

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLIX

1980 г.

Вып. 8

УДК 541.64 : 539.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА КАК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА

O. H. Карапухин

Сформулированы основные проблемы определения срока службы полимерного материала в различных условиях его эксплуатации в изделии. Проанализированы недостатки традиционных упрощенных эмпирических подходов к решению задач такого рода, обсуждены основные направления физико-химических исследований, определяющих успех решения данной проблемы.

Библиография — 50 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1523
II. Формулировка проблемы	1524
III. Экстраполяция результатов испытаний полимерного материала на условия эксплуатации	1528
IV. «Изменение механизма» старения полимерного материала при переходе от условий испытаний к условиям эксплуатации	1533
V. Учет непостоянства условий эксплуатации	1539
VI. Исходные данные при постановке задачи прогнозирования срока службы	1546
VII. О кинетической классификации механизмов старения	1549

I. ВВЕДЕНИЕ

Качество материала — это совокупность практически важных его свойств. Однако практически важны не только свойства материала в данный момент времени, не только, так сказать, его мгновенные свойства, но и то, как эти свойства материала изменяются в различных условиях эксплуатации; именно эта характеристика качества полимерного материала (ПМ) определяет срок его службы.

Мгновенные свойства материала могут быть измерены различными методами, арсенал таких методов достаточно широк и хорошо разработан. В настоящее время можно количественно охарактеризовать практически любое мгновенное свойство материала, можно определить любую его механическую или реологическую характеристику, охарактеризовать спектр механических или диэлектрических потерь, спектр поглощения или люминесценции, определить состав материала и состав примесей в нем, даже определить состав активных частиц, образующихся в материале при любых условиях.

Однако, к сожалению, нет и, по-видимому, не может существовать такого прибора, который позволил бы измерить одно весьма важное свойство материала, свойство, определяющее кинетику изменения мгновенных свойств материала в любых условиях, и соответственно срок службы материала в этих условиях. Решение этого вопроса всегда исследование, иногда простое, а иногда достаточно сложное. Вопросам методологии такого исследования и посвящена данная работа. Эти вопросы актуальны в настоящее время в силу двух причин разного характера.

С одной стороны, возрос ассортимент ПМ с разными свойствами, материалов, либо уже выпускаемых промышленностью, либо выпуск которых промышленность может освоить. В связи с этим встает вопрос не просто об определении срока службы ПМ, а вопрос об оптимальном применении данного материала, вопрос об оптимальном материале для данного изделия. Материалы повышенной стабильности не всегда оптимальны для данного изделия, так как обычно с повышением стабильности растет и стоимость материала, излишняя стабильность материала создает дополнительную проблему утилизации его остатков после выхода изделия из строя. Поэтому, если при прогнозировании, как это широко практикуется, занижается срок службы материала, то это может оборачиваться большими лишними расходами на избыточную стабилизацию материала или на усиление конструкций из этого материала.

С другой стороны, современное состояние теории старения ПМ позволяет поставить вопрос о более строгой, чем это делалось до сих пор, формулировке проблем, связанных с определением срока их службы. Более десяти лет назад были сформулированы основные задачи фундаментальных исследований по проблеме старения ПМ^{1, 2} и начат широкий цикл исследований в этом направлении. К настоящему времени уже накоплен большой опыт работы с ПМ, проведены широкие экспериментальные исследования, созданы основы теории процесса старения ПМ, разработаны методы определения количественных характеристик этого процесса, достигнуты первые успехи на пути описания кинетики изменения практических важных свойств ПМ в ходе старения на основе данных о механизме протекающих в ПМ процессов³. Все это говорит о том, что уже можно ставить вопрос о переходе от господствующего в настоящее время фактически эмпирического метода прогнозирования к научно обоснованному подходу к этой проблеме, основанному на понимании основных черт механизма протекающих при старении ПМ процессов.

II. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

1. Необходимые исходные данные

Мгновенные свойства материала можно характеризовать количественно точкой в многомерном пространстве свойств или вектором \mathbf{Y} , направленным в эту точку. Составляющими вектора \mathbf{Y} будут количественные характеристики мгновенных свойств материала, его состав, прочность (σ), диэлектрические потери $\operatorname{tg} \delta$, оптическая плотность и т. п.

Полимерный материал должен обладать некоторым набором свойств для того, чтобы быть пригодным для эксплуатации в данном изделии. Это означает, что в пространстве мгновенных свойств материала существует некоторая область эксплуатационной пригодности материала S_0 . Если вершина вектора \mathbf{Y} попадает в эту область, то такой материал в данный момент может выполнять необходимые функции в изделии.

Однако условия попадания вектора \mathbf{Y} в область S_0 еще недостаточно для того, чтобы этот материал можно было бы применять в данном изделии. Необходимо, чтобы в течение всего срока службы изделия вершина вектора \mathbf{Y} не покидала области эксплуатационной пригодности материала. В ходе эксплуатации и хранения свойства материала \mathbf{Y} постепенно изменяются за счет процессов старения, протекающих в материале. Вершина вектора \mathbf{Y} постепенно перемещается в пространстве свойств (рис. 1). То, как происходит это перемещение, зависит не только от свойств материала, но и определяется условиями, в которых матери-

ал эксплуатируется. В ходе старения соотношение между свойствами изменяется, и вершина вектора \bar{Y} перемещается по разным траекториям, зависящим от условий протекания процесса.

В общем случае эти условия можно характеризовать другим вектором X в пространстве условий эксплуатации. Составляющими этого вектора будут, например, температура, напряжение, интенсивность и спектральный состав действующего излучения, влажность, давление кислорода и т. д. Таким образом, задача об определении срока службы полимерного материала является частным случаем более общей задачи об определении кинетики изменения свойств ПМ в любых условиях, т. е. задачи отыскания функции

$$\bar{Y} = f(X, t). \quad (1)$$

При таком описании выход из строя ПМ в данном изделии характеризуется временем, за которое в условиях X вершина вектора \bar{Y} достигает границы области эксплуатационной пригодности S_0 .

Следовательно, срок службы ПМ определяется: 1) свойствами материала, 2) условиями эксплуатации X , 3) требованиями, к нему предъявляемыми, или областью его эксплуатационной пригодности S_0 .

Соответственно этому точность определения срока службы ПМ зависит не только от того, насколько однородны характеристики мгновенных свойств разных образцов материала данного сорта, но и тем, насколько точно определены условия его эксплуатации и характеристики его эксплуатационной пригодности.

2. Цели прогнозирования

При рассмотрении вопроса о прогнозировании срока службы материала обычно рассматривают две разные задачи; задачу определения срока службы данного материала в заданных условиях его эксплуатации и хранения и задачу определения гарантийного срока службы материала в изделиях данного типа.

Решение первой задачи направлено на определение наиболее вероятного срока службы материала в заранее известных и точно определенных условиях эксплуатации. Эта задача по существу является физико-химической задачей; задачей, которая должна решаться на основе современных представлений о том, как протекают физико-химические процессы старения в материале, на основе данных ускоренных испытаний материала, проводимых в строго контролируемых условиях.

Определение гарантийного срока службы материала — это качественно иная задача. В течение гарантийного срока материал может находиться в некотором диапазоне условий эксплуатации, и необходимо, чтобы вероятность потери им эксплуатационной пригодности в этих условиях не превысила бы некоторой величины, соответствующей заданному коэффициенту надежности изделия из этого материала^{4, 5}. При решении этой задачи надо учитывать возможную дисперсию свойств разных партий материала или материала в разных изделиях, возможные различия в условиях их эксплуатации и даже возможное различие

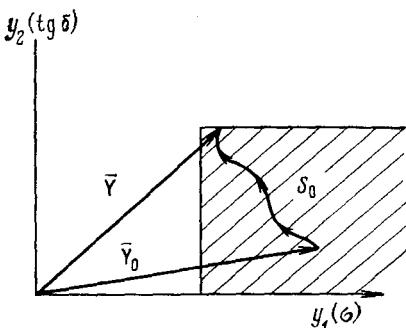


Рис. 1. Траектория изменения свойств полимерного материала. Обозначения см. в тексте

в требованиях, которые предъявляются к разным изделиям данного типа.

В своей основе эта задача является статистической, относящейся к области теории надежности. Если первая задача решена, то методами математической статистики может быть решена и вторая при условии, что заданы распределения свойств материала, условий его эксплуатации и эксплуатационной пригодности.

В настоящем обзоре рассматриваются в основном проблемы, связанные с решением первой задачи. Вопросы надежности затрагиваются только в связи с экспериментальной ошибкой измерения кинетики изменения свойств материала и в связи с проблемой усреднения изменяющихся во времени условий эксплуатации материала.

3. Основные пути определения срока службы ПМ

Существует два идеализированных пути определения срока службы ПМ.

1. Моделирование условий эксплуатации ПМ в лаборатории, т. е. испытание ПМ в лаборатории в условиях, тождественных условиям его эксплуатации в изделии.

2. Изучение детального механизма всех процессов, протекающих в материале, и расчет по этим данным срока службы материала в любых условиях.

Ни один из этих путей в чистом виде нельзя рекомендовать в качестве реального пути, решающего задачу прогнозирования.

Моделирование по существу не может рассматриваться как метод прогнозирования срока службы материала. С помощью моделирования действительно можно определить срок службы материала в данных условиях, и при этом не нужно знать ничего о процессах, которые приводят к изменению свойств материала. Достаточно хорошо произвести условия эксплуатации материала в лаборатории, поместить в эти условия материал и измерить срок его службы. Точность определения срока службы в этом случае зависит только от точности имитации условий эксплуатации.

Однако не любые условия эксплуатации можно моделировать в лаборатории, да и вообще вряд ли возможно рассматривать в качестве серьезного такой путь выбора материала для любого изделия, как изготовление этого изделия из всех возможных сочетаний материалов. Поэтому моделирование обычно применяется на последних этапах исследования, когда на основе каких-то других методов сделан выбор материала для изделия и остается лишь уточнить срок его службы. По существу путь моделирования условий эксплуатации в лаборатории или определение срока службы путем интерполяции результатов лабораторных испытаний — это не прогнозирование, с его помощью можно фактически лишь констатировать результат испытаний. Этот путь по существу не обладает никакой предсказательной силой.

Между тем такое предсказание делать необходимо, так как необходимо знать, как будут изменяться свойства материалов, которые должны эксплуатироваться многие годы, а также материалов, которые должны эксплуатироваться в уникальных условиях. Вопрос о предсказании стойкости ПМ возникает тогда, когда принимается решение, производить или не производить какой-то материал, делать или не делать из этого материала данное изделие. Ниже приведен ряд примеров задач, при решении которых необходимо прогнозирование срока службы ПМ.

1. Определение срока службы изделий длительного хранения и использования:

- а) конструкционные материалы (медицина, строительство);
- б) спецтехника (фотоматериалы, электроника);
- в) консервация изделий (запасные части, запас изделий).

2. Конструирование изделий:

- а) оптимальные материалы для изделий;
- б) оптимальное применение материала.

3. Новые материалы:

- а) поиск областей применения;
- б) оценка объемов производства.

4. Массовое применение материалов:

- а) оценка соотношения объемов производства;
- б) выяснение сроков и объема ремонта;
- в) утилизация отходов.

Во всех этих случаях требуется не интерполяция результатов испытаний ПМ, а экстраполяция результатов проведенных предварительно испытаний на условия, в которых материал никогда не испытывался. По существу отличие задачи прогнозирования срока службы ПМ от вопроса о моделировании условий эксплуатации ПМ в лаборатории такое же, как отличие проблемы экстраполяции от вопроса об интерполяции.

Второй идеализированный путь решения задачи также представляется нереальным. Очевидно, что детальное изучение механизма старения ведет к решению задачи, оно позволяет в конце концов определить срок службы изученного материала в любых условиях и, вообще говоря, с любой степенью точности. Однако известно также, насколько это трудный и длинный путь. Несмотря на то, что полимерная химия существует несколько десятков лет, сейчас имеются единичные материалы, срок службы которых можно предсказать на основе знания механизма их старения лишь в некоторых условиях. Между тем именно этим путем к решению задачи идут ведущие лаборатории мира, проводящие фундаментальные исследования, именно эти исследования определяют уровень наших знаний о механизме процессов старения полимерного материала, именно они позволяют ориентироваться во всем многообразии материалов, методов их создания, путей их модификации и приспособления их к решению тех или иных задач. Поэтому второй путь решения задачи превалирует на начальных этапах исследования и выбора материала.

Основная же работа по определению срока службы ПМ ведется методами, лежащими где-то между этими двумя идеализированными путями. При реальном прогнозировании широко используются как эмпирические методы экстраполяции результатов лабораторных испытаний материала, так и имеющиеся сведения о механизме старения. Если при прогнозировании опираются в основном на результаты испытаний данного материала, то говорят об эмпирических и полуэмпирических методах прогнозирования; если же преобладают сведения об основных чертах механизма процесса старения ПМ, то говорят об описании кинетики изменения свойств материала на основе полного или неполного знания механизма процесса⁶.

В том и другом случае основой прогнозирования является экстраполяция результатов лабораторных испытаний материала на условия его эксплуатации; однако при этом экстраполяция и лабораторные испытания понимаются в самом широком смысле. В результате испытания ПМ входят не только результаты исследования данного материала, но и совокупность всех накопленных сведений экспериментального и

теоретического характера как о данном материале, так и о любых его аналогах, а экстраполяция включает в себя разработку методов перехода от результатов испытаний к любым, по возможности наиболее полно охарактеризованным, условиям эксплуатации.

III. ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ ПМ НА УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

1. Математические трудности

Для прогнозирования срока службы ПМ надо решить следующую задачу. Имеется некоторая область условий испытаний материала Z_0 . В этой области условий проведены испытания материала. На их основе каким-то способом, например, путем интерполяции, получено математическое описание кинетики изменения свойств материала $Y(X, t)$. Требуется экстраполировать полученную зависимость за пределы области Z_0 .

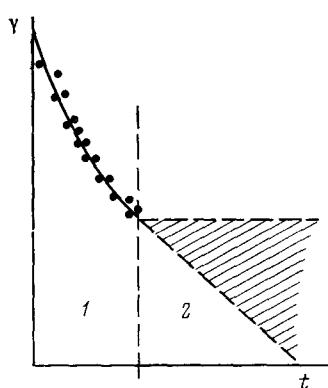


Рис. 2. Пример простейшей экстраполяции: 1 — область испытаний Z_0 , 2 — область экстраполяции. Защищирована область возможной экстраполяции в соответствии с (3)

И вопрос надо ставить не о том, существует или не существует такая область, а о том, какие сведения необходимы для того, чтобы эту область расширить, а точность обоснованной экстраполяции внутри области увеличить.

То, что эту некорректную, с математической точки зрения, задачу можно сделать корректной относительно простыми методами, видно из такого простейшего примера. Пусть необходимо экстраполировать в область больших времен показанную на рис. 2 монотонно падающую зависимость $Y(t)$. Условия постоянны на протяжении всего процесса; экстраполяцию необходимо проводить на основе результатов испытаний, показанных точками на рис. 2.

Если на экстраполируемую зависимость не накладывать никаких ограничений, то за пределами интервала измерений она может идти любым образом. Действительно, эту зависимость можно продолжить через любую точку вне интервала измерений, используя, например, в качестве искомой функции многочлен с числом параметров большим, чем число экспериментальных точек. Однако уже простое ограничение, естественное для многих химических процессов

$$Y < Y(0), \frac{dY}{dt} < 0, \frac{d^2Y}{dt^2} > 0, \quad (2)$$

При такой постановке задачи сразу же возникают проблемы математического характера. В математике поставленная таким образом задача относится к разряду некорректных⁷. В общем случае любая задача экстраполяции некорректна потому, что всегда можно подобрать такую функцию, которая достаточно хорошо описывала бы все имеющиеся экспериментальные данные, а за пределами области испытаний вела бы себя произвольным образом.

В то же время здравый смысл подсказывает, что такая абсолютная некорректность задачи экстраполяции, по-видимому, является крайностью. Вокруг области, в которой проведены испытания, обязательно должна быть некоторая область, в которую экстраполяция возможна.

которое предполагает, что зависимость должна лишь монотонно падать и не иметь точек перегиба, позволяет дать обоснованный прогноз практически при любых временах.

При $t > t_0$ любое решение будет находиться между двумя прямыми:

$$\begin{aligned} f_1(t) &= f(t_0); \\ f_2(t) &= f(t_0) + (t - t_0) \left(\frac{df}{dt} \right)_{t=t_0} \end{aligned} \quad (3)$$

По-видимому, если задаться каким-то более узким классом функций, который может описывать данную зависимость, то точность экстраполяции может быть увеличена по сравнению с (3), могут быть также получены данные о возможном распределении ошибки экстраполяции при любых t .

Таким образом, введение ряда таких простейших ограничений сделало некорректную задачу экстраполяции вполне корректной и доступной решению средствами современной математической статистики и вычислительной техники.

К сожалению, область решения подобных задач еще плохо разработана. Решаются лишь задачи, в которых форма зависимости $Y(X, t)$ точно известна. Тогда можно не только найти наиболее вероятную экстраполяцию и распределение ожидаемой ошибки, но и указать оптимальный план испытаний, позволяющий сделать экстраполяцию с наименьшей ошибкой⁸.

При неустановленном механизме старения материала обычно нельзя точно предсказать форму кинетической кривой. Однако общее понимание сути происходящих в ходе старения процессов часто позволяет говорить об общих признаках ожидаемой зависимости. В одних случаях можно ожидать монотонно падающую зависимость, аналогичную показанной на рис. 2, в других можно предполагать кривую с точкой перегиба или зависимость с характерным периодом индукции и т. п. Почти никогда нельзя ожидать, что изменение $Y(X, t)$ может иметь большое число осцилляций при неизменных во времени внешних условиях X . Все эти сведения качественного характера позволяют сделать задачу экстраполяции корректной с математической точки зрения.

Чем больше сведений имеется о механизме старения, тем более полно и более точно может быть описана форма кинетической кривой и тем точнее будет прогнозирование срока службы путем экстраполяции.

Такое общее рассмотрение проблемы экстраполяции показывает, что для прогнозирования срока службы ПМ особенно важным является вопрос о характеристиках формы кинетических кривых изменения свойств ПМ в различных условиях, т. е. вопрос о классификации механизмов старения ПМ и о характерных признаках каждого класса механизмов. Математическая же проблема сводится к тому, чтобы в ходе экстраполяции происходили возможно меньшие потери информации, накопленной как в ходе испытаний ПМ, так и при сборе априорной информации о нем.

2. Традиционные методы прогнозирования

Для большинства материалов механизм старения в настоящее время не установлен. Поэтому при прогнозировании срока службы таких материалов часто (см., например,⁹) используются методы, основанные на простейшей гипотезе, предполагающей, что старение ПМ можно формально описать, как одну элементарную химическую реакцию. Скорость

такой реакции определяется некоторой константой скорости, зависящей от температуры по закону Аррениуса, и изменяющейся под действием механических напряжений в соответствии с уравнением Журкова; при наличии излучения эта константа увеличивается пропорционально его интенсивности:

$$k = k_0 I e^{-(E-\gamma\sigma)/RT}, \quad (4)$$

где E — энергия активации процесса, σ — механическое напряжение, I — интенсивность света, γ и k_0 — коэффициенты пропорциональности. На основе этой гипотезы построено большинство применяемых в настоящее время методов прогнозирования срока службы ПМ.

Соответственно ГОСТы^{10, 11} рекомендуют описывать температурную зависимость срока службы ПМ уравнением Аррениуса. Долговечность ПМ в поле механических сил описывается уравнением Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E - \gamma\sigma}{RT} \right). \quad (5)$$

Широко применяется принцип суммирования нарушений, возникающих в ходе старения в ПМ, иначе называемый принципом суперпозиции^{12, 13}. Математическим выражением этого принципа является уравнение Бейли¹⁴, согласно которому при переменном во времени воздействии на полимер срок его службы τ определяется из уравнения

$$\int_0^\tau \frac{dt}{\tau_0(\mathbf{X}(t))} = 1, \quad (6)$$

где $\tau_0(\mathbf{X})$ — функция, характеризующая связь между сроком службы материала и условиями эксплуатации при постоянном \mathbf{X} , а $\tau_0(\mathbf{X}(t))$ — та же функция, в которую в качестве аргумента подставлена изменяющаяся во времени характеристика условий эксплуатации $\mathbf{X}(t)$. Искомая же величина срока службы τ стоит в этом уравнении в качестве предела интегрирования.

Сочетание уравнения Аррениуса с уравнением Бейли приводит к известному принципу температурно-временной суперпозиции, устанавливающему эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия. Так, в поле механических напряжений срок службы ПМ должен определяться уравнением

$$\int_0^\tau k_0 e^{-[E-\gamma\sigma(t)]/RT(t)} dt = 1. \quad (7)$$

Принцип суперпозиции справедлив в случае, если изменение свойств материала необратимо и если эти свойства в любых условиях эксплуатации изменяются в пространстве свойств по единственной траектории. Это также говорит о том, что старение материала протекает на одну и ту же глубину независимо от того, в каком порядке происходит изменение условий эксплуатации.

Следствием принципа суперпозиции является утверждение о существовании постоянных условий, эквивалентных переменным условиям эксплуатации. Так, из уравнений (4), (7) можно получить, что время ускоренных испытаний ($\tau_{экв}$) при выбранной температуре T_0 и напряжении σ_0 , которое эквивалентно эксплуатации в течение времени τ при произвольных температуре $T(t)$ и напряжении $\sigma(t)$, определяется со-

отношением

$$\tau_{\text{ЭКВ}} = \int_0^{\tau} e^{-\left(\frac{E-\gamma\sigma(t)}{RT(t)} - \frac{E-\gamma\sigma_0}{RT_0}\right)} dt. \quad (8)$$

С помощью несложных преобразований из уравнения (8) можно получить известное уравнение для равнодействующей температуры¹⁵⁻¹⁷

$$T_p = \frac{E}{R \ln \left(\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} e^{-E/RT(t)} dt \right)}, \quad (9)$$

при которой свойства материала за время τ изменяются так же, как и при изменяющейся во времени температуре $T(t)$.

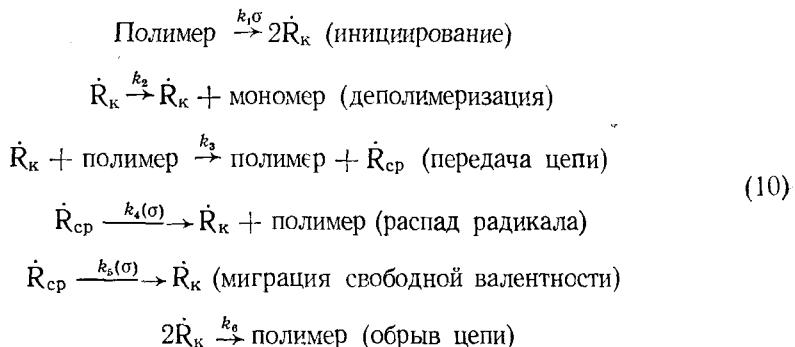
Все эти принципы и уравнения справедливы для определения срока службы материалов, старение которых может быть описано как одна элементарная химическая реакция любого порядка. Уже при наличии двух параллельных стадий можно ожидать нарушения закона Аррениуса и невыполнения уравнения Бейли. Более подробное рассмотрение этих вопросов будет проведено в следующих разделах.

Тем не менее рассмотренные выше принципы успешно применяются для описания кинетики изменения прочностных и вязкоупругих свойств полимерных материалов в условиях, когда механическое напряжение является основным фактором, ответственным за изменение свойств материала. Например, уравнение Журкова описывает долговечность многих ПМ под действием механических нагрузок¹⁸. Однако в широком диапазоне напряжений, особенно в условиях, когда помимо напряжения на процесс старения оказывают влияние и другие факторы (такие как кислород, свет, озон и т. п.), уравнение (6) не выполняется. Уже «усталостные» характеристики материала эти методы описывают с большим трудом, не говоря уже о «статической усталости», при которой материал разрушается вне зависимости от величины действующего напряжения. Это, по-видимому, связано с тем, что «усталость» полимерного материала, его разрушение при малых напряжениях, определяется в основном не напряжениями, возникающими в материале, а необратимыми физико-химическими превращениями материала, вызываемыми другими причинами, такими как окисление, фотохимическое превращение, взаимодействие с агрессивной средой и т. п. Механизм этих процессов обычно достаточно сложен и не может быть описан на уровне эмпирических функций повреждаемости материала, изменяющихся во времени так же, как при протекании псевдоэлементарной реакции n -го порядка, и поэтому необходимо учитывать влияние напряжения на каждый элементарный акт сложного процесса старения.

В настоящее время существует относительно широкий круг работ^{20, 21}, в которых делается попытка прогнозировать срок службы ПМ, сохранив основы рассмотренных выше методов. Например, нарушение линейности графика зависимости логарифма долговечности от обратной температуры трактуется как изменение энергии активации какого-то процесса, ищутся физические причины такого изменения. Смещается так называемый полюс в уравнении Журкова, выясняется физическая природа такого смещения. Суть же подобных явлений, по-видимому, связана с неэлементарностью процесса старения ПМ в этих условиях. Вряд ли можно успешно решить возникающие проблемы, предполагая, что процесс ста-

рения ПМ и соответственно кинетика изменения его свойств может формально рассматриваться как одна элементарная химическая реакция.

В работе²² рассмотрен радикально-цепной механизм механотермодеструкции полимера, включающий в себя стадии инициирования цепи путем разрыва напряженных связей макромолекул, деполимеризации, передачи цепи с образованием срединного радикала, распада этого радикала под действием напряжений, миграции свободной валентности вдоль срединного радикала и обрыва цепи:



Наиболее существенно напряжение влияет на величины k_1 , k_4 , k_5 .

Анализ соответствующих кинетических уравнений показывает, что в относительно узких диапазонах напряжений формально уравнение Журкова выполняется, однако величины τ_0 , E и γ являются эффективными величинами, характеризующими не одну элементарную реакцию, а относятся к сложной комбинации нескольких констант скоростей различных элементарных реакций. Следовательно, для произвольного материала нельзя связывать величину τ_0 с периодом колебаний каких-то связей в молекуле, а величину E с энергией активации какого-то одного элементарного акта химического процесса. Эти величины характеризуют не элементарный акт, а процесс разрушения материала в целом. Соответственно эти величины не постоянны, а зависят от условий, в которых протекает процесс. При неизвестном механизме старения материала фактически жargonом становится и часто применяемая^{17, 20} терминология. Говорить об энергии активации процесса старения не больше смысла, чем говорить, например, об энергии активации теплового расширения.

Так, для рассматриваемого примера расчет показывает, что в широком диапазоне напряжений полулогарифмическая анаморфоза зависимости долговечности полипропилена от напряжения должна стать вогнутой. На рис. 3 показано, что результаты расчета с использованием полученных независимым образом данных о величинах констант скоростей механотермодеструкции полипропилена удовлетворительно согласуются со значениями, полученными экспериментально²³. Подробнее эти результаты рассмотрены в работе²⁴.

Аналогичные переломы на полулогарифмических анаморфозах зависимостей долговечности от напряжения можно наблюдать при совместном действии кислорода и напряжения, света и напряжения и т. п. В этом случае зависимости становятся выпуклыми²⁵, так как при малых напряжениях полимер разрушается почти независимо от того, какое напряжение на него действует.

В широком диапазоне температур уравнение (6) также обычно не выполняется. Так, например²⁶, для многих полимеров величина E резко изменяется вблизи их температуры хрупкости T_{xp} , что связано с тем,

что при $T > T_{xp}$ релаксационные процессы становятся конкурентоспособными по сравнению с механическим разрывом макромолекулы.

IV. «ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА СТАРЕНИЯ ПМ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ УСЛОВИЙ ИСПЫТАНИЙ К УСЛОВИЯМ ЭКСПЛУАТАЦИИ

1. Причины «изменения механизма»

Обычно при определении срока службы ПМ путем экстраполяции от более жестких условий ускоренных испытаний на более мягкие условия эксплуатации наибольшие затруднения вызывает не сама экстраполяция, а то, что на участке экстраполяции изменится механизм старения. Строго говоря, никакого «изменения механизма» на участке экстраполяции обычно не происходит. Критические изменения механизма крайне редки. Чаще всего они наблюдаются, вероятно, лишь при фазовом переходе жидкость — кристалл, который в чистом виде в полимерных материалах почти никогда не наблюдается. Даже после кристаллизации полимеров обычно химические изменения протекают по тому же механизму, что и в расплаве, в остающейся аморфной фазе полимерного материала.

Обычно происходит не изменение механизма старения, а лишь изменение лимитирующей стадии этого процесса. Например, в²⁷ при изучении кинетики термоокисления полиэтилена при повышенных температурах была найдена эффективная энергия активации процесса и на основе этих данных предсказано, что изоляция из этого полизтилена на трубопроводах при 60° будет пригодна к эксплуатации примерно 15 лет. Однако при этом прогнозе не было учтено то, что при высокой температуре кинетика расходования термостабилизатора определяется его участием в процессе окисления, а при низкой температуре, когда резко замедляется процесс окисления, имеющий относительно высокую энергию активации, термостабилизатор начинает расходоваться не за счет химического превращения, а в основном за счет диффузии из образца, которая является процессом с низкой энергией активации. В результате оказалось, что изоляция на трубопроводах выходит из строя не за 15 лет, а всего лишь за полтора года.

Аналогичный эффект наблюдается при изучении долговечности полимерных материалов при малых напряжениях²⁵. При больших напряжениях процесс лимитируется актом разрыва макромолекул под действием механического напряжения. В этих условиях уравнение Журкова хорошо выполняется, логарифм долговечности материала τ линейно связан с напряжением σ и параметром из уравнения Аррениуса E/RT . При малых напряжениях скорость этого процесса становится несущественной и на первый план выступают другие процессы, определяющие изменение свойств материала, например процесс его цепного окисления. В результате на зависимости $\lg \tau - \sigma$ в области малых напряжений наблюдается резкий перелом.

В обоих случаях никакого изменения механизма старения при более низких температурах и при меньших напряжениях не произошло. Диф-

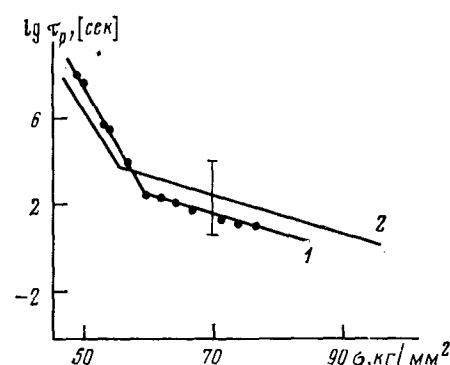


Рис. 3. Влияние напряжений на срок службы полипропилена; 1 — экспериментальные данные²³; 2 — расчет²² по схеме (10) с указанием ошибки расчета

фузия термостабилизатора происходила с неизменной энергией активации во всем диапазоне температур и при более высоких температурах, однако при высоких температурах скорость этого процесса была пре-небрежима мала по сравнению со скоростью окисления и поэтому не могла быть учтена при прогнозировании. Аналогично при больших напряжениях процесс окисления полимера протекает почти так же, как и при малых напряжениях, но при больших напряжениях скоростью этого процесса можно пренебречь по сравнению со скоростью разрыва напряженных молекул. Оба описанных эффекта связаны с обычным явлением конкуренции нескольких элементарных химических или физических процессов, составляющих существо механизма старения, причем на участке экстраполяции константы скоростей этих реакций монотонно изменяются в соответствии с уравнениями Аррениуса или Журкова.

Несколько более сложная ситуация возникает тогда, когда на участке экстраполяции происходит резкое изменение условий протекания элементарных актов либо химического превращения вещества, либо физического изменения структуры материала. Эту трудность иногда удается преодолеть, если известны закономерности изменения количественных характеристик элементарного акта при таком изменении условий.

Так, известно, что константы скорости бимолекулярных реакций в значительной мере определяются характером молекулярной подвижности среды. Молекулярная подвижность оказывает влияние как на транспорт реагентов друг к другу, так и на вероятность протекания химического взаимодействия в месте встречи реагентов. В работе²⁸ показано, что при переходе от жидкофазных систем к стеклообразным полимерным матрицам наблюдается так называемая нивелировка реакционной способности в рядах молекул разной химической структуры, принимающих участие в однотипных химических реакциях. Молекулы, различающиеся по своей реакционной способности в жидкой фазе на 2–4 порядка, в твердом полимере отличаются друг от друга лишь на 1–2 порядка. Это явление связано с резким изменением молекулярной подвижности среды и не зависит от химической структуры молекул среды.

На рис. 4 показано, что относительная реакционная способность реагентов в разных полимерных матрицах определяется разностью между температурой эксперимента и температурой стеклования среды T_g , которая, как известно³⁰, является мерой молекулярной подвижности среды в широком диапазоне температур. С помощью модели, учитывающей взаимное движение реагентов в клетке, в которой они встретились, показано³¹, что количественно явление нивелировки может быть описано соотношением

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{\text{TB}} = \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{\text{ж}}}, \quad (11)$$

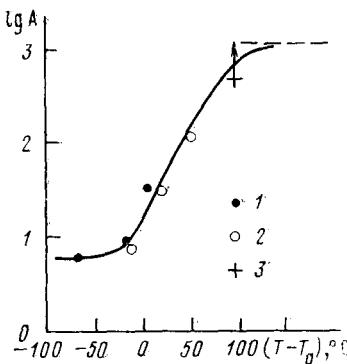
где k_1 и k_2 — вероятности химического превращения двух разных веществ в однотипной химической реакции в случае, если транспортом реагентов друг к другу и энергией активации процесса можно пренебречь. Индексы указывают, что процесс протекает в твердом полимере при $T < T_g$ или в жидкой фазе.

Используя уравнение (11) и данные об изменении коэффициентов диффузии реагентов и молекулярной подвижности среды, можно рассчитать изменение констант скоростей реакций на участке экстраполяции и оценить соотношение скоростей различных процессов в условиях эксплуатации. При этом, однако, не следует забывать, что (11) относится к элементарному акту химического превращения, а не к процессу

старения в целом, и поэтому подобные соотношения можно реально применять при известной кинетической схеме процесса старения ПМ.

Не только химические превращения, протекающие в полимерном материале, ответственны за его старение. Причиной изменения его свойств могут быть физические процессы, не изменяющие химической природы полимерного материала. Так, например, отличительной особенностью полимерного материала является то, что он часто эксплуатируется в термодинамически неравновесном состоянии. Большая длина полимерной молекулы резко замедляет протекание многих физических процессов. Это позволяет в течение долгого времени эксплуатировать полиме-

Рис. 4. Влияние молекулярной подвижности среды на относительную константу скорости (A) тушения синглетного кислорода. Полимерные матрицы: 1 — полистирол, 2 — сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5, $T_g \sim 35^\circ\text{C}$), 3 — полибутиадиен. Пунктирная прямая соответствует жидкой фазе²⁹



ры в состоянии, далеком с физической точки зрения от равновесного. Так, кристаллизующиеся полимеры эксплуатируются в частично аморфном состоянии, предварительная ориентация полимера сохраняется многие годы, а возникающие в полимере напряжения иногда релаксируют в течение всего срока службы материала^{27, 32}.

В связи с этим в ходе старения ПМ наряду с химическими превращениями материала происходит и физическая его перестройка, причем оба эти процессы могут протекать со сравнимыми скоростями. Изменение соотношения этих скоростей может быть еще одной причиной кажущегося «изменения механизма» старения ПМ. Так, если полимер эксплуатируется в стеклообразном состоянии, то за счет неравномерности протекания химического процесса по объему образца в нем могут возникать локальные внутренние напряжения, изменяющие в свою очередь константы скоростей элементарных реакций. При более высоких температурах процесс релаксации напряжений может протекать существенно быстрее, чем химическое превращение вещества, и при ускоренных испытаниях полимерного материала это явление может вообще не наблюдаться.

Решение вопроса о возможности возникновения подобных явлений на участке экстраполяции определяется состоянием исследований такой важной фундаментальной проблемы химической кинетики, как проблема влияния механических напряжений на кинетику старения полимерных материалов, а также вопроса о механизме возникновения внутренних напряжений и кинетике их изменения в ходе старения ПМ. Если первому вопросу в настоящее время уделяется относительно большое внимание³³, особенно в связи с эксплуатацией ПМ под нагрузкой, то второму, несмотря на несомненную его важность, посвящены лишь единичные работы³⁴.

В качестве другого примера, осложняющего влияния физической кинетики на решение вопроса о прогнозировании срока службы ПМ, можно рассмотреть физический процесс разориентации аморфной части по-

лукристаллического полимера. В условиях эксплуатации физический процесс разориентации полимерной нити идет с пренебрежимо малой скоростью. Между тем показано^{35, 36}, что химический процесс старения такой высокоориентированной нити часто качественно отличается от старения изотропного неориентированного полимера. В то же время всякое повышение температуры приводит не только к ускорению химического процесса, но и к ускорению физического процесса разориентации аморфной фазы полимера и, соответственно, к действительно качественному изменению химического механизма процесса старения. Таким образом при ускоренных испытаниях на процесс старения могут начать оказывать влияние процессы, роль которых при эксплуатации пренебрежимо мала.

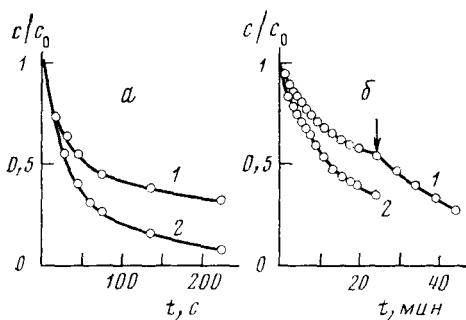


Рис. 5. Кинетика фотоокисления нафтаlena (0,025%) (а) и антрацена (0,5%) (б) в пленках полистирола на воздухе при облучении: 1 — без промежуточного прогрева, 2 — с промежуточным 15-минутным прогревом при 90° С в моменты, отмеченные точками. В момент, отмеченный стрелкой, введен промежуточный прогрев³⁷

На рис. 5 приведен еще один пример протекающего в полимерной матрице процесса, в котором конкурирует химическое превращение вещества и физический процесс перестройки локального окружения реагирующих частиц. Фотохимическое превращение углеводородов с конденсированными ядрами в стеклообразном полимере резко тормозится в условиях, когда концентрация реагентов изменилась относительно мало — происходит так называемая кинетическая остановка процесса^{37, 38}. Причина этого явления заключается в том, что фотохимический процесс протекает существенно быстрее физической перестройки локального окружения реагирующих частиц, при этом молекулы, находящиеся в благоприятных для химического превращения условиях, быстро расходуются и фотохимический процесс замедляется, так как в образце остаются лишь молекулы, находящиеся в неблагоприятных для реакции условиях.

При реальной эксплуатации полимерного материала, в который углеводороды с конденсированными ядрами внесены в качестве специальных добавок, например фотохромных или носителей информации, фотохимически активный свет менее интенсивен, чем в ходе ускоренных испытаний и действует не все время, процесс же физической перестройки матрицы протекает непрерывно с одинаковой скоростью и поэтому не лимитирует фотохимического разрушения добавки. В результате никакой кинетической остановки не наблюдается и процесс протекает существенно быстрее, чем можно было бы ожидать на основе формального рассмотрения результатов ускоренных испытаний³⁹.

Таким образом, может быть названо по крайней мере три причины «изменения механизма» старения ПМ при изменении условий старения.

1. Конкуренция различных элементарных реакций, составляющих механизм старения. Изменение условий может направить процесс старения по другому пути.

2. Влияние физической структуры полимерной матрицы на протекание элементарного акта химического превращения. Изменение этой

структуры в разных условиях может существенно изменять соотношение между константами скоростей элементарных реакций.

3. Конкуренция между процессами химического превращения ПМ и физического изменения его структуры.

Во всех рассмотренных случаях никакого изменения механизма процесса фактически не происходит, изменяется лишь его лимитирующая стадия. Именно для обнаружения таких возможных изменений лимитирующей стадии процесса фундаментальные исследования механизма старения материала могли бы оказать наибольшую помощь.

Даже качественные представления о механизме процесса могут иногда помочь решить вопрос об обоснованном прогнозе. Возможна постадийная экстраполяция разных элементарных процессов, протекающих в полимере независимо. Например, при термоокислении стабилизированного полимера надо учитывать не только расход термостабилизатора в реакции окисления, но и его расход за счет диффузии из полимера. Скорость же диффузии можно измерять независимыми методами. Сопоставляя затем результаты экстраполяции величин обеих скоростей на условия эксплуатации, можно выявить процесс, определяющий скорость расходования стабилизатора. При кинетической остановке фотохимического процесса данные о скоростях перестройки локального окружения частиц также можно получить независимым методом⁴⁰ и тем самым оценить роль этого процесса в условиях эксплуатации.

Таким образом, уже качественное понимание основных стадий процесса старения ПМ существенно облегчает решение задачи прогнозирования срока службы.

2. Прогнозирование срока службы ПМ — кинетическое исследование

Возможность «изменения механизма» старения ПМ делает решение задачи прогнозирования срока его службы весьма неопределенным. Можно даже утверждать, что должны существовать случаи, когда обоснованное прогнозирование вообще невозможно, во многих случаях степень риска, по-видимому, не удастся охарактеризовать количественно; тем не менее поскольку проблема определения срока службы существует, необходимо искать пути оптимального ее решения.

Задача сводится фактически к тому, чтобы обнаружить возможное «изменение механизма» старения уже при испытании полимерного материала. Тривиальный путь состоит в проведении испытаний, максимально приближенных к условиям эксплуатации. Естественно, что все возможности этого пути должны быть использованы, однако этот способ не решает проблему прогнозирования, но лишь сводит ее к моделированию условий эксплуатации в лаборатории, что, как уже отмечалось выше, не всегда возможно.

Остается единственный путь — получение максимально возможной информации из результатов испытаний ПМ.

Особенность полимерного материала состоит в том, что в нем практически отсутствуют скачкообразные изменения структуры, характерные, например, для фазовых переходов в низкомолекулярных соединениях. Это позволяет надеяться на то, что «изменение механизма» старения ПМ также не будет происходить скачком. Однако «изменение механизма» может происходить не только в силу изменения внешних условий, но и по мере старения ПМ, и на разных глубинах превращения материала процесс будет лимитироваться разными его стадиями. Поэтому исследование кинетики изменения свойств ПМ вплоть до глубоких стадий превращения значительно более информативно, чем просто определение

срока службы материала, так как оно может выявить признаки «изменения механизма старения» в условиях, когда это изменение еще не определяет срока службы материала.

Рассмотрим преимущества кинетического подхода на таком формальном примере. Пусть кинетика изменения свойств материала может быть описана суммой двух экспонент:

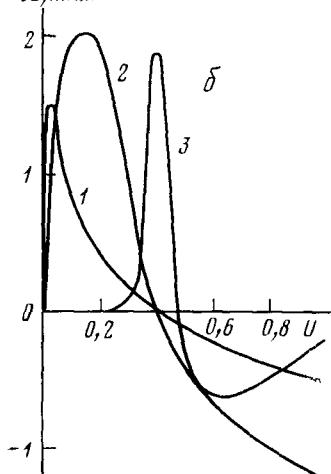
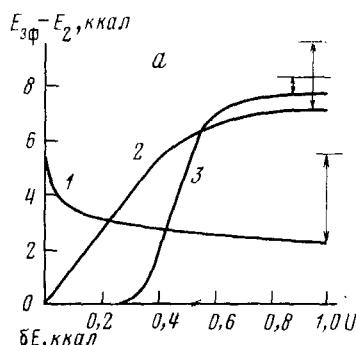


Рис. 6

$$U/U_0 = \gamma e^{-k_1 t} + (1-\gamma) e^{-k_2 t}, \quad (12)$$

причем константы k_1 и k_2 изменяются с температурой по закону Аррениуса с разной энергией активации, а коэффициент γ от температуры не зависит. Например, γ может характеризовать долю одной из составляющих композиционного материала, если количественная

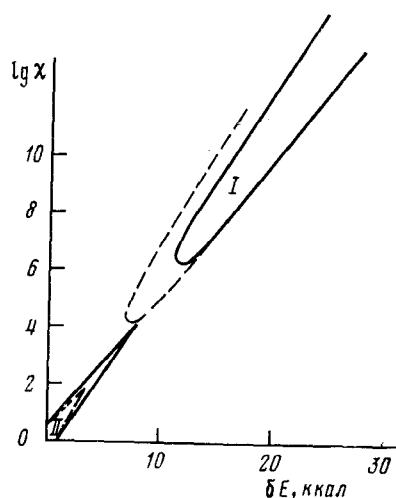


Рис. 7

Рис. 6. а — Изменение эффективной энергии активации времени достижения величины U^0 , кинетика изменения которой описывается уравнением (13). Температурный интервал 360—400 К; б — отклонение от закона Аррениуса. Расчет проведен при $E_1 - E_2 = 5,5$ (1), 9,6 (2) и 8,3 ккал/моль (3) и $\chi = \frac{k_1}{k_2} e^{\frac{(E_1 - E_2)}{400R}} = 10^3$ (1) и 10^6 (2, 3). Величина $E_1 - E_2$ отмечена около соответствующих кривых стрелками

Рис. 7. Условия обнаружения отклонений от закона Аррениуса кинетики процесса, описываемого уравнением (13); $\chi = \frac{k_1}{k_2} e^{\frac{(E_1 - E_2)}{400R}}$; I — область, где при измерении начальных скоростей $\delta E > 0,8$ ккал/моль; II — область, где не обнаруживается отклонения от экспоненциального закона изменения U . Сплошная линия для интервала температур 360—400 К, пунктир — 320—400 К, $\gamma = 0,5$

характеристика свойства материала U является результатом аддитивного действия двух составляющих этого материала, обладающих разной термической устойчивостью.

Если срок службы такого материала характеризовать, как время уменьшения величины U до некоторого предела U^0 , то очевидно, что эффективная энергия активации измеренного таким образом срока службы будет зависеть от величины U^0 (рис. 6). На рис. 6а показано, как изме-

няется эффективная энергия активации $\bar{E}_{\text{аф}}$ срока службы такого материала при разных значениях U^0 . Видно, что в зависимости от соотношения энергий активации и предэкспоненциальных множителей констант k_1 и k_2 величина $E_{\text{аф}}$ может как расти, так и падать по мере изменения U^0 .

На рис. 6б показано, насколько точно при этом выполняется закон Аррениуса. За меру точности его выполнения принята разность расчетных значений энергии активации δE при 360 и 400 К. Видно, что заметные отклонения от закона Аррениуса, например, $\delta E = 1 \text{ ккал}$, наблюдаются в относительно узких интервалах значений U^0 , при остальных же значениях U^0 закон Аррениуса удовлетворительно выполняется и практически невозможно обнаружить сложный характер изменения срока службы материала от температуры.

Если измерять лишь начальные скорости изменения U , то отклонения от закона Аррениуса можно обнаружить только в случае, если скорости изменения обоих слагаемых в (12) сравнимы. На рис. 7 приведены результаты численного расчета, показывающие, что даже в достаточно широком температурном интервале измерений на плоскости координат $\chi - \delta E$, где $\chi = (k_1/k_2)e^{\delta E/RT}$, а $\delta E = E_1 - E_2$, имеется лишь относительно небольшая область, в которой можно обнаружить отклонения от закона Аррениуса (на рис. 7 заштрихована область, где в интервале температур 360—400 К величина $\delta E > 1 \text{ ккал/моль}$). Если же следить за кинетикой процесса, причем до глубины превращения всего в 75%, то при $\gamma = -0,5$ и при 5%-ной точности измерения отклонения от экспоненциального закона изменения величины U (и, следовательно, отклонения от закона Аррениуса) можно обнаружить почти при любых соотношениях констант. Исключение составляет небольшая область малых значений δE и χ .

Приведенный пример показывает, насколько более информативны кинетические измерения по сравнению с «точечными» измерениями срока службы материала. Поэтому прогнозирование срока службы материалов должно основываться не на экстраполяции зависимости срока службы материала от условий испытаний, а на экстраполяции величины параметров, с помощью которых описывается кинетика изменения свойств материала в разных условиях. При этом желательно иметь данные не только о небольших «допустимых» изменениях свойств материала, но и о кинетике изменения этих свойств до возможно более глубоких стадий.

Возможно, что такие измерения кинетики изменения свойств полимера в поле механических сил позволили бы обнаружить признаки влияния на старение полимера механических напряжений при малых нагрузках, а процесса окисления — при больших, и не возникло бы вопроса об изменении механизма процесса. Возможно также, что изучение, например, кинетики расходования термостабилизатора при высокотемпературном окислении полиэтилена позволило бы обнаружить диффузионную составляющую его расходования и сделать правильный прогноз термостойкости полиэтилена в условиях эксплуатации.

V. УЧЕТ НЕПОСТОЯНСТВА УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

1. Формулировка проблемы

Экстраполяция результатов жестких, форсированных ускоренных испытаний полимерного материала к более мягким условиям его эксплуатации, переход от высоких температур к низким, от больших интенсивностей излучения или больших нагрузок к малым — все это лишь одна сторона проблемы прогнозирования срока службы ПМ. Не менее сложно учесть не просто изменение условий эксплуатации по сравнению с ускоренными испытаниями, а то, что в ходе эксплуатации материал находит-

ся обычно в непрерывно изменяющихся условиях. День сменяется ночью, влажный период сухим, интенсивная эксплуатация периодом хранения и т. д.

Обычно при ускоренных испытаниях материал помещается в условия, неизменные в течение всего испытания. Проведя такие испытания в разных условиях, можно получить математическое описание процесса в любых условиях. Если условия эксплуатации находятся внутри диапазона условий испытаний, то, казалось бы, задача прогнозирования решена, так как интерполяцию в отличие от экстраполяции можно проводить с любой степенью точности, необходимо лишь иметь достаточно большой объем экспериментального материала. Однако это верно только в случае, если прогнозируется изменение свойств материала в постоянных, как и в ходе испытаний, условиях. Вопрос же с тем, как должны изменяться свойства материала в переменных условиях остается по существу открытым.

Допустим, кинетика изменения некоего свойства материала Y описывается в постоянных условиях уравнением

$$Y = k_1(1 - e^{-k_2 t}), \quad (13)$$

где k_1 и k_2 — эффективные константы, изменяющиеся с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса. Рассмотрим вопрос о том, как описывать этот процесс в переменных условиях при переменной температуре. Подставлять в (14) изменяющиеся во времени значения k_1 и k_2 , вряд ли имеет смысл, так как снижение температуры, приводящее к уменьшению k_2 , обычно не приводит к такому же уменьшению Y , и наоборот, кинетика процесса при высоких температурах обычно не зависит от того, сколько времени образец находится при низкой температуре, когда величина k_2 была близка к нулю. Подставить в уравнение (13) среднюю температуру не всегда возможно. Например, о какой средней температуре надо говорить, если необходимо выяснить, как изменяются свойства ПМ при его остывании или, наоборот, при его нагреве с постоянной скоростью.

Еще более осложняется вопрос, когда на ПМ воздействует несколько факторов. Например²⁵, на начальной стадии фотоокисления полиолефинов кинетика изменения их механических свойств определяется параметром

$$\Omega = kI^2t^3, \quad (14)$$

где k — константа, изменяющаяся с температурой по закону Аррениуса, а I — величина, пропорциональная интенсивности падающего на образец света.

Подставлять в (14) среднюю температуру и интенсивность света также нельзя, так как надо учитывать, с одной стороны, что температура и интенсивность света обычно сильно коррелируют друг с другом, а, с другой стороны, очевидно, что можно пренебречь теми промежутками времени, в которые интенсивность света и температура достаточно малы.

Некоторые авторы⁶ предлагают продифференцировать уравнения типа (13), (14) по времени, а затем из полученного выражения исключить время, или с самого начала искать математическое описание процесса не в виде зависимости кинетики изменения свойства во времени, а в виде зависимости скорости процесса от текущих свойств материала, т. е. проделать преобразования вида

$$\mathbf{Y} = f(\mathbf{X}, t), \quad \mathbf{X} = \text{const}, \quad t = \varphi(\mathbf{X}, t); \quad (15)$$

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{X}, \varphi(\mathbf{X}, \mathbf{Y})) = \psi(\mathbf{X}, \mathbf{Y}).$$

Заменив частную производную полной, получаем:

$$\frac{d \mathbf{Y}}{d t} = \psi(\mathbf{X}(t), \mathbf{Y}). \quad (16)$$

Таким образом, вместо (14) и (15) получим уравнения:

$$\frac{d \mathbf{Y}}{d t} = k_2(k_1 - Y), \quad (17)$$

$$\frac{d \Omega}{d t} = 3(kI^2\Omega^2)^{1/3}. \quad (18)$$

Решая подобные уравнения в переменных условиях, можно найти математическое описание кинетики изменения свойств Y и Ω во времени:

$$Y = e^{-\int_0^\tau k_2 dt} \int_0^\tau k_1 k_2 e^{0 \int_0^t k_2 dt} dt, \quad (19)$$

$$\Omega = \left(\int_0^\tau (kI^2)^{1/3} dt \right)^3. \quad (20)$$

В общем случае при описании кинетики изменения свойств ПМ нельзя произвольно применять ни один из рассмотренных приемов. По существу в данном случае стоит та же задача, что и кибернетическая задача о предсказании поведения «черного ящика», которую нельзя решить, имея данные о его поведении лишь в постоянных условиях. Так, рассмотренное выше уравнение (14) может описывать кинетику накопления продукта реакции, образующегося по двум разным кинетическим схемам.

1. Накопление продукта реакции в одной из двух параллельных реакций:



$$[B] = \frac{k'}{k' + k''} [A]_0 (1 - e^{-(k'+k'')t}). \quad (22)$$

Кинетическая схема (22) может моделировать процесс старения, который инициируется радикалами, образующимися при распаде какого-либо инициатора. В этом случае C — продукты внутриклеточного взаимодействия активных центров, не приводящие к изменению свойств материала.

2. Накопление неустойчивого продукта в реакции нулевого порядка:



$$[B] = \frac{w_i}{k_d} (1 - e^{-k_d t}). \quad (24)$$

Кинетическая схема (23) также может моделировать процесс старения, где B — неустойчивый продукт реакции, способный регенерироваться в исходное положение.

Таким образом, две качественно различные кинетические схемы приводят формально к одному и тому же описанию кинетики процесса в по-

стоянных условиях. Однако в переменных условиях схемы (21) и (23) приводят к разным решениям. Из (21) получаем:

$$[B] = \int_0^{\tau} k' [A]_0 e^{-\int_0^t (k'+k'') dt} dt, \quad (25)$$

или, перейдя к обозначениям (14):

$$[B] = \int_0^{\tau} k_1 k_2 e^{-\int_0^t k_2 dt} dt. \quad (26)$$

Из (23) имеем:

$$[B] = e^{-\int_0^{\tau} k_d dt} \int_0^{\tau} w_i e^{0} dt = e^{-\int_0^{\tau} k_2 dt} \int_0^{\tau} k_1 k_2 e^{0} dt. \quad (27)$$

Очевидно и качественное различие кинетики изменения величины $[B]$ в переменных условиях. В соответствии со схемой (21), концентрация B в любых условиях может только необратимо увеличиваться. Установление же стационарной концентрации B при постоянных условиях в соответствии с (23) является следствием равенства скоростей образования и расходования этого продукта, поэтому в переменных условиях концентрация B может как расти, так и уменьшаться.

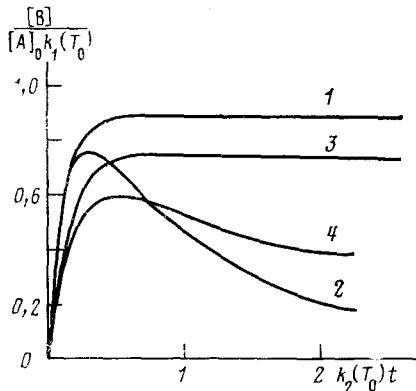


Рис. 8. Кинетика изменения концентрации B при изменении температуры в соответствии с (28) при кинетической схеме (21)—1, 3 и (23)—2, 4. Расчет проведен при $k_2 RT_0/E_2 \gamma = 4$ (1, 2) и 10 сек^{-1} (3, 4) и при $E_1 = E_2$ ($E' = 2E''$, $E_w = 2E_a$)

Сказанное выше можно проиллюстрировать таким численным расчетом. Пусть образец мгновенно нагрет до температуры T_0 , а затем медленно остывает так, что температура изменяется в соответствии с уравнением

$$T = T_0 / (1 + \gamma t). \quad (28)$$

При таком законе изменения температуры уравнения (26) и (27) могут быть решены в квадратурах, если константы скоростей k_1 и k_2 изменяются с температурой по закону Аррениуса.

В случае, если остывание образца происходит достаточно медленно, т. е. если

$$\gamma < \frac{k_2(T_0) RT_0}{E_2},$$

то кинетическая кривая изменения $[B]$, описываемая уравнением (27), проходит через максимум, которого никак нельзя ожидать при накоплении конечного продукта B в соответствии со схемой (21). На рис. 8 при-

веден численный пример расчета кинетических кривых по уравнениям (26) и (27). Таким образом, для экстраполяции результатов лабораторных испытаний на переменные условия эксплуатации недостаточно результатов испытаний в постоянных условиях, и необходима разработка специальных программ, позволяющих описывать кинетику старения материала в переменных условиях.

2. Принцип суперпозиции или суммирования нарушений

Часто на практике для определения срока службы ПМ используется так называемый принцип суперпозиции или суммирования нарушений, возникающих в ходе старения^{12, 14}. Этот принцип основан на предположении, что разрушение материала в любых условиях протекает необратимо и независимо от предыстории образца. В зависимости от условий изменяется лишь эффективность разрушения материала. В соответствии с этим принципом полагают⁸, что для каждого материала должна существовать некая однозначная функция повреждаемости материала ω , которая в ходе старения монотонно растет. При этом приращение величины ω пропорционально эффективности старения материала в данных условиях и времени, в течение которого материал в этих условиях находится.

$$\Delta\omega = \psi(\mathbf{X}) \Delta t. \quad (29)$$

Соответственно в переменных условиях величина ω получается как результат суммирования различных воздействий \mathbf{X}_i :

$$\omega = \sum \psi(\mathbf{X}_i) \Delta t_i. \quad (30)$$

Причем поскольку изменение свойств материала представляет собой результат независимого действия разных условий, то предполагается, что старение протекает с одной и той же эффективностью независимо от последовательности воздействия различных условий на материал.

Уравнение (30) можно записать в дифференциальной форме для случая непрерывного изменения условий эксплуатации:

$$\frac{d\omega}{dt} = \psi(\mathbf{X}) \quad (31)$$

и обобщить для случая многомерности эксплуатационных свойств материала:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \varphi(\mathbf{Y}) \psi(\mathbf{X}). \quad (32)$$

Из уравнения (32) следует необходимый признак применимости принципа суперпозиции — однозначность траектории изменения свойств материала в любых условиях эксплуатации. Действительно, из (32) следует, что

$$\frac{\partial y_i}{\partial y_j} = \frac{\varphi_i(\mathbf{Y})}{\varphi_j(\mathbf{Y})}, \quad (33)$$

где индексами i и j обозначены составляющие векторов \mathbf{Y} и $\varphi(\mathbf{Y})$.

Материал выходит из строя тогда, когда вектор \mathbf{Y} достигает некоторого значения \mathbf{Y}_z^* , т. е.

$$\int_{Y_0}^{Y_z} \frac{d\mathbf{Y}}{\varphi(\mathbf{Y})} = \int_0^\tau \psi(\mathbf{X}) dt, \quad (34)$$

* В общем случае \mathbf{Y}_z представляет собой не точку, а характеристику границы области эксплуатационной пригодности материала.

где верхний предел интегрирования τ — срок службы материала.

Если условия эксплуатации постоянны, то

$$\tau = \tau_0 = \frac{1}{\psi(X)} \int_{Y_0}^{Y_z} \frac{dY}{\varphi(Y)}, \quad (35)$$

Выразим теперь $\psi(X)$ через τ_0 и подставим полученное выражение в (34), предполагая, что аргумент X зависит от времени. Произведя сокращения, приходим к известному уравнению Бейли:

$$\int_0^{\tau} \frac{dt}{\tau_0(X(t))} = 1. \quad (36)$$

Таким образом, уравнение Бейли можно применять только для тех процессов, механизм которых можно описать в виде (32). В частности, из (32) следует, что принцип суперпозиции применим ко всем процессам, кинетика которых определяется одним элементарным актом. Но он перестает быть применимым уже для описания кинетики накопления продуктов реакции в процессе, состоящем из двух параллельных реакций (21), так как частная производная является функцией температуры; например из (21) следует:

$$\frac{\partial [B]}{\partial [A]} = \frac{k'}{k' + k''}.$$

Часто принцип суперпозиции оказывается применимым при рассмотрении старения материалов, эксплуатирующихся в критических условиях, когда небольшое изменение свойств материала приводит к выходу изделий из строя. В этом случае резко снижается требование о однозначности траектории изменения свойств материала. Фактически в уравнении, описывающем изменение свойств материала, его текущие свойства могут быть заменены исходными. Тогда принцип суперпозиции может быть применен всегда, если скорость старения определяется исходными свойствами материала.

Так, он становится применимым для процесса, состоящего из двух параллельных реакций. Действительно, скорость накопления определяется только исходной концентрацией вещества A.

$$\frac{d[B]}{dt} = k' [A]_0.$$

Тем не менее с его помощью нельзя описать процесс накопления продукта последовательной реакции или любой реакции, протекающей по автокаталитическому закону.

В частности, общепринято^{3, 41}, что старение многих полимерных материалов представляет собой цепной вырожденно разветвленный процесс. Кинетика этого процесса носит ярко выраженный автокаталитический характер. Соотношение между скоростями накопления разветвляющегося продукта, образующегося обычно в реакции продолжения цепи, и продуктов, образующихся в актах инициирования цепи — эффективная длина цепи — обычно сильно зависит от условий протекания процесса, что ведет к невыполнению соотношения (33) и соответственно к неоднозначности траектории изменения свойств материала. Поэтому уравнение Бейли обычно неприменимо для цепных разветвленных процессов.

В связи с относительно широкой распространностью методов прогнозирования, основанных на принципе суперпозиции, сейчас особенно остро стоит вопрос о выявлении признаков механизма процесса и харак-

теристик переменных условий эксплуатации, для которых применение этого принципа может приводить к существенным ошибкам. Особенно важно уметь обнаруживать эти признаки в ходе ускоренных испытаний материалов, механизм старения которых практически неизвестен.

3. Обобщение принципа суперпозиции

Принцип суперпозиции является частным случаем более общего приема, рассмотренного выше (см. стр. 1540), который заключается в измерении скорости изменения свойств материала в различных условиях. Уравнение (32) является частным случаем уравнения (16). Однако, как было показано выше, формальное применение даже более общего уравнения (16) не всегда позволяет прогнозировать изменение свойств материала в переменных условиях.

Между тем очевидно, что если измерены мгновенные скорости изменения всех свойств материала при любых возможных сочетаниях этих свойств

$$w(\mathbf{Y}, \mathbf{X}) = \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_{\substack{\mathbf{Y}=\mathbf{Y}_0 \\ t=0}}, \quad (37)$$

то кинетика изменения свойств этого материала в любых условиях может быть описана путем решения дифференциального уравнения:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = w(\mathbf{Y}, \mathbf{X}(t)). \quad (38)$$

По существу уравнения (16) и (38) означают одно и то же; отличием уравнения (38) является лишь то, что входящий в него вектор \mathbf{Y} должен характеризовать не некоторые (например, важные для практики) свойства материала, а все его свойства, определяющие кинетику старения. При получении же (16) частная производная была без всяких оснований заменена полной. Строгий переход к (16) или (38) предполагает, что (16) представляет собой систему дифференциальных уравнений, учитывающих не только кинетику накопления B и Ω в рассмотренных выше примерах, но и кинетику расходования исходного вещества и кинетику изменения концентрации разветвляющего цепь продукта.

В результате получим систему уравнений, идентичную системе уравнений химической кинетики.

Вместо (17) из кинетической схемы (21) получим:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= k_1 k_2 \frac{[A]}{[A_0]}, \\ \frac{d[A]}{dt} &= -k_2 [A], \end{aligned} \quad (39)$$

а вместо (18) для случая фотоокисления полиолефинов будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{dt} &= I[P], \\ \frac{d[P]}{dt} &= \sqrt{kI[P]}, \end{aligned} \quad (40)$$

где $[P]$ — концентрация разветвляющего продукта.

В общем случае получаемые системы уравнений могут по форме отличаться от систем уравнений химической кинетики, однако их структура должна отражать, так сказать, логику протекающего процесса и учитывать изменение всех свойств материала, действительно определяющих его кинетику.

К сожалению, данные об изменении всех необходимых свойств материала получить не всегда возможно. Например, в цепном процессе иногда трудно следить за кинетикой изменения концентрации разветвляющего продукта, так как может быть неизвестна его природа, а при известной природе концентрация этого продукта может быть ниже возможностей анализа.

В настоящее время нет строгой методики, позволяющей выяснить, изменение каких свойств материала является первопричиной изменения остальных его свойств. Неясно даже, может ли вообще быть создана такая общая методика или решение этого вопроса останется надолго компетенцией высококвалифицированных специалистов, обладающих большим опытом исследований полимерных материалов данного класса. Методы оценки значимости различных факторов с использованием факторного анализа⁴² пока вряд ли здесь применимы, так как они не позволяют выявить причинно-следственную связь между различными внешними факторами и свойствами материала. Построение же уравнений, аналогичных (38), которые учитывают изменение всех свойств материала и все факторы внешних условий, слишком трудоемко.

Таким образом, обобщенный принцип суперпозиции показывает, что существует принципиальная возможность решения задачи экстраполяции результатов лабораторных испытаний на любые переменные условия эксплуатации. Однако этот же принцип показывает, сколь трудоемок путь решения этой задачи без привлечения сведений о механизме старения материала.

С экспериментальной точки зрения из принципа суперпозиции вытекает, что для прогнозирования наиболее существенно измерение скорости изменения свойств по-разному состаренного материала, а не кинетики изменения этих свойств в неких условиях, пусть достаточно хорошо с какой-то точки зрения моделирующих условия эксплуатации материала.

VI. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ПРИ ПОСТАНОВКЕ ЗАДАЧИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ

Точность определения срока службы материала обычно ограничивается не только сложностью экстраполяции результатов испытаний на любые сколь угодно сложные условия эксплуатации. Ее в значительной мере определяет то, насколько точно известны заранее условия эксплуатации материала и насколько хорошо сформулированы требования, предъявляемые к материалу в изделии.

Эти на первый взгляд простые задачи на практике оказываются достаточно сложными, ибо только имея представления о том, какие факторы определяют изменение свойств материала в ходе старения, можно понять, какие из условий эксплуатации действительно определяют кинетику старения ПМ, и соответственно узнать, насколько точно эти условия заранее известны. Только зная, как между собой взаимосвязаны различные свойства материала, можно точно сформулировать требования к стабильности изделия из этого материала.

Ниже рассмотрено несколько примеров, иллюстрирующих суть данной проблемы.

1. Связь кинетики изменения практически важных свойств ПМ с механизмом старения

Любой полимерный материал характеризуется некоторой совокупностью свойств. С точки зрения практики важны «внешние» свойства материала — его прочность, блеск, влаго- или газопроницаемость, прозрачность, диэлектрические потери, горючность и т. д. Обычно это не те свойства, которые определяют кинетику старения материала; их изменение является следствием физико-химических процессов, протекающих в материале в ходе его старения. Для регистрации кинетики старения материала, для выяснения механизма этого процесса, обычно измеряются совсем другие свойства материала; изменение его состава, образование и гибель активных частиц в нем, характеристики подвижности отдельных фрагментов макромолекул и т. п. Между тем срок службы материала определяется кинетикой изменения именно практически важных свойств. В связи с этим при прогнозировании срока службы материала первостепенное значение приобретает решение проблемы взаимосвязи различных свойств ПМ.

В настоящее время имеется относительно большое число работ, в которых регистрируется кинетика изменения практически важных свойств в ходе старения многих полимеров⁴³. Известна связь между некоторыми свойствами ПМ. Например, диэлектрические потери коррелируют с количеством полярных групп в полимере⁴⁴, эластичность полимера связана с долей и химической структурой аморфной фазы полимера⁴⁵. Но, к сожалению, почти отсутствуют работы о количественной связи между кинетикой изменения свойств ПМ и механизмом его старения. Такая связь установлена в работе⁴⁶ при рассмотрении кинетики изменения свойств при старении полиолефинов. Показано, что изменение любых физико-механических характеристик полиолефинов определяется не только количеством света, упавшего на образец, но существенно зависит от интенсивности фотохимически активного света. Чем выше интенсивность света, тем менее эффективно, в расчете на квант упавшего на образец света, происходит изменение свойств.

Этот результат легко объяснить на основе данных о механизме окисления этого полимера. Окисление полиолефинов представляет собой цепную реакцию с вырожденным фоторазветвлением на продуктах реакции и с квадратичным обрывом цепи⁴⁵. Этот процесс тоже протекает более эффективно при меньших интенсивностях света, так как один из основных разветвляющих продуктов, гидроперекись, накапливается в реакции продолжения цепи, длина которой при квадратичном обрыве цепи, как известно, тем больше, чем меньше скорость инициирования, т. е. чем меньше интенсивность света.

В⁴⁶ установлена однозначная количественная связь между кинетикой изменения механических свойств полипропилена и общим количеством актов инициирования цепей окисления, произошедших в полимере за все время процесса (дозой радикалов). Эта связь чисто эмпирическая; точно не известна ни причина такой связи, ни ее закономерности. Более того, показано даже, что форма зависимостей механических характеристик от дозы радикалов различна для приготовленных по-разному образцов полимера. Тем не менее уже установление однозначности такой связи позволило рассчитывать кинетику изменения механических свойств в любых условиях. Подробности этого исследования приведены в работе³⁶.

2. Характеристика условий эксплуатации

Точность определения срока службы в значительной мере определяется тем, насколько точно заданы условия эксплуатации материала в изделии. Иногда считают определение характеристик условий эксплуатации простой задачей, обращая внимание лишь на трудность определения внутренних напряжений в образце или динамических характеристик нагрузок на него.

Однако на самом деле факторов, действующих на полимер в ходе эксплуатации, слишком много и не всегда даже методы факторного планирования могут выявить наиболее значимые из них. Например, только специальные исследования позволили выявить, что скорость атмосферной коррозии металлов в значительной мере определяется концентрацией сернистых соединений в атмосфере⁴⁷.

Часто только понимание основных черт механизма старения полимерного материала позволяет выявить основные факторы, определяющие срок службы материала. При этом иногда оказывается, что определение характеристик условий эксплуатации выливается в самостоятельную научную задачу. Так, например, к началу 70-х годов были ясны основные черты механизма старения полиолефинов в атмосферных условиях и имелись все необходимые данные о константах скоростей элементарных реакций. Однако и это не позволило решить вопрос об определении срока службы этих полимеров в различных климатических зонах. Дело в том, что старение полиолефинов на открытом воздухе происходит в основном за счет поглощения света алифатическими гидроперекисями. Алифатические же гидроперекиси поглощают свет лишь в крайней ультрафиолетовой части солнечного спектра, интенсивность этой составляющей сильно зависит от положения солнца над горизонтом и от широты места. Регулярных прямых измерений ультрафиолетовой составляющей солнечного спектра нигде в мире, кроме метеостанции Московского университета, не проводилось. Поэтому задача прогнозирования срока службы полиолефинов в реальных условиях была неразрешима до тех пор, пока не появилось специальное исследование⁴⁸, показывающее как по данным об облачности и географическом положении места измерений можно теоретически рассчитать усредненные характеристики интенсивности и спектрального состава солнечного излучения в УФ-части спектра. В результате была разработана специальная программа для ЭВМ, позволяющая по данным рядовой метеостанции рассчитывать кинетику изменения свойств полиолефинов в любой точке земного шара⁴⁹.

Совсем другая проблема возникла при рассмотрении упомянутого уже выше вопроса о прогнозировании срока службы полиолефинов, изолирующих трубопроводы²⁷. Неудача первичного прогнозирования в данном случае связана с тем, что не был учтен контакт полимера с окружающей его средой.

Своеобразной характеристикой условий эксплуатации полимера может оказаться размер изделия. Многие полимерные материалы эксплуатируются в пластифицированном состоянии. Увеличение размеров изделий из такого материала приводит к двум противоположным явлениям. С одной стороны, в изделиях большого размера обычно возникают большие напряжения, что сокращает срок службы изделия. С другой стороны, пластификатор меньше диффундирует из изделия большого размера и оно дольше сохраняет свои исходные свойства.

Прогнозирование срока службы материала в таком изделии оказывается достаточно сложной проблемой, и возникает вопрос об экстраполяции результатов лабораторных испытаний не только по привычным

характеристикам условий эксплуатации (температура, влажность, напряжение), но и по параметрам размера образца.

В данном разделе не ставилась задача всесторонне рассмотреть вопрос о формулировке исходных данных, необходимых для определения срока службы полимерного материала; это самостоятельная и достаточно сложная задача. Приведенные примеры лишь иллюстрируют значимость этой проблемы, которой уделяется пока недостаточное внимание.

VII. О КИНЕТИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ МЕХАНИЗМОВ СТАРЕНИЯ ПМ

Проведенный в предыдущих разделах анализ показывает, что упрощенные подходы к прогнозированию, пригодные в случае, если старение ПМ лимитируется одним элементарным актом, обычно неприменимы для прогноза изменения свойств реальных материалов, механизм старения которых представляет собой сложную совокупность различных элементарных процессов.

Поэтому сбоснованное прогнозирование должно основываться, с одной стороны, на выявлении основных признаков возможного механизма старения материала, с другой стороны, на разработке ряда типовых методов прогнозирования, пригодных для наиболее распространенных механизмов старения. Таким образом, основой прогнозирования должна быть классификация возможных механизмов старения ПМ по необходимым для такого прогноза признакам.

В настоящее время, к сожалению, нельзя указать ни одной работы, в которой дается достаточно полная классификация механизмов старения ПМ. Тем не менее, хотя и несколько стихийно, но такая классификация создается. Процессы старения делятся на классы по разным признакам: по химической структуре полимера, по условиям старения, по физической и химической природе процессов, преобладающих в ходе старения, по тому, какие свойства полимера наиболее практически важны. Примеры различных процессов в соответствии с разными способами классификации приведены в таблице.

Однако не эти признаки должны лежать в основе той классификации процессов старения, которая необходима при определении срока службы полимерного материала. Необходима кинетическая классификация механизмов старения. Зачатки такой классификации также имеются.

Известно, что процесс старения полимерного материала чаще всего не простая необратимая реакция. Во многих случаях это цепной процесс, а прогнозирование кинетики изменения свойств материала, разрушающегося по цепному механизму, как мы уже видели в предыдущих разделах, требует качественно иного подхода, чем в случае простой необратимой реакции. Между тем в разных полимерных материалах и в разных условиях кинетика цепного процесса может быть также качественно различной. Так, чистые полиолефины и, по-видимому, многие каучуки окисляются по механизму цепной вырожденно разветвленной реакции с квадратичным обрывом^{36, 41}.

Введение в полиолефин термостабилизатора приводит к появлению в кинетической схеме процесса фактически всего одной дополнительной элементарной реакции — взаимодействия термостабилизатора с перекисным радикалом. Но кинетика процесса качественно изменяется, так как обрыв цепи становится линейным. Относительно медленное изменение скорости накопления гидроперекиси по квадратичной параболе в чистых полиолефинах сменяется в термостабилизированном полиолефине характерной зависимостью с так называемым периодом индукции. В начале процесса в течение длительного промежутка времени разветвляющий

Способы классификации процессов старения

Признак, лежащий в основе классификации	Примеры процессов
Химическая природа материала	Старение полиолефинов » поливинилхлорида » полiamидов » каучуков и эластомеров » полиуретанов » эпоксидных соединений
Воздействие на материалы	Окислительная деструкция фотоокисление термодеструкция фотолиз механодеструкция хемодеструкция радиационная деструкция
Природа физико-химического процесса	Радикальные превращения в полимере фотохимические превращения структурообразование полимеров кристаллизация релаксационные процессы
Необходимые для практики свойства	Изменение механических свойств изменение диэлектрических свойств газовыделение растрескивание

продукт — гидроперекись почти не накапливается, а затем ее концентрация почти экспоненциально растет⁵⁰. Несмотря на химическое сходство обоих процессов, они резко различны кинетически.

Совсем другими кинетическими закономерностями обладает цепной неразветвленный процесс. Скорость его в постоянных условиях практически неизменна, но зависимость от температуры и скорости инициирования может иметь сложный характер. Примером такого рода процессов может быть фоторазрушение многих полимеров, происходящее за счет поглощения света молекулой самого полимера.

Таким же образом можно рассмотреть разного рода фотохимические процессы. Наряду с процессами, идущими как обычная одноквантовая реакция, известны двухквантовые процессы, идущие с последовательным поглощением двух квантов света, и даже многоквантовые цепные процессы, в которых каждый акт продолжения цепи требует поглощения нового кванта света. С кинетической точки зрения все это качественно различные процессы.

Наряду с химическими изменениями в ходе старения протекают и физические процессы: кристаллизация и рекристаллизация, диффузия различных компонентов полимерного материала и продуктов реакции. В полимере возникают и релаксируют разного рода напряжения, происходит его ориентация или разориентация. Роль всех этих процессов необходимо также учитывать, классифицируя возможные кинетические особенности процессов старения.

Современные исследования процессов старения полимерных материалов обычно направлены на доказательство существования и определение количественных характеристик отдельных элементарных актов процесса, можно сказать, на выявление достаточных признаков того, что эти элементарные акты существуют. Для прогнозирования же срока службы необходимы характеристики процесса старения ПМ в целом. Конечно,

эти необходимые характеристики процесса складываются из характеристик отдельных элементарных актов. Когда известны характеристики всех элементарных актов, прогнозирование срока службы материала, как уже говорилось, не вызывает принципиальных трудностей. Однако обычно, особенно в начале исследования, таких характеристик нет, да и механизм старения в основном неясен. В этом случае приходится решать «обратную» задачу: необходимо по комплексу некоторых признаков выяснить тип механизма старения материала и на этой основе затем искать количественные характеристики процесса, необходимые для определения срока службы материала.

Так возникает, например, проблема, по каким признакам, с помощью каких экспериментов, можно выяснить, применимо ли в случае данного материала уравнение Бейли для определения срока службы материала в переменных условиях. Очевидно, что применимость или неприменимость этого уравнения определяется как механизмом старения материала, так и характером изменения условий его эксплуатации. При малоизменяющихся условиях это уравнение всегда применимо, при широком диапазоне изменения условий ответить на вопрос о применимости этого уравнения непросто.

Таким образом, кинетическая классификация процессов старения должна строиться не только на основе данных о механизме старения ПМ, но также на основе сведений об условиях эксплуатации ПМ в изделии. К сожалению, решение задач такого рода находится в зачаточном состоянии, а признаки необходимости их решения проявляются лишь тогда, когда применение традиционных упрощенных методов приводит к аварийным ситуациям.

* * *

Резюмируя все сказанное выше, можно сформулировать задачи фундаментальных исследований, от решения которых зависит успех прогнозирования срока службы ПМ.

Во-первых, необходимо выявить, классифицировать и оценить распространность типичных механизмов изменения свойств полимеров в разных условиях. При этом большее значение имеет выявление качественных признаков того или иного механизма, чем определение констант скоростей элементарных процессов. Это позволяет выявить на основе лабораторных испытаний тип механизма разрушения материала и в соответствии с этим строить как математическое описание процесса старения материала, так и программу ускоренных испытаний, направленных на определение срока его службы.

Во-вторых, фундаментальные исследования должны указывать условия изменения механизма процесса. Это позволит установить возможные границы корректной экстраполяции данных, которые получены при ускоренных испытаниях, проводимых в условиях более жестких, чем условия эксплуатации.

В-третьих, фундаментальные исследования должны выявлять полный набор свойств полимерного материала, которые определяют кинетику изменения его практически важных характеристик в ходе эксплуатации. Только зная набор таких свойств и умея их количественно характеризовать, можно сравнивать два материала между собой или говорить об изменении свойств материала в ходе эксплуатации.

В-четвертых, фундаментальные исследования должны указать, какие факторы условий эксплуатации полимера вызывают изменение его свойств, и как эти факторы могут быть охарактеризованы количественно.

И, наконец, в-пятых, необходима разработка методов изучения сложных нелинейных систем, позволяющих предсказывать их поведение на основе предварительных исследований и данных качественного характера о связях между их свойствами.

На этой основе должна быть создана методика разработки оптимальной программы предварительных исследований материала. Первые четыре задачи относятся к области химической физики, к той ее части, которая изучает кинетику и механизм химического процесса. Пятую задачу можно отнести к области прикладной математики, граничной с вычислительной математикой, математической статистикой и планированием эксперимента.

Особенностью проблемы прогнозирования является каждодневная необходимость ее решения. Эта проблема постоянно возникает перед различными организациями, занимающимися вопросами применения полимерных материалов. Она встает тогда, когда надо определить гарантийный срок службы изделий новой техники, когда необходимо выбрать материал для использования в еще только проектируемом изделии, когда, наконец, необходимо составить план распределения уже выпускаемого материала для его применения в различных изделиях, в разных отраслях промышленности.

Ошибки при решении задач такого рода могут стоить народному хозяйству многие миллионы рублей, они могут сводить на нет усилия многих коллективов, потраченные на разработку новых изделий и материалов. Поэтому срок решения задачи прогнозирования обычно диктуется практикой и решение необходимо принимать вне зависимости от того, на каком уровне в момент постановки задачи находится, например, исследование механизма изменения свойств данного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Доклад на XVII Всесоюзн. конф. по высокомолекулярным соединениям, М., 1968.
2. Н. М. Эмануэль, Задачи фундаментальных исследований в области старения и стабилизации полимеров, IV Полимерная школа, лекция I, Таллин, 1970.
3. Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 48, 2113 (1979).
4. Д. К. Ллойд, М. Липов, Надежность, организация исследования, математический аппарат, «Советское радио», М., 1964.
5. А. С. Пручников, Надежность машин, «Машиностроение», М., 1978.
6. Б. Д. Гойхман, А. Н. Смехунова, Успехи химии, 49, 1554 (1980).
7. А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин, Методы решения некорректных задач, «Наука», М., 1974.
8. Г. К. Круг, Ю. А. Сосулин, В. А. Фатдеев, Планирование эксперимента в задачах идентификации и экстраполяции, «Наука», М., 1973.
9. М. А. Елизаветин, Повышение надежности машин, «Машиностроение», М., 1973.
10. ГОСТ 9.035-75 Резины. Метод ускоренного определения гарантийного срока хранения уплотнительных деталей неподвижного соединения.
11. ГОСТ 9.045-75 ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Ускоренные методы определения цветостойкости.
12. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Мир», М., 1964.
13. Ю. С. Уржумцев, Р. Д. Максимов, Прогнозистика деформируемости полимерных материалов, Рига, «Зиннатне», 1975.
14. П. М. Огibalов, В. А. Ломакин, Б. П. Кишкин, Механика полимеров, «Наука», М., 1975.
15. Б. Д. Гойхман, А. Д. Мошенский, Л. В. Селезнева, Каучук и резина, 1968, № 4, 49.
16. Л. С. Фельдштейн, В. Г. Мухадова, Л. Г. Ангерт, Там же, 1974, № 6, 26.
17. ГОСТ 9.034-74 ЕСЗКС Резины. Методы определения равнодействующей температуры.
18. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Химия», М., 1974.
19. Н. М. Эмануэль, Высокомол. соед., A21, 2624 (1979).
20. В. Р. Регель, В. П. Тамуж, Механика полимеров, 1977, № 3, 458.
21. Разрушение твердых полимеров, ред. Б. Роузен, «Химия», М., 1971.

22. Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, ДАН СССР, 237, 859 (1977).
23. В. Р. Регель, А. М. Лексовский, Физика тв. тела, 12, 3270 (1970).
24. Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Е. В. Полианчик, Л. П. Смирнов, Успехи химии, 49, 1574 (1980).
25. Н. М. Ливанова, Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Высокомол. соед., A20, 1893 (1978).
26. В. Б. Панасюк, Предельное равновесие хрупких тел с трещинами, «Наука», М., 1968.
27. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Наука», М., 1967.
28. Н. О. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох, Высокомол. соед., A13, 22 (1971).
29. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпухин, Т. С. Карпович, ДАН СССР, 235, 607 (1977).
30. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», М., 1977.
31. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпухин, Т. С. Репина, ДАН СССР, 240, 1380 (1978).
32. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», М., 1965,
33. Сб. Разрушение, ред. Г. Либовиц, «Мир», М., т. 1—7, 1973—1976.
34. А. Н. Мелкумов, В. П. Пруткин, В. Е. Брановицкий, Л. И. Тавщунская, Механика полимеров, 1975, № 2, 353.
35. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берурова, А. Л. Коварский, И. Н. Мусозяян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомол. соед., A17, 2521 (1975).
36. Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 49, 1594 (1980).
37. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1914.
38. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, А. М. Маттуччи, ДАН СССР, 214, 828 (1974).
39. В. М. Анисимов, М. Е. Джанашвили, О. Н. Карпухин, Г. Е. Кричевский, Тезисы I Всесоюзн. конф. по светостабилизации окрашенных волокон и пленок, Московский текстильный институт, М., 1979, стр. 8.
40. Е. Н. Савинов, В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, ДАН СССР, 253, 164 (1977).
41. А. С. Кузьминский, Высокомол. соед., A19, 1091, (1977).
42. В. В. Налицов, Н. А. Чернова, Статистические методы планирования эксперимента, «Наука», М., 1965.
43. Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Тезисы докладов, т. 4, Ташкент, 1978.
44. Электрические свойства полимеров, ред. Б. И. Сажин, «Химия», 1970.
45. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391 (1973).
46. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомол. соед., 18A, 2700 (1976).
47. Тезисы докл. Конференции стран СЭВ по проблеме атмосферостойкости материалов, Кутаиси, 1978.
48. В. А. Белинский, М. П. Гараджа, Е. И. Незваль, Л. М. Меженная, Ультрафиолетовая радиация солнца и неба, МГУ, М., 1968.
49. Е. М. Мостовая, Е. М. Слободецкая, О. Н. Карпухин, Б. В. Новожилов, Пластич. массы, в печати.
50. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомол. соед., 2, 1409 (1960).

Институт химической физики
АН СССР, Москва