

УДК 678.01.539.1/3+541.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ И ОЗОНА НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ РЕЗИН\***

Прокопчук Н.Р., Кудишова Г.Д., Асловская О.А., Гугович С.А. (Белорусский государственный технологический университет, Минск)

Изменение свойств полимерных материалов в условиях их хранения и эксплуатации приводит к постепенной потере долговечности и в конечном счете к выходу из строя изделий из этих материалов. Для практических целей важное значение имеет количественная оценка снижения долговечности изделий. Создание достаточно прецизионных, научнообоснованных и приемлемых для практики экспресс-методов оценки сроков хранения и эксплуатации полимерных изделий пока далеко от завершения.

Авторами данной работы продолжено изучение влияния различных эксплуатационных факторов на снижение сроков службы резиновых изделий. Целью настоящей работы явилось исследование влияния озона и циклических деформаций при индивидуальном и комплексном их воздействии на снижение энергии активации термомеханической деструкции  $U_0$  и долговечности  $\tau_{25}$  шинных резин с использованием разработанного нами экспресс-метода.

Исследования проводили на резинах для производства протекторов на основе каучуков, различающихся строением молекулярной цепи: НК, СКМС-30АРКМ и комбинации СКИ-3 с СКД.

Долговечность исследуемых резин определяли методом, основанным на температурной зависимости прочности [1] и рассчитывали по уравнению:

$$\tau = 10^{\alpha} U_0^{-\beta} \exp U_0 / RT$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты, равные  $-0,1115$  и  $3,687$ , соответственно.

Для испытания резин использовали образцы в форме двусторонней лопатки с размерами рабочей части  $10 \times 1 \times 1$  мм. Кривые растяжения снимали на приборе УМИВ-3 при скорости деформации 5 мм/мин. Испытания проводили в интервале температур  $20 - 50$  °С с точностью  $\pm 1$  °С. Продолжительность термостатирования до начала деформирования составляла 8 мин. Погрешность при определении не превышала 3 – 4 % с надежностью 0,95.

\* Доклад на III Всероссийской конференции резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее», 1996 г.

Разрушающее напряжение, МПа

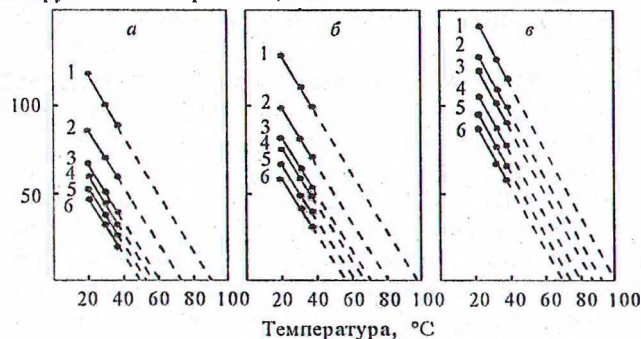


Рис.1. Температурная зависимость разрушающего напряжения шинных резин на основе НК (а), СКМС-30АРКМ-15 (б) и комбинации СКИ-3 + СКД (в), подвергнутых озонированию:

1 – исходный образец; 2 – 6 – озонированные образцы (10 – 50 мин, соответственно).

Озонирование образцов резин проводили на озонной установке по стандартной методике [2]. Статическая деформация составляла 20 %. Было исследовано влияние продолжительности озонирования (от 10 до 50 мин) при постоянной концентрации озона  $1 \times 10^{-3}$  % (об.) на изменение энергии активации и долговечности резин.

Как видно из представленных на рис. 1 данных, зависимость разрушающего напряжения от температуры имеет линейный характер. С увеличением продолжительности озонирования происходит снижение разрушающего напряжения резин, при этом наклон линий сохраняется, что указывает на неизменность структурно-чувствительного коэффициента в уравнении Журкова–Бартенева [3, с. 275]. Такая зависимость разрушающего напряжения от температуры и концентрации озона характерна для всех исследуемых резин, независимо от типа каучука.

Полученные линейной экстраполяцией значения  $T_0$  были использованы при расчете энергии активации термомеханической деструкции и долговечности (табл. 1). Из представленных данных следует, что наибольшей энергией активации и долговечностью обладают резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКД при всех временах озонирования, что, вероятно, связано с образованием при вулканизации взаимопроникающих сеток, упрочняющих структуру резины [4, с. 98]. Снижение этих показателей зависит от типа каучука и состава резин и находится в ряду:

$$\text{СКИ-3 + СКД} < \text{СКМС-30АРКМ-15} < \text{НК}$$

С увеличением продолжительности озонирования долговечность резин падает. При этом более резкое падение наблюдается при малом времени озонирования, что свидетельствует о значительной деструкции резин на начальной стадии озонирования. С увеличением продолжительности озонирования падение долговечности снижается, что,

по-видимому, связано с замедлением деструктивных процессов на глубоких стадиях разложения полимеров.

В резинах на основе комбинации каучуков потеря долговечности  $\Delta\tau_{25}$  в исследуемом интервале времен озонирования происходит в меньшей степени (33 – 65 %). В резинах на основе каучуков НК и СКМС-30АРКМ-15 потеря долговечности, соответственно, составляет 49–77 и 41–77 %. При этом резины на основе СКМС-30АРКМ-15 при малой продолжительности озонирования (10 мин) более стойки к действию озона по сравнению с резинами из НК. Однако с увеличением продолжительности озонирования потеря долговечности у резины на основе НК и СКМС-30АРКМ-15 остается практически на одном уровне.

Таблица 1. Влияние продолжительности воздействия озона\* на долговечность резин

Тип каучука в резине	t*, мин	$\sigma_p$ , МПа	$U_o$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau_{25}$ , лет (%)
НК	–	113	94,6	230	0
	10	84	90,1	117	113 (49)
	20	65	87,7	84	146 (63)
	30	61	87,1	76	154 (67)
	40	52	85,7	61	169 (73)
СКМС-30 АРКМ-15	–	121	97,0	326	0
	10	98	93,4	191	135 (41)
	20	81	90,4	122	204 (63)
	30	75	88,9	99	227 (70)
	40	66	88,4	92	234 (72)
СКИ-3+СКД	–	143	98,7	418	0
	10	129	96,0	282	136 (33)
	20	120	94,6	228	190 (46)
	30	105	93,4	190	228 (55)
	40	95	92,4	165	253 (61)
50	88	91,6	145	273 (65)	

\*  $[O_3] = 1 \cdot 10^{-3}$  % (об.)

Примечание: t – продолжительность озонирования,  $\sigma_p$  – разрушающее напряжение,  $U_o$  – энергия активации термомеханической деструкции,  $\tau_{25}$  – долговечность,  $\Delta\tau_{25}$  – потеря долговечности.

Таблица 2. Влияние циклических деформаций на долговечность резин

Тип каучука в резине	Доля от динамической выносливости, %	$\sigma_p$ , МПа	$U_o$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau_{25}$ , лет (%)
НК	–	113	94,6	230	0
	50	90	90,8	130	100 (44)
	75	74	88,9	98	132 (57)
СКМС-30 АРКМ-15	–	121	97,0	326	0
	50	109	95,4	256	76 (21)
	75	100	94,3	219	107 (33)
СКИ-3 + СКД	–	143	98,7	418	0
	50	135	97,8	362	56 (13)
	75	111	94,1	320	98 (23)

Примечание: Обозначение показателей см. табл. 1.

Разрушающее напряжение, МПа

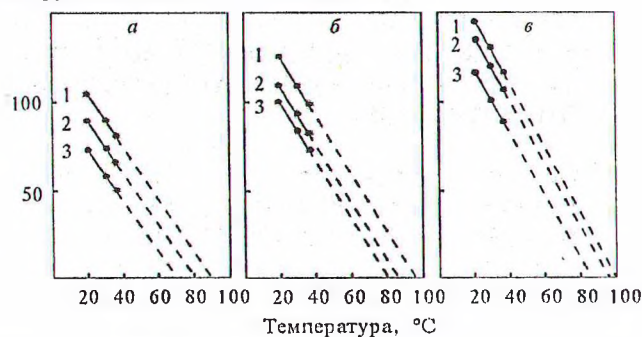


Рис.2. Температурная зависимость разрушающего напряжения шинных резин на основе НК (а), СКМС-30АРКМ-15 (б) и комбинации СКИ-3+СКД (в), подвергнутых действию циклических деформаций:

1 – исходный образец; 2, 3 – образцы, предварительно деформированные, соответственно, на 50 и 75 % от динамической выносливости.

При исследовании влияния циклических деформаций на долговечность резин предварительно была определена их динамическая выносливость, затем была взята некоторая доля от их динамической выносливости, составляющая 50 и 75 %. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, показывают, что температурные зависимости исходных и деформированных образцов линейны и параллельны между собой. С увеличением числа циклов деформирования, независимо от типа каучука в резине, разрушающее напряжение снижается, что связано с усталостным изменением структуры резин при увеличении числа циклов

Таблица 3. Влияние последовательного наложения циклических деформаций (75 % от динамической выносливости) и озона (концентрация  $1 \cdot 10^{-3}$  % (об.)) на долговечность резин

Тип каучука в резине	Последовательность наложения факторов	$\sigma_p$ , МПа	$U_o$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau_{25}$ , лет (%)
НК	–	113	94,6	230	0
	Озон, циклические деформации.	79	89,7	110	120 (52)
	Циклические деформации, озон	68	88,2	89	141 (61)
СКМС-30 АРКМ-15	–	121	97,0	326	0
	Озон, циклические деформации	102	94,4	220	106 (33)
	Циклические деформации, озон	94	92,8	173	153 (47)
СКИ-3 + СКД	–	143	98,7	418	0
	Озон, циклические деформации	110	93,6	196	222 (53)
	Циклические деформации, озон	92	91,1	136	282 (68)

Примечание: Обозначение показателей см. в табл. 1.

деформирования и ее разрушением за счет накопления термофлуктуационных разрывов межатомных связей [3, с. 186]. Как следствие этого процесса, снижаются параметры энергии активации термомеханической деструкции и долговечности резин. По показателю  $\Delta t_{25}$  резины в зависимости от типа каучука образуют ряд (табл. 2):

СКИ-3 + СКД < СКМС-30АРКМ-15 < НК.

Было исследовано изменение долговечности резин при последовательном воздействии озона ( $[O_3] = 1 \cdot 10^{-3} \%$  (об.), 20 мин) и циклических деформаций (75 % от динамической выносливости). Воздействие указанных факторов осуществляли в следующей последовательности: 1) озон, затем циклические деформации; 2) циклические деформации, затем озон. Результаты исследования представлены в табл. 3. Последовательность наложения разрушающих факторов оказывает влияние на энергию активации термомеханической деструкции и долговечность резин. Независимо от типа каучука, наиболее значительно долговечность снижается при озонировании предварительно деформированных образцов исследуемых резин, т.е. озон является сильнодействующей агрессивной средой, разрушающей резины.

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что комплексное действие циклических деформаций и озона независимо от последовательности их наложения приводит к большей потере долговечности по сравнению с индивидуальным воздействием указанных факторов.

#### Библиографический список

1. Прокопчук Н.Р., Алексеев А.Г., Старостина Т.В., Кисель Л.О. // Докл. АН БССР. 1990. Т. 34. № 11. С. 1026 – 1028.
2. ГОСТ 6949-63. Резины. Метод испытания на разрушение в среде озона при статической деформации.
3. Зуев Ю.С. Разрушение резин в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980. – 288 с.
4. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972. – 392 с.

УДК 537.31.678:063.678.01

### ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВУЛКАНИЗАЦИИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ РЕЗИН

Анели Дж.Н., Коберидзе Х.Г., Мукбаниани О.В., Хананашвили Л.М. (Институт механики машин АН Грузии, Тбилиси)

Известно [1, с. 126; 2, с. 19], что условия вулканизации и способы ее проведения существенно влияют на структурообразование и свойства резин. Было показано [3], что вулканизаты, полученные

при высокотемпературной пероксидной вулканизации, обладают более высоким объемным удельным сопротивлением  $\rho$ , чем резины, полученные аддитивной вулканизацией. Полагали [3], что наблюдаемое различие в значениях  $\rho$  обусловлено окислением технического углерода пероксидами. Однако объяснение этого явления, вероятно, не будет полным без изучения морфологии вулканизатов, полученными различными методами. Так, было обнаружено [4] пятикратное увеличение  $\rho$  саженаполненных резин, полученных в результате радиационного сшивания некоторых кремнийорганических резин при дозе 60 кГр.

Исследование влияния способа вулканизации на электропроводящие свойства композиций проводили на резинах на основе СКТВ, наполненных углеграфитовыми материалами различного типа. Наполненные композиции получали механическим смешением на вальцах или методом полимеризационного наполнения (полимеризация мономера на поверхности наполнителя [4]).

Вулканизацию резин осуществляли аддитивным способом при использовании диэтиламинометилтриэтоксисилана или диэтилкаприлата олова в сочетании с тетраэтоксисиланом, пероксидами [2] и радиационным методом.

Анализ технических характеристик электропроводящих резин (таблица), полученных различными способами, позволяет высказать следующие соображения:

1. Условия вулканизации оказывают существенное влияние на свойства электропроводящих резин, что в основном является следствием различия в характере структурообразования при вулканизации различными способами. Значительный вклад в формирование структуры и свойств материалов вносят не только взаимодействия в граничном слое полимер-наполнитель, но и диффузионные процессы. При этом в соответствии с представлениями Крауса [1, с. 284] и Липатова [5, с. 251] имеются в виду процессы как микродиффузии (диффузия сегментов концевых групп макромолекул), так и макродиффузии (диффузия частиц наполнителя в полимерной матрице).

2. Максимальная проводимость полимерных материалов при заданной концентрации наполнителя достигается, если взаимодействие макромолекул с поверхностью наполнителя препятствует комкованию частиц последнего и способствует диспергированию частиц технического углерода до минимальных размеров в процессе пластикации резиновых смесей на вальцах, и если энергия взаимодействия наполнитель-наполнитель достаточна для образования проводящих каналов.

3. В процессе аддитивной вулканизации сшивание макромолекул происходит по концевым группам с последующим образованием сравнительно подвижной трехмерной сетки, в которой