

УДК 678.01.539.1/3 + 546,6

Н.Р.Прокопчук, профессор;

Г.Д.Кудинова, доцент;

Ц.А.Гугович, инженер

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ РЕЗИН ПО ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДЕСТРУКЦИИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

The new express method forecasting the durability of rubber on the bases of their low temperature tests in the field of stretching mechanical tension is being worked out. This method makes it possible to take into consideration the influence of different factors on durability by subtracting from it additive values corresponding to the effect of each factor on the decomposition of material.

Надежное прогнозирование долговечности резин имеет важное значение, т.к. преждевременная замена изделий экономически нецелесообразна, а опоздание с такой заменой часто приводит к нежелательным последствиям. В настоящее время методы точного определения долговечности полимерного материала по данным ускоренных испытаний еще далеки от своего разрешения. Долговечность резиновых технических изделий и эластомерных покрытий аппаратов, оборудования и спецтехники часто определяется временем достижения коэффициента их старения величины 0,5 [1]. Этот метод включает: тепловое старение резин при нескольких повышенных температурах в интервале 70-150°C, последующие испытания на растяжение, расчеты энергии активации старения $E_{ст}$ и долговечности τ_{25} как функцию $E_{ст}$. Однако этот метод длителен, трудо- и материалоемок, дает нерелевантные завышенные значения долговечности, равные сотням, а иногда и тысячам лет. Разрабатываемый новый экспресс-метод [2] оценки τ_{25} эластомеров лишен этих недостатков. Долговечность резины по этому методу определяется в 25-30 раз быстрее. Его особенностью является проведение термоокислительной деструкции резин при тех же, что и в методе [1], температурах, но при дополнительном наложении поля растягивающего механического напряжения, ускоряющего деструктивные процессы, сокращающего время оценки энергии активации термомеханоокислительной деструкции U_0 , а следовательно, и определения τ_{25} материала. Метод [2] включает в себя единую зависимость:

$$\tau_{25} = 10^{-0.1115E_{ст} - 8.687} \times 10^{E_{ст}/RT},$$

связывающую долговечность резин с энергией активации старения, найденной по методу [1], и экспресс-методику оценки U_0 по темпера-

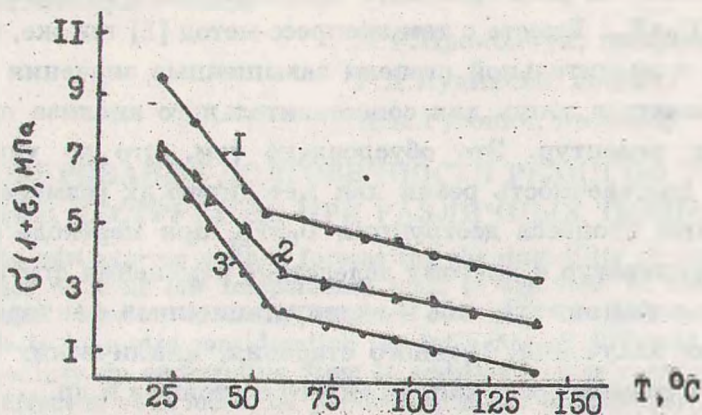
турной зависимости разрушающего напряжения, в которой было показано, что $U_0 \equiv E_{ст}$. Вместе с тем экспресс-метод [2] так же, как и метод [1] дает в значительной степени завышенные значения τ_{25} и может использоваться лишь для сопоставительного анализа при разработке новых рецептов. Это обусловлено тем, что не учитывается влияние на долговечность резин как методических (изменение энергии активации процесса деструкции $U_0 \equiv E_{ст}$ при переходе от одного интервала температур к другому вследствие изменения структуры материала при испытаниях), так и эксплуатационных факторов: УФ- и других видов излучения, озонного старения, циклических нагрузок, жидких агрессивных сред, напряженного состояния и др.

В связи с этим целью настоящей работы явились изучение влияния изменения U_0 при испытаниях резин в различных температурных интервалах по методу [2] на их τ_{25} и проверка адекватности понижения долговечности резины τ_r времени и температуре ее предварительного теплового старения (принципа суммирования долей разрушения).

Объектами исследования явились резины на основе каучуков различного химического строения как индивидуальных, так и их комбинаций (табл.1 и 2). Структуру поперечных химических связей в резинах определял тип вулканизирующей группы (табл.1).

Табл.1. Изменение концентрации поперечных связей в резинах при воздействии на них температурно-силового поля

№ образца	Тип эластомера	Тип вулканизирующей группы	Количество поперечных связей в 1 см ³ вулканизата	
			Тисп. 100°C	Тисп. 25°C
1	Хлоропреновый каучук	ZnO, MgO	-	-
2	СКС-30АРКМ-15	Сера, альтакс,ДФГ	35·10 ¹⁹	25,3·10 ¹⁹
3	СКН-26	Сера, каптакс	2·10 ¹⁹	1,6·10 ¹⁹
4	СКН-18СМ	Гексол-3В	8·10 ¹⁹	8·10 ¹⁹
5	СКН-18	Сера, альтакс,ДФГ	18·10 ¹⁹	11,5·10 ¹⁹
6	СКИ-3 + СКДС	Сера, сульфенамид II	34·10 ¹⁹	16·10 ¹⁹



Температурная зависимость разрушающего напряжения резин:
1 - СИ-3 + СКДС; 2 - СКЭП-50; 3 - СКН-26

Проведенное исследование температурной зависимости разрушающего напряжения в широком интервале температур показало, что для всех резин зависимость $\sigma(T)$ не является линейной, а имеет четко выраженный излом при 50-70°C. Это иллюстрируется данными, приведенными на рисунке. Поскольку наклон участков прямых зависимости $\sigma(T)$ определяет температуру нулевой прочности T_0 , а следовательно, и значение U_0 , то очевидно, что в температурных точках излома зависимости $\sigma(T)$ происходит изменение механизма термомеханоокислительной деструкции резин, приводящее к заметному росту U_0 в высокотемпературной области. Температурное положение точек излома зависимости $\sigma(T)$ совпадает со значениями температуры релаксационного λ_1 -перехода в резинах [4,5]. Известно [5], что λ -процессы связаны с подвижностью упорядоченных структурных элементов, характерных для надсегментальных и надмолекулярных структур. Это медленные ($10^2 - 10^4$ с при 300 К) физические релаксационные процессы в высокоэластическом состоянии эластомера. Поскольку время деформирования резин до разрушения при снятии зависимости $\sigma(T)$ составляет 50-300 с, то при температуре λ -перехода успевает произойти перестройка структурных элементов. Анализ данных по числу поперечных химических связей в образцах, деформированных до разрушения, при 20°C и 100°C показывает, что в процессе деформирования при температурах выше температуры λ -перехода образуются дополнительные поперечные связи (табл. 1).

Полученные абсолютные значения числа поперечных химических связей хорошо согласуются с известными данными по эффективности вулканизирующих групп. Так, серная вулканизирующая группа,

включающая двойную систему ускорителей с взаимной активацией альтакс + дифенилгуанидин, способствует образованию наибольшего числа поперечных связей. Поэтому σ_c -процесс, обусловленный термомеханоокислительной деструкцией цепей каучука и узлов пространственной сетки [5], при 20°C и 100°C протекает по-разному. В результате при температурах выше температуры λ -перехода скорость снижения разрушающего напряжения от температуры замедляется, а определяемое значение U_0 возрастает.

Табл.2. Зависимость энергии активации деструкции и долговечности резин при 25°C от типа эластомера, стабилизатора и температуры испытания

№ образца	Тип эластомера	Тип стабилизатора	Тисп. 60-140°C		Тисп. 20-60°C	
			U_0 , кДж/моль	τ_{25} , лет	U_0 , кДж/моль	τ_{25} , лет
1.	Хлоропреновый каучук	Диафен ФП, неозон Д	121	11033	100	502
2.	СКС-30АРКМ-15	-	105	1059	88	86
3.	СКН-26	-	106	1205	89	100
4.	СКН-18СМ	Диафен ФП	109	1894	97	325
5.	СКН-18	Диафен ФП, неозон Д, п-оксинеозон	118	7198	105	1035
6.	СКИ-3 + СКДС	Ацетоналин Р, диафен ФП	127	20722	91	135
7.	СКЭП-50 + СКДО	-	122	12823	92	157
8.	СКН-26СМ + СКЭПТ-50	Ацетоналин Р, диафен ФП	115	4574	97	325

Значения U_0 и соответствующие им величины τ_{25} , рассчитанные по участкам зависимости $\sigma(T)$ до и после λ -перехода, представлены в табл.2. Как видно из табл.2, значения долговечности, найденные по данным низкотемпературных и высокотемпературных испытаний, различаются от 7 (образец №5) до ~155 раз (образец №6). Величина этого значительного различия зависит от полярности каучука: у бутадиен-нитрильного и хлоропренового она меньше, чем у бутадиен-стирольного и изопренового. Так, τ_{25} образцов 3,4,5, различаются в 12,6

и 7 раз соответственно, в то время как образцов 6 и 7 - в 155 и 82 раза. Можно предположить, что полярные группы каучука препятствуют глубоким перестройкам в λ -процессе при деформировании, что подтверждается изменением концентрации поперечных связей в резинах при воздействии на них температурно-силового поля (табл.1).

Согласно полученным данным, не наблюдается корреляции τ_{25} с концентрацией поперечных связей. Долговечность резин зависит преимущественно от химического строения каучука, наличия и эффективности стабилизатора. Долговечность резин τ_{25} , рассчитанная по данным высокотемпературных испытаний, составляет тысячи и десятки тысяч лет (табл.2), т.е. нереальна. Это вызвано, по-видимому, двумя основными причинами: во-первых, уже рассмотренной перестройкой упорядоченных структур резин с образованием дополнительных поперечных связей при испытаниях выше температуры λ -перехода; во-вторых, различием в механизме действия и расходования стабилизаторов в резинах при разных температурах до и после λ -перехода. Наибольший эффект стабилизации достигается при определенной температуре испытаний или эксплуатации в нашем случае вероятно при высоких температурах в интервале 70-140°C. Поэтому величина энергии активации деструкции, найденная по данным испытаний при $T > T_{\lambda\text{-перехода}}$, не может использоваться для расчетов долговечности при температурах до λ -перехода. При расчетах долговечности резин при 25°C без учета выявленного обстоятельства τ_{25} может завышаться в сотни раз.

Из данных, представленных в табл.2, следует также, что, полученные разрабатываемым экспресс-методом значения τ_{25} , колеблясь от 86 до 1036 лет, согласуются с существующими представлениями о влиянии на стойкость резин к термоокислительной деструкции химического строения каучука (регулярность структуры, разветвленность, цепей, насыщенность основной цепи макромолекул, наличие полярных групп, кристаллизуемость), а также наличия стабилизирующей системы, ее типа и состава. Например, резина на основе хлоропренового каучука (образец 1) имеет высокое значение τ_{25} , т.к. атом Cl, находящийся в молекуле каучука в α -положении к двойной связи, экранирует ее, снижая тем самым реакционную способность, повышает химическую стойкость каучука. Резина же на основе каучука СКС-30АРКМ-15 (образец 2) имеет самую низкую долговечность, что объясняется высокой ненасыщенностью и значительной разветвлен-

ностью его макромолекул, аморфной структурой и неспособностью каучука к кристаллизации при растяжении.

Проверка принципа сложения долей разрушения проводилась на резине из каучука СКН-26. С этой целью образцы подвергались предварительному тепловому старению при 100°C (21 сутки), при 110°C (7 и 13 суток), при 120°C (3 и 7 суток) и при 130°C (1 и 2 суток). Затем исследовалась зависимость $\sigma(T)$ в интервале температур 60-130°C, охватывающем температуры старения, и по экспресс-методу [2] определялись значения U_0 и долговечности при 100, 110, 120 и 130°C (табл.3).

Табл.3. Данные к проверке принципа аддитивности снижения долговечности (суммирования долей разрушения), полученные на резине на основе каучука СКН-26

Условия старения		Тисп., °C	Исходный образец		Стареный образец		Δt , сутки
T, °C	τ , сутки		U_0 , кДж/моль	τ , сутки	U_0 , кДж/моль	τ , сутки	
		110	110,7	43,3			
		120	110,7	17,9			
		130	110,7	7,7			
110	7	110			109,2	39,7	3,6
110	13	110			106,0	33,0	6,7
120	3	120			109,6	17,0	0,9
120	7	120			105,2	13,7	3,3
130	1	130			110,0	7,5	0,2
130	2	130			106,8	6,6	0,9

Из данных табл.3 видно, что долговечность при 100°C τ_{100} нестаренного образца составляет 110,4 суток, а предварительно состаренного при 100°C в течение 21 суток - 89,0 суток, т.е. разница в долговечности образцов, рассчитанная разрабатываемым методом, составляет 21,4 сут. и хорошо согласуется с экспериментальным временем старения - 21,4 сут. Однако с повышением температуры старения и при малых временах старения разница между расчетным понижением долговечности Δt и экспериментальным временем старения возрастает. Это вызвано тем, что даже при температурах старения, рекомендованных в [1], при малых временах старения наблюдается

структурирование резины, приводящее к замедлению снижения долговечности по сравнению с временем старения. Это еще раз подтверждает необходимость проведения низкотемпературных испытаний при прогнозировании долговечности резин. Вместе с тем с увеличением времени старения и при сопоставлении образцов, состаренных в течение разного времени друг с другом, а не с исходным образцом, видно, что расчетное понижение долговечности Δt опять хорошо согласуется с временем старения: при 110°C времени старения 6 суток (13-7 суток) соответствует $\Delta t=6,7$ суток (39,7-33,0); при 120°C времени старения 4 суток (7-3 суток) соответствует $\Delta t=3,3$ суток (17,0-13,7 суток); при 130°C времени старения 1 сутки (2-1 сутки) соответствует $\Delta t=0,9$ суток (7,5-6,6 суток). Отклонение расчетных значений Δt от экспериментального времени ускоренного старения не превышает 17%.

Таким образом, из анализа полученных данных следует, что для получения реальных значений τ_{25} резин необходимы низкотемпературные испытания (при 20-50°C), когда под воздействием температурно-силовых полей структура резин не претерпевает существенных изменений до начала деструкции. Разрабатываемый экспресс-метод позволяет точно зафиксировать долю разрушения (понижение долговечности), вызванного совместным действием O_2 воздуха и температуры. Это открывает возможность учета влияния различных эксплуатационных факторов на долговечность резин путем вычитания соответствующих долей разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9.713-86. Резины. Введ. 01.1988.
2. Прокопчук Н.П., Алексеев А.Г., Старостина Т.В., Кисель Л.О.// ДАН БССР, 1990. Т.34. 11.- С.1026-1028.
3. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. -М.: Химия,1972.
4. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров.-М.: Химия,1984.
5. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров.-М.: Высш. школа, 1983.