

Таким образом, при замене в полидиметилсилоксане метильных групп небольшим количеством (до 8 мол. %) γ -метоксипропильных групп низкотемпературные свойства полимера меняются приблизительно так же, как и при модификации полидиметилсилоксана этильными [1], пропильными [2] или фенильными группами. Введение атома кислорода в алкильное обрамление полисилоксана мало влияет на его температуру стеклования.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
17 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Борисов, Т. В. Курлова, Н. Г. Свиридова, Каучук и резина, 1964, № 12, 1.
2. Ю. А. Южелевский, Н. П. Тимофеева, И. Г. Гринцевич, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1974, № 7, 10.
3. А. Й. Марей, Н. П. Кузнецова, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.

УДК 541.64:678

МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

*Варбанская Р. А., Генкина Л. Г., Ясина Л. Л.,
Штукарева В. Б., Пудов В. С.*

Прогнозирование срока службы полимерных изделий — важная народно-хозяйственная задача. Теоретический расчет этой величины по целому ряду причин в настоящее время невозможен.

На практике в той или иной форме используют экстраполяционные методы. Суть их одинакова: полимер испытывают в модельных условиях и полученные данные экстраполируют на условия эксплуатации. Полученные таким путем сроки и действительные сроки службы полимеров могут сильно различаться. На наш взгляд, существуют две главные причины неудовлетворительного прогнозирования по данной методике. Одна из них — неточность экстраполяции, а вторая — невозможность точного моделирования условий эксплуатации. В связи с этим нашли распространение натурные методы определения срока службы полимеров, но они требуют больших затрат времени.

В настоящей работе мы предлагаем комбинированный метод, соединяющий в себе достоинства экстраполяционных и натурных методов. Суть его в том, что часть времени образец полимера выдерживают в условиях эксплуатации и потом испытывают в модельных условиях. Сравнением результатов модельных испытаний исходного образца и образца, некоторое время эксплуатированного, можно определить полный срок службы полимера в любых интересующих нас условиях. Были исследованы два варианта предлагаемого метода.

I вариант. Можно предполагать, что изменения, происходящие в полимере в периоде индукции термоокислительной (или любой другой) деструкции в одних условиях, имеют вполне определенный эквивалент для других условий. Поэтому если в одних условиях период индукции равен τ_1 , а в других τ_2 , то деструкция в течение времени t_1 в первом комплексе условий эквивалентна деструкции при втором комплексе условий в течение времени, равного $t_1(\tau_2/\tau_1)$. Таким образом, если сначала полимер выдержать в течение времени t_1 при одних условиях, а затем в других до

конца периода индукции в течение времени t_2 , то должно быть справедливо следующее соотношение:

$$\frac{t_1}{\tau_1} + \frac{t_2}{\tau_2} = 1 \quad (1)$$

или в более общем виде

$$\sum_i \frac{t_i}{\tau_i} = 1 \quad (2)$$

Ранее было показано [1], что уравнение (1) хорошо выполняется при окислении полипропилена (ПП), когда температура опыта постоянна, но давление кислорода в системе скачком меняется. В работе [2] было пока-

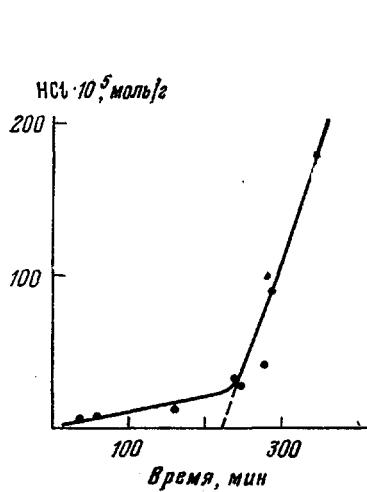


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика выделения HCl при окислении смеси ПВХ-фенозана-22 при 200°, P_{O_2} 150 тор

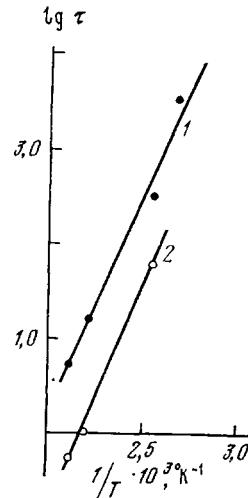


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость периода индукции дегидрохлорирования исходной пленки Plicoflex (1) и пленки, эксплуатированной 0,75 года при ~60° (2) от температуры в полулогарифмических координатах (P_{O_2} 150 тор)

зано, что для этого случая уравнение (1) может быть получено из кинетических уравнений, описывающих начальную стадию процесса в предположении, что скорость окисления полимера при данной температуре и данном давлении кислорода определяется лишь количеством накаплившейся в нем гидроперекиси, независимо от давления, при котором гидроперекись была получена. В данной работе мы предполагаем, что уравнения (1) или (2) выполняются при гораздо более широком варьировании параметров процессов деструкции.

Справедливость уравнения (1) была проверена нами на примере ингибированного окисления ПВХ и ПП. Блочный ПВХ марки М-64 был стабилизирован добавлением $7 \cdot 10^{-2}$ моль/кг фенозана-22 (пентаэритритового эфира 4-окси, 3,5-дигидрет.бутилфенилпропионовой кислоты), а промышленный изотактический ПП $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг антиоксиданта 22-46 (2,2-метилен-бис)-(2,6-дигидрет.бутил-4-метилфенол) ПВХ окислялся в запаянных ампулах при давлении кислорода 150 тор. Период индукции определяли по кривой накопления HCl.

На рис. 1 представлены данные, полученные при 200°. Период индукции в этом случае τ_1 равен 230 мин. В дальнейших опытах использовали образцы ПВХ, окисленные при 200° в течение 200 мин. Далее находили

время t_2 , необходимое для того, чтобы окислить эти образцы до момента окончания периода индукции при других температурах. Из этих данных с помощью уравнения (1) рассчитывались полные периоды индукции τ_2 при этих температурах. Периоды индукции τ_2 были также определены экспериментально. Все эти данные приведены в таблице, из которой видно, что расчетные и экспериментальные величины τ_2 хорошо согласуются.

Термостабильность ПВХ и ПП в различных условиях

Полимер	T_1 , °C	t_1 , часы	τ_1 , часы	T_2 , °C	t_2 , часы	τ_2 , часы	
						вычислено	найдено
ПВХ	200	3,3	3,8	190	0,8	5,0	4,5
	200	3,3	3,8	180	3,5	22	23
	200	3,3	3,8	150	9,2	47	66
ПП	200	0,93	1,1	120	40	177	220
	200	0,59	1,1	120	80	170	220
	200	0,5	1,1	140	21	40	48

Опыты с ПП проводили в стеклянной манометрической установке, описанной в [3]. И в этом случае совпадение расчетных и экспериментальных величин τ_2 вполне удовлетворительное (таблица).

Изложенная здесь процедура может быть применена для определения срока службы полимеров. Время t_1 (деструкция в условиях эксплуатации) может быть выбрано достаточно малым (например, равным 10% от полного срока службы полимера), а оставшееся до конца периода индукции время t_2 , будет определяться в жестких модельных условиях, и в силу этого его абсолютная величина окажется малой по сравнению с t_1 . В результате затраты времени на определение срока службы полимера оказываются незначительными. Кроме того, благодаря тому что часть времени полимер реально эксплуатируется, автоматически учитываются все особенности его деструкции в этих условиях и прогноз оказывается более точным.

Для примера приведем данные, полученные при исследовании стабильности коммерческой пленки Plicoflex-340-20, применявшейся в качестве изоляционного покрытия на горячих (60°) участках газопровода. Экстраполяция температурной зависимости периода индукции окисления этой пленки в модельных условиях дала величину τ_1 при 60° 7,5 лет (рис. 2, прямая 1). После эксплуатации этой пленки в течение 9 месяцев при 60° было измерено время t_2 при температурах 200, 180 и 120° . С помощью уравнения (1) была рассчитана величина τ_2 при 60° в условиях эксплуатации. Она оказалась равной $0,9 \pm 0,1$ года, т. е. примерно в 8 раз меньше величины, определенной по результатам только модельных испытаний. Правильность такого прогноза подтверждается тем, что для пленки, эксплуатировавшейся в течение 18 месяцев, не было обнаружено какого-либо периода индукции при окислении в модельных условиях. Конечно, период индукции окисления полимера и срок его службы могут не совпадать, но эти две величины не должны сильно отличаться, так как с окончанием периода индукции начинается быстрое разрушение полимера. С другой стороны, изложенный здесь метод может быть использован для определения срока службы полимера по любому другому параметру (например, по изменению физико-механических свойств полимера).

Основным источником ошибок в данном методе помимо ошибок эксперимента является существование зависящей от температуры «критической» концентрации у антиоксидантов. Это принципиальная трудность, и она приводит к заниженным величинам τ_1 . Ошибка может быть незна-

чительна, если условия модельных испытаний достаточно близки к условиям эксплуатации. Ошибка также не велика в том случае, когда начальная концентрация ингибитора значительно выше «критической».

II вариант. Этот вариант основан на тех же предположениях, что и первый. Суть его состоит в том, что по результатам модельных испытаний путем экстраполяции находят ожидаемый срок службы полимера τ_1' , затем после аналогичных испытаний полимера, эксплуатировавшегося в течение времени t_1 , находят новый срок службы τ_1'' , который в общем случае отличается от τ_1' . Далее из этих данных рассчитывается реальный срок службы полимера

$$\tau_1 = \frac{\tau_1' t_1}{\tau_1' - \tau_1''} \quad (3)$$

Уравнение (3) является другой формой уравнения (1), оно может быть получено заменой t_2 и τ_2 на τ_1'' и τ_1' .

Данные, полученные с пленкой Plicoflex, позволяют определить величину τ_1'' (рис. 2, кривая 1). После эксплуатации в течение 9 месяцев срок службы по данным модельных испытаний сокращается с 7,5 лет (τ_1') до 1,5 лет (τ_1''). Отсюда реальный срок службы полимера τ_1 оказывается равным 0,95 года. Этот результат хорошо согласуется с величиной, найденной по первому способу.

Из приведенных в работе данных видно, что прогнозирование срока службы только по данным модельных испытаний может привести к значительным ошибкам. В то же время предлагаемый комбинированный метод дает значительно лучшие результаты.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 1, 1705, 1959.
2. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, В сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, «Химия», 1966.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1410, 1960.

УДК 541.64:547.1'128

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МОДИФИКАЦИЙ ПОЛИАРИЛАТПОЛИСИЛКОСАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Грязнова Г. В., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П.,
Широкова Л. Б., Рамш А. С., Меткин И. А.,
Балецкий Н. М.

Полиарилаторганосилоксановые блок-сополимеры представляют собой системы с весьма совершенной микрогетерогенной структурой, характеризующейся практически полной несовместимостью высокоплавкой (олигоарилатной) и низкоплавкой (олигоорганосилоксановой) фаз [1, 2]. Благодаря этому в таких блок-сополимерах реализуются высокие прочност-