ОПИСАНИЕ **ИЗОБРЕТЕНИЯ** К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



(19) **BY** (11) **2468**

(13) **C1**

 $(51)^6$ G 01N 33/44

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПАТЕНТНЫЙ КОМИТЕТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

(54)СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ композиций

(21) Номер заявки: 961195

(22) 31.12.1996

(46) 30.12.1998

(71) Заявитель: Белорусский государственный технологический университет (ВУ)

(72) Авторы: Прокопчук H.P., Кудинова Г.Д., Асловская О.А., Гугович С.А., Паплевко И.Г. (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский государственный технологический университет (ВУ)

(57)

Способ определения долговечности эластомерных композиций, при котором образцы испытуемого эластомера растягивают, замеряют время до разрушения и определяют энергию активации по формуле:

$$U_0 = T_0 \times R \times \ln (\tau_{ab} / \tau_0),$$

где Т₀ - температура нулевой прочности, определяемая линейной экстраполяцией температурной зависимости разрушающего напряжения;

R -универсальная газовая постоянная;

 τ_{ab} - эффективная долговечность материала в условиях испытания;

 τ_0 - коэффициент, равный для эластомеров 10^{-12} с,

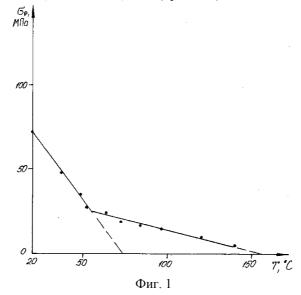
с учетом которой определяют долговечность эластомерной композиции из соотношения: $\tau = 10^{\;(\text{--}0,1115\times\text{Uo}\text{--}3,687)}\times e^{\;\text{Uo}/\,\text{RT}}\,,$

$$\tau = 10^{(-0.1115 \times \text{Uo} - 3.687)} \times e^{\text{Uo}/\text{RT}}$$

отличающийся тем, что растяжение образцов осуществляют при температуре, величина которой меньше температуры релаксационного λ-перехода эластомеров.

1. ГОСТ 9.713-86. Резины. Метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении. 1988. -

2. SU 1791753, МПК G 01N 3/18, G 01N 17/00, 1993 (прототип).



BY 2468 C1

Изобретение относится к способу определения долговечности эластомерных композиций с учетом условий их хранения и эксплуатации. Данный способ может быть использован для установления реальных гарантийных сроков службы эластомерных композиций в различных изделиях.

Известен метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении [1]. Этот метод заключается в проведении теплового старения при различных повышенных температурах образцов резин в воздушной среде в свободном состоянии в течение различных сроков от нескольких часов до нескольких месяцев. Затем проводят испытания образцов резин на растяжение при комнатной температуре через определенные сроки старения. По данным теплового старения рассчитывают коэффициент старения, характеризующий зависимость скорости изменения показателя от температуры старения. Согласно этому методу долговечность определяется временем, в течение которого коэффициент старения резины по прочности Ко или относительному удлинению Кє достигает величины 0.5. Метод широко применяется на практике, но является трудоемким и длительным, требует значительного расхода материала.

Наиболее близким к заявляемому способу является способ определения долговечности эластомеров [2], включающий проведение термоокислительной деструкции образцов резин при тех же, что и в гостированном методе повышенных температурах (70-150 °C), но при дополнительном наложении поля растягивающего механического напряжения, что позволяет ускорять протекание деструктивных процессов в испытуемом материале, значительно сокращает время оценки долговечности эластомерной композиции.

Этот метод основан на полуэмпирической зависимости долговечности резин от энергии активации процесса деструкции U_0 :

$$(\alpha^* U_0 + \beta)$$
 U_0/RT $\tau = 10$ *exp

и включает одновременное воздействие на образец резины тепла, кислорода воздуха и механического растягивающего напряжения [2].

Однако, данный способ, так же как и [1], дает нереальные, значительно завышенные значения долговечности резин, измеряемые сотнями и тысячами лет. Это происходит потому, что интервал температур испытания включает в себя интервал температур старения, рекомендуемых [1] для каждого типа эластомера, в связи с чем происходит искусственное завышение значений энергии активации и, как следствие, долговечности.

Задачей предполагаемого изобретения является повышение точности определения долговечности эластомерных композиций и получение реальных значений сроков хранения и эксплуатации изделий из них.

Для решения поставленной задачи предлагается способ определения долговечности эластомерных композиций, заключающийся в том, что образцы испытуемого эластомера растягивают, замеряют время до разрушения, определяют разрушающее напряжение и энергию активации U_0 , с учетом которой судят о долговечности эластомера, причем испытание на растяжение образцов резин проводят при температуре, величины которой меньше температуры релаксационного λ -перехода в эластомерах. При этом структура материала под воздействием температурно-силовых полей не претерпевает существенных изменений до начала разрушения.

Испытания на растяжение образцов резин проводят на стандартной разрывной машине с термокамерой. Образцы представляют собой двойные лопатки с размерами рабочей части 10x1x1 мм.

Предварительно для каждой испытуемой эластомерной композиции получают температурную зависимость разрушающего напряжения в широком интервале температур от 20 до 140 °C. Эта зависимость не является прямолинейной, а имеет излом для всех исследуемых эластомерных композиций. Установлено, что излом наблюдается в области температур релаксационных переходов в эластомерах. Методом экстраполяции прямолинейных участков зависимости к $\sigma = 0$ определили температуру нулевой прочности T_0 в областях до и после λ -перехода. Используя методику [2], рассчитывали энергию активации деструкции U_0 и долговечность τ_{25} резин.

При температурах λ -перехода происходит перестройка упорядоченных элементов с образованием дополнительных поперечных связей в резинах, что повышает их температуростойкость, при этом замедляется скорость снижения разрушающего напряжения от температуры, процесс термоокислительной деструкции протекает с большей энергией активации U_0 , что приводит к значительному завышению значений долговечности резин. Поэтому величина энергии активации термоокислительной деструкции U_0 , найденная по данным испытаний при температурах выше температуры λ -перехода, не может быть использована для расчетов долговечности при температурах хранения и эксплуатации.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

BY 2468 C1

Пример 1. Определение долговечности резины на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 (60').

Исследование проводилось в температурном интервале от 20 до 140 °C (фиг. 1). В этом интервале температур имеется один релаксационный переход при 55 °C, поэтому определяли энергию активации и долговечность в первом случае для температурного интервала 20-55 °C. Относительное удлинение при разрыве составило 120%, отсюда время до разрушения t при зажимной длине 10 мм и скорости растяжения 5 мм/мин составило 144 с. Экстраполяция отрезка прямой σ -T на ось температур дает значение температуры нулевой прочности $T_0 = 347$ К. Значение τ_{xp} рассчитывалось по формуле:

$$\tau_{9\Phi} = 3.7*10^{-2}*\frac{T_H}{(T_0 - T_H)}*t,$$
 $\tau_{9\Phi} = 28.9c.$

Параметр U_0 рассчитывается по формуле: $U_0 = T_0 * R * \ln \tau_{9\varphi} / \tau_0$,

 $U_0 = 89 \kappa Дж/моль.$

Полученная величина используется при расчете долговечности τ_{25} при температуре 25°C по формуле: $-0.1115*U_0-3.687$ U_0/RT

$$\tau_{25}=10$$
 *exp,

$$\tau_{25}$$
=100 лет.

Для второго температурного интервала 55-140°C расчет энергии активации и долговечности проводился по той же методике. Линейной экстраполяцией отрезка прямой σ -т к σ =0 определена T_0 = 428 К. При этом были получены следующие данные для расчета долговечности:

$$\epsilon_{cp}$$
=62%, t=74 c, $\tau_{s\varphi}$ =9.0 c, U $_0$ =106кДж/моль, τ_{25} =1205 лет.

Значение долговечности бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 (60'), определенное для интервала температур 55-140 °C, составляет τ_{25} =1205 лет, что является нереальной величиной. Долговечность в интервале температур 20-55 °C составляет τ_{25} = 100 лет.

Пример 2. Определение долговечности резины на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРКМ-15.

Исследование проводилось в температурном интервале от 20 до 120°C (фиг. 2). В этом интервале температур имеется один релаксационный переход при 48°C, поэтому определяли энергию активации и долговечность в первом случае для температурного интервала 20-48°C. Относительное удлинение при разрыве составило 55%, отсюда время до разрушения t при зажимной длине 10 мм и скорости растяжения 5 мм/мин составило 66 с. Экстраполяция отрезка прямой σ -T на ось температур дает значение температуры нулевой прочности $T_0 = 353$ К.

$$\tau_{\text{эф}}$$
=11.2 c, U₀=88кДж/моль.

Полученная величина используется при расчете долговечности τ_{25} при температуре 25°C: $\tau_{25} = 86$ лет. Для второго интервала 48-120 °C расчет энергии активации и долговечности проводился по той же методике.

$$T_0 = 440$$
 K, $\varepsilon_{cp} = 27\%$, t=32 c, $\tau_{ap} = 3.3$ c, $U_0 = 105$ кДж/моль, $\tau_{25} = 1059$ лет.

Значение долговечности бутадиен-стирольного каучука СКС-30APKM-15, определенное для интервала температур 48-120 °C, составляет τ_{25} =1059 лет, что является нереальной величиной. Долговечность в интервале температур 20-48°C составляет τ_{25} = 86 лет.

Приведенные примеры показывают, что величина энергии активации термоокислительной деструкции U_0 при температурах выше температуры λ -перехода, не может быть использована при расчетах долговечности эластомерных композиций при комнатных температурах. Значения долговечности, полученные при расчетах для температурного интервала от 20 до 50°C, являются более приближенными к реальным значениям долговечности при температурах хранения и эксплуатации изделий из эластомерных материалов.

BY 2468 C1

