

C

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 678.01.539.1/3+541.1

АСЛОВСКАЯ Оксана Анатольевна

**ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

05.17.06 - Технология и переработка пластических масс,
эластомеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1996

*

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете.

Научный руководитель

доктор химических наук
профессор Прокопчук Н.Р.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук
профессор Геллер Б.Э.;

кандидат технических наук
Русецкий В.В.

Оппонирующая организация

Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(Технический университет)

Защита состоится 14 мая 1998 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 в Белорусском государственном технологическом университете, 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан "14 мая" 1998 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций
кандидат технических наук

 В.Б. Снопков

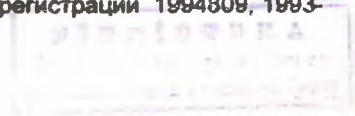
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Определение сроков надежной эксплуатации (долговечности) эластомерных композиций и изделий на их основе является одной из наиболее актуальных проблем физико-химии и технологии эластомеров. В условиях хранения и, особенно, эксплуатации в эластомерных материалах при протекании процессов старения происходят необратимые изменения, приводящие к ухудшению, а со временем и к полной потере деформационно-прочностных свойств, определяющих долговечность исходного материала. В связи с этим, установление гарантийных сроков службы эластомерных материалов имеет большое практическое значение. Особенно важна точность определения долговечности, так как неполное использование ресурса изделий экономически нецелесообразно, а опоздание с заменой изделия может привести к нежелательным последствиям, а в некоторых случаях, даже к аварийным ситуациям.

Обычно при прогнозировании срока службы материала рассматривают две разноплановые задачи. Первая заключается в определении сроков службы эластомерного материала в заданных условиях хранения и эксплуатации. Она относится к области физико-химии эластомеров и может решаться теоретически или экспериментально на основе результатов модельных или ускоренных испытаний материалов в контролируемых условиях. Вторая задача связана с решением вопросов определения гарантийного срока службы материала в конкретном изделии, то есть в элементах конструкции в сложнапряженном состоянии. Она относится к области теории надежности и решается методами математической статистики.

Созданные к настоящему времени и используемые на практике в РБ и за рубежом методы прогнозирования долговечности эластомерных материалов являются длительными, малопродуктивными, не учитывают, как правило, условий эксплуатации и хранения изделий из эластомерных материалов, дают завышенные, нереальные значения долговечности. Для решения этой проблемы необходим поиск новых критерийных параметров, связанных с временем деструкции эластомерных композиций, и создание оригинальных методов надежного прогнозирования долговечности эластомерных материалов.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнялась в соответствии с темами: «Разработка физико-химических основ экспресс-метода определения реальной долговечности резин» (№ гос. регистрации 1994809, 1993-



1995 гг.) и «Термокинетический метод прогнозирования долговечности изделий из пластических масс и эластомеров» (№ гос. регистрации 1995747, 1995-1997 гг.), которые разрабатывались по заданию Министерства образования и науки РБ, а также в рамках государственной программы фундаментальных исследований «Полимер» (1996-2000 гг.), раздел программы «Развитие принципов рецептуростроения полимерных материалов технического назначения на основе эластомеров и пластмасс с улучшенными эксплуатационными свойствами» (распоряжение Президиума НАНБ № 190 от 02.12.96).

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы заключалась в разработке физико-химических основ универсального экспресс-метода прогнозирования реальной долговечности эластомерных композиций любого состава, подвергаемых воздействию важнейших эксплуатационных факторов.

Для достижения поставленной цели были определены основные задачи исследования:

1. Изучить температурную зависимость энергии активации деструкции эластомерных композиций на основе каучуков различного химического строения в широком интервале температур;

2. Определить условия проведения термоокислительной деструкции резин, исключая изменение структуры материала в процессе испытания;

3. Исследовать влияние важнейших эксплуатационных факторов: тепла, озона, УФ излучения, циклических нагрузок при их отдельном и совместном действии на снижение энергии активации термоокислительной деструкции U_0 и долговечности резин;

4. Определить гарантийные сроки хранения и эксплуатации эластомерных композиций широко используемых рецептур.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые установлено и объяснено снижение скорости термоокислительной деструкции эластомерных композиций различных рецептур в области релаксационного λ -перехода (50-70 °С), обусловленное ростом энергии активации процесса;

2. Обосновано проведение термоокислительной деструкции эластомерных композиций в низкотемпературном интервале от 20 °С до температур релаксационного λ -перехода в эластомерах и при дополнительном наложении поля растягивающего механического напряжения, то есть в условиях, обеспечивающих ускоренные испытания без изменения исходной структуры материала;

3 Впервые проведена количественная оценка влияния на долговечность эластомерных композиций ряда важнейших эксплуатационных факторов, а также химического строения каучуков и рецептуры композиций через соответствующие изменения параметра U_0 ;

4 Доказана правомочность применения принципа сложения долей разрушения для оценки влияния на долговечность эластомерных композиций совместного действия различных факторов при последовательном их наложении.

Практическая значимость полученных результатов:

- *технический эффект* достигается путем создания новых видов техники и технологий за счет использования эластомерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами и повышенной долговечностью;
- *социальный эффект* состоит в исключении нежелательных последствий и аварийных ситуаций вследствие неожиданного выхода из строя (разрушения) изделий на основе эластомерных материалов;
- *экологический эффект* заключается в снижении накопления полимерных отходов за счет более полного использования ресурса изделия при повышении точности определения гарантийных сроков хранения и эксплуатации.

Экономическая значимость полученных результатов. Применение разработанного метода прогнозирования долговечности эластомерных композиций позволяет экономить материальные и энергетические ресурсы при создании новых эластомерных материалов с заданным комплексом свойств, сокращать сроки оценки эффективности стабилизирующих систем и сроки определения долговечности эластомерных изделий при создании новой конкурентоспособной продукции. Экономический эффект от использования метода прогнозирования долговечности эластомерных композиций при внедрении только на одном предприятии (Русско-германское СП «РОТТЕХ») составляет 10 тыс. российских рублей (на 01.01.98).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту :

1. Протекание термоокислительной деструкции резин в твердой фазе в разных температурных областях с различной энергией активации;
2. Применение для определения долговечности эластомерных композиций в качестве критериального параметра эффективной энергии активации термоокислительной деструкции, соответствующей структуре резин до релаксационного λ -перехода;

3. Метод прогнозирования долговечности эластомерных композиций по аналитической зависимости $t = f(U_0)$ при проведении испытаний в низкотемпературном интервале от 20 °С до температур релаксационного λ -перехода в эластомерах и при дополнительном наложении поля растягивающего механического напряжения, ускоряющего деструктивные процессы;

4. Возможность учёта и количественной оценки влияния ряда важнейших эксплуатационных факторов и рецептуры на долговечность эластомерных композиций через соответствующие изменения параметра U_0 и на основе принципа сложения долей разрушения.

Личный вклад соискателя. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении экспериментов, обсуждении результатов экспериментальных данных, в подготовке докладов и публикаций, во внедрении метода на предприятиях резиновой промышленности и научных учреждениях.

Агробация результатов исследования. Основные результаты научных исследований доложены и обсуждены на научно-технических конференциях Белорусского государственного технологического университета (г. Минск, 1995 и 1996 гг.), на Второй, Третьей и Четвертой российских научно-практических конференциях резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности: Настоящее и будущее» (г. Москва, 1995-1997 гг.), на Второй международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (г. Гродно, 1996 г.), на Восьмом международном симпозиуме «Проблемы шин и резинокордных композитов: Дорога, шина, автомобиль» (г. Москва, 1997 г.).

Опубликованность результатов. Основные результаты исследования изложены в 7 статьях, 4 тезисах докладов конференций. Получено решение на выдачу патента Республики Беларусь по заявке № 961195 от 31.12.96.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, выводов, списка использованных источников и приложений. Изложена на 169 страницах текста, содержит 44 иллюстраций, 16 таблиц, 8 приложений на 26 страницах, 157 литературных источников. В приложениях приводятся акты испытаний и расчетов долговечности резин по заявкам предприятий и НИИ, акты опытно-промышленных внедрений метода прогнозирования долговечности эластомерных композиций; решение государственной патентной экспертизы по заявке на изобретение № 961195; алгоритмы программы расчета долговечности, реализованный на языке Бейсик.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена современному состоянию проблемы прогнозирования долговечности и определения времени хранения и надежной эксплуатации эластомерных материалов. Рассмотрены теоретические основы кинетического процесса разрушения эластомерных материалов и основные механизмы действия ряда важнейших эксплуатационных факторов, под влиянием которых протекает сложный комплекс взаимосвязанных необратимых и обратимых процессов, что значительно затрудняет возможность прогнозирования долговечности эластомеров. В свете современных представлений процесс старения эластомерных композиций, как сложных многокомпонентных систем, определяется с одной стороны, свободно-радикальными процессами, молекулярной подвижностью эластомера и пространственной неоднородностью композиции и, с другой стороны, внешними воздействиями (тепло, озон, свет, влага, радиация, химические и биологические среды, механические нагрузки и т.п.).

Рассмотрены существующие методы прогнозирования долговечности различных эластомерных материалов, как на основе ускоренных лабораторных методик, так и длительных испытаний в реальных условиях, а также комбинированные методы. Анализ литературных данных показал, что основным недостатком ускоренных методов прогнозирования является возможность больших ошибок, а недостатком натуральных испытаний - трудоемкость, материалоемкость и большая продолжительность экспериментов.

Для правильного прогнозирования сроков работоспособности изделий из эластомерных материалов не всегда требуется проводить длительные натурные эксперименты, а достаточно знать скорость изменения определяющей характеристики при разных температурах и концентрациях. Установлено, что для решения задачи по созданию надежных и нетрудоемких методов прогнозирования изменения свойств эластомерных материалов в процессе многолетнего старения при эксплуатации на базе ускоренных лабораторных испытаний относительно малой продолжительности необходимо количественное описание связи времени старения с каким-либо показателем материала, принимаемым за критериальный параметр.

На основании анализа литературных источников сформулированы основные направления исследования.

Во второй главе приведено описание объектов исследования и методов испытания и исследования. Объектами исследования являлись эластомерные композиции на основе каучуков с различной структурой молекулярной цепи, определяющей природу и энергию межмолекулярных связей. При проведении исследования были использованы резины на основе индивидуальных каучуков, а также различных их комбинаций, при этом исследовались как стабилизированные составы, так и без стабилизаторов.

Тепловое, озонное, атмосферное старение и изучение воздействия циклических деформаций проводили в соответствии со стандартными методиками. В процессе экспериментальных исследований использовали методы: рентгенофазового анализа, термомеханического анализа и растровой электронной микроскопии. Для определения изменения числа поперечных связей в резинах использовалась методика, основанная на определении равновесной степени набухания в растворителе. Деформационно-прочностные и термомеханические свойства эластомеров определяли по соответствующим методикам ГОСТ. Результаты экспериментов обрабатывали с использованием ПЭВМ.

Расчет долговечности эластомерных композиций проводили по уравнению:

$$\tau = 10^{(-0,1115 \times U_0 - 3,687)} \times U_0 / RT \times e$$

предложенному научным коллективом ИФОХ НАНБ и Ленинградского филиала НИИ резиновой промышленности в 1990 году. Энергию активации деструкции резин U_0 определяли по температурной зависимости их разрушающего напряжения.

Результаты эксперимента обработаны статистически и представлены в виде таблиц и графиков.

Третья глава. Учет влияния температуры на снижение долговечности эластомерных композиций. На первом этапе работы была исследована температурная зависимость разрушающего напряжения эластомерных композиций в широком интервале температур от 20 до 140 °C с узким шагом по оси температур (рис. 1).

При исследовании были использованы эластомерные композиции на основе каучуков с различной структурой молекулярной цепи. Были исследованы резины на основе индивидуальных каучуков, а также различных их комбинаций, причем как стабилизированные, так и без стабилизаторов.

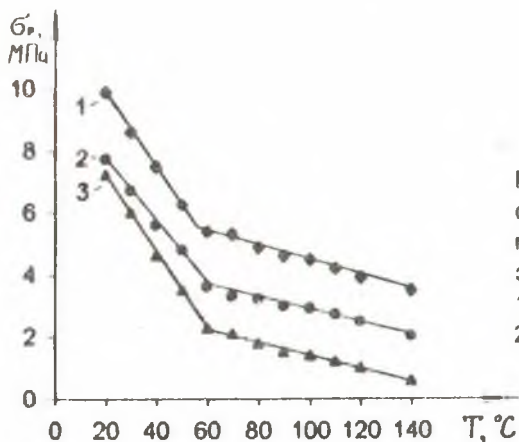


Рис. 1. Температурная зависимость разрушающего напряжения ненаполненных эластомерных композиций: 1 - смесь СКИ-3 с СКД; 2 - СКЭПТ-50; 3 - СКН-26.

Выявлено, что во всех случаях постановки эксперимента данная зависимость не является прямолинейной в исследуемом температурном интервале, а имеет четко выраженный излом при 50-60 °С для каучуков общего назначения и 60-80 °С для полярных каучуков, что соответствует температуре релаксационного λ -перехода в эластомерах.

Очевидно, что в области температур λ -перехода происходит перестройка структурных элементов, в связи с чем повышается температуростойкость резин и значительно замедляется скорость снижения разрушающего напряжения с увеличением температуры. Снижение молекулярной подвижности в твердой фазе после λ -перехода эластомеров приводит к заметному росту энергии активации термоокислительной деградации в высокотемпературной области (табл. 1).

Для подтверждения изменения структуры был проведен рентгенофазовый анализ, который показал, что положение дифракционных пиков, их число и интенсивность не имеют существенных различий для всех эластомеров до и после λ -перехода. Следовательно, при повышении температуры не меняется кристаллическая фаза резин, а все изменения, происходящие в них, связаны со структурными перестройками аморфной фазы эластомеров.

При проведении термомеханического анализа выявлено, что у образцов, предварительно термостатированных при $T > 90$ °С, с ростом температуры развиваются незначительные деформации, что подтверждает образование в резинах дополнительных поперечных связей (рис. 2).

Таблица 1

Зависимость энергии активации деструкции и долговечности эластомерных композиций от температуры испытания

Тип эластомера	Тип стабилизатора	Низкотемпературные испытания (20-60 °С)		Высокотемпературные испытания (60-140 °С)	
		U ₀ , кДж/моль	τ ₂₅ , лет	U ₀ , кДж/моль	τ ₂₅ , лет
Хлоропреновый каучук	Диафен ФП, неозси	100	502	121	11033
СКС-30АРКМ-15	-	88	86	105	1059
СКН-26	-	89	100	106	1205
СКН-18СМ	Диафен ФП	97	325	109	1894
СКН-18	Диафен ФП, неозон, п-оксинеозон	105	1035	118	7198
СКИ-3 с СКД	Ацетонанил Р, диафен ФП	91	135	127	20722
СКЭП-50 с СКДС	-	92	157	122	12823
СКН-26СМ с СКЭПТ-50	Ацетонанил Р, диафен ФП	97	325	115	4574

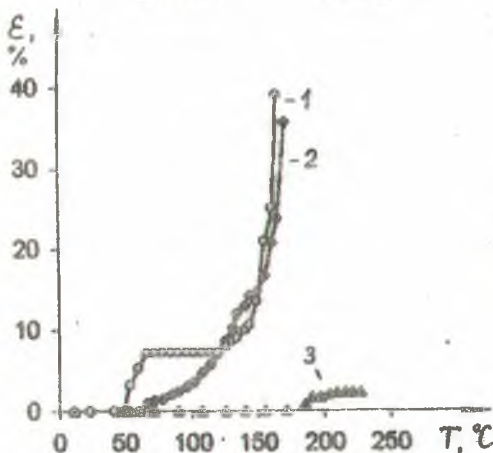


Рис. 2. Термомеханические кривые для резины на основе СКМС-30АРКМ-15: 1 - исходный образец; 2 - образец, термостатированный при $T < 50$ °С; 3 - образец, термостатированный при $T > 90$ °С.

Этот вывод хорошо согласуется с полученными данными по изменению числа поперечных химических связей в резинах. Образцы, разо-

рванные при 25 °С, во всех случаях имели меньшее число поперечных связей, чем образцы, подверженные разрыву при 100 °С (табл. 2).

Таблица 2

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

Тип эластомера	Тип вулканизирующей группы	Количество поперечных связей в 1·см ³ вулканизата, × 10 ¹⁹	
		T _{исп} = 25 °С	T _{исп} = 100 °С
СКС-30АРКМ-15	Сера, альтакс, ДФГ	25,6	35,0
СКН-26	Сера, каптакс	1,6	2,0
СКН-18СМ	Гексол 3В	6,0	8,0
СКН-1В	Сера, альтакс, ДФГ	11,5	18,0
СКИ-3 с СКД	Сера, сульфенамид Ц	16,0	34,0

Это подтверждается данными, полученными при исследовании надмолекулярной структуры образцов методом растровой электронной микроскопии. Из фотографий видно, что в области высоких температур происходит укрупнение кристаллических образований, возникают четко выраженные, упорядоченные структуры, что свидетельствует о протекании процессов структурирования (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки структуры образца резины на основе НК, термостатированного при T < 50°С (а) и при T > 90°С (б) при увеличении в 500 крат (в 1 см 20 мк).

Таким образом, под действием температурно-силового поля при температурах выше температуры релаксационного λ -перехода происходит изменение структуры резин, возникают дополнительные поперечные связи, повышается устойчивость резин к термоокислительной деструкции. Это позволяет сделать вывод о том, что величина энергии активации деструкции, найденная по данным высокотемпературных испытаний, не может быть использована для расчета долговечности при температурах хранения и эксплуатации, как это принято при стандартных методах испытания (ГОСТ 86-го года).

Впервые доказана необходимость проведения низкотемпературных испытаний в интервале от 20 °С до температур λ -перехода, когда структура материала не претерпевает существенных изменений до начала разрушения, что позволяет получать более низкие значения энергии активации процесса деструкции и, как следствие, более реальные значения долговечности.

Проведенные исследования согласуются с выводами Российской школы академика Н.М. Эмануэля о влиянии молекулярной динамики на химическую кинетику процесса старения полиолефинов.

Четвертая глава. Количественная оценка влияния эксплуатационных факторов на долговечность эластомерных композиций. В реальных условиях на эластомерный материал действует некоторый комплекс внешних разрушающих факторов, что сильно усложняет детальное изучение процесса старения.

В соответствии с целью настоящей работы был проведен ряд экспериментов и детально изучено влияние на долговечность резин таких важнейших эксплуатационных факторов как: температура, кислород, озон, УФ излучение и динамические нагрузки. На основании проведенных экспериментов были определены деформационно-прочностные показатели и получены температурные зависимости разрушающего напряжения. При всех условиях постановки эксперимента для всех исследуемых резин такие зависимости имели линейный характер (рис. 4).

С увеличением интенсивности или продолжительности воздействия того или иного фактора происходит снижение разрушающего напряжения, но при этом сохраняется наклон линий, т.е. наблюдается их параллельность. Это свидетельствует о неизменности структурно-чувствительного коэффициента в уравнении Журкова-Бартенева. Следовательно, исследуемые резины различаются по молекулярной массе без существенных изменений плотности упаковки макромолекул.

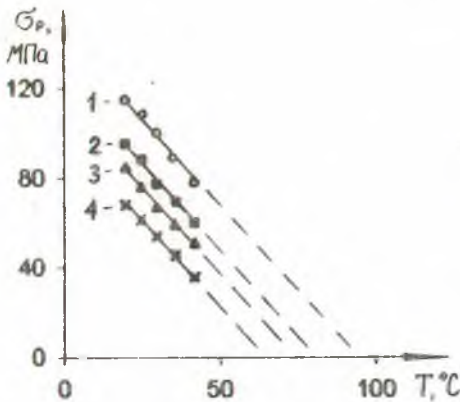


Рис. 4. Температурная зависимость разрушающего напряжения резины на основе НК, подвергнутых озонированию: 1 - исходный образец; 2 - концентрация озона 5×10^{-4} об.%; 3 - концентрация озона 10^{-3} об.%; 4 - концентрация озона 10^2 об.%.

Таким образом, энергия активации термоокислительной деструкции является критериальным параметром, отражающим степень протекания деструктивных процессов в эластомерном материале под действием различных факторов.

При изучении влияния на долговечность разрушающих факторов было исследовано как раздельное, так и последовательно наложение одного фактора на другой (табл. 3). Анализ данных показал, что общая потеря долговечности резины при совместном воздействии разрушающих факторов равна сумме потерь долговечности при раздельном воздействии, то есть соблюдается принцип сложения долей разрушения при учете многофакторного воздействия на резину.

Таблица 3

Влияние эксплуатационных факторов на долговечность резины

Тип эластомера	Тип разрушающего фактора	Концентрация или время воздействия фактора	U_0 , кДж/моль	t_{25} , лет	Δt_{25} , %
СКИ-3 с СКД	-	-	89	418	0
	Озон	5×10^{-4} об.%	96	281	32
	УФ излучение	100 час.	97	310	26
	Озон, затем УФ излучение	5×10^{-4} об.%, 100 час.	93	176	58

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что разработанный метод, в отличие от известных методов, позволяет через понижение параметра энергии активации деструкции учитывать совокупность эксплуатационных факторов, воздействующих на резину, путем вычитания соответствующих долей разрушения и, таким образом, прогнозировать реальные сроки службы резины в условиях хранения и эксплуатации.

В дополнение к ускоренным испытаниям в работе было проведено климатическое старение шинных резин (в течение одного сезона и в течение одного года), рассчитаны энергия активации деструкции и долговечности этих резин. Электронно-микроскопическое исследование надмолекулярной структуры образцов резины показало, что наблюдаемые изменения структуры резин под воздействием атмосферных факторов хорошо коррелируют с понижением их разрушающего напряжения и энергии активации деструкции и согласуются с известным положением о том, что укрупнение кристаллических образований в полимерных материалах при неизменной степени кристалличности сопровождается понижением их прочности.

Разработанный метод определения долговечности эластомерных композиций прошел опытную проверку на Уральском электрохимическом комбинате Министерства атомной энергетики Российской Федерации, г. Новоуральск (резины для вакуумных уплотнителей); на АО «Курск-резинотехника» (стабилизированные эластомерные композиции для резинотехнических деталей); на ОАО НИИ Резиновых покрытий и изделий, г. Санкт-Петербург (магнитные эластомерные покрытия); на русско-германском СП АО «РОПТЕХ» (резины для магнитно-терапевтических листовых аппликаторов); на БШК «Белшина», г. Бобруйск (шинные резины); на ОАО «Беларусьрезинотехника», г. Бобруйск (рукавные резины для тазовой сварки и резки металлов).

Расчет долговечности для СП АО «РОПТЕХ» (г. Санкт-Петербург)

Энергия активации термоокислительной деструкции:

$$U_0 = T_0 \times R \times \ln(\tau_{20} / \tau_0) = 325 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(5,69/10^{12}) = 79 \text{ кДж/моль.}$$

Долговечность при хранении при комнатной температуре $\approx 25^\circ\text{C}$:

$$\tau_{25} = 10^{(-0,1115 \cdot U_0 - 3,687)} \times e^{U_0/R \cdot 298} = 24 \text{ года.}$$

Долговечность при эксплуатации при температуре тела человека:

$$\tau_{37} = 10^{(-0,1115 \cdot U_0 - 3,687)} \times e^{U_0/R \cdot 310} = 7 \text{ лет.}$$

ВЫВОДЫ

1. Установлена зависимость энергии активации термоокислительной деструкции U_0 эластомерных материалов от температуры процесса. Показано, что независимо от химического строения каучука и рецептуры эластомерной композиции в области релаксационного λ -перехода (50-80 °С) наблюдается изменение кинетики деструкции резин, проявлением которого является замедление скорости снижения разрушающего напряжения с увеличением температуры.

2. Методами РФА, ТМА, растровой электронной микроскопии и путем расчета числа поперечных химических связей макромолекул каучука впервые показано протекание существенных структурных перестроек в резинах под воздействием температурно-силового поля в области λ -перехода. Установлено при этом, что упорядочение структурных элементов в аморфных областях эластомерных материалов и дополнительная сшивка макромолекул каучука приводят к существенному возрастанию энергии активации деструкции резин.

3. Доказана неправомотность использования значений энергии активации деструкции U_0 , полученных при высокотемпературных испытаниях, для расчетов долговечности эластомерных материалов при более низких температурах их эксплуатации. Показано, что такая процедура, принятая в гостированных методах оценки долговечности резин, приводит к искусственному завышению долговечности в десятки и сотни раз и нереальным значениям гарантийных сроков их эксплуатации. Обосновано проведение низкотемпературных испытаний резин, при которых не происходит существенных изменений в исходной структуре материала. Ускорение деструктивных процессов достигается за счет дополнительного наложения поля растягивающего напряжения на образец эластомерного материала.

4. Установлено, что параметр U_0 является высокочувствительным не только к химическому строению, составу и структуре резин, но и к разрушающим факторам, действующим на материал в процессе эксплуатации: теплу, озону, УФ излучению, циклическим нагрузкам. Количественно оценено снижение параметра U_0 и долговечности резин под воздействием эксплуатационных факторов.

5. Показано, что суммарная потеря долговечности резин при последовательном воздействии на них нескольких разрушающих факторов равна сумме потерь долговечности, обусловленных действием каждого фактора в отдельности (принцип сложения долей разрушения). Существование этого принципа открывает возможность учета влияния отдельных разрушающих факторов при их комплексном воздействии на эластомерные материалы и позволяет целенаправленно варьировать рецептуру эластомерной композиции с целью увеличения долговечности материала.

6. Установлено, что при воздействии эксплуатационных факторов на резины структурно-чувствительный коэффициент в уравнении Журкова-Бартенева не меняется. Это указывает на снижение молекулярной массы каучуков без заметных изменений плотности упаковки их макромолекул.

7. Разработанный экспресс-метод отличается быстроедействием и низкой материалоемкостью. Использование данного метода позволяет сокращать сроки, экономить материалы и энергоресурсы при создании новой конкурентоспособной продукции.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Асловская О.А. Оценка долговечности шинных резин экспресс-методом при озонировании и УФ-облучении // Сырье и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее: Тез. докл. Второй Российской научно-практ. конф. резинщиков. - Москва, 1995. - С. 127-128;

2. Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Асловская О.А. Исследование влияния циклических деформаций и озона на долговечность резин // Сырье и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее: Тез. докл. Третьей Российской научно-практ. конф. резинщиков. - Москва, 1996. - С. 259-260;

3. Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Асловская О.А., Гугович С.А. Оценка долговечности шинных резин экспресс-методом при озонировании и УФ-облучении // Сб. Труды БГТУ, сер. Химия и химическая технология. - Минск: БГТУ, 1996, вып. 3. - С. 96 -100;

4 Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Асловская О.А., Гугович С.А. Исследование влияния циклических деформаций и озона на долговечность резин // Сб. Труды БГТУ, сер. Химия и химическая технология. - Минск: БГТУ, 1996, вып. 4. - С. 76-81;

5 Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Асловская О.А., Гугович С.А. Разработка метода оценки реальной долговечности резин при воздействии внешних факторов // Каучук и резина. - 1996, № 4. - С. 25-28;

6 Асловская О.А., Кудинова Г.Д., Паплевко И.Г., Прокопчук Н.Р. Экспресс-метод прогнозирования долговечности резин // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. Второй междунар. научно-техн. конф. - Гродно, 1996. - С. 212;

7 Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Асловская О.А. Исследование влияния теплового старения на снижение долговечности резин // Сырье и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее: Тез. докл. Четвертой Российской научно-практ. конф. резинщиков. - Москва, 1997. - С. 158-159;

8 Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Асловская О.А., Гугович С.А. Исследование влияния циклических деформаций и озона на долговечность резин // Каучук и резина. - 1997, № 4. - С. 27-29;

9 Асловская О.А., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д. Сравнительная оценка долговечности автомобильных шин с учетом влияния эксплуатационных факторов // Сб. 8-го Междунар. симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов», 1997. - С. 39-41;

10 Асловская О.А., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Паплевко И.Г. Влияние эксплуатационных факторов на долговечность автомобильных шин // Материалы, технологии, инструмент. - 1998, № 1. - С. 38-40;

11 Асловская О.А., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Жиженко Г.А., Мацкевич Д.В. Влияние атмосферного старения на долговечность эластомерных композиций // Весці НАН Беларусі, сер. фізіка-тэхн. наук. - 1998, № 2. - С. 7-11;

12. Решение на выдачу патента РБ по заявке № 961195 от 31.12.96. Способ определения долговечности эластомерных композиций / Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д.; Асловская О.А., Гугович С.А., Паплевко И.Г.

РЭЗЮМЕ

АСЛЮУСКАЯ Аксана Анатольеўна

**ТЭРМАКІНЕТЫЧНЫ МЕТАД ПРАГНАЗАВААННЯ
ДАЎГАВЕЧНАСЦІ ЭЛАСТАМЕРНЫХ КАМПАЗІЦЫЙ**

**ЭЛАСТАМЕРНЫЯ КАМПАЗІЦЫІ, МЕТАД ПРАГНАЗАВААННЯ,
ДАЎГАВЕЧНАСЦЬ, СТРУКТУРА ГУМАЎ, ЭНЕРГІЯ АКТЫВАЦЫІ
ДЭСТРУКЦЫІ, ЭКСПЛУАТАЦЫЙНЫЯ ФАКТАРЫ.**

Аб'ект даследавання - эластамерныя кампазіцыі на аснове каучукаў з рознай структурай малекулярнага ланцугу.

Мэта работы - распрацоўка фізіка-хімічных асноў экспрэс-метаду прагназавання рэальнай даўгавечнасці эластамерных кампазіцый любога саставу, на якія ўздзейнічаюць важнейшыя эксплуатацыйныя фактары.

Выяўлена залежнасць энергіі актывацыі тэрмаакісляльнай дэструкцыі ад тэмпературы працэсу. Паказана, што незалежна ад хімічнай будовы каучуку і рэцэптуры эластамернай кампазіцыі ў межах рэлаксацыйнага λ -пераходу назіраецца змяненне кінетыкі дэструкцыі гумаў. Абгрунтавана правядзенне выпрабаванняў гумаў у прамежку тэмператур ад 20 °C да тэмператур рэлаксацыйнага λ -пераходу эластэмераў і пры дадатковым уздзеянні поля расцягальнага напружання, г.зн. ва ўмовах, якія забяспечваюць паскораныя выпрабаванні ў адсутнасці змянення зыходнай структуры матэрыялу.

Паказана, што энергія актывацыі тэрмаакісляльнай дэструкцыі з'яўляецца крытэрыяльным параметрам, які адлюстроўвае ступень праходжання дэструктыўных працэсаў у эластамерным матэрыяле пад уздзеяннем разбуральных фактараў. Праведзена колькасная ацэнка уздзеяння на даўгавечнасць эластамерных кампазіцый цяпла, азону, ультрафіялетавага выпраменьвання, цыклічных дэфармацый. Даказана правамоцнасць прымянення прынцыпу складання частак разбурэння пры ўліку сумеснага уздзеяння розных фактараў.

Прапанаваны і тэрэтычна абгрунтаваны метады прагназавання рэальнай даўгавечнасці эластамерных кампазіцый.

Распрацаваны метады ўсталявання даўгавечнасці ўкаранены ў шэрагу прадпрыемстваў і НДІ Беларусі, а таксама Расійскай Федэрацыі.

РЕЗЮМЕ

АСЛОВСКАЯ Оксана Анатольевна

**ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ,
ДОЛГОВЕЧНОСТЬ, СТРУКТУРА РЕЗИН, ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДЕСТРУКЦИИ, ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ФАКТОРЫ.**

Объект исследования - эластомерные композиции на основе каучуков с различной структурой молекулярной цепи.

Цель работы - разработка физико-химических основ экспресс-метода прогнозирования реальной долговечности эластомерных композиций любого состава, подвергаемых воздействию важнейших эксплуатационных факторов.

Установлена зависимость энергии активации термоокислительной деструкции от температуры процесса. Показано, что независимо от химического строения каучука и рецептуры эластомерной композиции в области релаксационного λ -перехода наблюдается изменение кинетики деструкции резин. Обосновано проведение испытаний резин в интервале температур от 20 °С до температур релаксационного λ -перехода эластомеров и при дополнительном наложении поля растягивающего напряжения, т.е. в условиях, обеспечивающих ускоренные испытания без изменения исходной структуры материала.

Показано, что энергия активации термоокислительной деструкции является критериальным параметром, отражающим степень протекания деструктивных процессов в эластомерном материале под действием разрушающих факторов. Проведена количественная оценка влияния на долговечность эластомерных композиций тепла, озона, ультрафиолетового излучения и циклических нагрузок. Доказана правомочность применения принципа сложения долей разрушения при учете совместного действия различных факторов.

Предложен и теоретически обоснован метод прогнозирования реальной долговечности эластомерных композиций.

Разработанный метод определения долговечности внедрен на ряде предприятий и НИИ Беларуси, а также Российской Федерации.

SUMMARY

ASLOVSKAJA Oksana Anatol'evna

**THE THERMOKINETIC METHOD OF PROGNOSTICATION
OF LONGEVITY OF THE ELASTOMERIC COMPOSITIONS**

ELASTOMERIC COMPOSITION, METHOD OF PROGNOSTICATION, LONGEVITY, STRUCTURE OF THE RUBBER, ENERGY ACTIVATION OF DESTRUCTION, EXPLOITATIONAL FACTORS

The object of investigation is elastomeric compositions on the basis of rubber with various structures of the molecular line.

The aim of the work is development of physic-chemical foundations of express-method of prognostication of real longevity of the elastomeric compositions for any compound, which expose to influence of important factors of exploitation.

There was made dependence between the energy activation of thermo-oxidizing destruction and the temperature of process. It is shown that independently of chemical structure of rubber and compound of elastomeric compositions in the field λ -change of relaxation is observed the change of kinetics of destruction of rubber. The realization of the test of rubber in the interval of temperatures from 20 °C to temperatures λ -change of relaxation of elastomers and with additional attaching of field of the stretch strain is motivated, i.e. in the conditions which guarantee accelerating tests without the change of the initial structure of material.

It is shown that energy activation of thermo-oxidizing destruction is a criterional parameter which reflect the degree of the elapsing of processes of destruction in the elastomeric compositions into effect of destructional factors. There was determined influence of heat, ozone, ultra-violet radiation, cycling for longevity of elastomeric compositions. There was demonstrated competence of application principle of addition parts of destruction by taking into account combined influence of various factors.

This work offers the theoretically motivated method of prognostication of real longevity of the elastomeric compositions.

Devised method of prognostication of longevity is developed in the series at the enterprises and SII in the Republic of Belarus and in Russia.

Аслоўская Оксана Анатольевна

**ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Подписано в печать 6.04.98. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Усл. кр.-отт. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2.

Тираж 70 экз. Заказ 190.

Белорусский государственный технологический университет
220630, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского государственного
технологического университета.
220630, Минск, Свердлова, 13