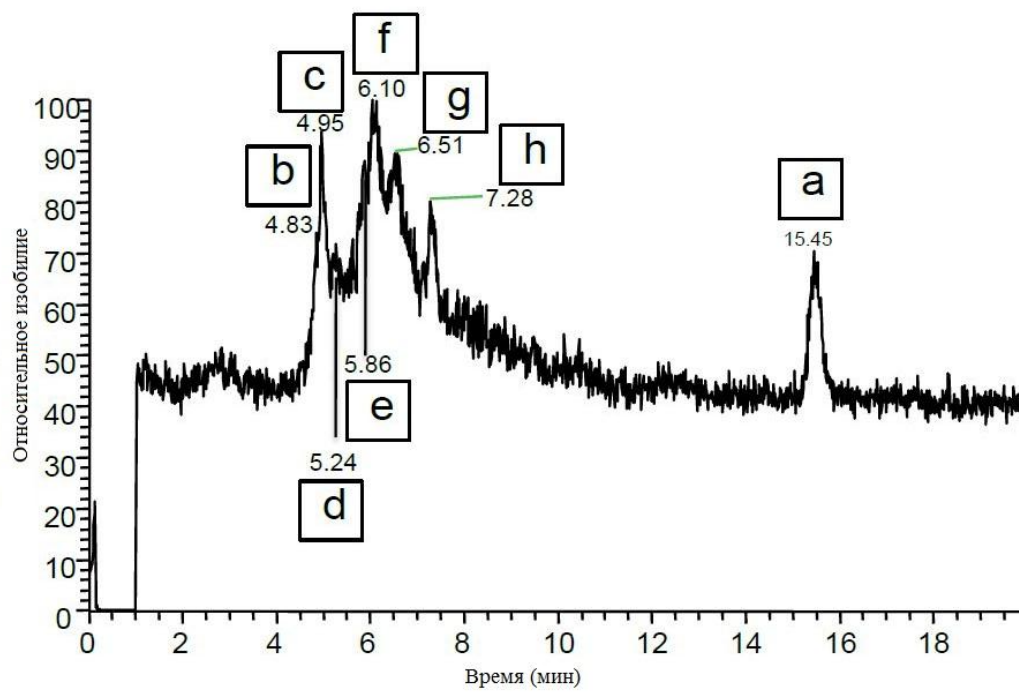


Рис. 4-23 Хроматограмма экстракта в водной фазе из CL2

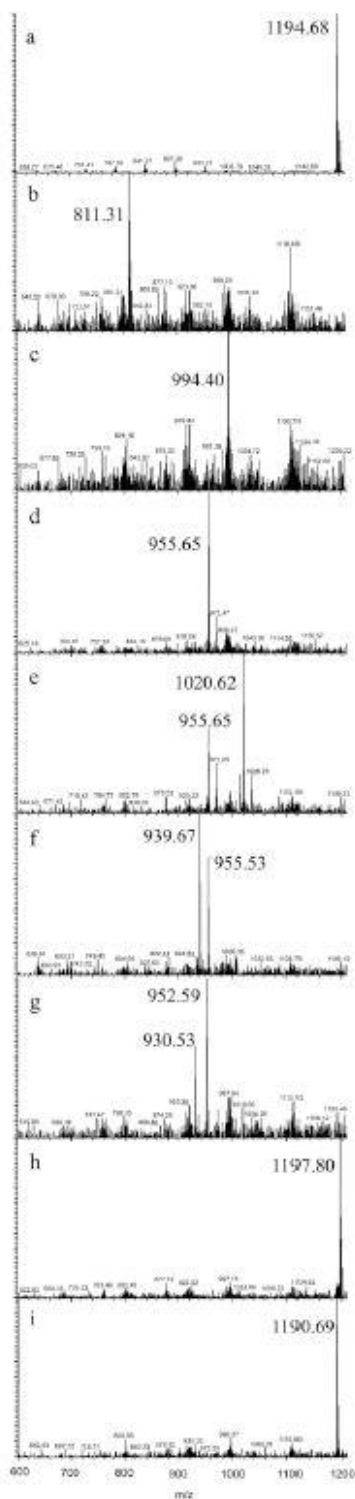


Fig. 4-24: Mass spectra of the peaks marked a to h in Fig. 4-13. From Yu et. al. with permission from Elsevier [77].

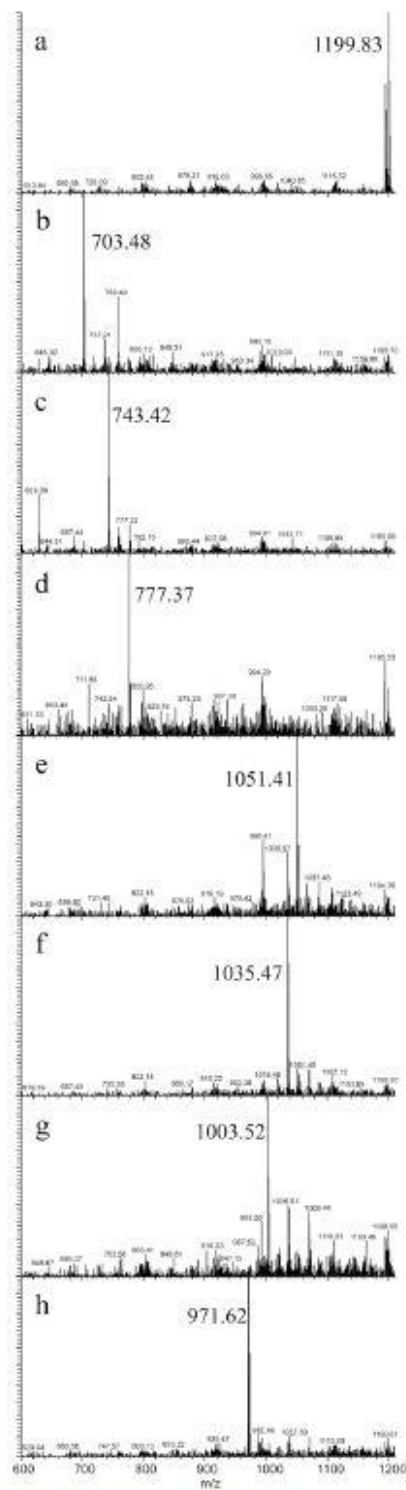


Fig. 4-25: Mass spectra of the peaks marked a to h in Fig. 4-14. From Yu et. al. with permission from Elsevier [77].

Хроматографии конденсированного экстракта, полученного из Водной среды через 330 мин воздействия C12 , содержали миграции

из состава антиоксидантов из сквалана. Пики маленькие и хорошо разрешаются в время удерживания (рис 4-22.): 5,1 мин, 6,8 мин, 7,3 мин, 7,7 мин, 8,3 мин, 9,5 мин, 16,4 мин и 18,3 мин. На Рис 4-23 показаны хроматографии экстракта, полученного из ClO₂ в водной фазе: без изменений Ирганокс 1010 пик, сильные пики, связанные с продуктами разложения антиоксиданта в следующих временных отрезках: 5,0, 6,1, 6,6 и 7,3 мин.

В хроматографии, площадь пика соответствует концентрации видов; таким образом

относительная концентрация интактного Ирганокс 1010 выше в Cl₂ в водной фазе, чем в

ClO₂, по сравнению с общей площадью деградированных видов в хроматографии. Этот аргумент согласуется с существенно более высоким временем индукции окисления в сквалане после 300 мин воздействия воды, содержащей Cl₂ (около 25 мин), чем после аналогичного воздействия воды, содержащей ClO₂ (около 5 мин). Дело в том, что время удержания показывает полярность соединений и говорит о том, что этот вид деградации экстрагируют из водной фазы Cl₂, которые более полярны, чем те, что извлекаются из водной фазы ClO₂.

Рис 4-24а и 4-25а отображает массу 1200 м / г, которая является неповрежденным антиоксидантом Irganox 1010.

Разница в масс-спектрах (рис. 4-24b-я и 4-25b-ч) предполагает, что продукты деградации являются уникальными в водных фазах Cl₂ и ClO₂, которые также показывает разницу в механизмах деградации антиоксидантов в водной среде Cl₂ и ClO₂. В воде содержащий Cl₂, большинство продуктов деградации были в массовом диапазоне от 930 и до 1020 м / г. Наиболее известные пики, судя по УФ-поглощению и интенсивности

пикув в масс-спектрах, пики DG (рис. 4-22) на масс-спектрах показали, значения масс на: 955 (D) 955 и 1020 (E), 940 и 956 (e), и 931 и 953 (г).

Два пика было на 1-2 мин дольше во времени удержания, чем пик чистого Ирганокс 1010.

Рис 4-22: Тестовый состав раствора полученного из водной фазы при 330 мин воздействия к воде, содержащей 10 мл Cl₂ при температуре 70 ° C.

Два массовых диапазона могут быть найдены на Рис. 4-23 и 4-25 деградированных видов. Два разрыва цепи произошло в некоторых антиоксидантных молекулах. Высокая полярность этого экстракта позволяет предположить, что эти виды были более окисляемыми, чем молекулы воздействия воды, содержащей Cl₂

4.2.2. Фенольный механизм деградации антиоксиданта

Основной химический разницей между ClO₂ и Cl₂ является то, что ClO₂ является одно-электронным окислителем.

(E₀ = 934 мВ), тогда как Cl₂ преимущественно реагирует путем замещения водорода.

Cl₂, как правило, является очень сильным окислителем. Прямая передача электронов к Cl₂ гораздо менее эффективна, чем для ClO₂ и замена преобладает в большинстве случаев. В данном исследовании используется водная фаза, содержащая ClO₂. Именно это вещество больше всего поражает фенольные антиоксиданты в стенке полиэтиленовой трубы. В воде с содержанием Cl₂ начальная реакция между фенольными антиоксидантами и атомами водорода происходит между боковыми цепями. Гидроксильные группы подвержены гидролизу. Один электрон в процессе окисления фенола приводит к образованию катион-радикала путем быстрого устранения протонов. Добавление другой молекулы с радикальной резонансной приводит к образованию хлорита эфира

Один электронов окисление фенола, в этом случае ClO₂, приводит к образованию катион-радикала, и с образованием радикала феноксильного путем быстрого устранения протонов. Добавление другого ClO₂ молекулы с радикальной резонансной сайта в ароматическом кольце приводит к образованию хлорита

Соответственно, хлор в основном изменяет первоначальную структуру, оставляя функциональную фенольные группы нетронутыми, а после модификации, продукты действуют как эффективные антиоксиданты. С другой стороны ClO₂ окисляет первоначальную структуру в окрашенных продуктах с меньшим значением, как а н т и о к с и д а н т ы, так что потребление Irganox 1010 в воде, содержащей ClO₂ было быстрее, чем в воде, содержащей Cl₂. □

4.3Разрушение полиэтиленовых труб

4.3.1 Концентрация антиоксиданта

Конкретно в данном случае, оценка эффективности антиоксидантов по времени индукции окисления при 210 градусах по Цельсию была использована для оптимизации определения трубных материалов. Рисунок 4,26а отражает время индукции окисления образцов трубы на различной глубине материала до и после воздействия воды, содержащей ClO₂ и рисунок 4-26б показывает сведения, полученные после воздействия согласно шкале глубин слоев. Быстрая потеря стабильности, в частности, рядом с внутренней стенкой от воздействия хлора хорошо видна. Антиоксидант попал в стенку трубы на 90% спустя уже 2 часа и на 50% потерял стабильность за такой же промежуток времени. Через больший промежуток

времени (21 час и больше) антиоксидант истощился и израсходовался в толщѣ стенки трубы из за миграции хлора, где его действие закончилось.

Для режима А это может быть нормально, то есть стремительное падение перенасыщенного раствора антиоксиданта, которое произошло в течение начального периода. Ассиметричный компонент потери антиоксидантов, то есть часть, которая была сконцентрирована напротив внутренней стенки трубы была значительно глубже в самой трубе.

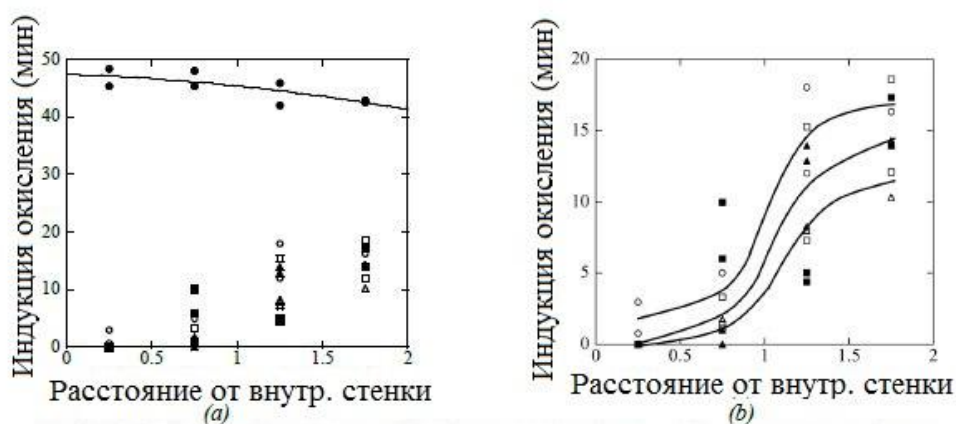


Рис. 4-26 время индукции окисления для труб, подверженных воздействию воды с добавлением 4 мл оксида хлора при температуре 90 градусов в течение следующих временных промежутков: 0ч●, 2ч◻, 21ч■, 79ч◊, 118ч▲ и 121ч△

(а) показывает обзор и (В) показывает увеличение параметра индукции

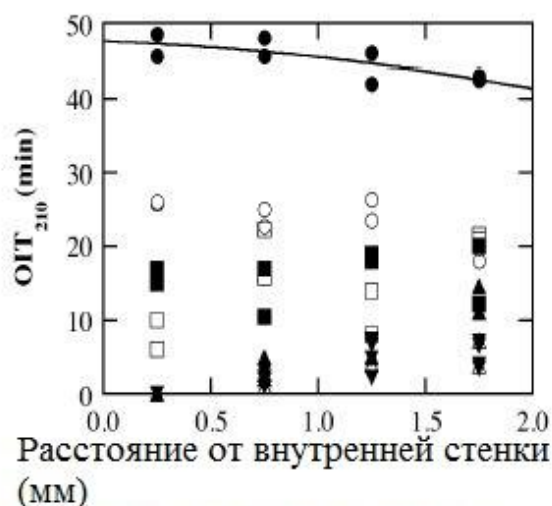


Figure 4-27: Oxidation induction time profiles from pipes exposed to 4 ppm of chlorinated water at 90 °C for the following times: ● 0 h, ○ 2 h, ■ 28 h, □ 140 h, ▲ 500 h and △ 1433 h and ▼ 1594 h. From Yu et. al. with permission from Elsevier [87].

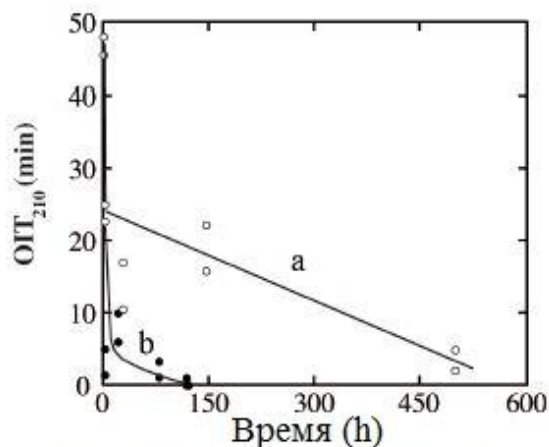


Figure 4-28: Oxidation induction time for samples at a depth of $x = 0.75$ mm as a function of exposure time at 90 °C after exposure in the following media: (a) internal ClO_2 - aqueous phase - filled symbols; (b) internal Cl_2 - aqueous phase - open symbols. From Yu et. al. with permission from Elsevier [87].

Соответствующая информация для образца трубы, подверженному хлору, показана на рисунке 4-27. Значительный упадок стабильности произошел также в начальной стадии.

Магнитуа изменений была такая же как в случае с воздействием оксида хлора на образец, то есть 50% потери начальной концентрации антиоксидантов в течение первых 2 часов и дальнейшее поглощение антиоксидантов было примерно такое же в течение времени реакции.

Рисунок 4-28 показывает, что значение индукции окисления для образца трубы было взято на глубине 0,75 мм после воздействия воды с содержанием ClO_2 и Cl_2 при различном временном интервале и факторная разница в поглощении антиоксидантов между образцами была примерно 4. Рис. 4-28 показывает, что факторная разница была 4. Все предыдущие исследования и тесты со скваланом показали, что ClO_2 не атаковал углеводородные цепи. В жидкой фазе содержащей ClO_2 фенольные группы в молекулах антиоксидантов, которые находились во внутренней стенке были сначала повреждены ClO_2 при помощи трансфера электрона. Через небольшой промежуток времени хлорные вещества проникли дальше в стенки трубы и начали истощение антиоксидантов дальше в трубе. В случае с водой, которая содержала в себе Cl_2 , реакция между антиоксидантами и Cl_2 является водородной заменой и результат виден в разрезе.

Фенольные группы в сломанных цепях из начального антиоксиданта все еще функционируют как стабилизаторы

4,3,2 Степень кристаллизации через стенки трубы.

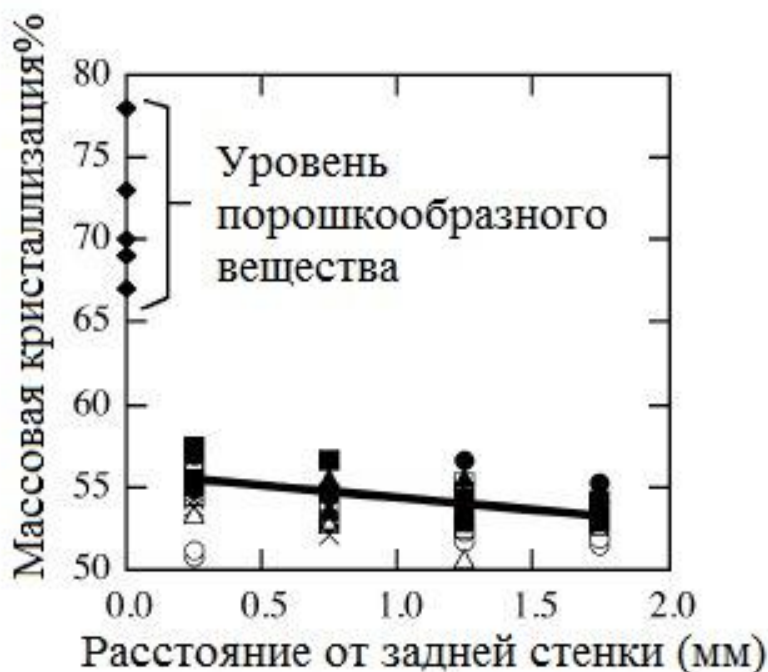


Рис. 4-29 Степень кристаллизации в ПЕ трубе

Степень кристаллизации (рис 4-29) через стенки не подверженной влиянию веществ трубы показывает умеренную радиальную зависимость и вариации происходят примерно в 2%. Воздействие в течение 130 часов при температуре в 90градусов по Цельсию не сильно повлияло на степень кристаллизации. Различия при одинаковой глубине в стенках трубы при разном состоянии труб были небольшими. Температура была постоянная и после процесса старения она такой же и оставалась. Главное изменение в форме кристаллизации произошло в порошкообразном состоянии. Данные образцы были получены при помощи среза материала, который находился на внутренней стенке полиэтиленовой трубы, которая была в состоянии эксперимента в течение 79 часов или больше. Порошкообразное вещество показало значительную кристаллизацию, чем в образцах полимера. 67-78% против 55%. Данные результаты показывают, что повышение уровня кристаллизации не сопровождалось утолщением кристаллов, способствующих окислению, вызванному разрыву цепей. Кристаллы оставались интактными и повышение уровня кристаллизации может быть отнесено к процессу окисления аморфного компонента. Расчеты, основанные на кристаллизации, предполагают от 50 до 60% аморфного материала, удаленного из порошкообразного вещества.

4,3,3

Продукты окисления в разрушаемом слое.

Основная масса трубных материалов, которые были подвержены воздействию хлора, согласно инфракрасной спектроскопии показала различия с теми трубами, которые уже были в работе, также было выявлено отсутствие каких-либо углеводородных или гидроксильных следов.

С другой стороны, образцы порошкового вещества показывают следы поглощения карбонила, который является признаком присутствия каких-либо окислительных продуктов (рис.4-30). Сообщалось, что составляющие кетонического карбонила показывают абсорбцию в 1715 см^{-1} и карбоксилициная кислота и карбониловые составляющие показывают пик при 1705 см^{-1} . Главный пик при 1709 см^{-1} , который отражен на рис. 4-30 и различия на отметках волн среди порошкообразных образцов $\pm 2\text{ см}^{-1}$. Расположение главного пика между 1705 и 1715 см^{-1} предполагает, что и карбоновое и карбониловое вещества присутствуют в сильно окисленном образце. Иринг показал, что доминирующие окислительные продукты, которые находятся в реакции являются карбоновыми кислотами. Это полностью совпадает с данными спектрального анализа, а также с данными, полученными при помощи хроматографии. Высоко кристаллизованный порошок состоит главным образом из расширенных цепей с большим количеством карбоновых кислот. Далее при 170 см^{-1} можно увидеть отметку на рисунке 4-30, которая находится в таком же спектре, как и полосы поглощения для сложноэфирных карбониллов. Относительная абсорбция карбонила в сильно поврежденных порошкообразных образцах составляет $0,4-0,5$, который после воздействия Cl_2 в жидкой среде имеет такой же результат, как и воздействие ClO_2 в жидкой фазе. Это может быть удивительно, но максимальное значение относительно абсорбции карбонила для полиэтилена средней плотности было примерно в два раза выше, чем воздействие горячей воды без дезинфицирующих веществ, таких как хлор. Стоит помнить, что окисление полимера в среде с хлором очень быстрое, но большинство окисляющих продуктов быстро вымывается из порошкообразного слоя и поэтому не подвергается анализу по методу инфракрасной спектроскопии.

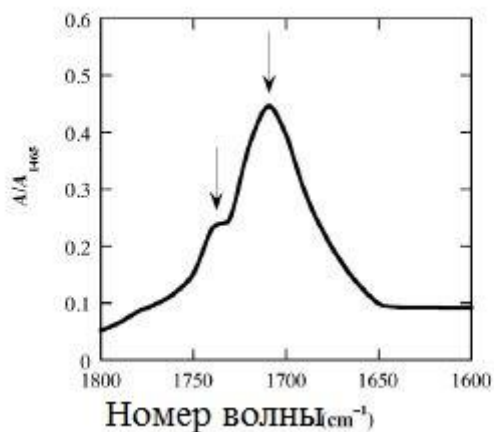
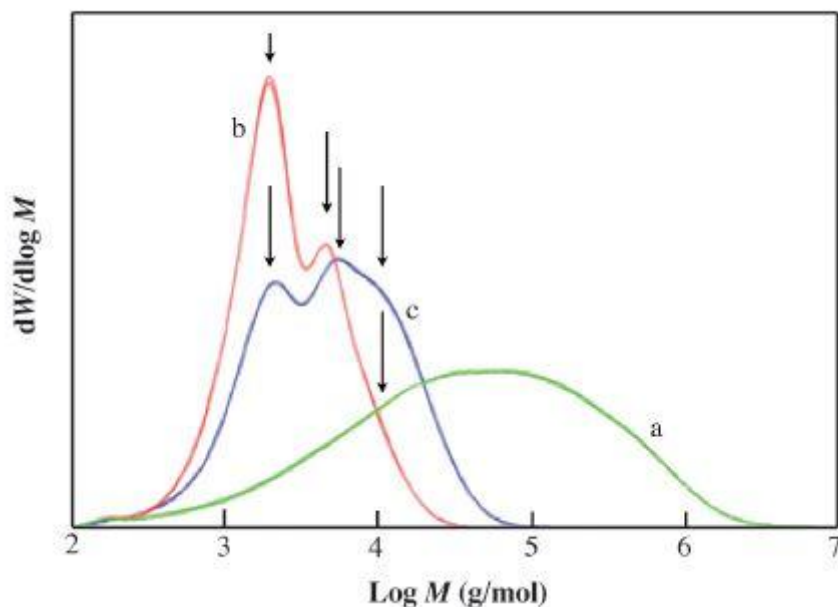


Рис. 4-30

4,3,4 Деградация полиэтилена – молярная масса.

Рис 4-31, показывает, что молекулярно-массовое распределение в новом полимере и в образцах, полученных из порошкообразных слоев является различным. Полимер, который не подвергался воздействию имеет широкое молярно-массовое распределение, средняя молярная масса:



$M_n =$
 5700 g mol^{-1}
 $M_w = 155\,000 \text{ g mol}^{-1}$.
 $M_n = 1800 \text{ g mol}^{-1}$,
 $M_w = 3600 \text{ g mol}^{-1}$ (дуга b на рис. 4-31)
 $M_n = 2500 \text{ g mol}^{-1}$,
 $M_w =$

7600 g mol⁻¹ (Дуга с Рис. 4-31).

Полидисперстный индекс, определяемый как соотношение среднего количества молярных масс показывает однородность полимера. Показатели полидисперстности в полиэтилене, на который воздействия не происходило, составляли (b и c) 2,6, 2 и 3 соответственно. Значительно меньшие показатели обеих молярных масс и полидисперстного индекса порошкообразного вещества предполагает разрушение. Мульти модальные молярные массы наблюдаются в порошкообразных образцах b и c. Присутствие в дуге b слабой стороны определяет такую же молярную массу, как самая большая точка в кривой c, что означает различие в распределении массы между двумя порошкообразными образцами из за различий в образцах, наименее разрушенный полимер может разрушить порошок во время восстановления. Низкий пик молярной массы, который практически является похожим значением для двух образцов порошкообразного вещества, возник из цепочек, которые преобразовались в один кристалл. Большинство аморфного полимера было повреждено деградацией, которая окружает цепь. Предполагается, что второй пик молярной массы происходит согласно однажды свернутой цепи, что означает, что длина (молярная масса) должна быть в два раза больше, чем молярная масса расширенной цепи. Два пика 2500 г моль⁻¹ и 5600 г моль⁻¹ можно увидеть на кривой b, соотношение к этим показателям 2,2. Кривая c отражает пик 2600 г моль⁻¹ и 6800 г моль⁻¹ и соотношение 2,6. Вероятно последнее соотношение показывает близость третьего пика, который перекликается и двигает второй пик к значению большей молярной массы. Третий пик (14000 г моль⁻¹) в распределении молярной массы, промаркирован «с» на рисунке 4-31 показывает беспричинную связь с первым пиком и соотношение между первой молярной массой и третьей составляет 5,6. Третий пик может быть определен как часть менее поврежденного материала. Хассинено говорил о присутствии расширенных цепей и единожды свернутых цепей в порошкообразном слое в хлорированной среде.

4.3.5 Рост трещины в стенке трубы.

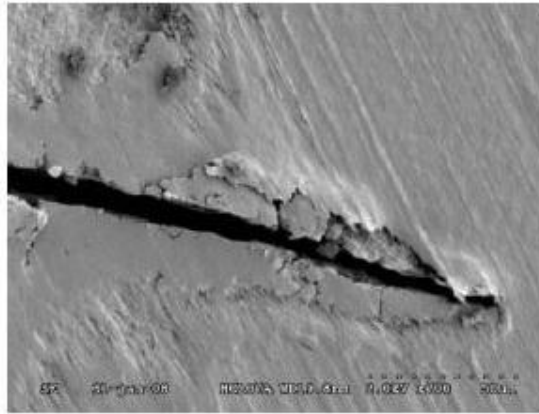
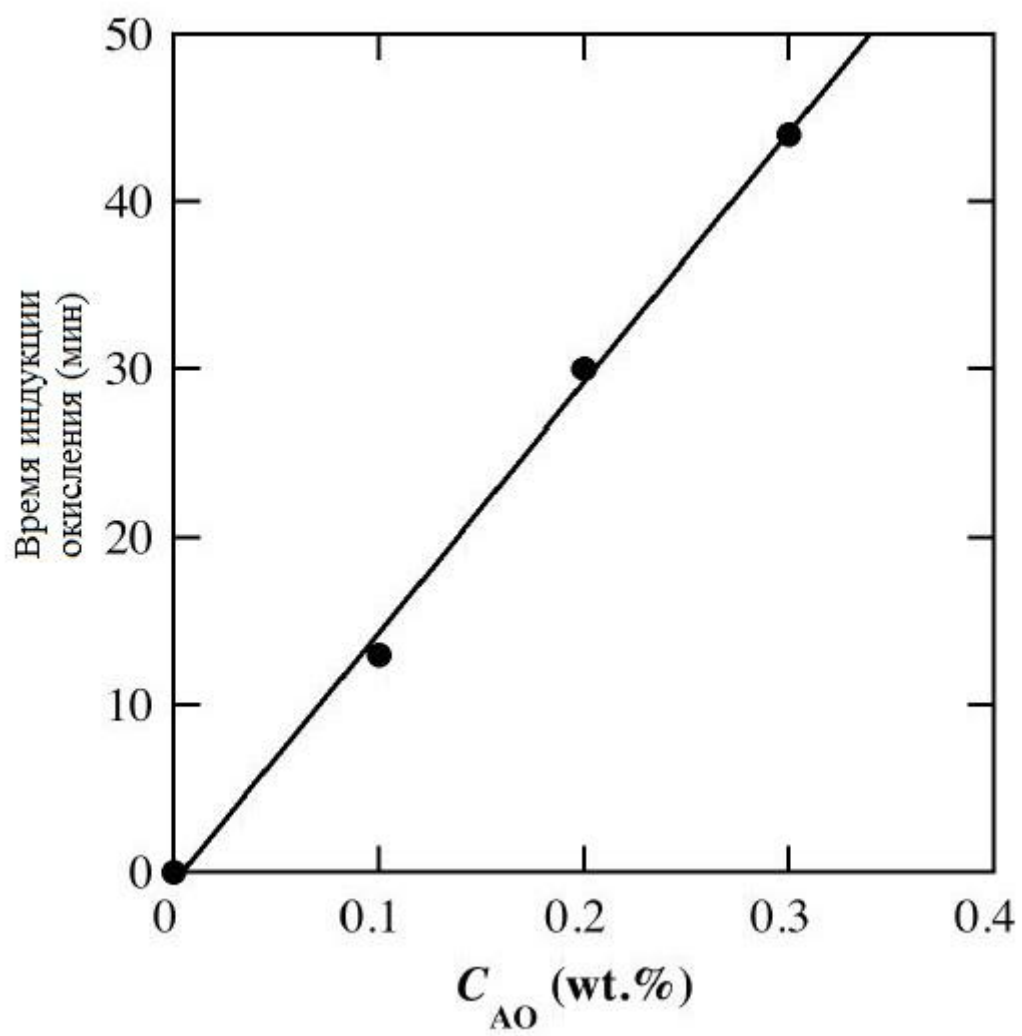


Рис. 4-32: Сканируемый электронным микроскопом образец с трещиной после воздействия воды с содержанием 4 мл оксида хлора в течение 121 часа.

Рис. 4-32 показывает секцию микротомата через место образования трещины во время гидравлического теста. На обеих сторонах трещины есть зоны с хрупким материалом, которые показывают наличие маленьких трещин из-за сильно поврежденного полимера. Главная трещина, предположительно, на какой-то стадии, проросла в зону свежего материала и остановилась. Агрессивное окисление атаковало материал, который находился рядом с трещиной. В случае с тестом на давление, гидростатика помогла росту трещины. Механизм роста трещины, так как деградация помогла росту трещины, проиллюстрирован на рис. 4-33. Механизм роста трещины возможно является причиной появлений трещин внутри стенки трубы, несмотря на факт того, что деградации полимера относится только к поверхности.



4,3,6. Сценарий деградации ПЕ трубы, подверженной влиянию воды с добавлением хлорных веществ.

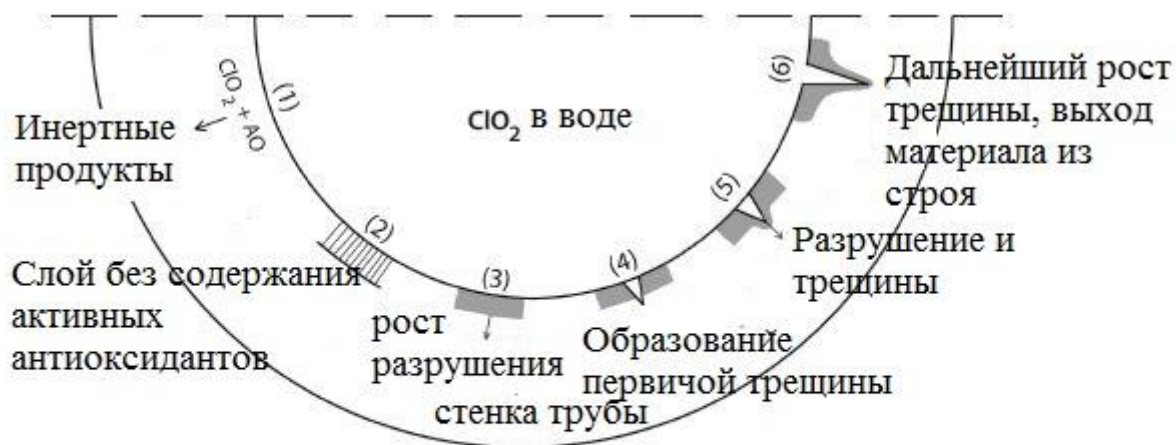


Рис. 4-34: Схема механизма образования трещины в полиэтиленовой трубе, подверженной влиянию воды с содержанием хлора

Рис. 4-34 иллюстрирует механизмы, вовлеченные в разрушение полиэтиленовых труб, которые подвержены влиянию воды с добавлением диоксида хлора. Начальная стадия это потеря защиты стабилизатора, который в случае с фенольным антиоксидантом, это одноэлектронный трансфер из фенол в ClO_2 , который предшествует другим реакциям с неактивными продуктами. Когда система антиоксидантов истощается, высоко реактивные радикалы, которые присутствуют в жидкой среде, вступают в реакцию с поверхностью полимера при помощи поглощения водорода. Большое количество радикалов формируется, которые вступают в реакцию с кислородом для формирования пероксильных радикалов, которые потом вступают в реакцию согласно схеме окисления Болланд-Джи. Разрушение незащищенного полимера начинается с внутренней стенки. Такое разрушение вызывает пористость на внутренней стенке. Толщина слоя увеличивается с течением времени. Сигналом, что начинается 4 фаза является образование трещины в пористом слое и распространение ее дальше. Трещины формируются в фазе 4 и едва ли могут быть заметны человеческому глазу. Разрушение происходит в стенках трещины, что служит началом ее разрастания в стадии 5. Когда размер трещины становится значительным, труба выходит из строя.

5. Выводы

Новый метод был изобретён для оценки защитных свойств фенольных антиоксидантов в полиолефинах, подверженных влиянию хлорных веществ в составе жидкой среды. (воды, содержащей Cl_2 и ClO_2 в концентрации 10 мл, при уровне pH 6,8, при температуре 70°C). Метод основан на использовании сквалана, который является аналогом полиолефина, только с малой молярной массой. Концентрация эффективного антиоксиданта в органической фазе определяется при помощи стандартных методов дифференциального калориметрического сканирования (индукция окисления). Уровень, при котором антиоксиданты потребляются высоко окисленными хлорными соединениями определен на 300 минутах. Оценка срока службы материала оценивалась при помощи экспериментальных методов с системой постоянной поддержки напора и хлорных составляющих в жидкой фазе. Была создана линейная зависимость между временем истощения антиоксидантов в полиэтиленовых пластинах и временем истощения таких же антиоксидантов в сквалане. Окисление поверхности и охрупчивание поверхности было выявлено при помощи инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии образцов полиэтилена. Данная методология пригодна для оценки различных аспектов срока службы полиэтиленовых материалов и их стабильности по отношению к воде, содержащей оксид хлора. Образцы сквалана с добавлением антиоксиданта Ирганокс 1010 0.2%, подверженные влиянию ClO_2 при температуре от 30 до 70 градусов показал удивительно малую энергию, которая показала отсутствие диффузионного барьера в системе сквалана. Простые эксперименты, которые выполнялись на образцах полиэтилена выявили энергию активации 21 кДж моль⁻¹. Данное значение имеет такой же порядок, как и энергия активации для диффузии молекулы полиэтилена, стабилизированного фенольного антиоксиданта Ирганокс 1010, показало значительное отличие в поведении при воздействии воды, содержащей ClO_2 и Cl_2 при температуре 70 градусов. Причина того, что оксид хлора разрушает фенольный антиоксидант при помощи распада □□□□

Что является результатом высокополярных продуктов с маленькой молярной массой, которые содержат желто-окрашенные хиноидные структуры, реакция между хлором и фенольными группами это обычно замена водорода в цепях, где сохраняются функциональные фенольные группы. В сложившихся экспериментальных условиях, возможно гидролиз заменил большинство хлора гидроксильными группами. Такие модификации абсолютно безвредны, они не ведут к перемене цвета и потери антиоксидантов менее выражены. Тесты с давлением на полиэтиленовые трубы, подверженные воздействию воды с содержанием хлорных веществ, выявили, уменьшение количества антиоксидантов в трубе происходит в 4 раза быстрее при воздействии на материал ClO_2 , нежели Cl_2 и соотношение этих данных при тесте со

скаланом совпадает. Несколько прямых указателей разрушения аморфного компонента, которые происходят в водной среде, поверхность полимера кристаллизуется.

Были получены несколько прямых индикаторов деградации аморфных компонентов, которые находились в водной среде. Значительное увеличение степени кристалличности деградированного поверхностного слоя. Деградация полиэтилена - немедленная реакция поверхности на химические вещества, химическая деградация означает ухудшение качества поверхности материала и способствует разрастанию трещин внутрь трубы.