

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  $\tau_1'$ , затем после аналогичных испытаний полимера, эксплуатировавшегося в течение времени  $t_1$ , находят новый срок службы  $\tau_1''$ , который в общем случае отличается от  $\tau_1'$ . 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  $\tau_2$  на  $\tau_1''$  и  $\tau_1'$ .

Данные, полученные с пленкой Plicoflex, позволяют определить величину  $\tau_1''$  (рис. 2, кривая 1). После эксплуатации в течение 9 месяцев срок службы по данным модельных испытаний сокращается с 7,5 лет ( $\tau_1'$ ) до 1,5 лет ( $\tau_1''$ ). Отсюда реальный срок службы полимера  $\tau_1$  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-

ные характеристики полиарилатов и эластичность линейных полиорганосилоксанов вплоть до температур, близких к температуре стеклования жесткого блока [1, 2].

Описанные арилатсилоксановые блок-сополимеры на основе терефталата фенолфталеина («Силар-1») являются сравнительно мало теплостойкими полимерами и теряют растворимость при экспозиции на воздухе при температурах выше 200°, возможно, за счет процессов, инициируемых при раскрытии лактонового кольца фталевовой группировки. Цель настоящей работы — изучение свойств полиарилатполисилоксанового блок-сополимера на основе фталатов фенолфлуорена («Силар-2»), который не содержит лактоновой группировки и является аналогом изученных ранее систем. Исследовали образцы блок-сополимеров на основе олигоарилатов с соотношением тере- и изофталатов 95 : 5, 80 : 20 и 50 : 50. Соответствующие полимеры, не содержащие изо-формы, при хранении теряли растворимость вследствие кристаллизации.

Состав блок-сополимера определяли спектрофотометрически в ультрафиолетовой области и рассчитывали по формуле \*

$$x_b = \frac{[E_{309,5} - E_{350}]}{gd} \cdot \frac{0,638}{},$$

где  $x_b$  — содержание олигоарилата, вес. %;  $E_{309,5}$ ;  $E_{350}$  — оптическая плотность раствора при соответствующей длине волны;  $g$  — навеска блок-сополимера (0,02—0,03 г в 25 мл хлороформа);  $d$  — толщина слоя кюветы, равная 0,5 мм.

При исследовании фазоагрегатного состояния блок-сополимера «Силар-2» в низкотемпературной области динамическим механическим методом [3] обнаружены закономерности, аналогичные закономерностям для образцов блок-сополимера «Силар-1». Наблюдается переход при  $-110^\circ$ ,

Рис. 1. Зависимость эластичности от температуры для блок-сополимеров «Силар-2» (1–3) и «Силар-1» (4). Соотношение тере- и изофталатов — 95 : 5 (1), 80 : 20 (2), 50 : 50 (3)

связанный с проявлением подвижности силоксанового блока. В интервале температур  $-50$ — $-70^\circ$  происходит плавление кристаллической фазы, о чем свидетельствует поведение динамического модуля упругости (рис. 1).

Высокотемпературную область  $\alpha$ -перехода блок-сополимеров изучали термомеханическим и термооптическим [4] методами. Термооптические кривые представлены на рис. 2 ( $x$  — число звеньев в арилатном блоке,  $y$  — в силоксановом блоке). Наблюданная область высокотемпературного  $\alpha$ -перехода лежит в диапазоне температур  $295$ — $320^\circ$ . По данным термооптического метода нельзя сделать четких выводов о влиянии соотношения изомеров фталевой кислоты на температуру  $\alpha$ -перехода арилатного блока. Однако результаты исследования динамическим механическим методом показывают, что наблюдается тенденция к снижению температуры  $\alpha$ -перехода при увеличении содержания изофталевой кислоты. Температура  $\alpha$ -перехода образцов блок-сополимеров с соотношением тере- и изофталатов 95 : 5, 80 : 20 и 50 : 50 равна 320, 300 и 290° соответственно (рис. 1).

Сравнительную теплостойкость блок-сополимеров «Силар-1» и «Силар-2» оценивали по изменению растворимости, характеристической вяз-

\* Метод разработан В. С. Фихтенгольцем.

Тепловое старение блок-сополимеров «Силар-1» и «Силар-2» на воздухе при 250°

Блок-сополимер	$x : y$	0	1	3	10	0	1	3	10
		Прочность при разрыве, $\text{kg/cm}^2$						Относительное удлинение, %	
«Силар-1»	10 : 85	220	100	130	120	200	70	80	50
	10 : 206	25	30	40	14	210	210	150	70
«Силар-2»	10 : 85	260	—	300	270	150	—	100	50
(тере : изо = 95 : 5)	10 : 206	85	60	80	70	265	140	135	90
«Силар-2»	10 : 85	290	230	216	240	280	60	50	50
(тере : изо = 80 : 20)	10 : 206	110	50	—	50	330	170	—	160
		Остаточное удлинение, %						Набухание, %	
«Силар-1»	10 : 85	45	8	20	0	—	1200	540	250
	10 : 206	0	0	5	0	—	2100	900	400
«Силар-2»	10 : 85	60	—	5	5	—	—	1300	360
(тере : изо = 95 : 5)	10 : 206	17	12	10	5	—	Раст- вор	1600	550
«Силар-2»	10 : 85	70	37	30	10	—	То же	1700	500
(тере : изо = 80 : 20)	10 : 206	5	5	—	5	—	»	—	700

Примечание. 0, 1, 3, 10 — Время старения в сутках.

кости и потерю в весе как в среде аргона, так и на воздухе, а также по изменению физико-механических свойств и максимуму набухания \*.

Характер изменения характеристической вязкости после нагревания в атмосфере аргона от 1 до 5 час. при 290, 310, 320 и 330° одинаков для обоих полимеров (рис. 3, а). При повышении температуры максимум сдвига-

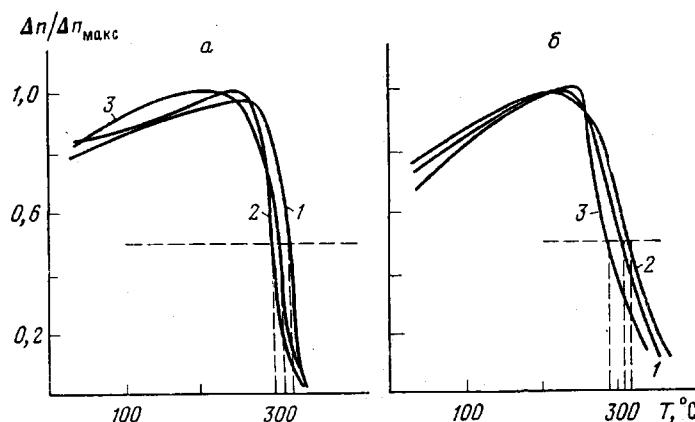


Рис. 2. Термооптические кривые блок-сополимеров «Силар-2»,  $x : y = 10 : 85$  (а),  $10 : 206$  (б). Обозначения как на рис. 1

ется влево. Следует отметить, что при одинаковой температуре максимум у образцов блок-сополимера «Силар-1» наблюдается во всех случаях при менее продолжительном нагревании, чем у блок-сополимера «Силар-2». Из этого следует, что процессы, приводящие к повышению вязкости первого полимера, протекают при более низких температурах, или соответственно меньших экспозициях.

\* В эксперименте принимала участие Г. Н. Никифорова.

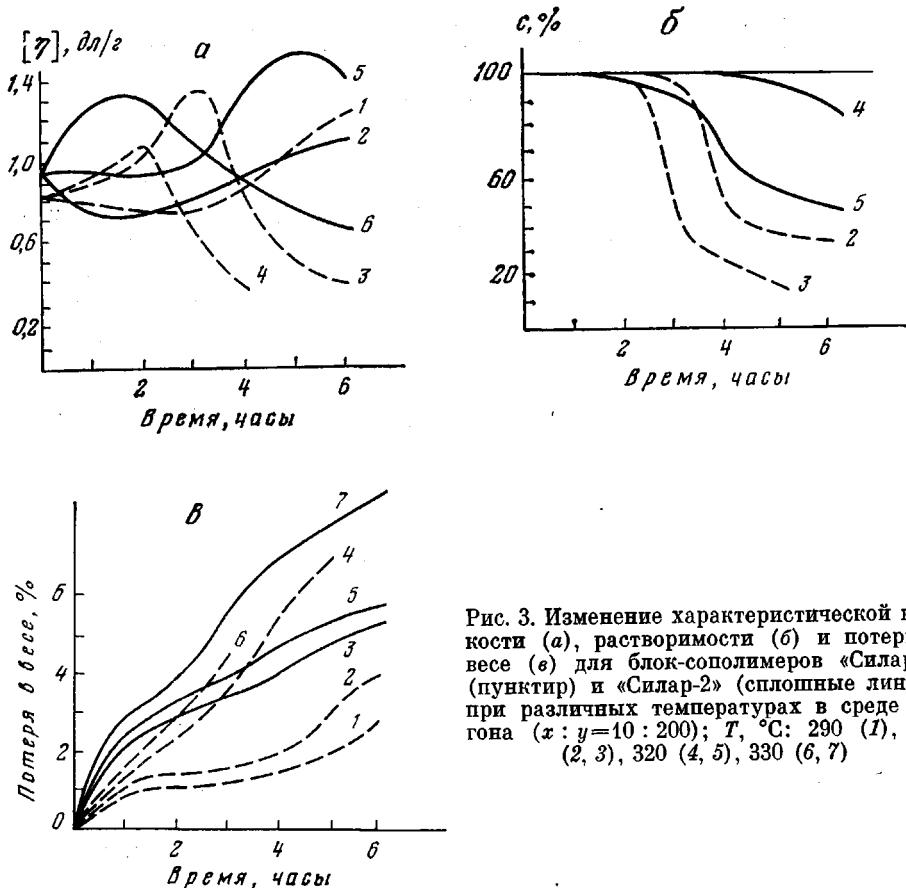


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости (а), растворимости (б) и потери в весе (в) для блок-сополимеров «Силар-1» (пунктирные линии) и «Силар-2» (сплошные линии) при различных температурах в среде аргона ( $x : y = 10 : 200$ );  $T$ , °С: 290 (1), 310 (2, 3), 320 (4, 5), 330 (6, 7)

Анализ кривых изменения растворимости (рис. 3, б) для блок-сополимеров «Силар-1» и «Силар-2» приводит к аналогичным выводам. «Силар-2» перестает растворяться при более высоких температурах. Начало потери растворимости полимеров соответствует максимуму на кривой изменения характеристической вязкости.

Из рис. 3, в следует, что в выбранном температурном интервале в инертной среде «Силар-1» теряет в весе меньше, чем «Силар-2». Значения кажущейся энергии активации суммарного процесса деструкции, полученные при обсчете кривых изменения в весе, равны 28,8 и 25,2 ккал/моль для блок-сополимеров «Силар-1» и «Силар-2» соответственно.

При нагревании на воздухе наблюдается смещение начала изменения растворимости, характеристической вязкости и потерь в весе в область более низких температур по сравнению с нагреванием в инертной среде (рис. 4).

Изучение потерь в весе для блок-сополимеров «Силар-1» и «Силар-2» во времени на торсионных весах при температурах 305, 325, 345, 365 и 385° (рис. 5) позволяет отметить, что «Силар-2» более термостоек, чем «Силар-1».

Данные по изменению физико-механических свойств в процессе теплового старения на воздухе, а также по определению максимума набухания образцов после разной продолжительности теплового старения [5], высота которого зависит от количества возникающих при термостарении химических поперечных связей, приведены в таблице.

Из данных таблицы видно, что при тепловом старении на воздухе блок-сополимеры на основе фенолфлуорена сохраняют исходные физико-ме-

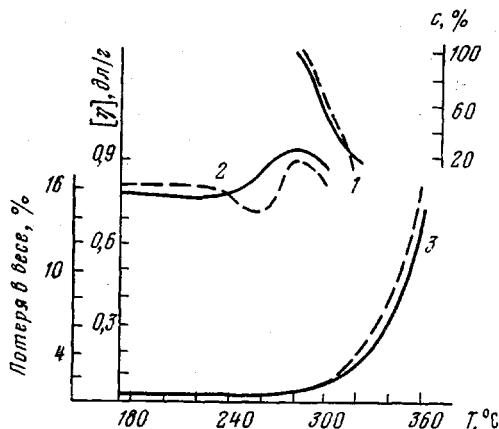


Рис. 4

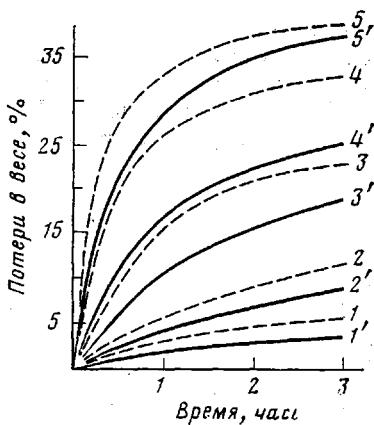


Рис. 5

Рис. 4. Изменение растворимости (1), характеристической вязкости (2) и потери в весе (3) блок-сополимеров «Силар-1» (пунктир) и «Силар-2» (сплошные линии) при нагревании на воздухе ( $x : y = 10 : 200$ )

Рис. 5. Потери веса образцов блок-сополимеров «Силар-1» (1-5) и «Силар-2» (1'-5') во времени при различных температурах ( $x : y = 10 : 200$ );  $T$ , °C: 305 (1, 1'), 325 (2, 2'), 345 (3, 3'), 365 (4, 4') и 365 (5, 5')

нические показатели в большей степени, чем блок-сополимеры на основе фенолфталеина. Более высокий максимум набухания у блок-сополимера «Силар-2» при одинаковом времени теплового старения свидетельствует о меньшем количестве образовавшихся химических сшивок.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
30 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Долгоплоск, А. Алиев, В. В. Коршак, П. М. Валецкий, А. И. Марей, Рефераты докладов и сообщений XI Менделеевского съезда, т. 2, «Наука», 1975, стр. 178.
2. А. С. Рами, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, А. И. Марей, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
3. Е. А. Сидорович, А. И. Марей, Сб. Физические свойства эластомеров, «Химия», 1975, стр. 97.
4. A. J. Kokace, S. J. Hobbs, J. Appl. Polymer Sci., 16, 301, 1972.
5. Н. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 7, 1981, 1965.

УДК 541.64:547.313.2:546.27

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАГИДРОБОРАТОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

**Нестеров Г. А., Захаров В. А., Волков В. В.,  
Мякишев К. Г.**

Известно [1, 2], что при обработке нанесенных катализаторов типа  $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{SiO}_2$  и  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4 + \text{SiO}_2$  водородом активность их увеличивается. Найдено, что в этих условиях образуются поверхностные гидриды титана и циркония, активные в полимеризации этилена [3, 4]. В связи с этим представляет интерес получение катализаторов непосредственным