

О. В. ИЛЬИНА, Ю. В. ПОКОНОВА, Д. В. ШУЙСКИЙ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ

Перспективная оценка срока эксплуатации полимерных материалов весьма актуальна для отраслей промышленности, в которых используются полимеры [1, 2]. Действие эксплуатационных факторов вызывает такие изменения физико-механических свойств этих материалов, при которых дальнейшее их применение становится невозможным.

При использовании полимерных связующих класса реактопластов, отверждаемых под действием катализаторов отверждения, разрушению полимера предшествует стадия формирования структуры, при которой происходит улучшение эксплуатационных показателей, и затем стадия стабилизации физико-механических свойств. Специфика связующих материалов, получаемых из сланцевых фенолов, заключается в том, что из-за многокомпонентного состава [3] период формирования их физико-механических свойств до стабилизации более длителен. По этой причине в связующем материале образуются локальные зоны, в которых деструктурирующие процессы протекают одновременно со структурированием. До сих пор при ориентировочной оценке срока эксплуатации [3, 4] связующих на основе сланцевых фенолов — альтинов это не учитывалось.

Положительные свойства альтинов показали перспективность их использования в качестве связующих для многих объектов, например материалов органического и неорганического происхождения, подлежащих длительному хранению в связанном виде [3]. В этом случае срок службы отвержденного альтинового компаунда, содержащего значительную долю наполнителя, будет определяться его устойчивостью к воздействию каких-либо нагрузок при длительном хранении. Это выдвигает задачу — повысить точность прогнозирования сроков хранения этих продуктов до минимально допустимых пределов прочности.

В данной статье на примере расчета изменения при длительном хранении механической прочности наполненного альтинового компаунда представлена методика расчета долговечности поликонденсационных материалов из сланцевых фенолов с учетом влияния процессов структурирования-деструкции на изменение их эксплуатационных свойств.

Альтин получали из водорастворимых суммарных фенолов [3], состав которых соответствовал ТУ 38-30914-78, фурфурола квалификации «чистый» и тиокола марки 1 (ГОСТ 12812-72). Отверждение проводили 3 % полиэтиленполиамин (ТУ 602594-70). Состав исполь-

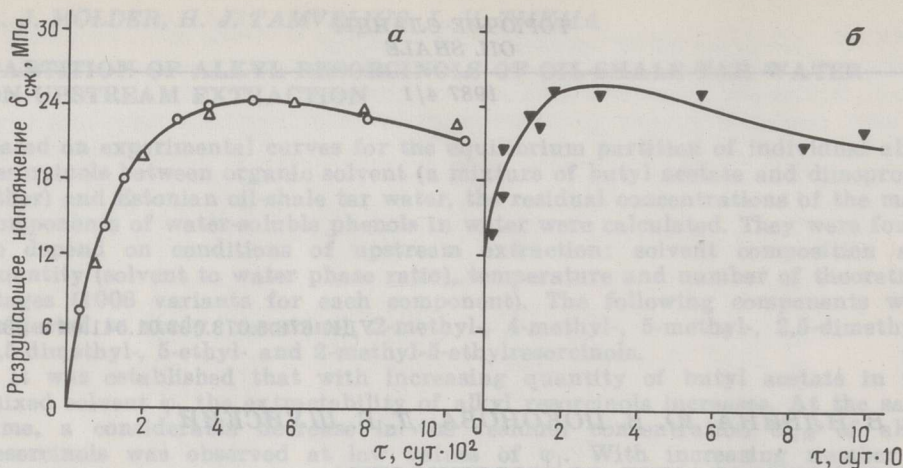


Рис. 1

Зависимость величины разрушающего напряжения при сжатии альтиновых компаундов от времени хранения при температуре 20 °С (а) и 65 °С (б): кружки — экспериментальные, треугольники — расчетные значения

зуемого альтина: сланцевые фенолы—фурфурол—тиокол 1:1:1 [3]. В качестве наполнителя были взяты гранулы набухшего в воде сополимера стирола с дивинилбензолом, имеющего основные и кислотные функциональные группы. Размер гранул 0,3—1,2 мм; влажность наполнителя 44 %, степень заполнения альтинового компаунда 50 %.

Зависимость прочности на сжатие отвержденных компаундов от температуры хранения иллюстрируют графики, построенные по экспериментальным данным (рис 1). Если изменение этой характеристики во времени при различных постоянных температурах происходит в соответствии с представленными графиками, его определяют по формуле, приведенной в [2]:

$$Y = \gamma_1 e^{-K_1 \tau} - \gamma_2 e^{-K_2 \tau} + Y_\infty, \quad (1)$$

где Y — исследуемая характеристика, в данном случае $\sigma_{сж}$; K_1 и K_2 — константы скоростей конкурирующих процессов (структурирования и деструкции); τ — расчетное время; γ_1 и γ_2 — коэффициенты — функции химических или физических связей, определяющих Y ; Y_∞ — предельное значение характеристики.

Параметры выражения (1) определяли графоаналитическим способом, описанным в [5]. При расчетах использовали кинетическую зависимость изменения прочности при ускоренном старении при температуре 65 °С (рис. 1, кривая 2). В период времени $\tau > \tau_{\max}$, где τ_{\max} — время, в течение которого прочность альтинового компаунда максимальна, второй член в уравнении (1) практически равен нулю. Поэтому участок кинетической кривой 2, соответствующий концу измерения, может быть описан уравнением

$$\sigma_{сж}^1 = \gamma_1 e^{-K_1 \tau} + \sigma_{сж}^\infty. \quad (2)$$

По экспериментальным точкам в полулогарифмических координатах построили график зависимости $\sigma_{сж}^1 - \sigma_{сж}^\infty$ от τ (рис. 2, прямая 1), по которому определили: $\gamma_1 = 23,6$ МПа и $K_1 = 2,97 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. При этом последний член в уравнениях (1) и (2) приняли равным экспериментально определенному пределу прочности при сжатии деструктурированных образцов, то есть 2 МПа. Прямую 2 на рис. 2 построили по

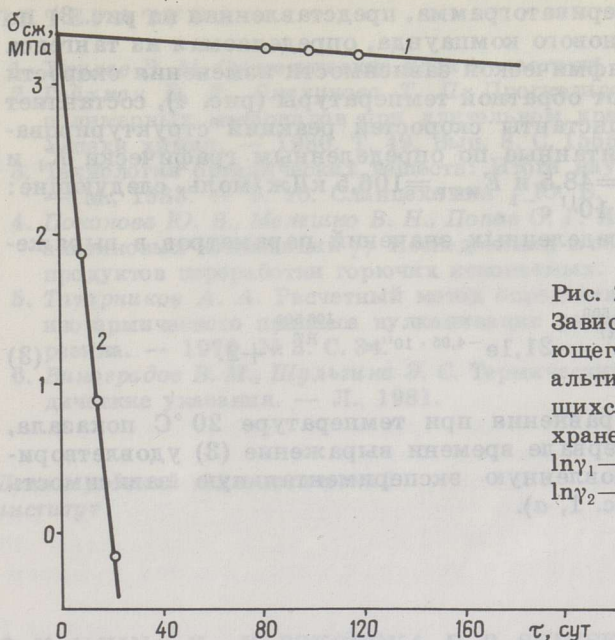


Рис. 2

Зависимость величины разрушающего напряжения при сжатии альтиновых компаундов, хранящихся при 65 °С, от времени хранения: 1 — $\ln(\sigma_{сж}^1 - \sigma_{сж}^\infty) = \ln \gamma_1 - K_1 \tau$, 2 — $\ln(\sigma_{сж}^2 - \sigma_{сж}^\infty) = \ln \gamma_2 - K_2 \tau$

результатам, которые были получены при вычитании экспериментальных значений прочности из значений $\sigma_{сж}$, рассчитанных после подстановки в уравнение (2) значений γ_1 и K_1 , определенных для периода времени $\tau < \tau_{max}$. Соответствующие величины γ_2 и K_2 определили по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат, и тангенсу угла ее наклона: $\gamma_2 = 21,1$ МПа, $K_2 = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Параметры K_0 и E (эффективная энергия активации) определяли следующим образом. Для процесса структурирования E рассчитывали по результатам изменения объема компаунда при температурах 20, 50 и 65 °С: $E_{стр} = 48,5 \pm 0,4$ кДж/моль. Для процесса деструкции E определяли по результатам термогравиметрических исследований

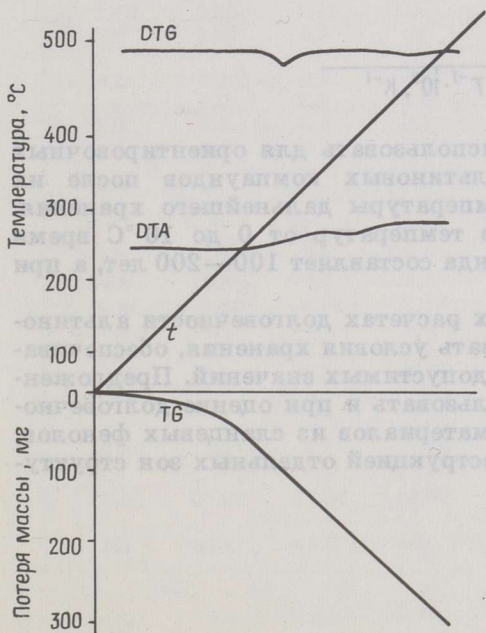


Рис. 3

Дериватограмма альтинового компаунда, предварительно выдержанного при 65 °С в течение 16 сут. Исходная масса образца 300 мг, скорость нагрева 3 К/мин

(которые иллюстрирует дериватограмма, представленная на рис. 3) по методике [6]. $E_{\text{дестр}}$ альтинового компаунда, определяемая из тангенса угла наклона полулогарифмической зависимости изменения скорости разложения вещества v_t от обратной температуры (рис. 4), составляет $106,5 \pm 1,2$ кДж/моль. Константы скоростей реакций структурирования и деструкции, рассчитанные по определенным графически K_1 и K_2 при условии, что $E_{\text{стр}} = 48,5$ и $E_{\text{дестр}} = 106,5$ кДж/моль, следующие: $K_1 = 0,93 \text{ с}^{-1}$, $K_2 = 4,95 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

После подстановки определенных значений параметров в выражение (1) оно примет вид:

$$\sigma_{\text{сж}} = 26,3e^{-0,93te^{-\frac{48500}{RT}}} - 21,1e^{-4,95 \cdot 10^{11}te^{-\frac{106500}{RT}}} + 2. \quad (3)$$

Проверка полученного уравнения при температуре 20°C показала, что в исследованном интервале времени выражение (3) удовлетворительно описывает установленную экспериментальную зависимость изменения прочности (рис. 1, а).

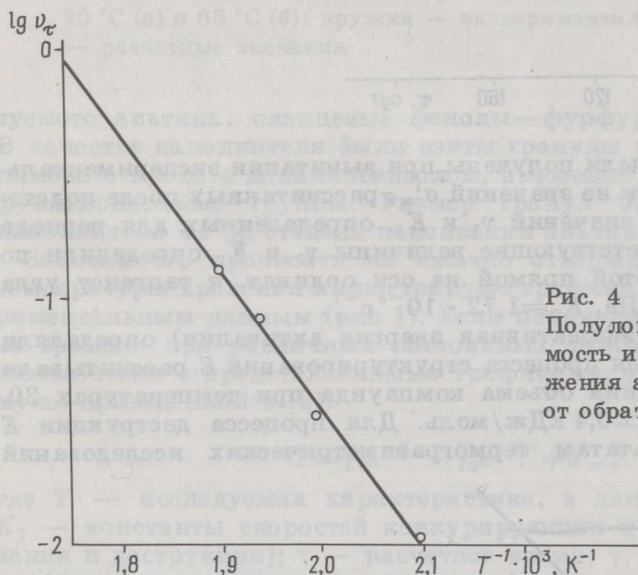


Рис. 4
Полулогарифмическая зависимость изменения скорости разложения альтинового компаунда v_t от обратной температуры

Полученное выражение можно использовать для ориентировочных расчетов изменения прочности альтиновых компаундов после их отверждения в зависимости от температуры дальнейшего хранения. Так, установлено, что в интервале температур от 0 до 10°C время устойчивости альтинового компаунда составляет 100 — 200 лет, а при 50 — 60°C — уже 5 — 10 лет.

Основываясь на ориентировочных расчетах долговечности альтиновых компаундов, можно рекомендовать условия хранения, обеспечивающие сохранение их прочности до допустимых значений. Предложенную методику расчета можно использовать и при оценке долговечности других поликонденсационных материалов из сланцевых фенолов, которые также характеризуются деструкцией отдельных зон структурируемого материала.

1. Хрулев В. М. Синтетические клеи и мастики. — М., 1970.
2. Гойхман Б. Д., Смахунова Т. П. Прогнозирование изменений свойств полимерных материалов при длительном хранении и эксплуатации // Успехи химии. — 1980. Т. 49. Вып. 8. С. 1555—1573.
3. Технология органических веществ: Итоги науки и техники / ВИНТИ. — М., 1985. — Т. 10. Сланцехимия / Ю. В. Поконова, В. С. Файнберг.
4. Поконова Ю. В., Мелишко В. Н., Попов О. Г. Исследование долговечности альтиновых композиций // Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. — Л., 1980. С. 44—47.
5. Татарников А. А. Расчетный метод определения кинетических констант изотермического процесса вулканизации резиновых смесей // Каучук и резина. — 1976. № 3. С. 34.
6. Виноградов В. М., Шутьгина Э. С. Термический анализ полимеров: Методические указания. — Л., 1981.

Представил А. Я. Аарна

Ленинградский технологический институт

Поступила в редакцию
22.07.1986

O. V. ILYINA, Yu. V. POKONOVA, D. B. SHUISKY

EVALUATION OF THE DURABILITY OF POLYCONDENSATION MATERIALS FROM TOTAL SHALE PHENOLS

Based on kinetic parameters of changes in resistance to accelerated ageing, rate constants of the cross-linking and destruction processes have been calculated, being 48.5 and 106.5 kJ/mole, respectively.

For the first time on the basis of kinetic parameters of cross-linking and destruction, the possibility of applying an equation to approximate evaluation of the durability of polycondensation materials from total shale phenols, Thiokol and furfural (Altin), has been shown.

Leningrad Institute of Technology