

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный технический университет (ОмГТУ)»

На правах рукописи



ВАКУЛОВ НИКИТА ВАДИМОВИЧ

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ
РЕЗИНОКОРДНЫХ ОБОЛОЧЕК В УСЛОВИЯХ
ХРАНЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ**

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
А.В. Мышлявцев

Омск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ РЕЗИНОКОРДНЫХ ОБОЛОЧЕК В УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ	12
1.1 Старение резин	12
1.2 Оценка работоспособности резинокордной оболочки в различных условиях воздействия	19
1.2.1 Особенности конструкции резинокордной оболочки	19
1.2.2 Оценка работоспособности резинокордной оболочки в условиях воздействия морской воды	21
1.2.3 Оценка работоспособности резинокордной оболочки в условиях воздействия масла	26
1.3 Методы ускоренного старения для оценки гарантийных сроков хранения и эксплуатации резин и резиновых изделий	27
1.4 Выводы, цели и задачи диссертационной работы	31
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Объекты исследования	34
2.2 Методы исследования	36
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
3.1 Исследование внутренней структуры резины	37
3.2 Определение показателя, отражающего структурные изменения в резинах РКО	40
3.3 Анализ существующих методов прогнозирования изменения свойств резин при термоокислительном старении	46
3.4 Исследование изменения свойств резин при хранении и эксплуатации крупногабаритных резинотехнических изделий	52
3.5 Выводы	60

ГЛАВА 4 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ РЕЗИНОКОРДНЫХ ОБОЛОЧЕК В УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ	61
4.1 Построение математической модели старения резин РКО в процессе их хранения и эксплуатации	61
4.2 Повышение точности расчета ускоренного термического старения резин при имитации гарантийного срока хранения и эксплуатации РКО	72
4.3 Разработка программы расчета в системе Matlab	92
4.4 Апробация разработанной расчетной программы в системе Matlab для прогнозирования срока службы резин РКО	100
4.5 Выводы	105
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	108

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации

С развитием судостроения, космических технологий и других областей новой техники резинокордные оболочки (РКО) находят все более широкое применение в конструкции упругих элементов пневматических систем амортизации и средств защиты от вибрации, ударных воздействий и шума.

Проблема старения и стабилизации резин специального назначения РКО является одной из наиболее важных в современной химии полимеров. Эта проблема приобрела особенно большое значение в последнее время в связи с тенденцией необходимости повышения срока службы изделий. Исследование механизма различных видов старения материалов и разработка на этой основе рациональной методики прогнозирования изменения их свойств в процессе хранения и эксплуатации могут привести к расширению области применения этих материалов в условиях ужесточения параметров эксплуатации современных машин [30, 91, 92].

Резина с сочетанием разнообразных свойств, недостижимых при использовании малокомпонентных эластомеров (полиуретана, термоэластопластов), является наиболее востребованным элементом амортизирующих конструкций (резинокордных оболочек, патрубков, резинометаллических амортизаторов) [77].

В процессе эксплуатации РКО испытывают температурные воздействия и влияния различных сред, которые в совокупности могут привести резинокордную систему к разрушению. Для определения ресурса РКО подвергаются ускоренным испытаниям, все воздействия при которых эквивалентны натурным, а материал всех элементов изделия приводится в состояние, соответствующее окончанию срока службы.

Резина, используемая во всех элементарных звеньях РКО, имеет ряд характерных особенностей. Главные из них – наличие высокоэластического состояния и высокой химической реакционноспособности [88].

В силу этого при одновременном воздействии на резину химических, механических и температурных факторов изменение ее свойств во времени становится сложно предсказуемым [34].

Изменение свойств конструкционных материалов изделия во времени с большей или меньшей степенью точности можно определить при рассмотрении протекающих в них химических и механических процессов.

Несмотря на широкое изучение свойств резин, вопросам, затрагивающим прогнозирование изменения их свойств при хранении и эксплуатации, не было уделено достаточного внимания. В свою очередь это привело к тому, что при прогнозировании свойств материалов с помощью существующих методик не удается использовать более сложные функциональные зависимости, отображающие достоверную картину поведения резин во всем исследованном температурно-временном интервале без какой-либо отбраковки экспериментальных данных, что является актуальной научной проблемой, на решение которой направлено диссертационное исследование.

Степень разработанности темы диссертации

Большой вклад в теорию и практику по старению и стабилизации полимеров внесли профессор А.С. Кузьминский (НИИ резиновой промышленности, Москва), профессор М.Б. Нейман (Институт химической физики АН СССР, Москва), академик Н.М. Эмануэль (АН СССР), профессор Г.Е. Заиков (ИБХФ, Москва).

В настоящее время продолжают работу в этой области академик Ю.Б. Монаков (Башгосуниверситет, Институт органической химии Башкирского отделения РАН, Уфа), академик А.А. Берлин (ИХФ РАН), академик РАН И.А. Новаков (Волгоградский государственный технический университет – ВГТУ).

За рубежом широко известны труды Normana Grassie (University of Glasgow, Scotland, UK), который организовал международный журнал *Polymer Degradation and Stability* (Pergamon Preess, Oxford, UK).

В основополагающих работах ученых выявлены наиболее агрессивные факторы естественного старения и установлены основные физико-механические процессы, протекающие в полимерах при их старении. В некоторых работах

описаны методы прогнозирования, позволяющие определять срок службы материалов по результатам ускоренного старения. Однако в этих методах не рассматривается прогнозирование изменения свойств материалов резинокордных оболочек при хранении и эксплуатации.

В задачу прогнозирования входит описание кинетического процесса старения, его зависимости от температуры и экстраполяция показателей свойств материала на заданный срок хранения и эксплуатации. При прогнозировании изменения свойств резин широко применяется уравнение Аррениуса. Поэтому в диссертационном исследовании за основу принимается данная концепция.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Установлено, что в процессе старения РКО в материале происходят структурные изменения на мезо- и микроуровнях, заключающиеся в повышении концентрации механических напряжений, разрушении связей молекулы полимера, с последующей деформацией близлежащих областей размером 5-10 мкм.

2. Выявлено, что наиболее характерным показателем, отражающим структурные изменения резин в процессе термоокислительного старения, является относительное удлинение при разрыве, изменение которого в процессе старения имеет хорошо выраженную монотонную температурную зависимость, по которой можно проследить скорость изменения этого показателя и глубину старения.

3. На основе проведенного сравнения существующих методов прогнозирования изменения свойств резин выбран аналитический метод по причине явных преимуществ перед графоаналитическими стандартизованными методами. Установлено, что необходимо усовершенствовать выбранный метод с помощью современного математического моделирования.

4. Разработан способ повышения точности расчетов при прогнозировании сроков службы РКО путём введения дополнительного коэффициента в уравнение кинетической зависимости свойств резины от температуры и времени.

Практическая значимость

1. Получены экспериментальные данные по изменению условного напряжения при 300 %-ном удлинении, условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве резин специального назначения в процессе естественного и ускоренного термоокислительного старения.

2. Предложен экспресс-метод динамического механического анализа (ДМА) для оценки изменения свойств резин при хранении и эксплуатации габаритных резинотехнических изделий с возможностью дальнейшего применения без ухудшения их эксплуатационных характеристик.

3. Реализована компьютерная программа для расчетов сроков службы резин РКО, предлагаемая предприятиям, разрабатывающим резинокордные изделия двойного назначения с целью подтверждения их срока службы.

4. Методика проведения ускоренного термоокислительного старения для имитации срока службы РКО принята к использованию на предприятии ФГУП «ФНПЦ «Прогресс».

Методология и методы исследования.

Для исследования изучаемых объектов в работе были применены: динамический механический анализ; стандартные физико-механические методы испытания эластомерных композиций, статистическая обработка результатов эксперимента. Для рассмотрения изменения структуры резины в процессе термического старения применены электронный и атомно-силовой микроскоп. Для оценки и прогнозирования ресурса работы РКО использованы ускоренные методы имитационных испытаний модельных образцов и оболочек.

Положения, выносимые на защиту:

1. Относительное удлинение при разрыве является наиболее характерным показателем при изучении процессов старения резин и оценке работоспособности РКО.

2. Предложена математическая модель старения резин РКО и прогнозирования изменения их свойств в процессе хранения и эксплуатации на

основе кинетического уравнения зависимости свойств резин от температуры и времени.

3. Для крупногабаритных резинотехнических изделий метод динамического механического анализа обеспечивает ускоренную оценку изменения свойств материалов в процессе хранения и эксплуатации.

4. Усовершенствована методика проведения ускоренного термоокислительного старения резин на основе математической модели, которая позволяет повысить точность расчетов по прогнозированию сроков службы РКО.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием стандартных методов исследования с применением современного оборудования, прошедшего метрологическую поверку; апробацией результатов; достаточной воспроизводимостью результатов экспериментов и статистической обработкой полученных данных. Результативность разработанных рекомендаций подтверждена в производственных условиях.

Апробация работы. Основные результаты исследований представлены на V и VI Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства «Oil and gas engineering» (ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет», г. Омск, 2015 г. и 2016 г.), на XXVI симпозиуме «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов» (ООО «НТЦ «НИИШП», Москва, 2015 г.), на II Международном военно-техническом форуме «АРМИЯ-2016» «Intell Tech Expo: Интеллектуальные промышленные технологии-2016» (Минобороны и ОПК России, Московская обл. г. Кубинка, 2016 г.), на VIII Евразийском симпозиуме по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата «EURASTRENCOLD-2018» (ФГБУН ИФТПС, г. Якутск, июль 2018 г.), на XXVIII симпозиуме «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов» (ООО «НТЦ «НИИШП», Москва, октябрь 2018 г.).

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в получении экспериментальных результатов, обобщении и анализе полученных данных, представлении результатов работы и подготовке публикаций,

усовершенствовании математической модели старения материалов РКО в процессе их хранения и эксплуатации, усовершенствовании методики ускоренного старения РКО, разработке компьютерной программы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы. Общий объем работы составляет 117 страниц, включая 36 рисунков и 11 таблиц. Список литературы содержит 100 наименований.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Вакулов Н.В. Использование расчетных программ для прогнозирования срока службы резин и резинотехнических изделий / Н.В. Вакулов, А.В. Мышлявцев, В.И. Малютин, А.О. Звонов // Каучук и резина. 2018. Т.77 № 1 – М. : ООО Издательство «КАУЧУК И РЕЗИНА», 2018. – С. 52-56.

2. Вакулов Н.В. Исследование изменения свойств резин при хранении и эксплуатации резинотехнических изделий с использованием метода динамического механического анализа как экспресс-метода / Н.В. Вакулов, А.В. Мышлявцев, В.И. Малютин, Н.С. Митряева // Вопросы материаловедения. 2018. №1(93) – С. 137-143.

3. Вакулов Н.В. Повышение точности расчета ускоренного термического старения резин при имитации гарантийного срока эксплуатации резинотехнических изделий / Н.В. Вакулов, А.В. Мышлявцев, В.И. Малютин, А.О. Звонов // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2018. Принята на публикацию.

4. Vakulov N.V., Myshlyavtsev A.V., Malyutin V.I. Estimation of in-use guaranteed rubber life time test methods // Procedia Engineering. 2015. № 113. P. 479-483.

5. Vakulov N.V., Myshlyavtsev A.V., Malyutin V.I, Indexes objectively reflecting performance evaluation of technical rubber goods // Procedia Engineering. 2016. № 152. P. 694-700.

6. Вакулов Н.В. Сравнение методик определения гарантийного срока работоспособности резин в ненапряженном состоянии / Н.В. Вакулов, А.В.

Мышлявцев, В.И. Малютин // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : матер. 5-й междунар. науч.-практич. конф. (Омск, 25-30 апр. 2015 г.). – Омск : ИНТЕХ, 2015. – С.101.

7. Вакулов Н.В. Сопоставление методов обработки результатов ускоренного старения резин в различных средах для прогнозирования изменения их свойств / Н.В. Вакулов, А.В. Мышлявцев, В.И. Малютин // Резиновая пром-сть. Сырье. Материалы. Технологии. XX юбилейная научно-практич. конф. 25-29.05 2015 г., г. Москва. – М. : НИИШП, 2015. - С. 187-188.

8. Вакулов Н.В. Обзор и сопоставление методов обработки результатов ускоренного старения резин для прогнозирования изменения их свойств / Н.В. Вакулов, А.В. Мышлявцев, В.И. Малютин, С.Я. Ходакова, Н.А. Третьякова // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов : 26 симпозиум. 12-16 окт. 2015 г. – М. : НИИШП, 2015. – С. 96-102.

9. Вакулов Н.В. Показатели, отражающие объективную оценку ресурса работоспособности резинотехнических изделий / А.В. Мышлявцев, Н.В. Вакулов, А.Ю. Кондюрин, В.И. Малютин // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : VI междунар. научно-техн. конф. Омск, 25-30 апр. 2016 г. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2016. – С. 157-158.

10. Вакулов Н.В. Определение основного показателя, отражающего объективную оценку работоспособности резин резинокордных оболочек / Н.В. Вакулов, А.В. Мышлявцев, В.И. Малютин // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: XXVII симпозиум, 10-14 окт. 2016. – М. : НИИШП, 2016. – С. 87-90.

11. Вакулов Н.В. Прогнозирование срока службы резин и резинотехнических изделий при помощи расчетных программ в системе Matlab / Н.В. Вакулов, А.В. Мышлявцев, В.И. Малютин, А.О. Звонов // Резиновая пром-сть. Сырье. Материалы. Технологии. XXII научно-практич. конф. 29-02.06 2017 г., г. Москва. – М. : НИИШП, 2017. - С. 169-171.

12. Вакулов Н.В. Повышение точности прогнозирования характеристик резин при старении / Н.В. Вакулов, А.В. Мышлявцев, В.И. Малютин, А.О. Звонов

// Резиновая пром-сть. Сырье. Материалы. Технологии. XXIII научно-практич. конф. 28.05-01.06 2018 г., г. Москва. – М. : НИИШП, 2018. - С. 168-171.

ГЛАВА 1

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ

ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

РЕЗИНОКОРДНЫХ ОБОЛОЧЕК В УСЛОВИЯХ

ХРАНЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ

1.1 Старение резин

При хранении каучуков, а также при хранении и эксплуатации резиновых изделий происходит неизбежный процесс старения, приводящий к ухудшению их свойств. В результате старения снижается прочность при растяжении, эластичность и относительное удлинение, повышаются гистерезисные потери и твердость, уменьшается сопротивление истиранию, изменяется пластичность, вязкость и растворимость невулканизированного каучука, что приводит к уменьшению продолжительности эксплуатации резиновых изделий. Повышение стойкости резины к старению имеет большое значение для увеличения надежности и работоспособности резиновых изделий.

Старение – результат воздействия на каучук кислорода воздуха, жидких агрессивных сред, тепла, света и особенно озона. Старение каучуков и резин ускоряется в присутствии соединений поливалентных металлов и при многократных деформациях [34, 51].

Стойкость вулканизатов к старению зависит от ряда факторов, важнейшими из которых является:

- природа каучука;
- свойства содержащихся в резине противостарителей, наполнителей и пластификаторов (масел);
- природа вулканизующих веществ и ускорителей вулканизации (от них зависит структура и устойчивость сульфидных и иных связей, возникающих при вулканизации);
- степень вулканизации;
- растворимость и скорость диффузии кислорода в каучуке;

- соотношение между объемом и поверхностью резинового изделия (с увеличением поверхности увеличивается количество кислорода, проникающего в резину) [25, 30].

Наибольшей стойкостью к старению и окислению характеризуются полярные каучуки – хлоропреновые, бутадиен-нитрильные, каучуки с малой непредельностью (бутиловые, гидрированные) и другие. Неполярные каучуки менее стойки к старению. Их сопротивление старению определяется главным образом особенностями молекулярной структуры, положением двойных связей и их количеством в основной цепи. Для повышения стойкости каучуков и резин к старению в них вводят противостарители, которые замедляют окисление и старение [5, 35, 93].

Процессы старения разделяются на физические и химические. Процессы физического старения обратимы. Они не приводят к разрыву или сшиванию полимерных цепей. В качестве примера можно привести процессы кристаллизации, перекристаллизации или проникновения в полимер нежелательных растворителей, которые вызывают межкристаллитную коррозию (смазку) и приводят к ухудшению механических свойств полимерных изделий. Процессы химического старения необратимы. Они приводят к разрыву химических связей, а иногда и к сшивке макромолекул, изменению химической структуры, понижению или увеличению молекулярной массы полимера [33, 46].

Стабильность полимеров – их способность не менять свойства (быть устойчивыми) под влиянием окружающей среды в процессе переработки, эксплуатации и хранения. Под стабилизацией полимеров понимают применение химических и физических методов, которые снижают скорость старения (деструкции) полимеров и полимерных изделий [82, 86, 92].

Физические методы стабилизации обычно связывают с изменением скорости транспорта (диффузии) реагирующих частиц. Например, для замедления процесса гидролитической деструкции полимеров можно понизить скорость диффузии агрессивной среды (воды, растворов кислот, оснований и солей) в полимерную матрицу [87, 100].

Химические методы стабилизации, как правило, связаны с добавками в полимер различных химикатов, которые перехватывают активные частицы (в первую очередь осколки молекул – атомы, радикалы, ионы), ответственные за старение (деструкцию) полимеров.

Виды старения резин

В связи с тем, что роль факторов, активирующих окисление, меняется в зависимости от природы и состава полимерного материала, различают в соответствии с преимущественным влиянием одного из факторов следующие виды старения:

- 1) тепловое (термическое, термоокислительное) старение в результате окисления, активированного теплом;
- 2) утомление – старение в результате усталости, вызванной действием механических напряжений и окислительных процессов, активированных механическим воздействием;
- 3) окисление, активированное металлами переменной валентности;
- 4) световое старение – в результате окисления, активированного ультрафиолетовым излучением;
- 5) озонное старение;
- 6) радиационное старение под действием ионизирующих излучений;
- 7) старение, вызываемое воздействием на полимерный материал жидких агрессивных сред (кислот, щелочей, горюче-смазочных материалов) [20-23, 59, 74, 99]

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал и его анализ позволяют выделить наиболее «агрессивные» виды воздействия. К таким видам воздействия относят в первую очередь температуру и озон [35].

Тепловое старение

Тепловое (термоокислительное) старение – результат одновременного воздействия тепла и кислорода. Окислительные процессы являются главной причиной теплового старения в воздушной среде [14].

Большинство ингредиентов в той или иной степени влияют на эти процессы. Технический углерод и другие наполнители адсорбируют противостарители на своей поверхности, уменьшают их концентрацию в каучуке и, следовательно, ускоряют старение. Сильно окисленные сажи могут быть катализаторами окисления резин. Малоокисленные (печные, термические) сажи, как правило, замедляют окисление каучуков [9, 15, 42].

Термическое окисление каучуков и резин является разветвленным цепным процессом, и осуществляется в соответствии с приведенной ниже схемой:



Образовавшийся свободный радикал ($R\cdot$) присоединяет кислород с большой скоростью, так как энергия активации этой реакции близка к нулю:



Радикал $RO_2\cdot$ участвует в реакции передачи цепи, отрывая водород от молекулы каучука, как показано ниже:



Для ненасыщенных каучуков, содержащих в молекуле подвижные водородные атомы в α -положении к двойным связям, то есть атомы, связь которых с углеродом ослаблена эффектом сопряжения, энергия активации реакции (1.4) не превышает 16,7 – 37,7 кДж/моль.

Образование трехмерной пространственной сетки в процессе вулканизации каучуков оказывает значительное влияние на кинетику окисления и характер структурных изменений вулканизаторов в процессе термического старения.

Отмечено влияние вторичных реакций полисульфидных связей на модификацию макромолекул каучука [5]. Поперечные связи также оказывают влияние на окисление макромолекул [4, 5, 43].

Сера и ускорители вулканизации, являясь химически активными веществами, вовлекаются в окислительный процесс и оказывают влияние на скорость окисления и характер структурных изменений каучуков [51]. Свободная

серы является слабым ингибитором окисления каучука. Чем выше ее концентрация, тем значительнее ингибирующий эффект.

При тепловом старении резин, которое протекает при повышенных температурах, необратимо изменяются практически все основные физико-механические свойства. Изменение этих свойств зависит от соотношения процессов структурирования и деструкции. При тепловом старении большинства резин на основе синтетических каучуков преимущественно происходит структурирование, что сопровождается снижением эластичности и повышением жесткости [55]. При тепловом старении резин из натурального и синтетического изопропенового каучука и бутил каучука в большей мере развиваются деструктивные процессы, приводящие к уменьшению условных напряжений при заданных удлинения и повышению остаточных деформаций.

Озонное старение

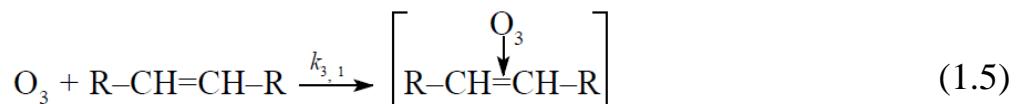
Озон оказывает сильное влияние на старение резин даже в незначительной концентрации. Это обнаруживается иногда уже в процессе хранения и перевозки резиновых изделий. Если при этом резина находится в деформированном состоянии, то на поверхности ее возникают трещины, разрастание которых может привести к разрыву материала.

Озон, по-видимому, присоединяется к каучуку по двойным связям с образованием озонидов, распад которых приводит к разрыву макромолекул и сопровождается образованием трещин на поверхности растянутых резин. Кроме того, при озонировании одновременно развиваются окислительные процессы, способствующие разрастанию трещин. Скорость озонного старения возрастает при увеличении концентрации озона, величины деформации, повышении температуры и при воздействии света [36, 37, 63].

Понижение температуры приводит к резкому замедлению данного старения. В условиях испытаний при постоянном значении деформаций при температурах, превышающих на 15-20 °С температуру стеклования полимера, старение почти полностью прекращается [73, 75].

Скорость реакции озона с двойной связью $C = C$ в 100000 раз выше, чем скорость реакции озона с одинарной связью $C - C$. Поэтому от озона в первую очередь страдают каучуки и резины.

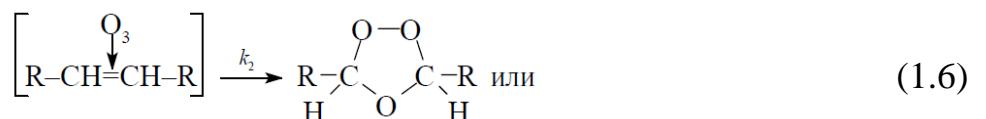
Озон реагирует с двойной связью с образованием промежуточного комплекса:



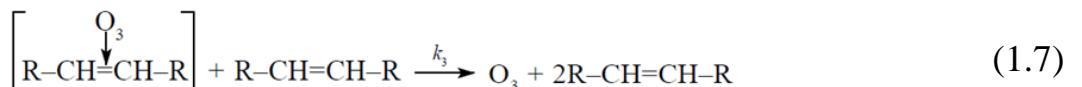
Эта реакция идет достаточно быстро уже при температурах ниже $0^{\circ}C$.

У комплекса есть две возможности:

- образовать молозонид:



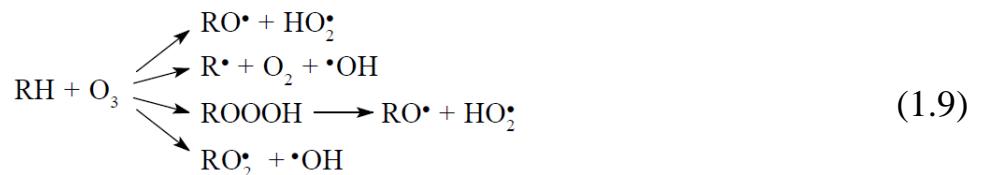
- при соударении с другой молекулой олефина (каучука) дать исходные продукты:



Наблюдаемая на опыте константа скорости реакции:

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_{3,1} \cdot k_2}{k_2 + k_3[\text{олефин}]} \quad (1.8)$$

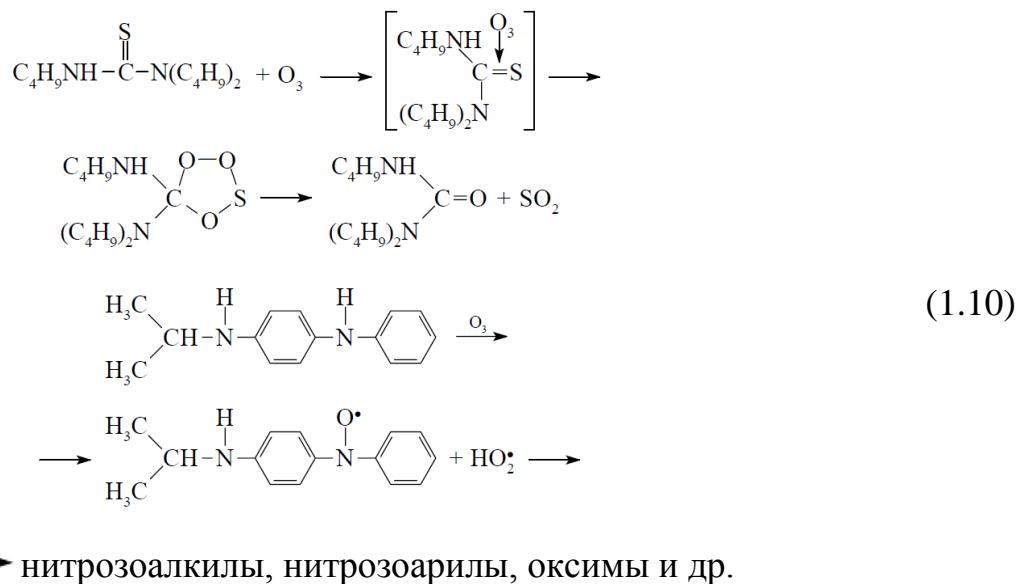
Для большинства соединений с двойными связями $k_{3,1}$ равна $10^4 - 10^5$ л/моль·с. В случае предельных соединений озон является инициатором обычной реакции окисления:



Основной путь предотвращения озонной деструкции каучуков и резин – поиск веществ, которые реагируют с озоном быстрее, чем озон реагирует с двойными связями каучуков и резин. В качестве таких антиозонантов применяют, например, N -бутил- N,N' -дибутилтиомочевину и N -фенил- N' -изопропил

парафенилендиамин. Константы скорости реакций этих соединений с озоном равны 10^6 – 10^7 л/моль·с.

Схемы реакций указанных антиозонантов с озоном:



В практике наибольший эффект достигается при применении антиозонантов в сочетании с восками (предельные углеводороды). Для защиты используют воски, парафины и церезины. Воск на поверхности резинового изделия создает прочный эластичный слой. Лучше использовать изопарафины, так как они не кристаллизуются и дают действительно прочный слой. В случае предельных органических соединений обычные антиоксиданты повышают стабильность полимерных изделий [26].

Стойкость резин к действию озона зависит главным образом от химической природы каучука.

Резины на основе различных каучуков по озонастойкости можно разделить на 4 группы [58]:

- 1) особо стойкие резины (фторкаучуки, СКЭП, ХСПЭ);
- 2) стойкие резины (бутилкаучук, хлоропреновый);
- 3) умеренно стойкие резины, не растрескивающиеся при действии атмосферных концентраций озона в течение нескольких месяцев и устойчивые более 1 часа к концентрации озона около 0,001% на основе хлоропренового каучука без защитных добавок и резин на основе

непредельных каучуков (НК, СКС, СКН, СКИ-3) с защитными добавками;

4) нестойкие резины.

Таковы вкратце основные литературные сведения об особенностях окисления и старения каучуков и резин. Таким образом, проблема старения оказывается достаточно многофакторной, поскольку помимо сложной системы превращений, происходящих в полимерной матрице под влиянием внешних факторов, в большинстве случаев отсутствует простая связь между физико-химическими превращениями и макроскопическими свойствами полимерного материала. Это особенно важно учитывать при прогнозировании сроков хранения или эксплуатации.

1.2 Оценка работоспособности резинокордной оболочки в условиях воздействия морской воды и масла

1.2.1 Особенности конструкции резинокордной оболочки

В резинокордной оболочке можно выделить следующие элементарные звенья, от работоспособности которых зависят долговечность изделия в целом. На рисунке 1.1 представлены элементарные звенья РКО [67].

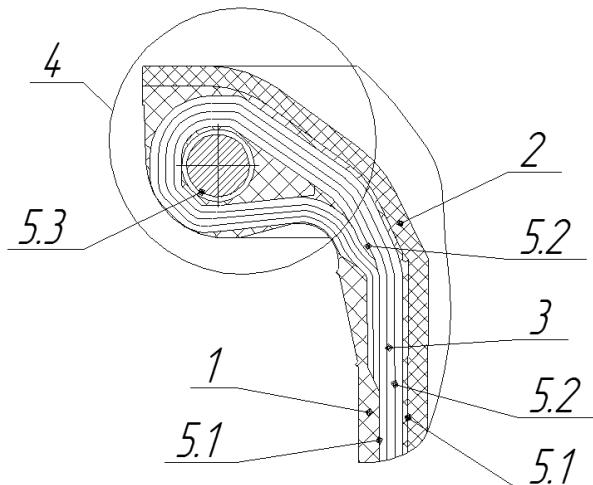


Рисунок 1.1 – Элементарные звенья РКО

1 – Покровный резиновый слой, защищающий внутренние элементы изделия от воздействия внешних агрессивных сред.

2 – Герметизирующий резиновый слой (гермокамера), обеспечивающий герметизацию изделия и защищающий силовой каркас от агрессивных сред со стороны гермослоя (гермокамеры).

3 – Резинокордный силовой каркас, воспринимающий основные механические нагрузки.

4 – Бортовые зоны (если таковые имеются), обеспечивающие необходимое уплотнение фланцевых соединений в некоторых конструкциях.

5 – Адгезионные соединения отдельных элементов конструкции:

5.1 – Покровного и герметизирующего слоев с обрезиненным кордом;

5.2 – Обрезиненных слоев корда друг с другом;

5.3 – Резины с металлом.

Во всех элементарных звеньях РКО в качестве одного из конструкционных материалов используется резина, которая имеет ряд характерных особенностей. Главные из них – наличие специфического по своей природе высокоэластичного состояния и высокая химическая реакционноспособность.

В силу этого при одновременном воздействии на резину химических, механических и температурных факторов изменение её свойств по времени становится трудно предсказуемым [35, 53]. Изменение свойств конструкционных материалов изделия во времени с большей или меньшей степенью точности можно определить при раздельном рассмотрении протекающих в них химических и механических процессов.

Старение такого многокомпонентного материала, как резина, является процессом сложным и многообразным. Сложность структурных превращений, происходящих в резинах под воздействием тепла, света, кислорода (озона) воздуха обуславливается одновременным протеканием различных реакций. Наряду с процессами окисления полимера, деструкции и структурирования имеют место перегруппировки слабых поперечных связей, взаимодействие каучука с техническим углеродом [48].

При воздействии на резину жидких сред помимо реакции прямого химического воздействия агрессивных компонентов этих сред с ингредиентами

резины происходит набухание каучука, вымывание противостарителей и пластификаторов, ослабление усиливающего действия наполнителей, что, в свою очередь, активизирует процессы старения [20, 21, 34].

В отношении стойкости адгезионных соединений при старении отмечается сохранение величины прочности связи резина – резина, резина – металл [71].

Временное изменение прочностной характеристики корда [13] в процессе старения в условиях эксплуатации незначительно. Долговечность силового обрезиненного корда, который защищен от воздействия внешних агрессивных сред, определяется, в основном, режимом нагружения.

Таким образом, наиболее существенным изменениям в процессе хранения и эксплуатации РКО подвергаются резины. К состоянию, соответствующему окончанию требуемого срока службы резины РКО можно привести путем ускоренного старения изделия. Изменение свойств резин, а также других конструкционных материалов РКО в условиях дополнительных механических нагрузений определяется последующими циклическими испытаниями.

1.2.2 Оценка работоспособности резинокордной оболочки в условиях воздействия морской воды

Многие резинокордные изделия в процессе эксплуатации работают длительное время в среде повышенной влажности или непосредственно в воде. Степень влияния воды на резину гораздо меньше степени влияния кислот, щелочей, органических растворителей и масел, тем не менее она становится заметной, особенно при продолжительном контакте резины с водой. Молекулы воды могут проникать внутрь резины, вызывая ее набухание, изменение электрических свойств, прочностных характеристик и т.д., тем самым снижая способность резины как водозащищаемого слоя. Вода способна выщелачивать из резины некоторые компоненты, например, противостарители, потеря которых ведет к ускорению ее старения, а значит, к преждевременному выходу из строя резинокордных изделий. Вода может экстрагировать из резины пластификаторы и другие растворимые компоненты вследствие образования ими комплексных легко растворимых солей.

Оценка стойкости полимеров

Сопротивляемость полимеров агрессивным воздействиям характеризуется показателями двух типов:

- 1 – Изменением свойств полимера после воздействия агрессивной среды (прочности, долговечности, удлинения при разрыве и т.д.). Количественным критерием оценки сопротивляемости полимеров воздействию агрессивных сред является как абсолютное значение выбранного показателя, так и отношение величины этого показателя после экспозиции.
- 2 – Показателями системы полимер – среда, такими, как проницаемость, набухание время до появления трещин и другое.

Механизм абсорбции воды полимером

Процесс водопоглощения является не поверхностным, а объемным, поэтому можно полагать, что процесс водопоглощения состоит из нескольких самостоятельных процессов, кинетика которых имеет вид классических кривых набухания. Стадийность процесса водопоглощения является отличием процессов водопоглощения от процессов набухания в растворителях.

На первой стадии водопоглощения происходит диффузия ее молекул в объем образца с накоплением в микродефектах. Поскольку молекулярного распределения не наблюдается, остается полагать, что механизм диффузии молекул воды ближе к механизму диффузии нерастворимых газов в полимере, чем к диффузии молекул растворителя. Диффузия молекул воды обусловлена не межмолекулярным притяжением, а реализуется путем перемещения отдельными импульсами через флюктуационные дырки, возникающие и исчезающие по закону случая. Встречая на своем пути микродефекты, молекулы воды конденсируются в них, образуя микрокапли, постепенно увеличивающиеся до размера данного микродефекта. На этом заканчивается первая стадия процесса, кинетика которой имеет вид классической кривой набухания, поскольку лимитируется скоростью диффузии. Однако вследствие капиллярного или осмотического всасывания может происходить раздувание микродефекта, сопровождаемое эластической или пластической деформацией эластомера [44, 69].

Если это предложение справедливо, то поглощение воды на второй и последующих стадиях должно сопровождаться необратимым увеличением объема микродефектов [71, 74].

Исходя из данных [74] можно полагать, что увеличение объема микродефектов на второй стадии водопоглощения сопровождается не только деформацией эластомеров, но и механической деструкцией образца, вследствие роста надрывов по наиболее опасным участкам микродефектов. В результате постепенного увеличения давления воды, накапливающейся в микродефектах на первой стадии набухания, напряжение растяжения на этих участках, по-видимому, в какой-то момент превысит критическое, и объем дефекта увеличивается за счет механической деструкции, напряжение отрелаксирует и процесс водопоглощения полимера понизится, скорость водопоглощения должна увеличиться.

Таким образом, стадийность водопоглощения, сопровождающаяся увеличением объема микродефектов, является принципиальным отличием процесса водопоглощения от процесса набухания.

Факторы, влияющие на степень набухания материала в воде:

1 – Природа полимера и наличие в нем водорастворимых примесей

Любая резина поглощает воду. На степень набухания материала в воде влияет природа полимера и наличие в нем водорастворимых примесей. Для ненаполненных резин степень равновесного набухания возрастает в ряду: СКТ < БК < бутадиен-нитрильный каучук с низким содержанием акриланитрила < фторсодержащий каучук типа Витон А < СКС < НК < хлорбутилкаучук < неопрен < ХСПЭ < бромбутилкаучук < акрилатный каучук [30]. Увеличение полярности каучука и содержания водорастворимых примесей повышает набухание и абсорбцию. Так, хлорбутилкаучук и бромбутилкаучук набухают значительно сильнее, чем БК. Набухание резин из бутадиен-стирольного каучука, содержащего в качестве примесей 1,5 % водорастворимого хлористого натрия в 5 раз больше, чем у резин из этого же каучука, который этих примесей не содержит [75].

Получаемое значения набухания является результатом двух процессов – вымывания водорастворимых примесей и набухания резины. Причем преобладающим является последнее, так как значение набухания – величина положительная.

Тип вулканизующего агента оказывает небольшое влияние на набухание резин, если агенты вулканизации не являются электролитами. Введение в резину вулканизующего агента – электролита может в несколько раз увеличить степень набухания резины [77].

Для резин из стирольных каучуков лучшую стойкость обеспечивает вулканизующая группа, способствующая образованию моносульфидных связей. Наименьшую стойкость имеют резины с полисульфидными связями, очевидно, из-за их распада под влиянием температуры и среды.

2 – Наполнители

Все факторы, способствующие образованию более густой пространственной сетки, будут снижать максимальную степень набухания вулканизата, то есть наряду с вулканизирующими агентами на стойкость к действию агрессивных сред влияют наполнители. По современным представлениям [24, 50, 56, 57] при взаимодействии каучука с активным наполнителем образуется также дополнительные структуры каучук – наполнитель. Поэтому наполнители, особенно углеродные сажи, с увеличением дозировки их или структурности способствуют понижению максимальной степени набухания.

Проведение исследования по набуханию и абсорбции воды наполненными резинами показали, что влияние наполнителей на степень набухания резин в воде очень сложно. Одни наполнители (силикат кальция, окись магния, окись цинка и др.) увеличивают, другие (углеродные сажи, мел и др.) снижают набухание резин в воде по сравнению с ненаполненными резинами. Влияние наполнителей на водостойкость резин обусловлено содержанием водорастворимых примесей [62], зависимость модуля резин и скорости их релаксации от активности наполнителя и способностью активных наполнителей образовывать пространственные структуры. Даже низкомолекулярные резины характеризуются невысокой

степенью набухания, если в них введен наполнитель, почти не содержащий водорастворимых добавок. Увеличение модуля резин при введении активных наполнителей положительно влияет на их водостойкость. Например, относительно низкое набухание резин с такими наполнителями, как кремнекислота и некоторые силикаты, объясняется, главным образом, их высоким модулем и малой скоростью релаксации.

Кроме того, значительную роль в водостойкости резин играет образование полупроницаемых каналов из частиц активного наполнителя, по которым из резины легко удаляются водорастворимые примеси. В этом случае даже у резин с наполнителями, содержащими водорастворимые примеси (например, у резин с белыми сажами), набухание будет довольно низкое. Указанное явление наблюдается только при дозировке наполнителя, достаточной для образования пространственной сетки (не менее 30 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука).

3 – Пластификаторы

Влияние мягчителей на поведение резин в агрессивных средах полностью не выяснено. Это, по-видимому, связано с тем, что обычно дозировки мягчителей в резинах, работающих в химических агрессивных средах, невелики и влияние их на стойкость резин сравнительно слабо.

Пластификаторы, мало растворимые в воде, оказывают влияние в той степени, в какой они снижают модуль.

Гигроскопичные пластификаторы и пластификаторы, смешивающиеся водой (глицерин и др.), поддаются экстракции из резины, вследствие чего возрастает ее модуль эластичности. Поэтому при необходимости применения пластификаторы должны быть стойкими к действию среды в условиях их непосредственного взаимодействия и не вымываться средой при прямом контакте. Не рекомендуется использовать пластификатор в большом количестве [77].

4 – Температура и давление

На степень набухания полимеров в воде влияет температура и давление.

Повышение температуры увеличивает интенсивность набухания резин при длительной выдержке в воде, тогда как возрастание давления способствует его снижению [6, 7].

Однако при одновременном воздействии высокой температуры и давления наблюдается наибольшее изменение физико-механических свойств резин.

1.2.3 Оценка работоспособности резинокордной оболочки в условиях воздействия масла

В условиях эксплуатации под воздействием агрессивных сред и повышенных температур происходит изменение структуры и свойств элементов резинокордных оболочек (РКО), приводящие в конечном итоге, к разрушению резинокордной системы.

Долговечность резин при экспозиции их в жидкых агрессивных средах определяется несколькими процессами – диффузией жидкости в полимер, физическим и химическим ее взаимодействием с компонентами резины, экстрагированием растворимых ингредиентов и т.п. Скорость каждого из этих процессов зависит не только от температуры, но и от степени протекания того или иного процесса, поэтому кинетика суммарного процесса должна описываться сложной, многофакторной математической моделью. В общем случае степень воздействия жидкой агрессивной среды на резину зависит от следующих факторов:

- проницаемость резины;
- температуры жидкой среды;
- концентрации растворимых примесей в резине;
- концентрации примесей в жидкости;
- типа полимера;
- свойств и концентрации ингредиентов резиновой смеси;
- густоты сетки вулканизата;
- типа вулканизующего агента.

Основное, наиболее быстрое и действенное воздействие на резины на всех стадиях эксплуатации хранения оказывают нефтепродукты, во время контакта с которыми резины подвергаются набуханию. Из резин экстрагируются крайне важные и определяющие их первоначальные свойства ингредиенты. В результате этих процессов, степень и скорость которых зависит от условий эксплуатации, видов воздействия, состава резины и нефтепродуктов, происходит изменение практически всех первоначальных физико-механических и эксплуатационных свойств изделий с соответствующим ухудшением их качества и работоспособности [45, 49, 64, 65, 83, 84].

Наибольшей стойкостью к нефтепродуктам отличаются полимеры с сильным межмолекулярных взаимодействием – бутадиенитрильные, фторсодержащие, сульфидные, уретановые. С увеличением содержания в полимере двойных связей скорость диффузии жидкости возрастает.

Влияние вулканизационных систем и образующихся структур вулканизатов на их химическую стойкость связано с типом связей и густотой пространственной сетки, оказывающей положительное влияние на химическую стойкость вулканизатов [27, 38-40].

1.3 Методы ускоренного старения для оценки гарантийных сроков хранения и эксплуатации резин и резиновых изделий

В настоящее время нет других приемов ускорения теплового старения резин, кроме как повышения температуры и давления кислорода. Поскольку повышение давления на практике реализовывать достаточно сложно, задача сводится к установлению корреляции между данными старения при разных температурах.

Температурная зависимость изменения свойств резины при старении может показаться весьма сложной, в особенности, если критерием старения служат изменения стандартных физико-механических параметров материала. Кроме того, неудача ряда авторов, пытавшихся найти постоянные «температурные коэффициенты старения», привела исследователей к выводу об отсутствии

соответствия между результатами «нормального» и ускоренного старения резины.

Несомненно, что более вероятным было бы ожидать соответствия между скоростями окисления резин при разных температурах, но вопрос здесь усложняется необходимостью установления зависимости между этим показателем и рабочим свойством материала.

Однако некоторые исследования по окислению каучуков и резин в присутствии антиоксидантов и других ингредиентов резиновых смесей позволяют сформулировать общее положение о том, что этот процесс в реальных условиях эксплуатации и хранения резин протекают стационарно [7, 10, 11, 51, 81, 95, 98], что и выражается в длительном периоде постоянной скорости окисления, о котором говорилось выше.

Теоретически в этом случае можно допустить, что скорость окисления изменяется с температурой по закону, выраженному уравнением Аррениуса (в случае отсутствия диффузионных задержек):

$$v_{\text{ок.}} = K_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (1.11)$$

где $v_{\text{ок.}}$ – скорость окисления;

K_0 – постоянный множитель, независимый от температуры;

R – газовая константа;

E – теплота (энергия) активации;

T – абсолютная температура.

Действительно в ряде работ было показано, что такая зависимость для скорости резин существует [31, 41, 47, 51]. Это дает быстрый и надежный метод расчета скоростей окисления при более низких температурах.

Значительно более сложным является вопрос о зависимости между количеством поглощенного кислорода и изменением механических свойств резины. Только в случае простейших («модельных») вулканизатов возможно установить теоретически обоснованную зависимость. Во всех других случаях приходится пользоваться полуэмпирическими соотношениями, которые часто дают удовлетворительные результаты [28, 29].

Тем не менее, этот вопрос все еще недостаточно разработан и полное его решение – дело будущего.

Исключительно большой интерес представляет вопрос о характере изменения механических свойств резин в процессе старения при разных температурах [89, 90].

Исходя из представления о том, что в большинстве случаев старение резин есть следствие окисления, а последнее протекает стационарно, можно было бы ожидать простой закономерности в изменении физических параметров резины. Однако это не так. Многие свойства резин, в особенности тех, которые изготовлены из СК, меняются не монотонно [1-3, 7, 8, 21, 32, 56, 66, 72, 80].

За последнее десятилетие появилось несколько работ о температурной зависимости старения резин из НК и СК, вулканизованных до оптимума, а также меньше и больше оптимального времени [94, 96].

Энергия активации изменения стандартных физико-механических свойств у резин из НК выше, чем у резин из СК, и колеблется между 20 и 25 калл/моль. Образцы на основе бутилкаучука ведут себя различно при разных температурах, вследствие чего невозможно рассчитать энергию активации старения этих резин.

Авторы пришли к заключению, что старение должно проводиться сначала при двух (или более) температурах, предпочтительно в низкотемпературной области, что дает достаточно надежную основу для дальнейшей экстраполяции [85, 97].

Ранее проводимыми работами было установлено, что экстраполяция данных старения резин на основе НК, СКБ и СКН-26 может быть проведена не только по стандартному, но и иным физическим параметрам. Установлено существование соответствия между температурной закономерностью старения резины и изделия при разных температурах [52].

Тем не менее, следует считать, что в настоящее время сделаны еще только первые шаги для установления связи в изменении различных параметров материала при тепловом старении изделия.

Если в настоящие время постепенно выясняется, что различные физико-механические параметры резин при тепловом старении закономерно изменяются с температурой, то в значительной степени открытым остается вопрос о закономерности изменения указанных параметров в зависимости от времени старения.

В простейших случаях, когда, например прочность резины, изменяется в процессе старения линейно, что часто характерно для резин из НК [32], - скорости старения рассчитываются элементарно просто.

Данные работы [32] подвергнуты статистической обработке и выведению уравнения скорости процесса старения. Попытки использовать для выпрямления кинетических кривых уравнения первого или второго порядка не дали положительных результатов. Тогда были предложены несколько эмпирических уравнений, из которых более приемлемо следующее:

$$A - A_0 = a\tau^b \quad (1.12)$$

где τ – время старения; A – числовое значение данного параметра в процессе старения; A_0 – исходное значение этого параметра; a и b – константы. Величина b возрастает со степенью вулканизации и с температурой старения в интервале 70 – 121 °С. Однако при комнатных температурах эта величина больше, чем можно было бы ожидать.

Изменение параметра b в случае, когда критерием старения является прочность на разрыв, – весьма сложно, что приводит авторов к заключению о непригодности этого показателя для экстраполяционных расчетов.

Если же старение оценивать по относительному удлинению L , то величина b не зависит от времени вулканизации и температуры старения; b здесь близко к 0,5. В этом случае уравнение (1.12) будет иметь вид:

$$L = L_0 - \sqrt{K\tau} \quad (1.13)$$

где K – параметр скорости старения, зависящий от температуры. Время следует отсчитывать сразу по окончании вулканизации.

Если резина старилась сначала при одной температуре, потом при другой, то справедливо уравнение:

$$L = L_0 - \sqrt{K' \Delta \tau + K'' \Delta \tau'} \quad (1.14)$$

где K' и K'' – скорости старения при данных температурах, $\Delta \tau$ и $\Delta \tau'$ – продолжительности старения при соответствующих температурах. Уравнения (1.12), (1.13) и (1.14) – эмпирические и потому справедливы лишь в ограниченном интервале времени и температур. Однако, согласно данным авторов, это время старения и температура удовлетворяют реальным условиям старения.

Аналогичная зависимость наблюдалась и для резин из НК, неопрена, нитрильного каучука, но не для резин из бутилкаучука, для которых величина b зависела от степени вулканизации, что, возможно, было связано с наличием в этих резинах специальных ускорителей.

В заключение следует отметить, что уравнения типа (1.13) и (1.14), очевидно, окажутся пригодными для расчета скорости старения резин из многих СК и из НК, но нет еще уверенности, что этими уравнениями можно пользоваться для расчетов по ряду «нестандартных» показателей, имеющих часто большее значение для старения различных изделий, чем относительное удлинение при разрыве. Вопросы соответствия между изменениями различных параметров резины при старении еще мало разработаны, поэтому трудно сказать, какие закономерности регулируют процесс старения резиновых изделий, тем более – в случае напряжений. Тем не менее, современное состояние проблемы установления связи между ускоренным старением резин (и изделий) и их старением в условиях хранения позволяет считать задачу разрешимой хотя бы в ограниченном числе случаев, в настоящее время уже есть возможность найти некоторые удовлетворительные частные решения.

1.4 Выводы, цели и задачи диссертационной работы

1. Проблема старения оказывается достаточно многофакторной, поскольку помимо сложной системы превращений, происходящих в полимерной матрице под влиянием внешних факторов, в большинстве случаев отсутствует простая связь между физико-химическими превращениями и макроскопическими

свойствами полимерного материала. Это особенно важно учитывать при прогнозировании сроков хранения или эксплуатации.

2. Наиболее существенным изменениям в процессе хранения и эксплуатации РКО подвергаются резины. К состоянию, соответствующему окончанию требуемого срока службы резины РКО можно привести путем ускоренного старения изделия. Изменение свойств резин РКО в условиях дополнительных механических нагрузений определяется последующими циклическими испытаниями.

3. Степень влияния воды на резину гораздо меньше степени влияния кислот, щелочей, органических растворителей и масел, тем не менее она становится заметной, особенно при продолжительном контакте резины с водой. Наиболее быстрое и действенное воздействие на резины на всех стадиях эксплуатации хранения оказывают нефтепродукты, во время контакта с которыми резины подвергаются набуханию.

4. В настоящее время нет других приемов ускорения теплового старения резин, кроме как повышения температуры, задача сводится к установлению корреляции между данными старения при разных температурах.

5. Несмотря на широкое изучение свойств резин, вопросам, затрагивающим прогнозирование изменения их свойств при хранении и эксплуатации, не было уделено достаточного внимания. Это привело к тому, что при прогнозировании свойств материалов с помощью существующих методик не удается использовать более сложные функциональные зависимости, отображающие достоверную картину поведения резин во всем исследованном температурно-временном интервале без какой-либо отбраковки экспериментальных данных, что является актуальной научной проблемой, на решение которой направлено диссертационное исследование.

Цель данной работы – установление изменения структуры и свойств резин специального назначения в процессе термоокислительного старения и обоснование сроков службы РКО.

Основные задачи диссертации:

1. Получить и исследовать экспериментальные данные по изменению структуры и свойств материалов в процессе естественного и ускоренного термоокислительного старения.
2. Обосновать выбор наиболее характерного показателя старения резин РКО на основе полученных экспериментальных данных.
3. Провести анализ существующих методов прогнозирования изменения свойств резин при термоокислительном старении.
4. Предложить математическую модель процесса старения по полученным экспериментальным данным.
5. Усовершенствовать методику ускоренного термоокислительного старения РКО на основе математической модели.
6. Провести расчетную проверку прогнозирования сроков службы РКО при помощи разработанной компьютерной программы.

ГЛАВА 2

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Для постановки экспериментов были выбраны резины, которые применяются при изготовлении резинокордных оболочек: К-14-1 (60 мас.ч. СКМС-30АРК и 40 мас.ч. СКД), К-14-2 (30 мас.ч. СКД и 70 мас.ч. СКИ-3), К-15-1 (80 мас.ч. СКМС-30АРК и 20 мас.ч. СКЭПТ-60), К-15-2 (50 мас.ч. СКД и 50 мас.ч. СКИ-3), К-15-3 (100 мас.ч. СКИ-3), К-15-4 (100 мас.ч. НК), К-16-1 (80 мас.ч. СКМС-30АРК и 20 мас.ч. СКЭПТ-60), К-16-2 (70 мас.ч. хлоропренового каучука и 30 мас.ч. БНКС-28АМН), К-17-1 (70 мас.ч. НК и 30 мас.ч. СКД).

Принципиальный состав резин представлен в таблице 2.1.

Представленные резины отличаются составом полимерной части, охватывающим наиболее значимые каучуки, различные вулканизующие системы (серные, серно-тиурамные и др.), технический углерод различной активности и структурности.

Для исследования структуры материала выбрана резина шифра К-17-1 на основе комбинации 70 мас. ч. НК и 30 мас. ч. СКД с серной вулканизующей группой, чувствительная к изменениям свойств при ускоренном термическом старении за сравнительно короткие промежутки времени и представляющая обширную группу резин в резиновой и шинной промышленности или схожие с ними резины на основе НК, СКИ-3 с добавкой СКД.

Анализ методик определения гарантийного срока работоспособности резин в ненапряженном состоянии проведен на примере старения резин шифров К-14-1 и К-14-2.

Для обоснования выбора характерного показателя старения выбраны резины К-15-1, К-15-2, К-15-3, К-15-4 с разными полимерными составами.

Таблица 2.1 – Принципиальный состав резин

Ингредиенты	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука								
	K-14-1	K-14-2	K-15-1	K-15-2	K-15-3	K-15-4	K-16-1	K-16-2	K-17-1
НК	–	–	–	–	–	100,0	–	–	70
СКМС-30 АРК	60	–	80,0	–	–	–	80,0	–	–
СКЭПТ-60	–	–	20,0	–	–	–	20,0	–	–
СКД	40	30	–	50,0	–	–	–	–	30
СКИ-3	–	70	–	50,0	100,0	–	–	–	–
Денка PS40А	–	–	–	–	–	–	–	70	–
БНКС-28АМН	–	–	–	–	–	–	–	30	–
Сера молотая	1,7	2,0	0,2	1,3	2,2	2,0	0,2	–	2,0
Белила цинковые БЦО	3,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,0	5,0
Ускорители вулканизации	0,9	0,8	2,55	1,0	1,0	0,7	2,55	–	1,2
Пластификаторы и мягчители	10,0	6,0	10,0	14,0	7,0	10,0	10,0	24,0	9,0
Адгезионные добавки	–	–	3,0	1,5	4,0	1,0	3,0	–	2,0
Противостарители	3,0	3,0	1,0	4,0	1,5	1,0	1,0	3,0	4,5
Антискорчинги	0,7	0,7	0,5	0,9	1,0	0,5	0,5	0,65	0,5
Минеральные наполнители	–	–	–	–	5,0	5,0	–	–	–
Технический углерод	50,0	50,0	50,0	55,0	45,5	55,0	60,0	60,0	40,0
Итого:	169,3	167,5	172,75	182,7	172,2	180,2	182,75	190,65	164,2

2.2 Методы исследования

Ускоренное термоокислительное старение опытных образцов проводилось в свободном состоянии в термостатах ВН-5805 с обменом воздуха при температурах 50, 70, 80, 90, 100 °С в соответствии с требованиями ГОСТ 9.713-86 [21], ГОСТ 9.707-81 [20] и ISO 11346.2014 [22]. Образцы резин изготавливались по ГОСТ 270-75 (тип I, толщина $2\pm0,3$ мм), до и после старения испытывались по ГОСТ 270-75. Количество образцов на каждый срок испытания составляло 25 штук.

В экспериментальной части работы были применены: динамический механический анализатор DMA 242 D фирмы NETZSCH, разрывная машина «Zwick» с испытаниями резин в условиях растяжения; стандартные физико-химические и физико-механические методы испытания эластомерных композиций, статистическая обработка результатов эксперимента.

Исследование свойств резин:

- Определение физико-механических свойств резин проводили по ГОСТ 270-75.
- Испытания на стойкость к термическому старению резин проводили согласно ГОСТ 9.024-74 [19].
- Исследования резин на стойкость в ненапряжённом состоянии к воздействию жидких агрессивных сред проводили по ГОСТ 9.030-74.

Для рассмотрения изменения структуры резины в процессе термического старения применены микроскоп DisperGRADER, электронный микроскоп JEM-2100 «JEOL», атомно-силовой микроскоп ACM MP 3D.

Для разработки компьютерной расчетной программы применена лицензионная версия MatLab 2016 года (R 2016 b 9.1.0.441655).

Для прогнозирования изменения свойств резин использовались методики согласно ГОСТ 9.713-86, ISO 11346.2014 и методика прогнозирования изменения свойств резин ФГУП «ФНПЦ «Прогресс».

ГЛАВА 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Исследование внутренней структуры резины

Оценка распределения наполнителей проведена на резине шифра К-17-1 в соответствии с ISO 11345:2006 и ASTM 7723-11 на специализированном светоотражающем микроскопе – DisperGRADER.

Результаты оценки распределения наполнителей в резине К-17-1 в зависимости от продолжительности старения приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты исследования резины К-17-1 на микроскопе DisperGRADER

Образец	Старение, сутки	D _{cp}	CO D _{cp}	D _{isp}	WA	X	Y	Z
1	исходная	8,7	5	68,2	8,1	7,1	9,7	76,7
2	1	9,1	7	73,9	6,7	6,0	9,0	80,9
3	3	9,3	6	67,4	8,3	5,7	8,8	76,3
4	5	8,8	6	76,0	6,1	6,1	9,2	82,5
5	7	9,1	6	70,1	7,6	6,0	9,0	78,2
6	10	10,7	7	50,1	12,6	5,1	8,4	63,9
7	14	9,2	7	70,8	7,5	5,8	8,9	78,7

где D_{cp} – средний диаметр агломерата (мкм), CO D_{cp} – стандартное отклонение среднего диаметра (мкм), D_{isp} – дисперсия (%), WA – белая область (%).

Результаты испытаний всех образцов за исключением образца 6 имеют достоверный разброс, но в целом близки. Характеристики распределения образца 6 заметно хуже, чем остальных образцов. Исследование показало, что оценка распределения наполнителей в резине К-17-1 после термического старения при температуре 90 °С и продолжительностью старения 1, 3, 5, 7, 10, 14 суток при помощи микроскопа DisperGRADER не отображает в полной мере процесс, протекающий при термоокислительном старении резины.

В связи с этим исследовали изменения внутренней структуры резины при термоокислительном старении с использованием электронной и атомно-силовой микроскопии.

Результаты электронной микроскопии приведены на рисунке 3.1.

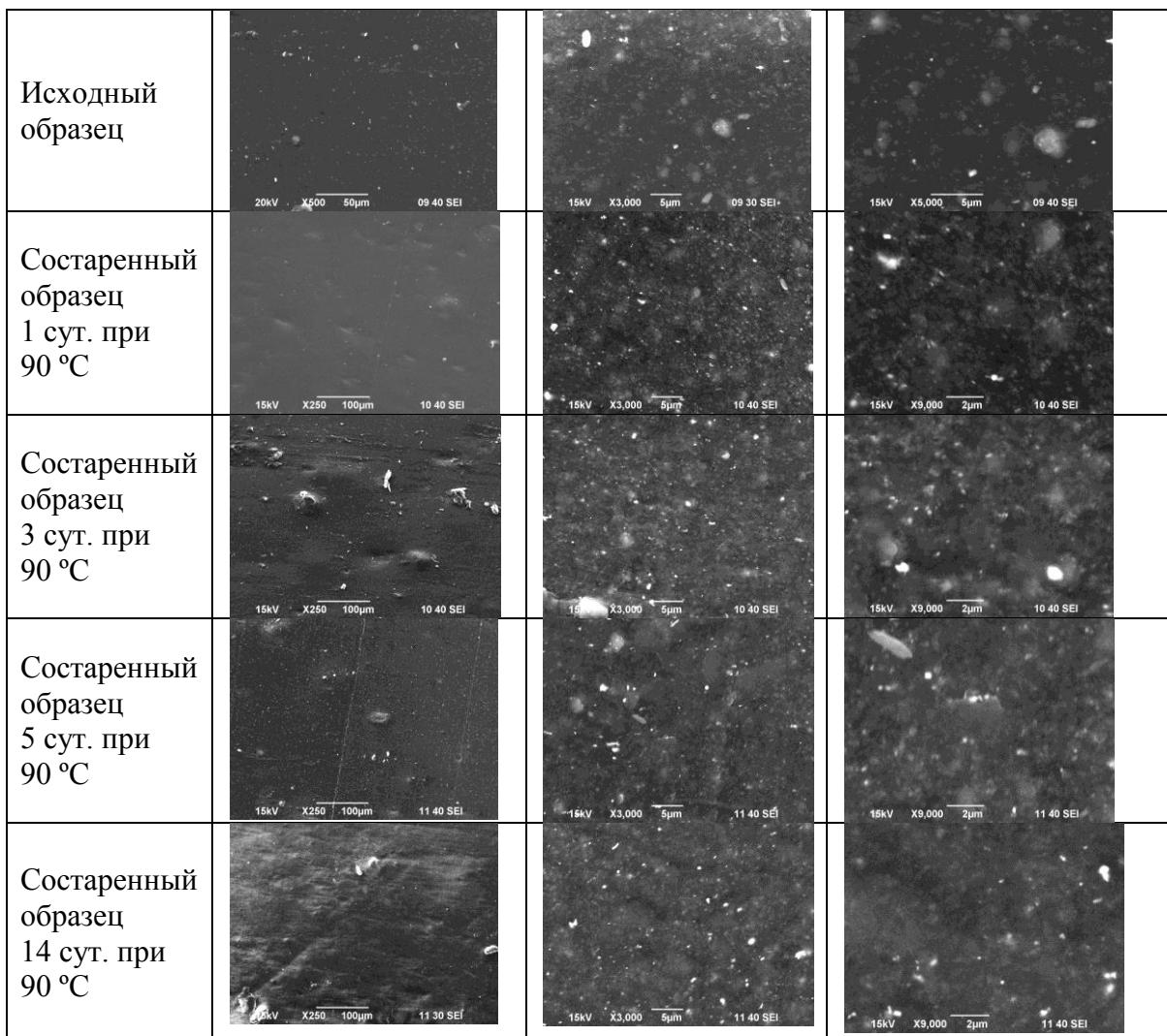


Рисунок 3.1 – Результаты электронной микроскопии образцов резины К-17-1

Из рисунка 3.1 следует, что на малых увеличениях хорошо видно изменение макроструктуры образцов. Области впадин можно трактовать как области повышенных концентраций механических напряжений, а также части разрушения связей молекулы полимера с соседними [61], с последующим образованием клубка и деформации близлежащих областей. Такой процесс приводит к снижению пластичности и увеличению твердости. Снимки с увеличением 3000 подтверждают, что при большей продолжительности старения больше сегрегация на области размером 5-10 мкм.

Результаты атомно-силовой микроскопии методом фазового контраста представлены на рисунке 3.2.

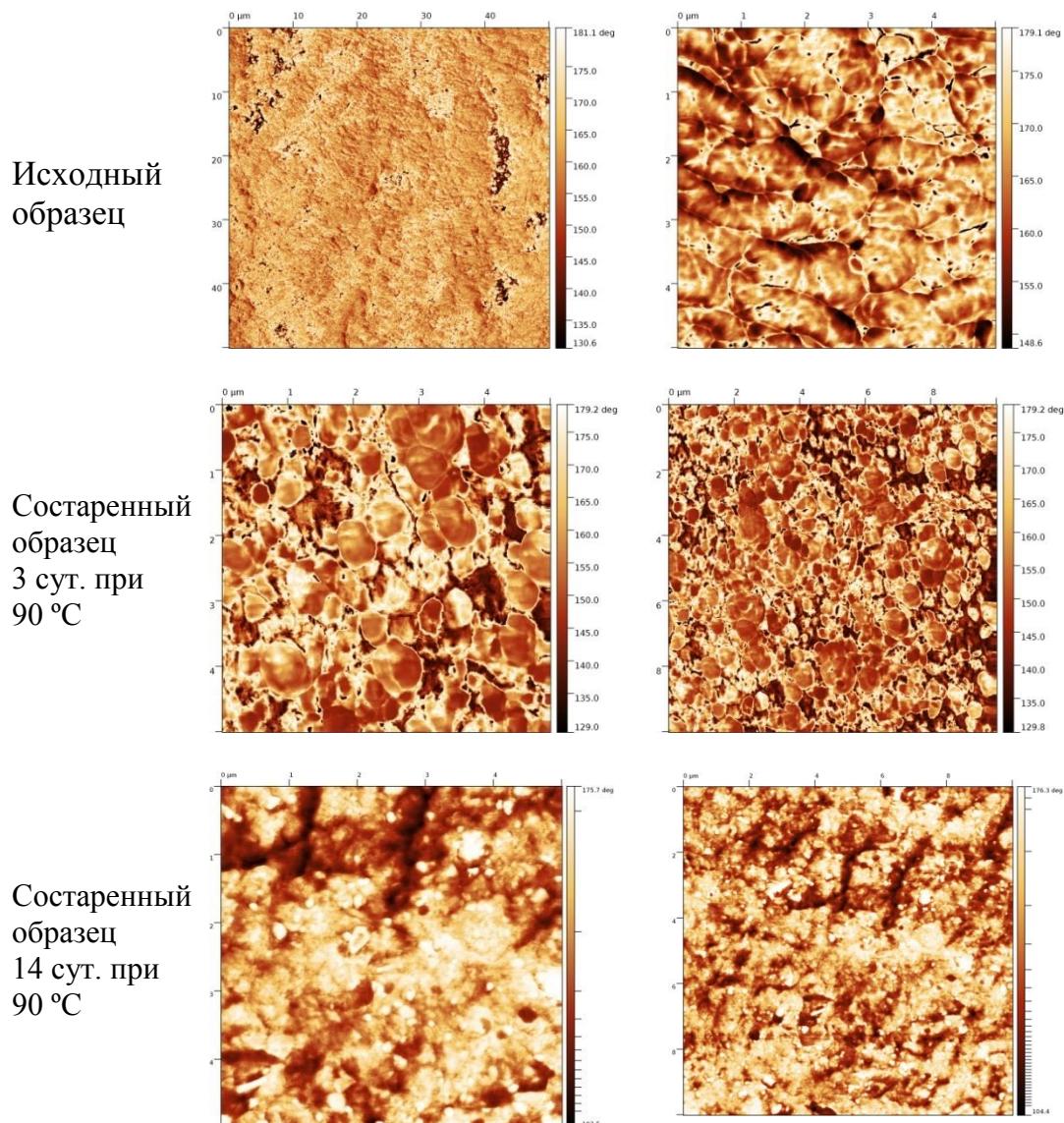


Рисунок 3.2 – Результаты атомно-силовой микроскопии образцов резины К-17-1

Из приведенного рисунка 3.2 можно оценить изменения структуры образца при термоокислительном старении 90 °C. После старения образца в течение 3 суток на микроуровне видна сегрегация, отдельные гранулы имеют меньший размер и большую дисперсию, нарушена слитность. После продолжительности старения 14 суток на микроуровне наблюдается сетка разрывов.

В результате можно сделать вывод о том, что атомно-силовая и электронная микроскопия позволяют оценить структурные изменения, проходящие в резине при термоокислительном старении. Данные, полученные методами атомно-силовой и электронной микроскопии, находят корреляцию и соответствуют друг другу.

3.2 Определение показателя, отражающего структурные изменения в резинах РКО

Для объективной оценки работоспособности РТИ необходимо:

- подобрать метод контроля свойств непосредственно материала изделия;
- выбрать характеристику материала (показатель старения), которая будет максимально чувствительной к изменению его свойств при старении; при этом ресурс будет определяться предельными значениями показателя старения, определяемыми практикой применения изделия.

В прогнозировании рабочих свойств резин в процессе хранения и эксплуатации РКО выбор ответственного показателя, характеризующего изменение структуры резины, является важным фактором.

При выборе такого характерного показателя необходимо, чтобы он учитывал функциональное назначение резины в изделии как конструкционного материала отдельных элементов РКО, являлся наиболее чувствительным к процессу старения, монотонно изменялся и был наиболее приемлемым для проведения прогнозирующих расчётов.

Основными характеристиками, определяющими рабочие свойства резин РКО, являются условная прочность при растяжении, модуль упругости, гистерезисные (механические) потери, относительное удлинение при разрыве.

При проведении конструкционных расчётов из перечисленных показателей используется, в основном, модуль упругости. В процессе старения резин наблюдается монотонное увеличение как условно-равновесного модуля (ГОСТ 11053-75), так и условного напряжения при растяжении (ГОСТ 270-75).

Но применение этих показателей для прогнозирующих расчётов осложняется тем, что не для всех резин прослеживается заметное их изменение в процессе старения. С другой стороны, по причине релаксационных явлений до настоящего времени не существует единого метода определения модуля упругости резин. То же самое можно сказать о показателе механических потерь, определяемом для резин, работающих в условиях динамических нагрузений. Кроме того, гистерезисные потери определяются практически лишь для немногих

видов нагружений, а разброс результатов испытаний обычно таков, что обработка их с целью создания прогнозирующего уравнения вызывает значительные затруднения. Не может быть принята за характерный показатель структурных изменений резины и условная прочность при растяжении, так как прочность для большинства резин в процессе старения изменяется зачастую незначительно. Показателем, отражающим одновременное изменение в резине и условного напряжения, и прочности при разрыве, и относительного удлинения, является работа разрушения при растяжении (ГОСТ 23.020-78), изменение которой в процессе старения носят монотонный характер для всех резин. Использование этого показателя возможно при достаточном накоплении опытных данных.

Наиболее чувствительным показателем, отражающим структурные изменения в резине в процессе старения, является относительное удлинение при разрыве, величина которого резко уменьшается в начальный период теплового старения и монотонно изменяется в дальнейшем. Относительное удлинение более других физико-механических параметров подходит в качестве характерного показателя приведения резин покровного и герметизирующего слоев, герметизирующей камеры к состаренному состоянию.

Экспериментальное исследование по выбору основного показателя, отражающего объективную оценку работоспособности резин резинокордных оболочек

При выборе характерного показателя необходимо, чтобы он учитывал функциональное назначение резины в изделии как конструкционного материала отдельных элементов РТИ, являлся наиболее чувствительным к процессу старения, монотонно изменялся и был наиболее приемлемым для проведения прогнозирующих расчётов.

В качестве показателя, ответственного за сохранение работоспособности, принимают:

- относительную остаточную деформацию при сжатии или релаксацию напряжения при сжатии для РТИ, находящихся в статически деформированном состоянии;

- относительное удлинение при разрыве или условную прочность при растяжении (коэффициенты старения по относительному удлинению, по условной прочности при растяжении) для РТИ, находящихся в свободном состоянии [2, 7].

Критические значения показателей составляют:

- относительная остаточная деформация – 80 %;
- релаксация напряжения – 0,2;
- относительное удлинение при разрыве – 50 % от первоначального значения [10].

В данном экспериментальном исследовании рассматриваются показатели работоспособности применительно к таким амортизирующем и виброизолирующем резинотехническим изделиям, как резинокордные оболочки (РКО).

Объектом исследования являются характерные показатели старения резин для прогнозирования изменения их свойств в условиях хранения и эксплуатации на примере старения резин шифров К-15-1, К-15-2, К-15-3, К-15-4. Для лучшего представления о характере изменения свойств резин в процессе термоокислительного старения для постановки эксперимента были выбраны наиболее характерные резины для изготовления такого значимого класса резинотехнических изделий, как резинокордные оболочки.

Изменение свойств резины в процессе длительного термоокислительного старения оценивалось по изменению условного напряжения при 300 %-ном удлинении, условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Результаты физико-механических испытаний резин К-15-1, К-15-2, К-15-3, К-15-4 после ускоренного термоокислительного старения представлены на рисунках 3.3-3.6.

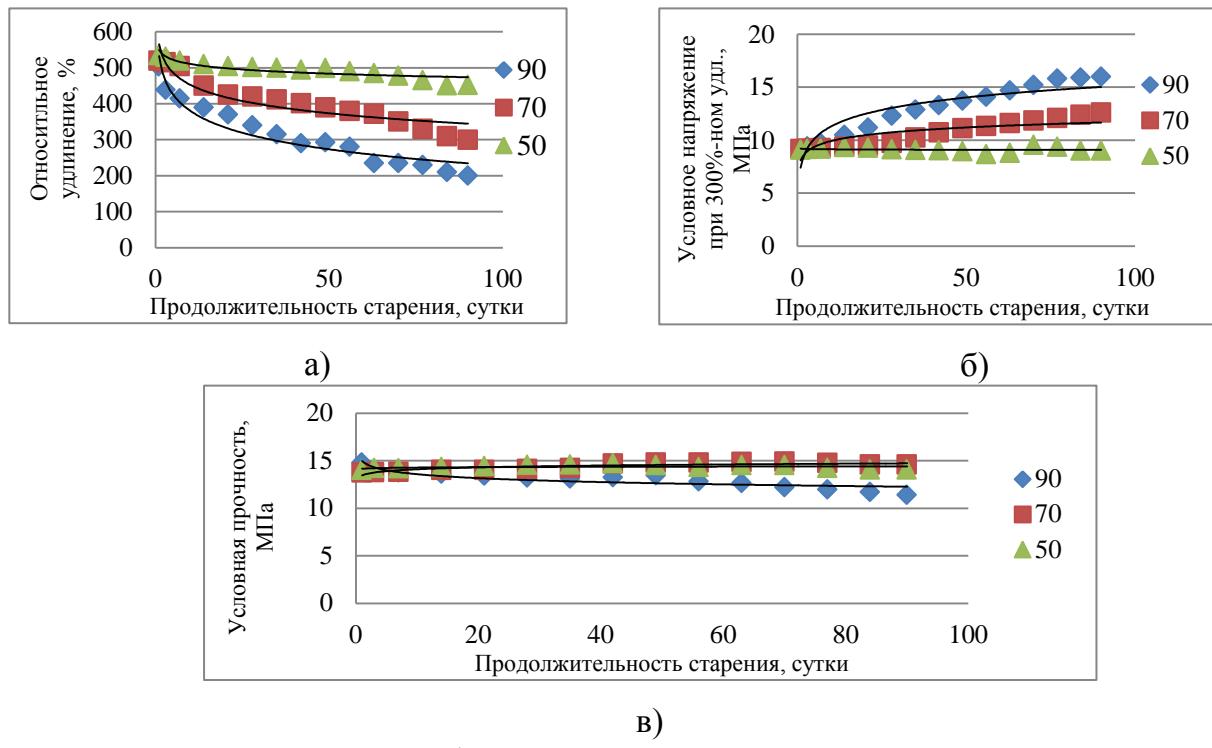


Рисунок 3.3 – Результаты физико-механических испытаний резин К-15-1 после ускоренного термоокислительного старения:

а – относительное удлинение при разрыве; б – условное напряжение при 300%-ном удлинении;
в – условная прочность при растяжении

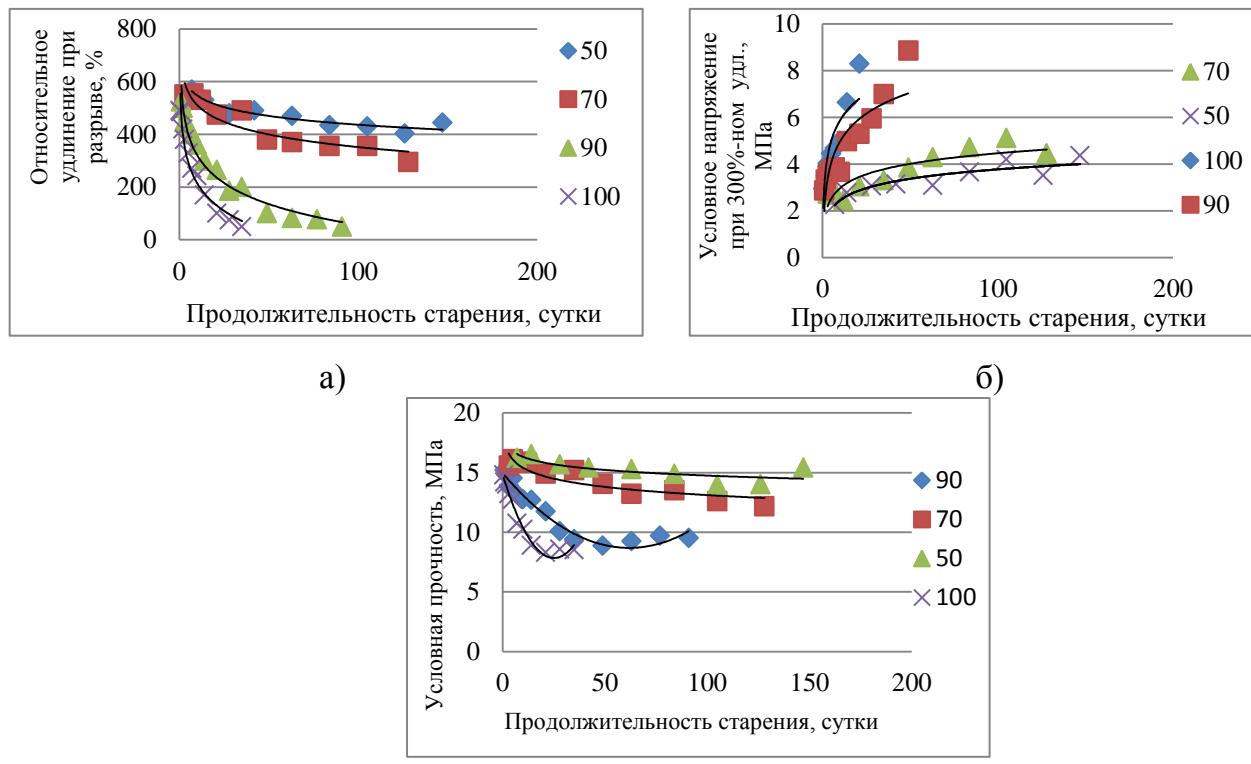


Рисунок 3.4 – Результаты физико-механических испытаний резин К-15-2 после ускоренного термоокислительного старения

а – относительное удлинение при разрыве; б – условное напряжение при 300%-ном удлинении;
в – условная прочность при растяжении

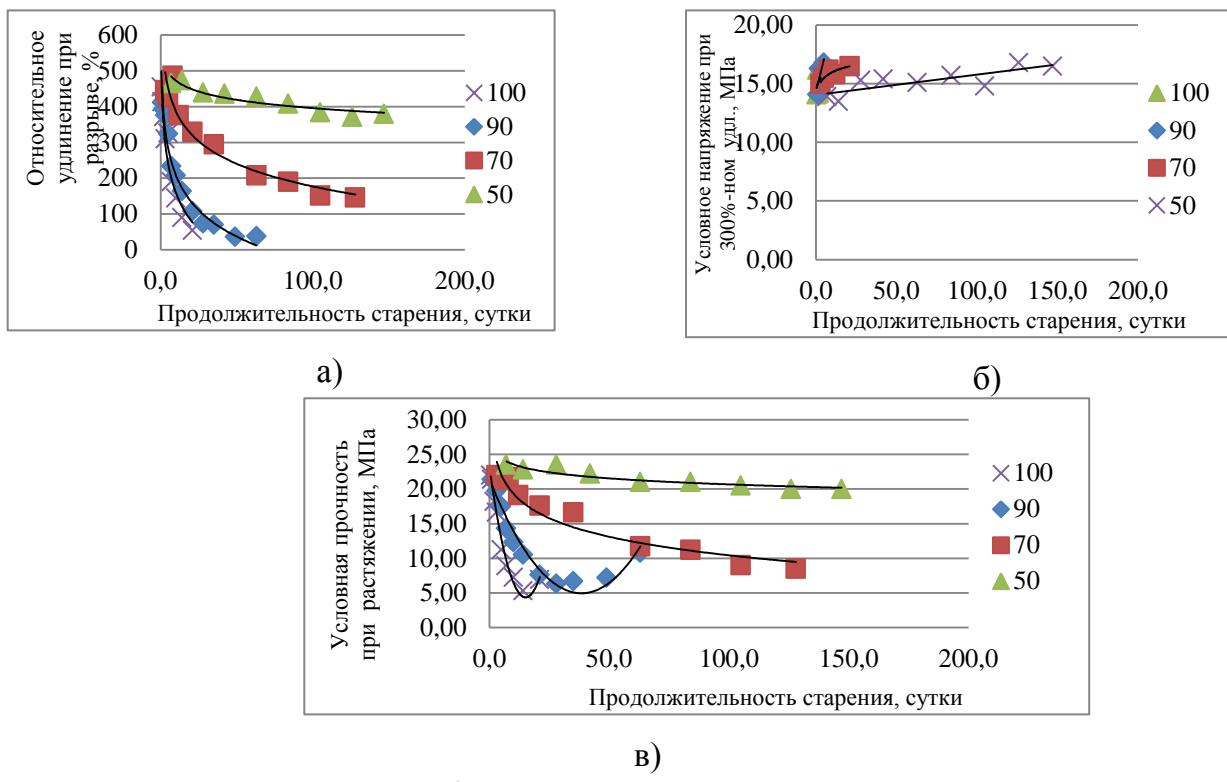


Рисунок 3.5 – Результаты физико-механических испытаний резин К-15-3 после ускоренного термоокислительного старения
а – относительное удлинение при разрыве; б – условное напряжение при 300%-ном удлинении;
в – условная прочность при растяжении

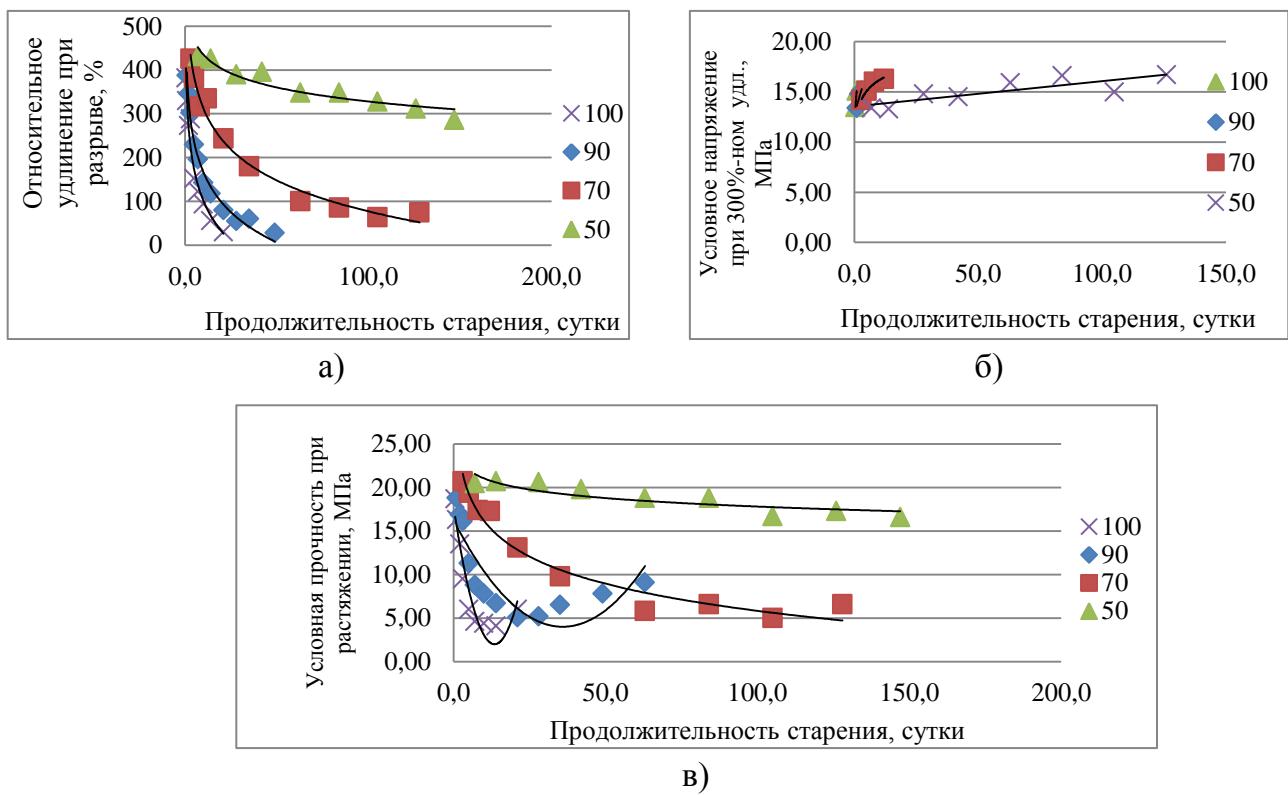


Рисунок 3.6 – Результаты физико-механических испытаний резин К-15-4 после ускоренного термоокислительного старения
а – относительное удлинение при разрыве; б – условное напряжение при 300%-ном удлинении;
в – условная прочность при растяжении

Из рисунков 3.3-3.6 видно, что резина на основе комбинации 80 мас.ч. БСК и 20 мас.ч. СКЭПТ-60 (К-15-1) в процессе ускоренного термоокислительного старения на воздухе преимущественно структурируется, о чем свидетельствует повышение условного напряжения при 300 %-ном удлинении. Относительное удлинение при разрыве снижается значительно быстрее, чем условная прочность при растяжении.

Такой же характер старения имеют и остальные резины с той разницей, что скорость старения (исходя из изменения относительного удлинения при разрыве, условной прочности при растяжении за одни и те же промежутки времени) может существенно отличаться. Условное напряжение при 300 %-ном удлинении резин на основе комбинации СКМС-30АРК с СКЭПТ-60 и СКД с СКИ-3 (К-15-1 и К-15-2) имеет выраженную температурную зависимость, тогда как для резин на основе СКИ-3 и НК (К-15-3 и К-15-4) монотонный рост наблюдается только при температуре 50 °C, при температурах 70, 90, 100 °C этот показатель растет без какой-либо отчетливой зависимости от температуры.

Условная прочность при растяжении исследованных резин снижается (для резин К-15-1 медленно, для резины К-15-2 быстрее, для резин К-15-3 и К-15-4 очень быстро). При этом для резины К-15-1 это снижение идет примерно по одной монотонной зависимости при всех исследованных температурах, для всех других резин это снижение идет по схожей зависимости только для температур 50, 70 °C, а при 90, 100 °C после резкого снижения показателя наблюдаются точки перелома с последующим ростом. Это объясняется тем, что при высоких температурах наблюдается быстрое сшивание каучуков и образование геля, при этом деструкции каучука не наблюдается.

Судя по изменению относительного удлинения при разрыве, этот показатель для всех исследованных резин имеет хорошо выраженную монотонную температурную зависимость, по которой можно проследить и скорость изменения этого показателя, и глубину старения.

Эта особенность данного показателя для различных резин позволяет рассматривать его как наиболее характерный при изучении процессов старения

резин и оценки работоспособности не только резинокордных оболочек, но и многих других резинотехнических изделий.

На основании проведенного исследования можно заключить, что при выборе характерного показателя необходимо, чтобы он учитывал функциональное назначение резины в изделии как конструкционного материала отдельных элементов РТИ, являлся наиболее чувствительным к процессу старения, монотонно изменялся и был наиболее приемлемым для проведения прогнозирующих расчётов.

Таким образом, наиболее характерным показателем старения резины в составе резинокордной оболочки является относительное удлинение при разрыве.

3.3 Анализ существующих методов прогнозирования изменения свойств резин при термоокислительном старении

Оценка долговечности и остаточного ресурса работоспособности резинотехнических изделий является актуальной проблемой в научной и производственной практике. Такой же актуальной задачей является использование наиболее эффективной методики обработки результатов ускоренного старения резин с прогнозированием их срока службы.

В целях анализа существующих методик определения гарантийного срока работоспособности резин проведена обработка результатов ускоренного старения резин по ГОСТ, ISO и методике ФГУП «ФНПЦ «Прогресс».

Объектом исследования являются различные методы обработки экспериментальных данных ускоренного старения резин для прогнозирования изменения их свойств в условиях хранения и эксплуатации на примере старения резин шифров К-14-1 и К-14-2. Термовое старение опытных образцов проводилось в термостатах в свободном состоянии с небольшим обменом воздуха при температурах 70, 80, 90, 100 °С в соответствии с требованиями ГОСТ 9.713-86 и ISO 11346.2014. Изменение свойств резин в процессе длительного теплового старения оценивалось по изменению относительного удлинения при разрыве. Этот показатель был выбран в качестве основной характеристики стойкости резин

к длительному тепловому старению. Результаты ускоренного старения резин приведены на рисунках 3.7, 3.8.

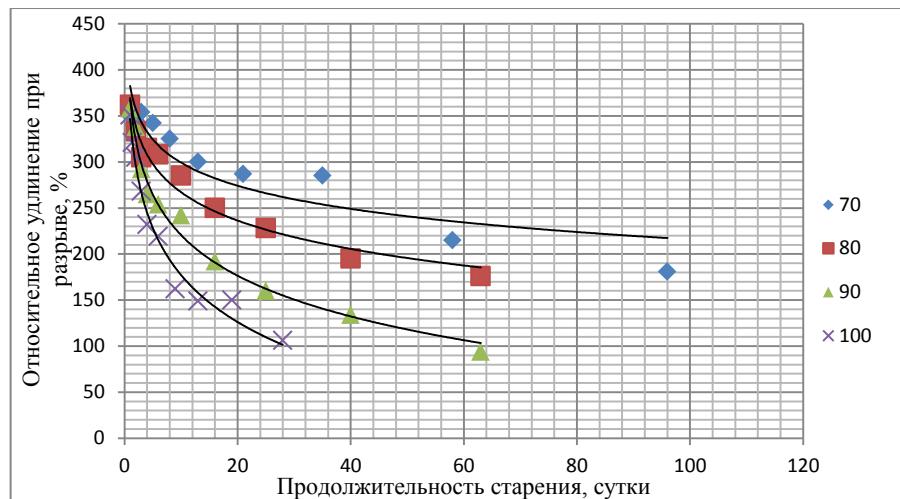


Рисунок 3.7 – Результаты изменения характерного показателя старения резины К-14-1

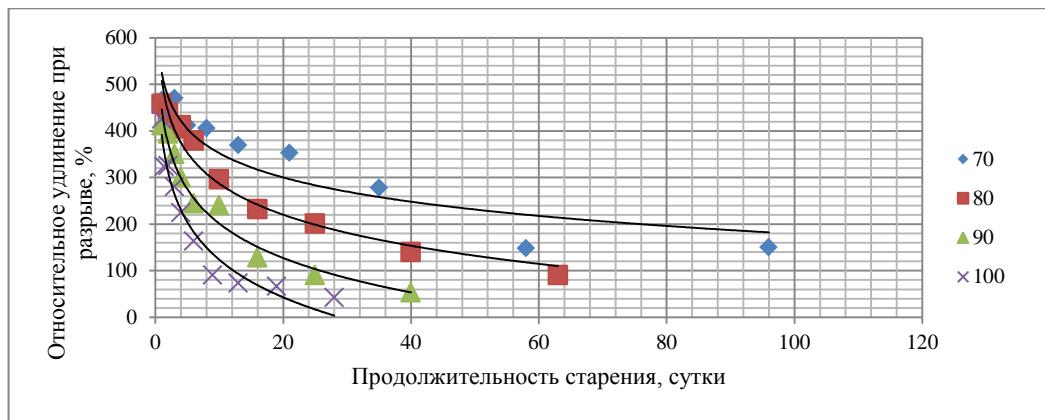


Рисунок 3.8 – Результаты изменения характерного показателя старения резины К-14-2

Для прогнозирования изменения свойств резин использовались методики согласно ГОСТ 9.713-86, ISO 11346.2014 и методика прогнозирования изменения свойств резин ФГУП «ФНПЦ «Прогресс».

Сущность метода прогнозирования по ГОСТ 9.713-86 (Метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении) заключается в определении показателя свойств резины, существенно изменяющегося в процессе термического старения, характерного показателя старения при нескольких повышенных температурах, расчета коэффициента, характеризующего зависимость скорости изменения показателя от температуры старения и экстраполяции полученных данных на заданную температуру.

В качестве характерного показателя старения принимают для резин и резиновых изделий при хранении в деформированном состоянии относительную остаточную деформацию сжатия, релаксацию напряжения или статический модуль, условно-равновесный модуль; для резин и резиновых изделий при хранении в недеформированном состоянии - условную прочность или относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру, условно-равновесный или статический модуль.

Метод прогнозирования по ISO 11346 (Резина вулканизованная или термопластик. Оценка срока службы и максимальной температуры эксплуатации) связывает скорость химической реакции старения с температурой. Оценка степени старения осуществляется путем экстраполяции характерного показателя старения при заданных значениях времени и температуры на заданный срок службы.

Специалистами ФГУП «ФНПЦ «Прогресс» разработана методика ускоренного старения резинотехнических изделий для имитации приведения резин к состоянию, соответствующему окончанию срока службы с последующей оценкой сохранения работоспособности.

Длительный опыт использования методики подтвердил правильность выбора наиболее характерного показателя старения резин РКО – относительного удлинения при разрыве, наиболее достоверно отражающего изменения структуры резины при старении.

Существующая методика прогнозирования исходит из экспоненциального уравнения изменения свойств резин, полученного на основе теоретических и экспериментальных исследований. В математической программе обработки экспериментальных данных заложена отбраковка недостоверных результатов, отклоняющихся от выбранной экспоненциальной зависимости.

Расчет по ГОСТ 9.713-86

На рисунках 3.9, 3.10 представлены совмещенные кривые резин К-14-1 и К-14-2, полученные в результате обработки значений наиболее характерного

показателя старения – относительного удлинения при разрыве в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.713-86.

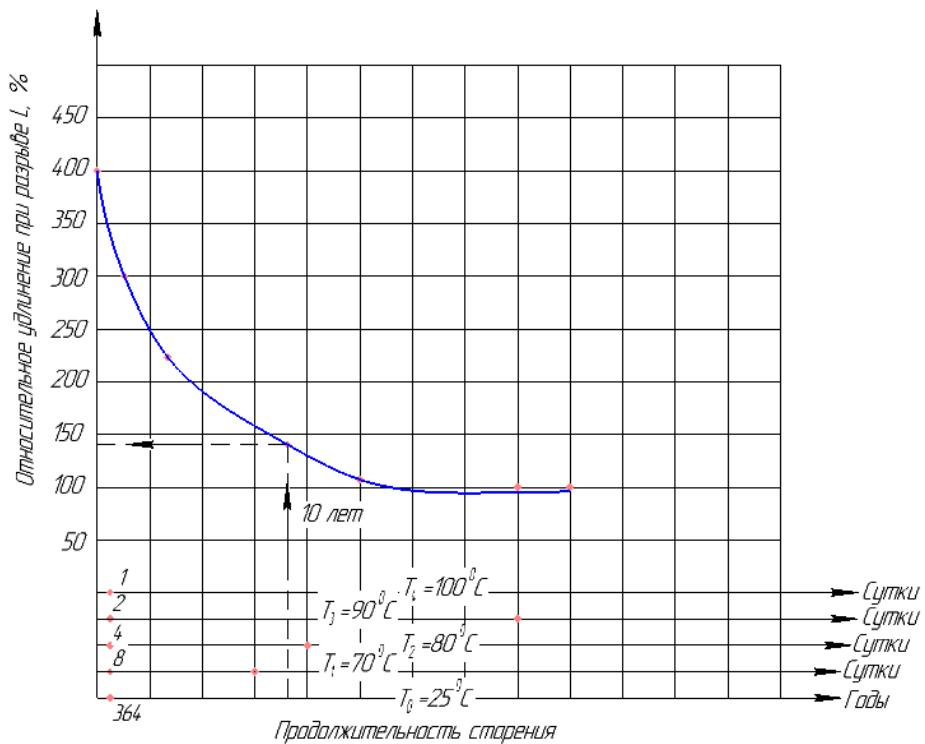


Рисунок 3.9 – Совмещенная кривая резины К-14-1 (L = 147 %)

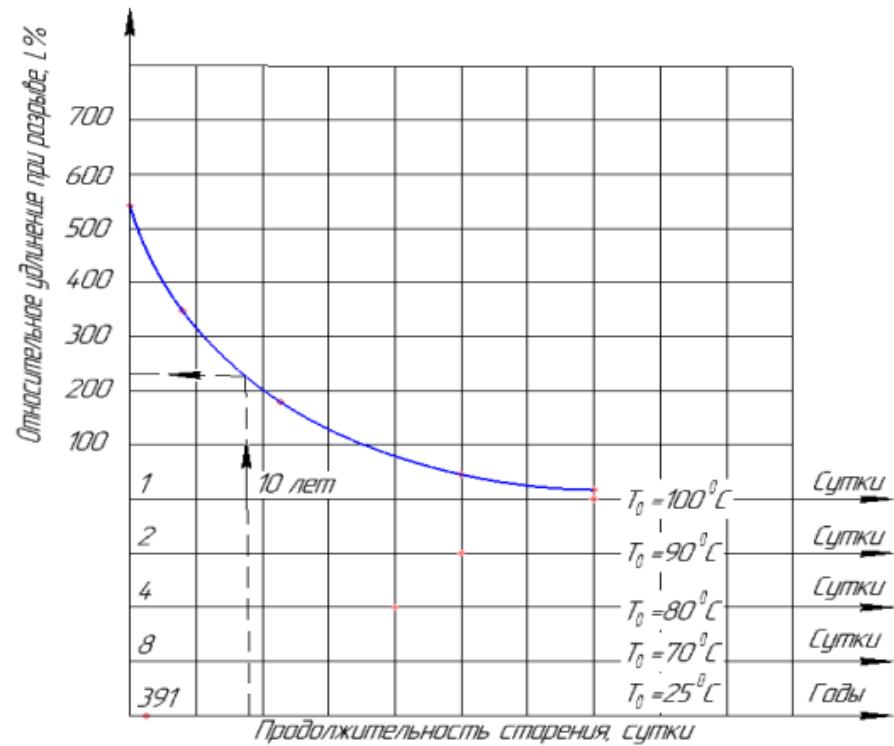


Рисунок 3.10 – Совмещенная кривая резины К-14-2 (L = 230 %)

В качестве примера по совмещенной кривой определялось прогнозируемое значение характерного показателя старения при среднеэффективной температуре

25 °C на протяжении 10 лет. Из приведенных построений эти значения для резин К-14-1 и К-14-2 составляют соответственно 147 % и 230 %.

Расчет по ISO 11346.2014

Основные положения ISO 11346.2014 повторяют ГОСТ 9.713-86, поэтому графические построения в этом случае не приводятся. Из полученных построений совмещенных кривых при этих же условиях по ISO значения для резин К-14-1 и К-14-2 составляют соответственно 148 % и 232 %.

Расчет по методике ФГУП «ФНПЦ «Прогресс»

Изменение относительного удлинения резин в процессе их старения рассчитывалось по прогнозирующему уравнению вида:

$$\ln L = \ln L_0 - \exp(c + \alpha \ln \tau - \frac{D}{T}), \quad (3.1)$$

где L_0 , L - относительное удлинение резин соответственно до и после старения, %;

τ – продолжительность старения, сутки;

c, α, D – коэффициенты;

T – температура, К.

В результате математической обработки экспериментальных данных изменения относительного удлинения резин при повышенных температурах уравнение (3.1) принимает следующий вид:

Для резины шифра К-14-1:

$$\ln L = 6,1463 - \exp(4,57 + 0,315 \ln \tau - \frac{2093}{T}); \quad (3.2)$$

Для резины шифра К-14-2:

$$\ln L = 6,35 - \exp(11,538 + 0,4685 \ln \tau - \frac{4626}{T}). \quad (3.3)$$

На основании уравнений (3.2) и (3.3) рассчитано относительное удлинение резин в конце срока эксплуатации для тех же условий, которые были приняты при расчетах по ГОСТ и ISO. Результаты расчетов для резин К-14-1 и К-14-2 составляют соответственно 149 % и 240 %.

На основании проведенного исследования можно заключить, что совершенствование методов обработки результатов ускоренного старения резин с последующим прогнозированием их срока службы лежит в плоскости современного математического моделирования, которое позволяет использовать более сложные функциональные зависимости, отображающие достоверную картину поведения резин во всем исследованном температурно-временном интервале без какой-либо отбраковки экспериментальных данных. Такое моделирование дает возможность более точно прогнозировать поведение резин в различных условиях эксплуатации и проводить расчеты в условиях сложной температурно-временной модели хранения и эксплуатации резинотехнических изделий.

В таблице 3.2 приведены сводные результаты расчетов по разным методам прогнозирования изменения свойств резин при термоокислительном старении.

Таблица 3.2 – Сводные результаты расчетов характерного показателя старения резин

Шифр резины	Относительное удлинение при разрыве, %			
	ГОСТ 9.713-86	ISO 11346.2014	Методика ФГУП «ФНПЦ «Прогресс»	Натурные испытания
K-14-1	147	148	149	155
K-14-2	230	232	240	245

Из таблицы 3.2 видно, что обработка результатов эксперимента по ГОСТ и ISO дает схожую картину, результаты по методике ФГУП «ФНПЦ «Прогресс» несколько отличаются от стандартизованных методов. При всем при этом аналитический метод прогнозирования по причине своей гибкости имеет явные преимущества перед графоаналитическими стандартизованными методами.

3.4 Исследование изменения свойств резин при хранении и эксплуатации крупногабаритных резинотехнических изделий

При хранении и эксплуатации резинотехнических изделий зачастую актуальной является задача оценки изменений свойств резин (глубины произошедшего старения) без разрушения изделия или с минимальными повреждениями, позволяющими продолжить эксплуатацию изделия. При этом возникают две проблемы:

- проба резины должна быть минимальной по весу и иметь минимальные геометрические размеры, чтобы не повредить изделие или, по крайней мере, сохранить все его эксплуатационные характеристики;
- метод испытания отобранного образца должен в полной мере отображать изменение свойств резины [12, 50, 60].

С минимальными повреждениями могут быть отобраны пробы для испытаний резины с использованием динамического механического анализа.

Методология проведения эксперимента строилась таким образом, чтобы сопоставить изменение свойств резины при ускоренном термическом старении, определенное по традиционным физико-механическим показателям, с изменениями вибродинамических свойств, определенными методом ДМА.

Для исследования выбрана резина К-17-1 на основе комбинации 70 мас. ч. НК и 30 мас. ч. СКД с серной вулканизующей группой, чувствительная к изменениям свойств при ускоренном термическом старении за сравнительно короткие промежутки времени и представляющая обширную группу резин в резиновой и шинной промышленности или схожие с ними резины на основе НК, СКИ-3 с добавкой СКД.

Проведено ускоренное термическое старение следующих образцов:

Лопаток 2 мм (5 штук по каждому сроку старения), образцов для ДМА. Старение проведено в термостате ВН-5805 при температуре 90 °С и продолжительности старения $\tau = 1, 3, 5, 7, 10, 14$ суток.

Лопаток 2 мм (5 штук по каждому сроку старения). Старение проведено в термостате ВН-5805 при температуре 80 °С и продолжительностью старения $\tau = 1, 3, 7, 14, 21, 28, 35$ суток.

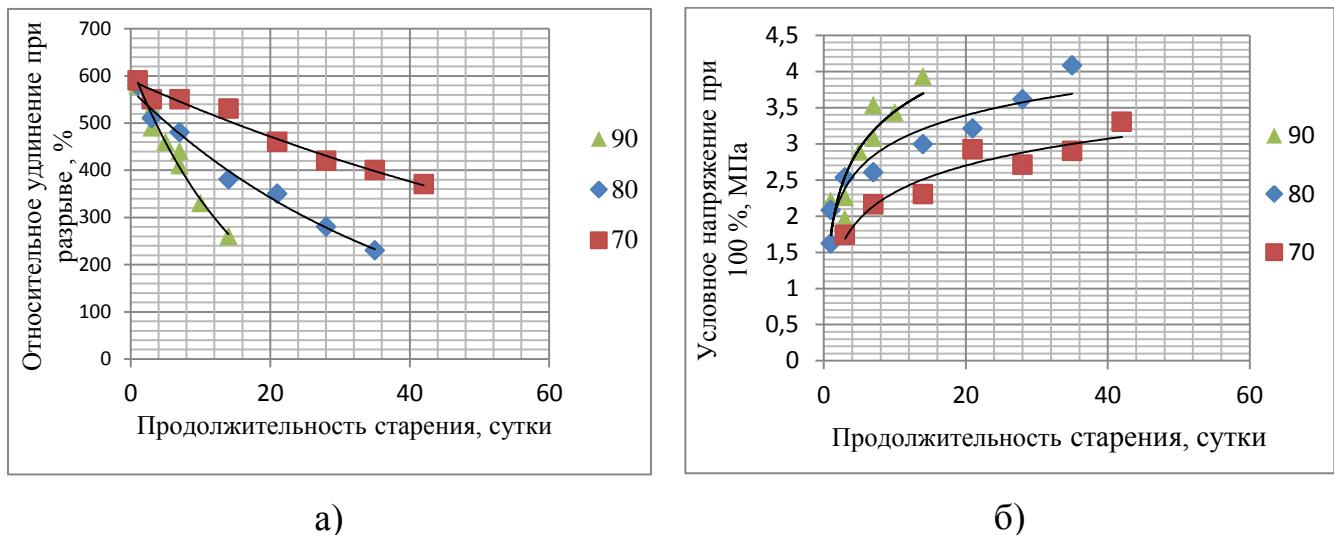
Лопаток 2 мм (5 штук по каждому сроку старения). Старение проведено в термостате ВН-5805 при температуре 70 °С и продолжительностью старения $\tau = 1, 3, 7, 14, 21, 28, 35, 42$ суток.

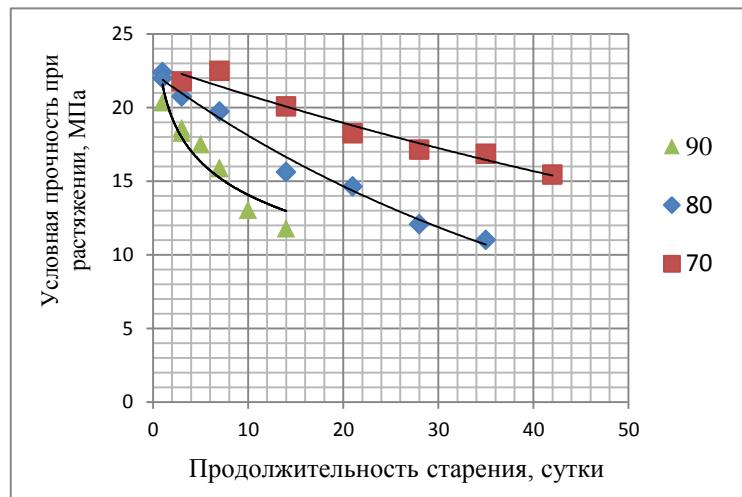
После термического старения при температурах 70, 80, 90 °С проведены физико-механические испытания с определением следующих показателей:

- условного напряжения при 100 % удлинении;
- условного напряжения при 300 % удлинении;
- условной прочности при растяжении;
- относительного удлинения при разрыве;
- относительной остаточной деформации после разрыва (ГОСТ 270-75);
- твердости по Шору (ГОСТ 263-75).

Также после термического старения при температурах 90 °С проведены испытания образцов методом ДМА.

Результаты физико-механических испытаний резины после ускоренного термоокислительного старения представлены на рисунке 3.11.





в)

Рисунок 3.11 – Результаты физико-механических испытаний резины К-17-1 после ускоренного термоокислительного старения на воздухе

а – относительное удлинение при разрыве;

б – условное напряжение при 100%-ном удлинении;

в – условная прочность при растяжении

Из рисунка 3.11 видно, что поведение резины К-17-1 при ускоренном термическом старении является примером старения резины на основе каучуков общего назначения. Монотонно снижается относительное удлинение при разрыве, условная прочность при растяжении, увеличивается значение условного напряжения при 100 % удлинении. Полученные экспериментальные данные имеют выраженную температурную зависимость, позволяют прогнозировать при необходимости изменение свойств резины на длительные сроки хранения и эксплуатации с построением совмещенной кривой старения по ГОСТ 9.713-86 или нахождением коэффициентов уравнения старения по методике ФГУП «ФНПЦ «Прогресс».

Оценка динамических свойств резины К-17-1 проводилась на динамическом механическом анализаторе DMA 242 D фирмы NETZSCH.

Динамический механический анализ позволяет изучать механические свойства материалов (модули, релаксацию, напряжения) как функции температуры, времени, частоты, напряжения или комбинации этих параметров.

При данном исследовании прибор использовался для получения кривых зависимости модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от продолжительности испытания при различной частоте.

Образец для испытаний в режиме деформации «Растяжение» был закреплен между толкателем и держателем прибора, к образцу прикладывалась синусоидальная осциллирующая сила.

Образцы для испытаний в режиме деформации «Растяжение» представляли собой прямоугольные пластины длиной 20 мм, шириной 4 мм и толщиной 2 мм.

Сопоставление размеров образцов по ГОСТ 270-75 и образцов для испытаний на DMA 242 Д показано на рисунке 3.12



Рисунок 3.12 – Сопоставление размеров образцов

Параметры испытаний:

Режим деформации «Растяжение».

Температура плюс 25 ± 3 °С, частота от 1 до 100 Гц, динамическая сила 6 Н, статическая сила 1 Н.

Кривые зависимости модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от продолжительности испытания и полученные данные представлены на рисунках 3.13 и 3.14.

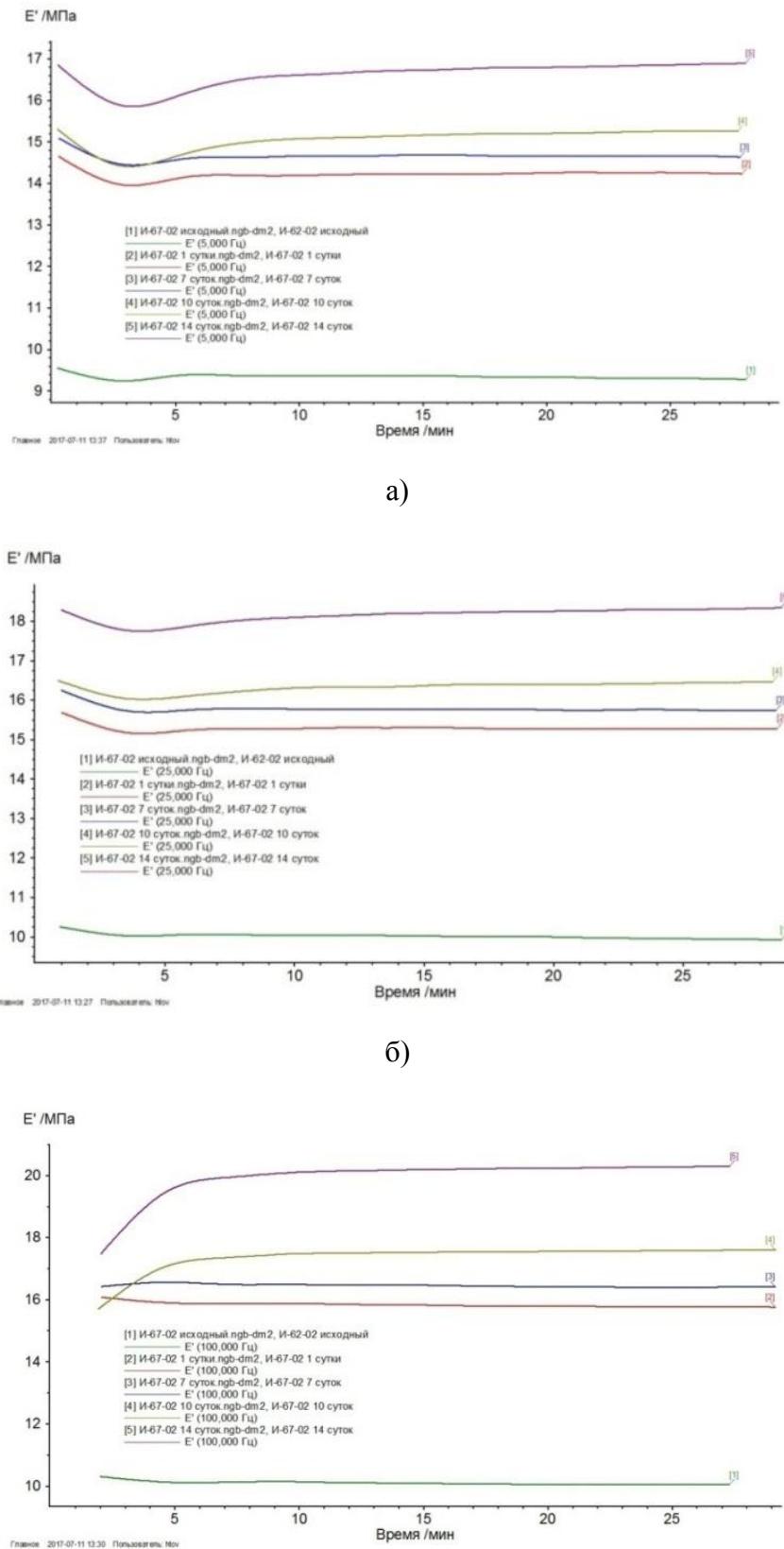


Рисунок 3.13 – Зависимость динамического модуля упругости при частотах: (а) - 5, (б) - 25, (в) - 100 Гц от продолжительности старения при 90 °С. Номера кривых соответствуют времени старения образца

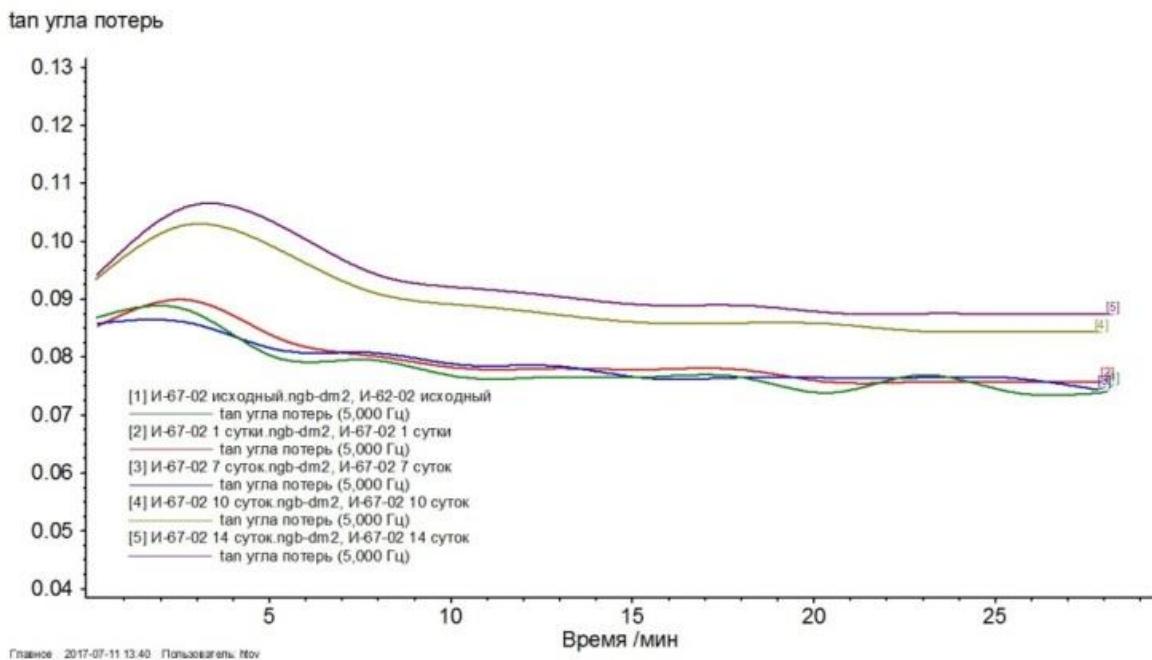


Рисунок 3.14 – Зависимость тангенса механических потерь при частоте 5 Гц от продолжительности старения при 90 °C. Номера кривых соответствуют времени старения образца

Судя по рисунку 3.13, динамический модуль Е' резины К-17-1, так же, как и условное напряжение при удлинении, возрастает с увеличением продолжительности старения.

На рисунке 3.14 показана зависимость тангенса угла механических потерь резины, состаренной при 90 °C на разные сроки. Из представленного графика видно, что тангенс угла механических потерь не может являться характерным показателем старения выбранной резины. Очевидно, что для других резин с выраженным акустическими свойствами продолжительность старения может отражаться на значениях тангенса угла механических потерь. Из дальнейшего обсуждения результаты по этому показателю были исключены.

Из рисунка 3.13 следует, что зависимость динамического модуля упругости исследованной резины при различных частотах (5, 25, 100 Гц) имеет схожую закономерность, поэтому дальнейшее сопоставление этого показателя с физико-механическими показателями резин проводилось для частоты 5 Гц. Выбор значения этого показателя не является критичным для проводимого исследования.

Для сопоставления физико-механических показателей старения с вибродинамическими (динамическим модулем упругости при растяжении) построены графики 3.15-3.17.

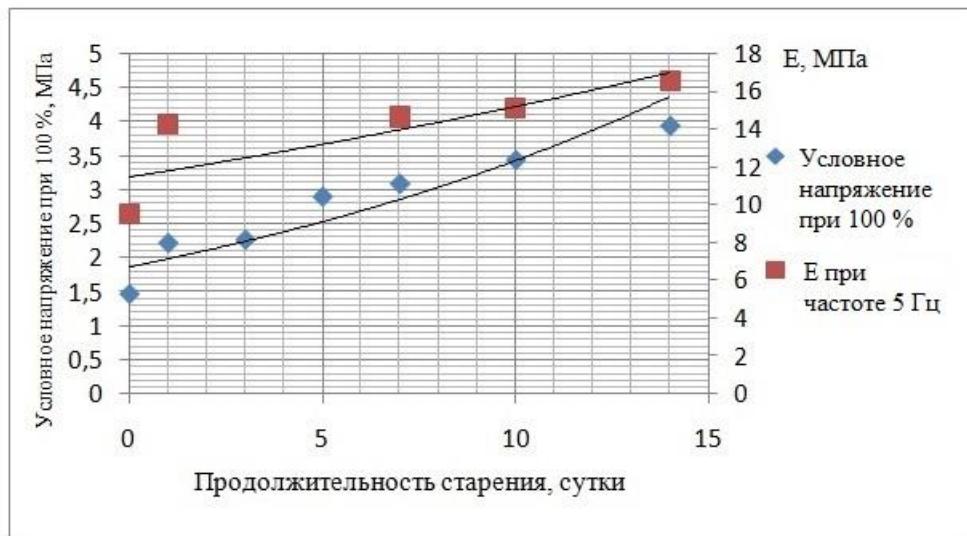


Рисунок 3.15 – Зависимость условного напряжения при 100 % удлинении и динамического модуля упругости при частоте 5 Гц от продолжительности старения при 90 °C

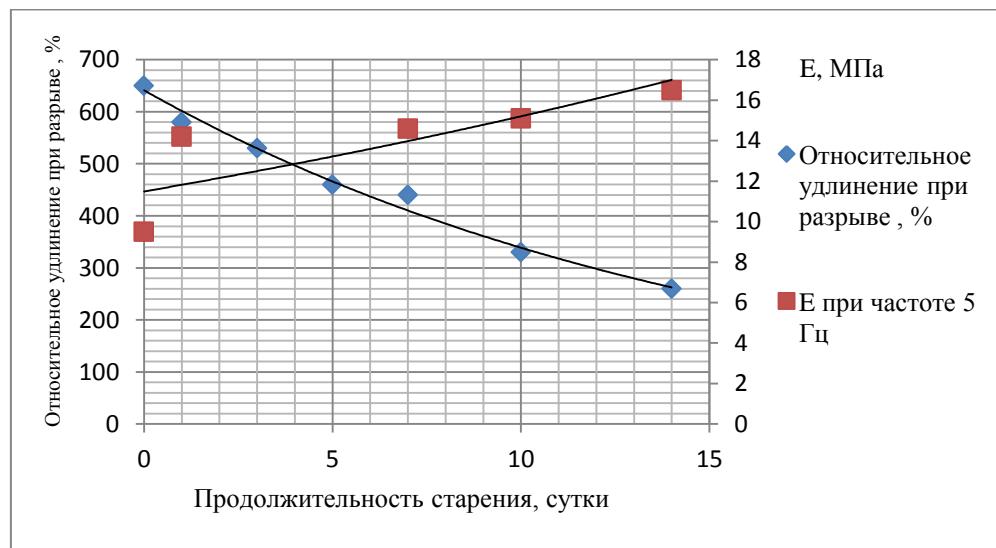


Рисунок 3.16 – Зависимость относительного удлинения при разрыве и динамического модуля упругости при частоте 5 Гц от продолжительности старения при 90 °C

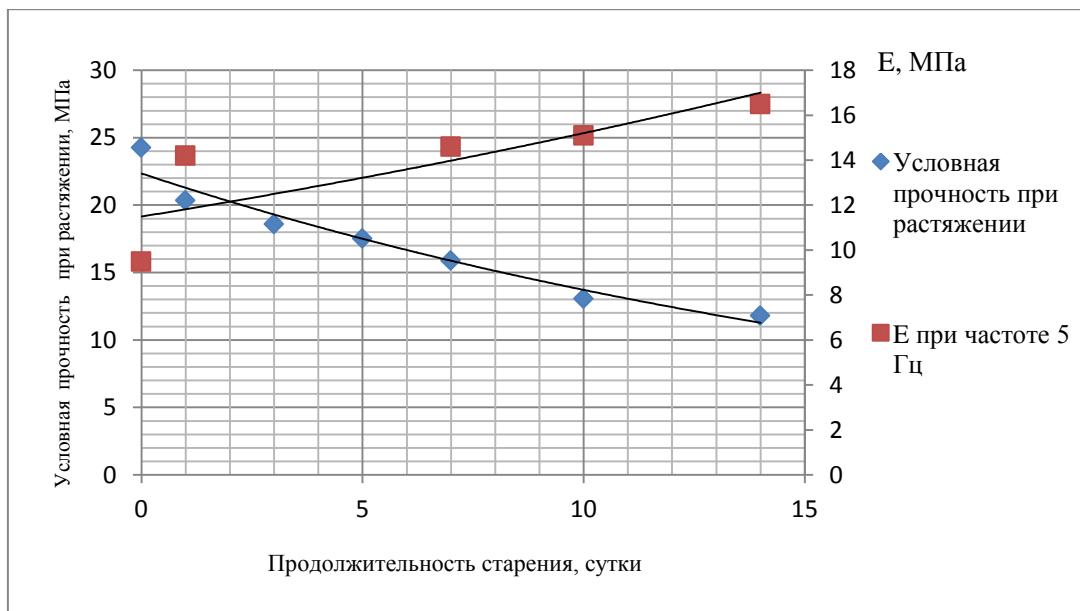


Рисунок 3.17 – Зависимость условной прочности при растяжении и динамического модуля упругости при частоте 5 Гц от продолжительности старения при 90 °C

Если исходить из того, что структурные изменения в резине в исследованном диапазоне температур (от 20 до 90 °C) происходят по одному кинетическому закону и могут отражаться различными статическими и динамическими показателями (отличающимися чувствительностью), то значения этих показателей, полученные при высокой температуре ускоренного термического старения (90 °C), могут соответствовать длительным промежуткам времени при некоторой средней температуре хранения и эксплуатации.

Графики (рис. 3.15-3.17) позволяют оценить глубину изменения свойств резины с использованием динамического механического анализа в сопоставлении с традиционно используемыми физико-механическими показателями. Выбор режима испытаний методом ДМА (частота, статическая, динамическая сила) могут для каждой конкретной резины задаваться индивидуально.

Использование метода динамического механического анализа как экспресс-метода позволяет исследовать изменения свойств резин при хранении и эксплуатации резинотехнических изделий.

3.5 Выводы

1. Установлено, что в процессе старения РКО в материале происходят структурные изменения на мезо- и микроуровнях, заключающиеся в повышении концентрации механических напряжений, разрушении связей молекулы полимера, с последующей деформацией близлежащих областей размером 5-10 мкм.

2. Наиболее характерным показателем старения резины в составе резинокордной оболочки является относительное удлинение при разрыве, так как данный показатель чувствителен к процессу старения, имеет хорошо выраженную монотонную температурную зависимость, по которой можно проследить скорость изменения этого показателя и глубину старения.

3. По результатам проведенного анализа существующих методов прогнозирования изменения свойств резин выбран аналитический метод по причине явных преимуществ перед графоаналитическими стандартизованными методами. Показано, что дальнейшее совершенствование выбранного метода лежит в плоскости современного математического моделирования.

4. Показано, что для оценки изменения свойств резины в процессе хранения и эксплуатации габаритных резинотехнических изделий, позволяющих заготовить из них образец размером 20x4x2 мм с возможностью дальнейшей эксплуатации без ухудшения их эксплуатационных характеристик, может быть использован метод динамического механического анализа.

ГЛАВА 4

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ РЕЗИНОКОРДНЫХ ОБОЛОЧЕК В УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ

4.1 Построение математической модели старения резин РКО в процессе хранения и эксплуатации

Построение зависимости изменения физико-механических показателей резин в процессе хранения и эксплуатации РКО

Скорость необратимого изменения физико-механических показателей резин изделий в зависимости от температуры окружающей среды, её химической активности и от внутренних свойств самой резины может быть отражена семейством уравнений:

$$V_{L_i} = k \cdot e^{-B \cdot (\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m)}, \quad (4.1)$$

где V_{L_i} – скорость изменения характерного показателя L_i ;

k – коэффициент, постоянный для данного типа материала и окружающей среды; $B \cdot (\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m)$ – некоторая функция, отражающая активность воздействия внешних факторов $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m$.

Под скоростью V_{L_i} понимается обобщенный параметр изменения некоторого показателя L_i материала. Изменение L_i может характеризоваться относительной величиной волях от начального значения L_{i0} , логарифмом этой величины и так далее.

Так, например, для оценки скорости изменения характерного показателя резины в зависимости от температуры часто используется уравнение Аррениуса [50]:

$$V_{L_i} = k \cdot e^{-U/R \cdot T}, \quad (4.2)$$

где V_{L_i} – константа скорости суммарного процесса старения;

k – коэффициент, постоянный для данного типа резины;

U – энергия активации;

R – газовая постоянная;

T – температура.

Изменение характерного показателя L_i во времени может быть описано уравнением:

$$L_i = L_{i0} \cdot e^{-V_{L_i} \cdot F(\tau)}, \quad (4.3)$$

где L_{i0} – исходное значение характерного показателя;

$F(\tau)$ – функция времени, вид которой устанавливается на основе анализа экспериментальных данных в зависимости от выбранного характерного показателя L_i , внешней среды, действующей на резину, внутренних свойств самой резины и может принимать различные значения:

$F(\tau) = \tau^\alpha$ и другие,

где τ – время;

α – коэффициент.

Уравнение (4.3) можно считать общим видом кинетического уравнения старения резин.

Советский ученый А.С. Кузьминский предложил как частный случай кинетическое уравнение вида [50]:

$$\frac{L_{i0}}{L_i} = e^{k \cdot \tau^\alpha} \quad (4.4)$$

Все указанные уравнения являются эмпирическими в том смысле, что их параметры определяются экспериментально при фиксированном значении внешних факторов. В связи с этим для удобства статистической обработки опытных данных уравнения (4.1) и (4.3) могут быть представлены в виде:

$$\ln V_{L_i} = \ln k - B(\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m), \quad (4.5)$$

$$\ln L_i = \ln L_{i0} - V_{L_i} \cdot F(\tau) \quad (4.6)$$

Для РКО амортизирующих конструкций функция B в уравнении (4.1) зависит только от двух изменяющихся в процессе эксплуатации и хранения РКО внешних факторов – температуры окружающей среды и воздействия горючесмазочных материалов и их паров. Воздействие остальных внешних факторов

можно считать постоянным. Тогда уравнение (4.5) может быть представлено в следующем виде:

$$\ln V_{L_i} = C - D \cdot B(\Phi_1, \Phi_2), \quad (4.7)$$

где $C = \ln k$;

$B(\Phi_1, \Phi_2)$ – функция изменяющихся в процессе эксплуатации внешних факторов;

Φ_1 – температура окружающей среды;

Φ_2 – воздействие горюче-смазочных материалов и их паров.

Температурное воздействие на резину РКО характеризуется распределением температуры, которое определяется из условий эксплуатации амортизирующих конструкций, а если таких данных не имеется – исходя из статистических законов распределения случайной величины (в данном случае – температуры).

Воздействие ГСМ на резину РКО имеет более сложный характер. Несмотря на периодическую протирку изделий от масел и смазок, на поверхности РКО создаётся тонкая масляная пленка, изменяющая дальнейший ход окисления резины на воздухе. Кроме того, в результате процесса набухания изменяется структура поверхностного слоя резины, что также влечет за собой изменение термоокислительного механизма старения. В связи с тем, что попадание ГСМ на поверхность РКО за весь период эксплуатации изделий имеет случайный характер, изменение характерного показателя резины L_i при этом можно определить лишь для случая прямого постоянного воздействия отдельных масел и смазок.

Уравнение (4.6) и (4.7) для какой-то одной конкретной среды (воздух, масло, вода и другие) можно представить как

$$\ln L_i = \ln L_{i0} - V_{L_i}(T) \cdot F(\tau),$$

$$\ln V_{L_i}(T) = C - D \cdot B_2(T), \quad (4.8)$$

где $B_2(T)$ – функция изменяющейся в процессе эксплуатации и хранения температуры, устанавливаемая на основе экспериментальных данных или теоретических предпосылок. Значения коэффициентов C и D определяются путем

математической обработки экспериментальных данных для каждой конкретной среды [79].

Определение условий совместного воздействия на резину температуры и агрессивных сред при ускоренном старении РКО

Расчёт значений характерного показателя резин РКО в конце требуемого срока хранения и эксплуатации может быть проделан для конкретной среды (воздух, масло, вода и так далее). Для расчёта используются данные по продолжительности транспортирования, хранения и эксплуатации РКО, распределению температур за весь период эксплуатации и общей продолжительности прямого воздействия на оболочки горючесмазочных материалов, которая для многих технических заданий составляет 1500 часов.

Общая продолжительность хранения и эксплуатации изделий несоизмерима с суммарной продолжительностью воздействия жидких сред. После попадания ГСМ на изделия их поверхность не позднее чем через 120 часов протирается, при этом доступ кислорода воздуха к резине возобновляется.

Исходя из всего этого, общая продолжительность ускоренного старения РКО устанавливается по воздуху.

Жидкие среды могут попадать на поверхность оболочек в различном количественном соотношении, поэтому результат воздействия их на резину может быть также различен. Наиболее глубокие изменения в резинах происходят при попадании на изделия только одной, наиболее агрессивной среды. Как показывают результаты экспериментальных исследований и проведенные расчеты, наибольшее изменение выбранного характерного показателя – относительного удлинения покровной маслостойкой резины резинокордных элементов амортизирующих конструкций – вызывает масло Б-ЗВ [38-40, 78], которое и используется зачастую для проведения ускоренного старения РКО.

После протирки изделий в натурных условиях на поверхности резины остается тонкая масляная пленка. Так как ускоренное старение проводится при повышенной температуре, масляная пленка на поверхности резины при этом

может быть получена нанесением масла тонким ровным слоем. Количество нанесений масла должно соответствовать общему числу протирок за весь период эксплуатации изделий, то есть 13-ти ($1500:120=13$) или 15-ти ($1500:100=15$).

Для имитации наиболее жестких условий воздействия масла на резину РКО, которые могут иметь место при эксплуатации изделий, масло на поверхность резины наносится в конце общего срока старения [40].

Помимо прямого воздействия на поверхность изделий жидких сред (масел, смазок, воды), на резину на протяжении всего заданного срока эксплуатации действуют пары ГСМ с концентрацией до $300 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Соответствующими исследованиями [39, 69] показано, что присутствие в воздухе паров ГСМ не вызывает дополнительного ухудшения физико-механических свойств резин, то есть при ускоренном старении РКО этот фактор можно не учитывать.

В связи с этим, совместное воздействие на резину температур и агрессивных сред при ускоренном старении РКО учитывается следующим образом:

1 – Рассчитывается продолжительность ускоренного старения резины по воздуху, и этот срок принимается за общую продолжительность старения.

2 – Аналогичным образом рассчитывает продолжительность ускоренного старения резины по наиболее агрессивной жидкой среде.

3 – Определяется количество нанесений на поверхность резины РКО масла (как отношение суммарной продолжительности воздействия масла к продолжительности одноразового попадания).

4 – Определяется порядок и периодичность нанесения масла. Как уже указывалось, масло наносится в конце общего срока старения. Периодичность нанесения масла определяется как отношение продолжительности ускоренного старения в масле к числу промазываний.

Определение значения характерного показателя старения – относительного удлинения при разрыве – резины в конце требуемого срока эксплуатации РКО для конкретной среды

Из уравнений (4.8) следует, что

$$\ln L_i = \ln L_{i0} - F(\tau) \cdot e^{C - D \cdot B_2(T)} \quad (4.9)$$

Исходя из уравнений Кузьминского (4.4) и Аррениуса (4.2), можно записать:

$$F(\tau) = \tau^\alpha; B_2(T) = \frac{1}{T}; \alpha = \text{const}$$

В этом случае

$$\ln L_i = \ln L_{i0} - \tau^\alpha \cdot e^{C - D/T}$$

Или, после соответствующих преобразований,

$$\ln L_i = \ln L_{i0} - \exp(C + \alpha \ln \tau - \frac{D}{T}) \quad (4.10)$$

Если за период эксплуатации τ задано относительное время действия P_n различных температурных интервалов, то каждый временной интервал действия τ_n средней интервальной температуры T_n равен:

$$\tau_n = P_n \cdot \tau$$

Из рисунка 4.1 видно, что для двух средних интервальных температур T_1 и T_2

$$\ln L_{i1} = \ln L_{i0} - \exp(C + \alpha \ln \tau_1 - \frac{D}{T_1}), \quad (4.11)$$

$$\ln L_{i1} = \ln L_{i0} - \exp(C + \alpha \ln \tau_{1\text{пр.}T_2} - \frac{D}{T_2}), \quad (4.12)$$

где $\tau_{1\text{пр.}T_2}$ – продолжительность первого температурного интервала, приведенная к средней интервальной температуре T_2 .

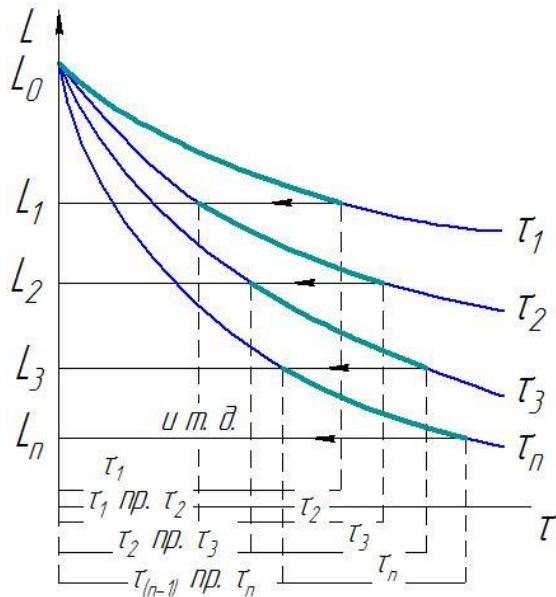


Рисунок 4.1 – Схема расчета значения характерного показателя старения резины в конце срока эксплуатации (назначенного срока службы) изделия

Значение $\tau_{1\text{пр.}T_2}$ определяется при совместном решении уравнений (4.11) и (4.12):

$$\begin{aligned}
 -\frac{D}{T_1} + \alpha \ln \tau_1 &= -\frac{D}{T_2} + \alpha \ln \tau_{1\text{пр.}T_2}, \\
 \ln \tau_{1\text{пр.}T_2} &= \frac{D}{\alpha} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right) + \ln \tau_1, \\
 \tau_{1\text{пр.}T_2} &= \tau_1 \cdot e^{\frac{D}{\alpha} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right)}
 \end{aligned}$$

С момента начала старения его суммарная продолжительность $\tau_{\Sigma 1\text{пр.}T_2}$ для первых двух интервалов, приведенная к средней интервальной температуре T_2 , определяется как

$$\tau_{\Sigma 1\text{пр.}T_2} = \tau_{1\text{пр.}T_2} + \tau_2$$

Аналогично определяется суммарная приведенная продолжительность старения $\tau_{\Sigma 2\text{пр.}T_3}$ для средней интервальной температуры T_3 :

$$\tau_{\Sigma 2\text{пр.}T_3} = \tau_{\Sigma 1\text{пр.}T_3} + \tau_3,$$

где $\tau_{\Sigma 1\text{пр.}T_3} = \tau_{\Sigma 1\text{пр.}T_2} \cdot e^{\frac{D}{\alpha} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2 \cdot T_3} \right)}$

Соответственно для последнего температурного интервала

$$\tau_{\Sigma n-1\text{пр.}T_n} = \tau_{\Sigma n-2\text{пр.}T_{n-1}} \cdot e^{\frac{D}{\alpha} \left(\frac{T_{n-1} - T_n}{T_{n-1} \cdot T_n} \right)} + \tau_n \quad (4.13)$$

Значение характерного показателя резины $\ln L_{i_3}$ в конце требуемого срока эксплуатации РКО для конкретной среды определяется подстановкой в уравнение (4.10) суммарной приведенной продолжительности старения $\tau_{\sum_{n-1} \text{пр.} T_n}$ для последнего n -го интервала, найденной по уравнению (4.13), и средней температуры T_n последнего интервала. Порядок воздействия температур при этом не имеет значения, так как конечный результат будет одним и тем же при любой последовательности задания температур.

Если температурное воздействие задано только граничными значениями температур T_{\max} , T_{\min} , а временное распределение не задано, необходимо принять какой-либо закон вероятностного распределения (например, нормальный закон). Весь диапазон изменения температур разбивается на « K » частей и для каждой части определяется вероятность воздействия каждого элементарного интервала

$$P_K = \int_{T_K}^{T_K + \Delta} f(T) dT, \quad (4.14)$$

где T_K – значение нижней границы элементарного K -го температурного интервала;

ΔT – величина элементарного температурного интервала $\Delta T = \frac{T_{\min} - T_{\max}}{K}$,

$f(T)$ – принятый закон распределения вероятностей (плотность).

Параметры вероятностных распределений, если они не заданы, могут быть оценены следующим образом. Если распределение температур ограничено интервалом (T_{\min}, T_{\max}) , то, например, при нормальном законе распределения вероятностей в качестве оценки характеристики рассеивания можно использовать размах варьирования:

$$Q = T_{\max} - T_{\min}$$

При этом среднеквадратичное отклонение σ определяется как математическое ожидание:

$$\sigma = M \left(\frac{Q}{\alpha_p} \right),$$

где коэффициент α_p зависит от доверительной вероятности P .

Средняя величина T_{cp} для нормального закона определяется как полусумма крайних значений:

$$T_{cp} = \frac{T_{min} + T_{max}}{2}$$

Если известно, что распределение температур в условиях эксплуатации подчиняется закону, отличному от нормального, необходимо, чтобы была задана характеристика асимметрии или ее связи с дисперсией вариационного ряда.

Определение режима ускоренного старения резин РКО

С целью сокращения сроков опытного подтверждения работоспособности резинокордных изделий подбирается режим теплового воздействия, эквивалентный воздействию внешней среды в условиях эксплуатации. Эквивалентность понимается как равенство значений выбранного характерного показателя в конце срока эксплуатации и в конце ускоренного старения.

В случае если выбрано несколько показателей, выбирается наиболее «тяжелый» режим, при котором характерным является показатель, имеющий относительно большее изменение значения в процессе эксплуатации.

Условие эквивалентности записывается в следующем виде:

$$\ln L_{i_0} = \ln L_{i_ii},$$

где L_{i_ii} - значение характерного показателя резины в конце ускоренного старения (испытания).

Экспериментально установлено, что для многих резин в уравнении (4.8)

$$F(\tau) = \tau^\alpha$$

В этом случае

$$\ln L_i = \ln L_{i0} - V_{L_i}(T) \cdot \tau^\alpha,$$

$$\ln L_{i_0} = \ln L_{i0} - V_{L_i}(T_{ii}) \cdot \tau_{ii}^\alpha$$

Откуда

$$\tau_{ii} = \exp \frac{\ln(\ln L_{i0} - \ln L_{i_0}) - \ln V_{L_i}(T_{ii})}{\alpha}, \quad (4.15)$$

где L_{i0} , $L_{i\vartheta}$, L_{ii} – значения характерного показателя резины в начале эксплуатации, в конце срока эксплуатации и в конце ускоренного старения (испытаний);

τ_i – время ускоренного старения;

T_i – температура старения;

α – коэффициент.

Иногда для общей оценки условий воздействия окружающей среды вводится понятие эквивалентной температуры $T_{экв}$. Это такое расчетное значение температуры, при котором за общее время хранения и эксплуатации РКО $\tau_{общ}$ достигается значение характерного показателя резины, равное $A_{i\vartheta}$. Величина $T_{экв}$ определяется при известном значении $A_{i\vartheta}$ из системы уравнений (4.8) или по уравнению (4.10).

Порядок расчёта эквивалентного режима ускоренного старения резин РКО для конкретной среды:

1 – Выбирается характерный показатель приведения резин изделия к состаренному состоянию.

2 – Проводится ускоренное термическое старение образцов резин для конкретных сред. Аппаратурное оформление эксперимента должно соответствовать ГОСТ 9.024-74, ГОСТ 9.030-74, ГОСТ 9.713-86 (в зависимости от среды испытания).

3 – В соответствии с ГОСТ 9.713-86 устанавливаются максимальная температура ускоренного испытания, количество температурных интервалов, продолжительность проведения старения в каждом интервале, периодичность отбора образцов резин.

4 – На основании результатов экспериментального исследования образцов резин по п.п. 2 и 3 с помощью метода наименьших квадратов (или других методов) определяются коэффициенты линеаризованных уравнений вида:

$$\ln L_i = \ln L_{i0} - V_{ai}(T_j) \cdot F(\tau) \quad (4.16)$$

для различных значений температур T_j ($j = 1, 2, \dots, N$).

5 – Определяется зависимость коэффициента (коэффициентов) в уравнении (4.16) от температуры:

$$\ln V_{L_i}(T_j) = C - D \cdot B_2(T) \quad (4.17)$$

Если функция $F(\tau)$ в уравнении (4.16) также имеет коэффициент (например, $F(\tau) = \tau^\alpha$), то определяется температурная зависимость и этого коэффициента:

$$\ln \alpha = C_1 - D_1 \cdot B_2(T) \text{ или } \alpha = C_1' - D_1' \cdot B_2(T) \quad (4.18)$$

Практически уравнения (4.16) линеаризуются в диапазоне рабочих температур ($T = 293 \dots 398$ К), если функцию $B_2(T)$ принять в виде:

$$B_2(T) = I/T$$

Уравнение (4.10) является частным случаем уравнений вида (4.16).

6 – Рассчитываются значения времени воздействия средней температуры T_n каждого температурного диапазона эксплуатации (складского хранения) по заданному относительному времени воздействия P_n ($n = 1, 2 \dots N$)

$$\tau_n = P_n \cdot \tau_{общ},$$

где $\tau_{общ}$ – общее время эксплуатации изделия.

Если задан какой-то закон распределения температур (в случае широких температурных диапазонов эксплуатации и хранения изделий), то продолжительность воздействия средней температуры каждого мелкого температурного интервала определяется по этому закону.

7 – Определяется значение физико-механического показателя резины в конце срока эксплуатации и хранения РКО – L_{i_0} для одной конкретной среды.

8 – Из прогнозирующих уравнений (4.10), (4.15) старения резины определяется время τ_i ускоренных испытаний (старение при повышенной температуре T_i) для конкретной среды:

$$\tau_i = \exp \frac{\ln(\ln L_{i_0} - \ln L_{i_0}) + \frac{D}{T_i} - C}{\alpha} \quad (4.19)$$

9 – Для общей оценки условий работы изделия рассчитывается эквивалентная температура $T_{экв}$ для конкретной среды:

$$T_{экв} = \frac{D}{C + \alpha \ln \tau_{общ} - \ln(\ln L_{i_0} - \ln L_{i_0})} \quad (4.20)$$

10 – В соответствии с п. 8 определяется продолжительность ускоренного старения резин РКО (покровной, герметизирующей) на воздухе. В связи с тем, что резина покровного слоя в процессе эксплуатации находится в более жестких условиях по сравнению с резинами каркаса и гермослоя (в отношении воздействия кислорода воздуха и ГСМ), а также в соответствии с п. 2 общая продолжительность ускоренного старения РКО устанавливается по расчёту τ_i для покровной резины на воздухе.

11 – В соответствии с п. 2 и 8 определяется продолжительность ускоренного старения покровной резины по наиболее агрессивной среде.

12 – В соответствии с разделом 2 определяется количество нанесений на поверхность резины РКО масла.

13 – Определяется периодичность нанесения масла как отношение продолжительности ускоренных испытаний τ_i резины в масле к числу промазываний.

14 – В соответствии с расчётыми данными производится ускоренное старение РКО.

4.2 Повышение точности расчета ускоренного термического старения резин при имитации гарантийного срока хранения и эксплуатации РКО

В представленном разделе рассматривается возможность повышения точности расчета прогнозирования срока службы резин РКО путём изменения расчётной зависимости и введения дополнительного коэффициента в объединенное уравнение Кузьминского-Аррениуса. Показан пример введения коэффициента, повышающего точность расчёта. Приведен алгоритм вычисления подобного коэффициента для конкретной марки резины.

В задачу прогнозирования входит наиболее адекватное описание кинетического процесса старения, его зависимости от температуры и экстраполяция выбранных для прогнозирования показателей свойств материала (резины) на заданный срок хранения (эксплуатации) [16, 17, 54].

Рассмотрим более подробно уравнение Кузьминского-Аррениуса для расчетов значения характерного показателя старения резины:

$$\ln L = \ln L_0 - e^{(c+\alpha \cdot \ln(\tau) - \frac{D}{T})} \quad (4.21)$$

Уравнение (4.21) имеет чёткий физический смысл: изменение свойств резин вследствие старения имеет экспоненциальную (обратную экспоненциальную) зависимость от времени. Опыт использования данного уравнения показывает, что оно обеспечивает приемлемую точность описания, как длительных экспериментов, так и экспериментов средней продолжительности. Однако в ряде задач, к примеру, при расчёте режима ускоренного термического старения, более важно не принципиальное описание процессов старения, а точность расчётов изменения свойств резин на отрезках порядка 20 – 30 суток. Для таких задач целесообразно вводить в формулу (4.21) поправки, повышающие точность расчёта.

В качестве примера на рисунке 4.2 приведены экспериментальные точки замеров относительного удлинения резины К-14-1 (60 мас. ч. СКМС-30АРКМ-15 и 40 мас. ч. СКД, серная вулканизующая система) от времени при температуре 70 °C и график расчётной зависимости по уравнению (4.21).

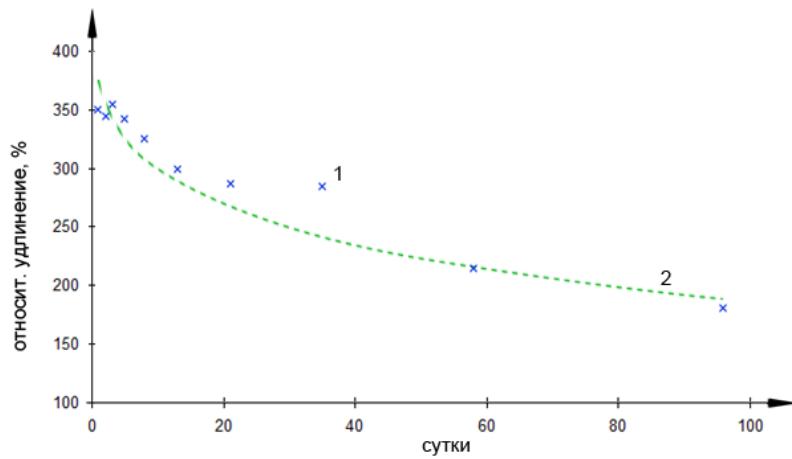


Рисунок 4.2 – Экспериментальная и расчётная зависимости относительного удлинения резины К-14-1 от времени
1 – эксперимент; 2 – расчет по уравнению (4.21)

Рассмотрим три варианта корректировки уравнения (4.21).

Первый вариант – усложнение расчётной зависимости. При этом дополнительные параметры в формулу не вводятся, изменяется лишь порядок и соотношение уже имеющихся параметров. Пусть измененная зависимость будет иметь следующий вид:

$$\ln L = \ln L_0 - e^{(c+\alpha \cdot \ln(\tau) - \frac{D}{T})} e^{-\frac{\alpha}{T}} \quad (4.22)$$

Проверочный расчёт показывает, что введенная поправка изменяет результат расчёта показателей старения менее чем на один процент. К примеру, для одного года старения резинового образца при комнатной температуре фактический показатель относительного удлинения составил 618 %, рассчитанный по формуле (4.21) – 540,32 %, по формуле (4.22) – 540,42 %.

Вторым вариантом является введение дополнительного поправочного коэффициента, значение которого может задаваться для каждой резины индивидуально. Один из возможных вариантов введения поправочного коэффициента (k_1):

$$\ln L = \ln L_0 - e^{(c+\alpha \cdot \ln(\tau) - \frac{D}{T})} + k_1 \ln \tau. \quad (4.23)$$

На рисунке 4.3 приведены экспериментальные точки замеров относительного удлинения резины К-14-1 от времени при температуре 70 °C и графики расчётной зависимости по формулам (4.21) – (4.23). Значение коэффициента k_1 составляет минус 0.01. Рисунок показывает, что введение поправочного коэффициента приближает расчётную зависимость к последней экспериментальной точке.

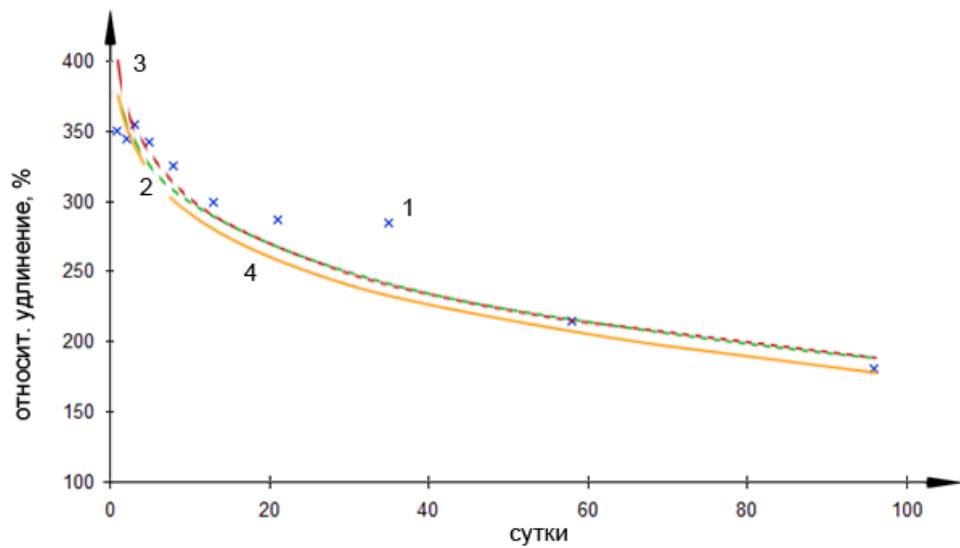


Рисунок 4.3 – Экспериментальная и расчётная зависимости относительного удлинения резины К-14-1 от времени

1 – Эксперимент; 2 – расчет по формуле (4.21);

3 – расчет по формуле (4.22); 4 – расчет по формуле (4.23)

Третьим вариантом является введение дополнительного поправочного коэффициента, который равен разности между расчётным и экспериментальным значением параметра:

$$L = e^{\ln L_0 - e^{(c+\alpha \cdot \ln(\tau) - \frac{D}{T}) + e^{\tau \cdot \alpha \cdot \beta} - 1}} - \Delta L, \quad (4.24)$$

где β – безразмерный коэффициент. Предварительный расчёт показал, что значение данного коэффициента для большинства резин должно составлять от 0,01 до 0,1. На рисунке 4.4 показаны результаты расчёта относительного удлинения L по формулам (4.21) и (4.24) в сравнении с данными эксперимента.

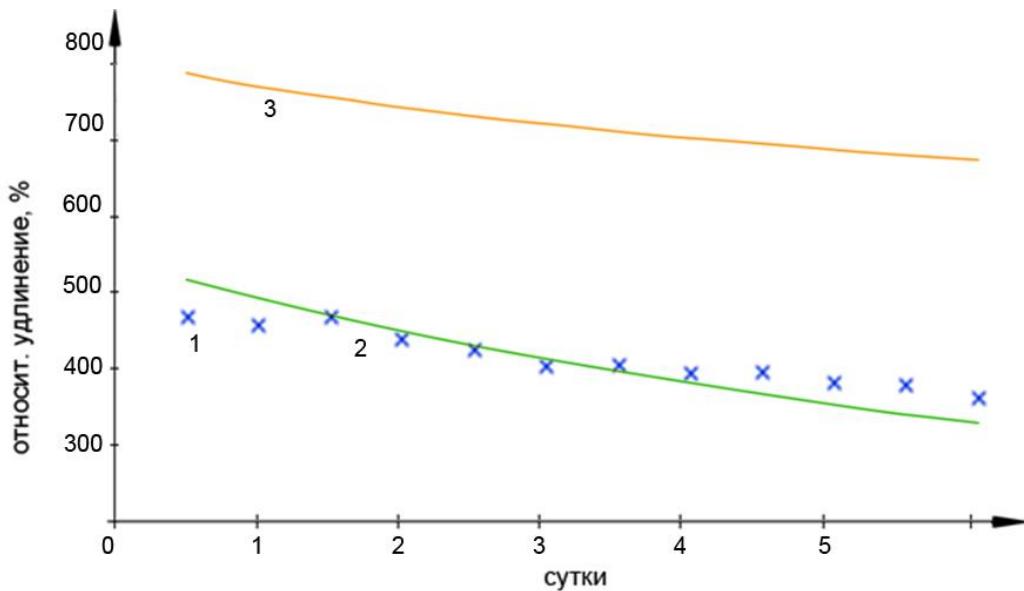


Рисунок 4.4 – Экспериментальная и расчётная зависимости относительного удлинения резинового образца от времени

1 – эксперимент; 2 – расчет по формуле (4.21); 3 – расчет по формуле (4.24)

График показывает, что в расчёте присутствует систематическая ошибка: форма графика соответствует ожидаемой, однако сам график расположен выше реальных значений для современных рецептур резин. Первую причину ошибки можно определить при анализе процесса вычислений. Рассмотрим отдельно основные составляющие уравнений (4.21) и (4.24):

$$e^{(c+\alpha \cdot \ln(\tau) - \frac{D}{T})} \quad (4.25)$$

и

$$e^{(c+\alpha \cdot \ln(\tau) - \frac{D}{T})} + e^{\tau \cdot \alpha \cdot \beta} \quad (4.26)$$

В таблице 4.1 приведены значения составляющих (4.25) и (4.26) для одной из серий экспериментов при значении коэффициента β равном 0.04.

Таблица 4.1 – Результаты расчётов по формулам (4.25) и (4.26)

Продолжительность старения, сутки	Расчёт по формуле (4.25)	Расчёт по формуле (4.26)	Разность
1	2	3	4
0.5	6,229894	7,246871	1,016976
1	6,180697	7,214938	1,034241

1	2	3	4
1.5	6,135424	7,187223	1,051799
2	6,092527	7,162181	1,069655
2.5	6,051312	7,139126	1,087814
3	6,011391	7,117672	1,106281
3.5	5,972515	7,097577	1,125062
4	5,934511	7,078673	1,144161

Приведенная в таблице 4.1 величина разности между вычисленными значениями показывает, что первая причина систематической ошибки – близость величины поправки $e^{\tau \cdot \alpha \cdot \beta}$ к единице, обусловленная малостью коэффициента β . При малых значениях коэффициента β степенной показатель поправки стремится к единице, и полезной оказывается не сама поправка, а только её часть:

$$\ln L = \ln L_0 - e^{(c+\alpha \cdot \ln(\tau) - \frac{D}{T})} + e^{\tau \cdot \alpha \cdot \beta} - 1. \quad (4.27)$$

Результаты расчёта по формулам (4.21) и (4.27) в сравнении с данными эксперимента показаны на рисунке 4.5. Отметим существенное приближение расчётных значений к экспериментальным по сравнению с предыдущим графиком.

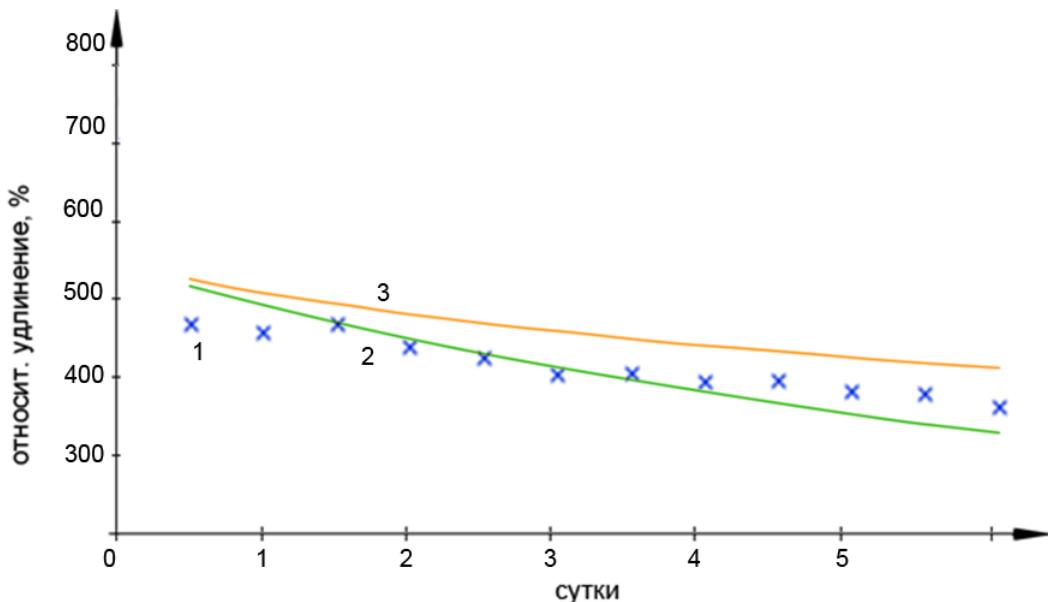


Рисунок 4.5 – Первое приближение расчёта по формуле (4.27)

Окончательно приблизить расчетные значения к экспериментальным можно, вычислив разницу между экспериментальным и расчётным значениями в первой точке (в примере разница составила 56,39 при $\beta = 0.04$), затем отняв полученную величину от выражения (4.27). Полученный график и формула представлены ниже.

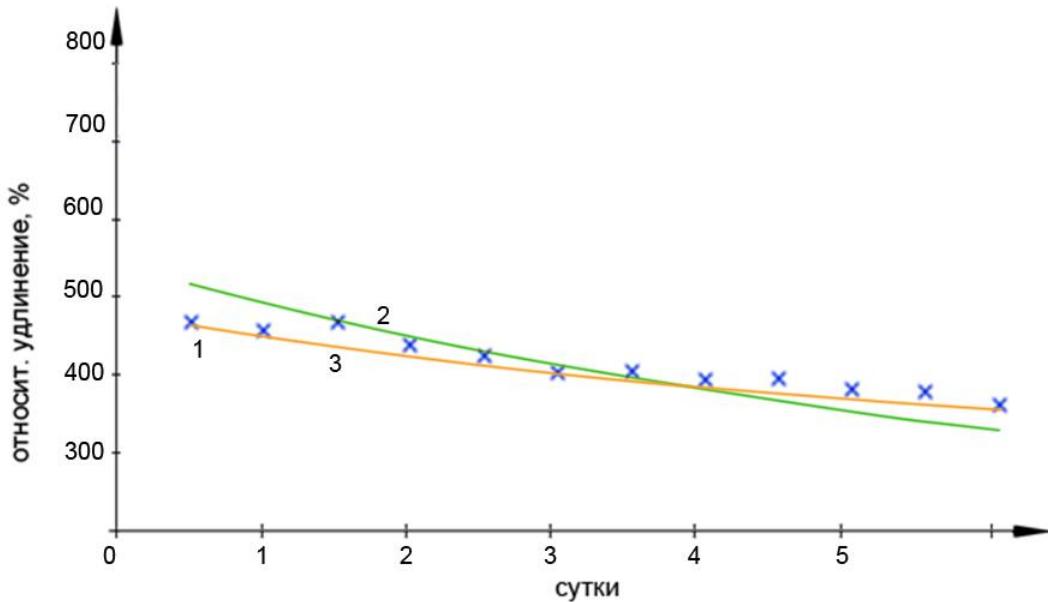


Рисунок 4.6 – Второе приближение расчёта

$$L = e^{\ln L_0 - e^{(c+\alpha \ln(\tau) - \frac{D}{T})} + e^{\tau \alpha \beta} - 1} - 56.39 \quad (4.28)$$

За счёт незначительной корректировки коэффициента β можно дополнительно приблизить правую половину графика к экспериментальным значениям. На рисунке 4.7 показан график при $\beta = 0.045$.

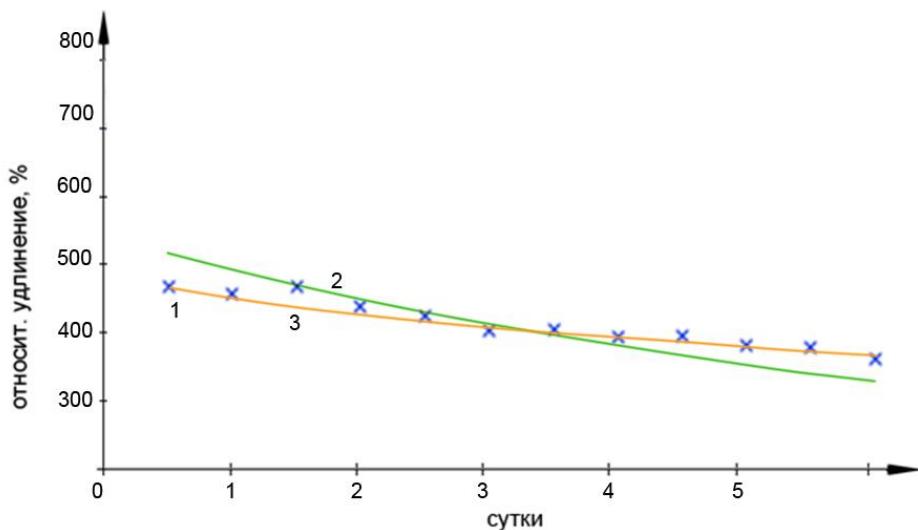


Рисунок 4.7 – Третье приближение расчёта с уточнённым коэффициентом β

На приведённом графике видно, что точность расчёта по варианту 3 существенно возросла по сравнению с расчётом по формуле (4.21), однако в формулу (4.21) пришлось ввести два дополнительных параметра:

$$L = e^{\ln L_0 - e^{(c+\alpha \cdot \ln(\tau) - \frac{D}{T}) + e^{\tau \cdot \alpha \cdot \beta} - 1}} - \Delta L, \quad (4.29)$$

где ΔL – разность между расчётым и экспериментальным значением параметра в точке 0. Это может рассматриваться как недостаток предложенной поправки – до набора данных по различным экспериментам и резинам, значения дополнительных параметров в формуле (4.21) должны определяться для каждого эксперимента индивидуально.

Таким образом, предложенные формулы (4.23) и (4.29) позволяют повысить точность расчёта. Однако формула (4.23) обладает существенным ограничением. На рисунке 4.8 показано семейство кривых по формуле (4.23) при различных значениях коэффициента k . Видно, что формула позволяет получать только кривые, близкие к логарифмическим. Увеличение значения коэффициента k приводит к сдвигу графика по оси y , однако логарифмический характер зависимости сохраняется, а при больших значениях коэффициента начальная часть графика перестаёт соответствовать физическому процессу старения (кривая при $k = 0,1$).

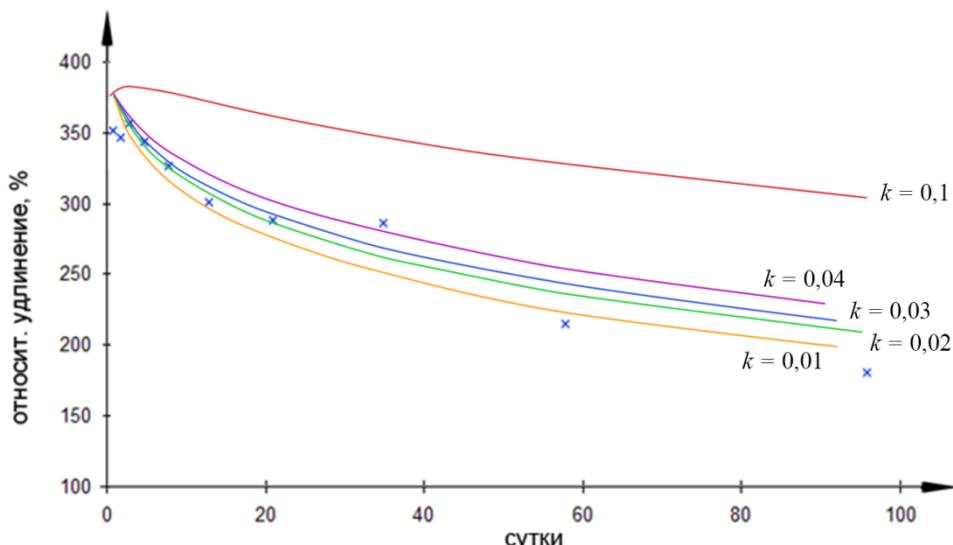


Рисунок 4.8 – Семейство кривых по формуле (4.23)

Семейство кривых по формуле (4.24) показано на рисунке 4.9. Видно, что логарифмический характер зависимости менее выражен, при этом график сохраняет свою форму при больших значениях коэффициента β .

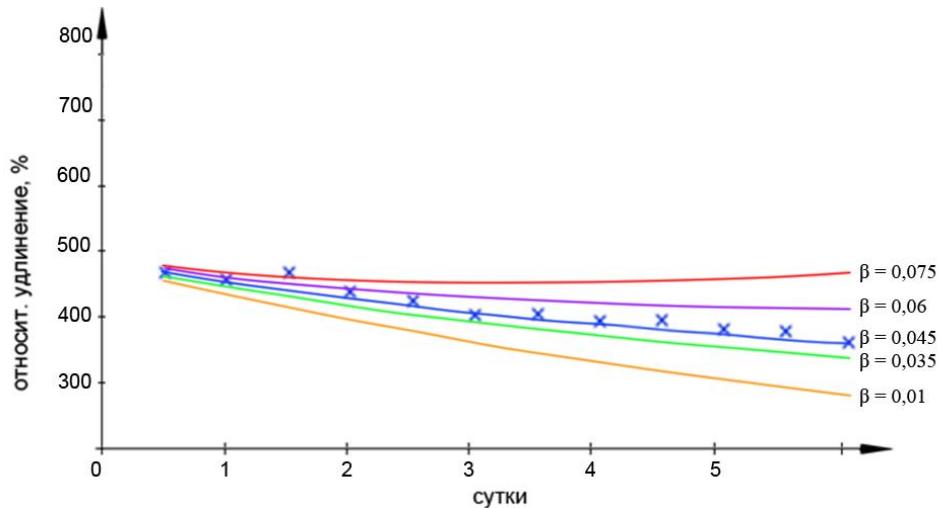


Рисунок 4.9 – Семейство кривых по формуле (4.24)

Подводя итог данного параграфа отметим, что рассмотрено три варианта повышения точности прогнозирующего расчета по объединенному уравнению Кузьминского-Аррениуса путём введения дополнительных безразмерных коэффициентов. Показано, что данные поправки позволяют описывать эксперименты с большей точностью, при этом оптимальное значение коэффициентов может быть найдено методом перебора значений в выбранном интервале. Перебор может производиться путём минимизации суммарной погрешности расчёта относительно экспериментальных значений, либо оценкой соответствия графика расчётной зависимости графику реального процесса старения. На примере показано, что использование третьего варианта поправки (формула (4.29)) более чем на 10 процентов позволяет повысить точность прогнозирования изменения показателей рассмотренной резины в процессе старения.

В качестве примера приведен расчёт коэффициентов прогнозирующего уравнения старения резины шифра К-15-1.

Постановка задачи: требуется определить общий вид и коэффициенты прогнозирующего уравнения старения резины К-15-1 на воздухе.

Постановка эксперимента и обработка экспериментальных данных: в качестве характерного показателя приведения резины к состаренному состоянию выбирается относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 270-75).

В соответствии с требованиями ГОСТ 9.713-86 и ГОСТ 9.024-74 проводится ускоренное термическое старение образцов резины К-15-1. Для повышения достоверности прогнозирующих расчётов, испытываемые образцы вулканизуются не менее чем от пяти усредненных проб производственных заправок, изготовленных на разных партиях каучука.

Изменение относительного удлинения L резины К-15-1 во времени τ в процессе ускоренного термического старения на воздухе показано на рисунке 4.10.

Зависимость L от τ спрямляется в координатах $\ln \ln \frac{L_0}{L} - \ln \tau$,

где L_0 – исходное относительное удлинение резины (рис. 4.10).

Тогда кинетическое уравнение старения резины можно записать:

$$\ln L = \ln L_0 - \exp(b + \alpha \ln \tau), \quad (4.30)$$

где τ – продолжительность старения сутки.

По уравнениям прямых:

$$\ln \ln \frac{L_0}{L} = b + \alpha \ln \tau$$

методом наименьших квадратов рассчитываются значения коэффициентов b и α для температур ускоренного старения резины.

Результаты расчета представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Расчетно-экспериментальные значения коэффициентов кинетического уравнения

Температура ускоренного термического старения резины К-15-1, °C	Расчетно-экспериментальные значения коэффициентов кинетического уравнения	
	b	α
50	-4,472	0,507
70	-3,604	0,510
100	-2,476	0,514
125	-1,66	0,516

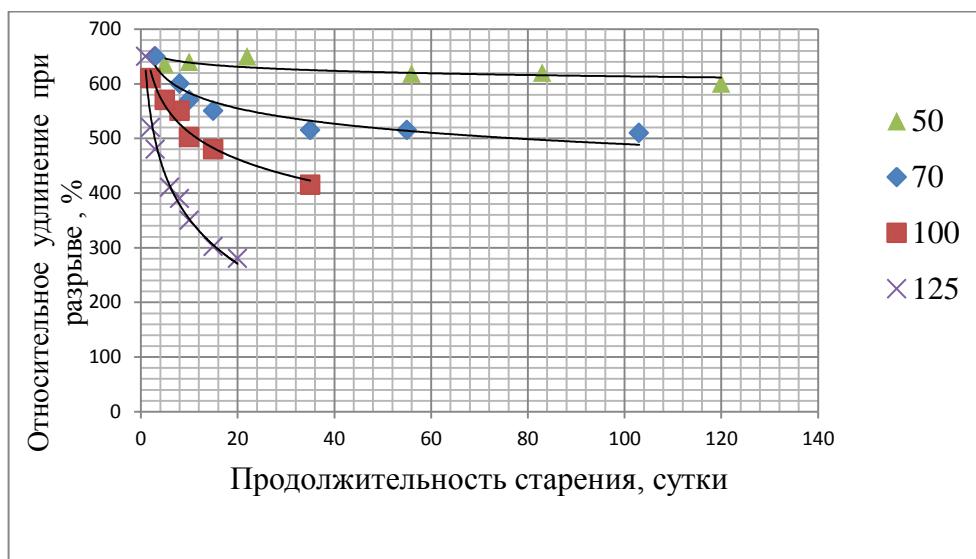


Рисунок 4.10 – Кинетика изменения относительного удлинения резины К-15-1 в процессе термоокислительного старения

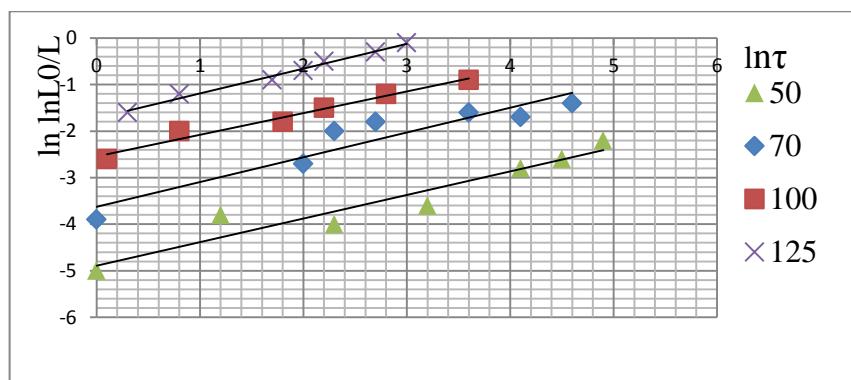


Рисунок 4.11 – Зависимость $\ln \ln \frac{L_0}{L}$ от $\ln t$ для резины К-15-1 при температурах ускоренного термического старения на воздухе

Далее определяется зависимость коэффициента b от температуры. Как видно из рисунка 4.11, в координатах $B - \frac{1}{T}$ значения b практически ложатся на прямую линию, уравнение которой

$$b = C - \frac{D}{T}, \quad (4.31)$$

где T – абсолютная температура, К.

По уравнению (4.31) методом наименьших квадратов рассчитываются значения коэффициентов C и D :

$$C = 10,421; \quad D = 4810,6$$

Как видно из рисунка 4.11 и таблицы 4.2, значение углового коэффициента α кинетического уравнения (4.17) почти не зависит от температуры. Определяется среднее значение $\alpha_{cp.}$:

$$\alpha_{cp.} = \frac{\sum_{j=1}^N \alpha T_j}{n} = \frac{0,507+0,510+0,514+0,516}{4} = 0,51$$

где αT_j – значение α при одной из экспериментальных температур.

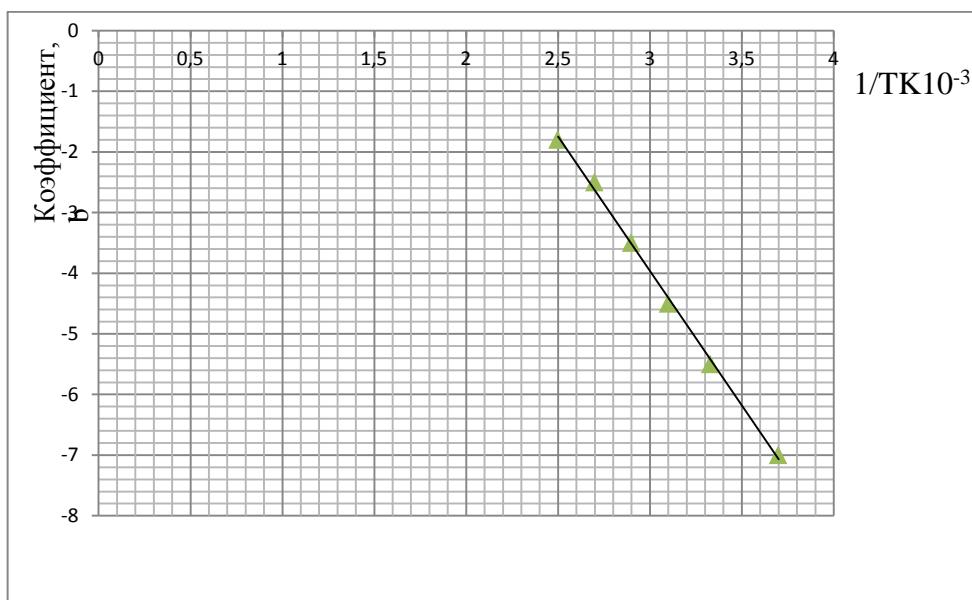


Рисунок 4.12 – Зависимость коэффициента b от температуры по экспериментальным данным и по уравнению $b = C - \frac{D}{T}$ для резины К-15-1

Уравнение временного изменения характерного показателя старения L при различных температурах T определяется подстановкой (4.31) в уравнение (4.30):

$$\ln L = \ln L_0 - \exp(C + \alpha \ln T - \frac{D}{T})$$

или

$$\ln L = \ln L_0 - \exp \left(10,421 + 0,51 \ln \tau - \frac{4810,6}{T} \right) \quad (4.32)$$

По уравнению (4.32) рассчитываются значения относительного удлинения резины, соответствующие экспериментальным. Расчетные данные отличаются от экспериментальных для всех определенных значений (таблица 4.3) не более чем на 7,5 %, что менее 10 % – величины, определяющей допустимый разброс измеренных по ГОСТ 270-75 прочностных показателей резин.

Таблица 4.3 – Сопоставление расчетных данных изменения относительного удлинения, полученных по уравнению (4.32), с результатами ускоренного термического старения резины К-15-1; $L_0=540\%$, $\ln L_0=0,292$

50 °C				70 °C				100 °C				125 °C			
r	L_ϕ	L_p	$\Delta L, \%$	r	L_ϕ	L_p	$\Delta L, \%$	r	L_ϕ	L_p	$\Delta L, \%$	r	L_ϕ	L_p	$\Delta L, \%$
3	638	641	0,5	1	640	636	0,6	1	610	601	1,5	1,25	532	529	0,6
10	636	630	0,9	7	594	607	2,2	2	572	580	1,4	2,5	482	484	0,4
21	634	620	2,2	10	560	600	7,1	5	554	539	2,7	5	417	426	2,2
56	602	600	0,3	14	550	589	7,1	10	502	497	1,0	7,5	387	386	0,3
84	595	587	1,3	35	524	553	5,5	14	476	472	0,8	10	349	355	1,7
119	566	574	1,4	56	520	529	1,7	35	418	387	7,4	15	305	308	1,0
				105	502	488	2,8					20	278	274	1,4

Условные обозначения:

L_ϕ – экспериментальное значение относительного удлинения

L_p – расчетное значение.

$$\Delta L = \frac{L_\phi - L_p}{L_\phi} \cdot 100 \%$$

Отклонения расчетных данных от экспериментальных имеют несистематический характер (рис. 4.13) и могут быть объяснены разбросом результатов измерений, неоднородностью резины.

Таким образом, результаты расчетов по уравнению (4.32) в исследованном диапазоне температур дают хорошее совпадение с экспериментальными данными.

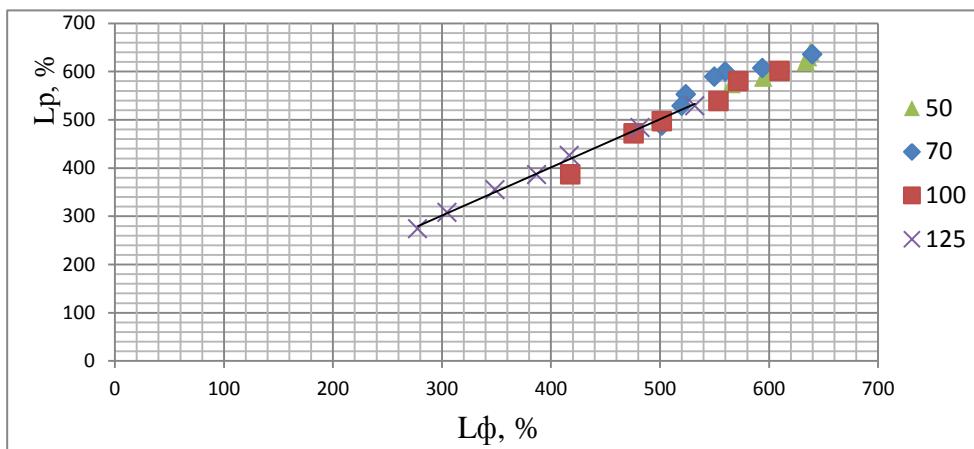


Рисунок 4.13 – Оценка результатов расчета относительного удлинения резины шифра К-15-1 по уравнению $\ln L = \ln L_0 - \exp (C + \alpha \ln \tau - \frac{D}{T})$

Далее в качестве примера приведен расчёт по определению наиболее агрессивной жидкой среды для покровной резины К-16-2 РКО

Постановка задачи. Исходные данные:

Для условий эксплуатации РКО требуется определить наиболее агрессивную жидкую среду. Экспериментально определенные коэффициенты прогнозирующих уравнений резины К-16-2 для жидких сред приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Коэффициенты прогнозирующего уравнения изменения относительного удлинения резины К-16-2 в жидких средах

№ п/п	Среда	Коэффициенты уравнения			
		$\ln L_0$	C	α	D
1	Масло Б-3В	6,1092	5,7162	0,85	2273,55
2	Масло Т-46	6,1092	4,6119	0,263	2156,6
3	Масло МС-20П	5,9914	2,7712	0,288	1915,9
4	Масло МВП	5,9914	4,5801	0,164	2069,12
5	Дизтопливо ДС	6,1092	0,3254	0,0057	407,2
6	Смазка ЦИАТИМ-201	5,9989	3,4733	0,264	2022,3
7	Вода соленая	6,1092	0,28	0,048	537,2
8	Вода пресная	6,1092	0,9936	0,156	841,9

Определяется значение относительного удлинения резины К-16-2 после 1500 часов эксплуатации в перечисленных жидких средах при заданном распределении температур. Результаты расчетов приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Значение относительного удлинения покровной резины РКО после 1500 часов эксплуатации в жидких средах

№ п/п	Среда	Относительное удлинение, %
1	Масло Б-3В	197,1
2	Масло Т-46	337,3
3	Масло МС-20П	360,1
4	Масло МВП	303,2
5	Дизтопливо ДС	296
6	Смазка ЦИАТИМ-201	350,3
7	Вода соленая	335,9
8	Вода пресная	323,4

Как видно из таблицы 4.5, наиболее агрессивной жидкой средой для покровной резины К-16-2 является масло Б-3В, так как эта среда вызывает наибольшее изменение характерного показателя старения резины.

Для экспериментального подтверждения адекватности разработанной математической модели и методики представлен пример расчета режима ускоренного старения РКО.

Постановка задачи. Исходные данные:

Требуется рассчитать режим ускоренного старения РКО подушечного типа, для покровного слоя, в которой используется резина шифра К-16-2, герметизирующего слоя – резина шифра К-14-1, для обрезинивания каркаса – резина типа К-14-2. Резины удовлетворяют всем необходимым требованиям технического задания на изделие и являются серийными ФГУП «ФНПЦ «Прогресс».

В таблице 4.6 представлено распределение температур за весь период хранения и эксплуатации РКО.

Таблица 4.6 – Распределение температур хранения и эксплуатации РКО

Транспортирование	1 месяц	От – 40 до +40 °C От 233 до 313 К	30,4 суток
Хранение в складских условиях	2 года 5 месяцев	От – 10 до +25 °C От 263 до 298 К	881,6 суток
Эксплуатация на воздухе в закрытом помещении с присутствием паров ГСМ с концентрацией до 300 мг/м ³ и прямым периодическим попаданием на поверхность РКО ГСМ, пресной и соленой воды	10 лет	От – 5 до +5 °C От 268 до 278 К	2 % времени или 73,0 суток
		От +5 до +25 °C От 278 до 298 К	50 % времени или 1826,0 суток
		От +25 до +40 °C От 298 до 313 К	33 % времени или 1205,0 суток
		От +40 до +60 °C От 313 до 333 К	10 % времени или 365,3 суток
		От +60 до +70 °C От 333 до 343 К	5 % времени или 182,7 суток

Изделие подвергается прямому периодическому воздействию масел Б-3В (ТУ 38 101295-75), Т-46 (ГОСТ 32-74), МС-20П (ТУ 1-01-256-72), МВП (ГОСТ 1805-51), дизельного топлива ДС (ГОСТ 4749-73) и смазки ЦИАТИМ-201. Суммарное время воздействия масел на поверхность РКО за весь период эксплуатации составляет 1500 часов. Удаление ГСМ (обтирка РКО) производится не позднее 120 часов с момента облива.

Для расчета используются следующие прогнозирующие уравнения:

Для покровной резины К-16-2 на воздухе:

$$\ln L_{K-16-2} = 6,0685 - \exp (20,648 + 0,593 \ln \tau - \frac{7998}{T})$$

Для герметизирующей резины К-14-1 на воздухе:

$$\ln L_{K-14-1} = 6,397 - \exp (9,3416 + 0,416 \ln \tau - \frac{4398}{T})$$

Для каркасной резины К-14-2 на воздухе:

$$\ln L_{K-14-2} = 6,4297 - \exp (16,1911 + 0,759 \ln \tau - \frac{7200}{T})$$

Для покровной резины К-16-2 в наиболее агрессивной среде – масле Б-3В:

$$\ln L_{K-16-2} = 6,1092 - \exp(5,7162 + 0,35 \ln t - \frac{2273,6}{T})$$

Расчет продолжительности ускоренного старения покровной резины на воздухе.

Для повышения точности расчета каждый заданный температурный диапазон разбивается на 10 мелких интервалов и определяется средняя температура каждого такого интервала. Для первого заданного диапазона температур:

$$\Delta T = \frac{T_{\min} + T_{\max}}{10} = \frac{313 - 233}{10} = 8 \text{ K};$$

$$T_{Kcp.} = T_{\min} + (K - 0,5) \cdot \Delta T;$$

$$T_{1 cp.} = 233 + (1 - 0,5) \cdot 8 = 237 \text{ K};$$

$$T_{2 cp.} = 233 + (2 - 0,5) \cdot 8 = 245 \text{ K}$$

$$T_{3 cp.} = 233 + (3 - 0,5) \cdot 8 = 253 \text{ K} \text{ и так далее.}$$

Полагая, что временное распределение температур в каждом заданном температурном диапазоне подчиняется нормальному закону, определяем продолжительность воздействия τ_K и температур $T_{Kcp.}$:

$$\tau_K = \tau_{\text{общ}} \cdot P_K = \int_{T_{Kcp.} - \frac{\Delta T}{2}}^{T_{Kcp.} + \frac{\Delta T}{2}} \frac{1}{\sigma_T \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{T_{Kcp.} - m_T}{\sigma_T}\right)^2\right] dT, \quad (4.33)$$

где m_T – математическое ожидание (среднее значение) случайной величины $T_{Kcp.}$.

σ_T – среднее квадратичное отклонение случайной величины $T_{Kcp.}$.

$$m_T = \frac{T_{\min} + T_{\max}}{2} \quad (4.34)$$

Для заданного размаха $R = T_{\max} - T_{\min}$ с доверительной вероятностью $P = 99,9 \%$ значение характеристики рассеивания может быть определено [29] по уравнению:

$$\sigma_T = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{6,0} \quad (4.35)$$

После подстановки (4.34) и (4.35) в уравнение (4.33) оно преобразуется к виду:

$$\tau_K = \tau_{\text{общ}} \cdot 0,2394 \cdot \exp[-0,18 \cdot (K - 5,5)^2], \quad (4.36)$$

откуда

$$\tau_1 = 30,4 \cdot 0,2394 \cdot \exp[-0,18 \cdot (1 - 5,5)^2] = 0,19 \text{ сут.};$$

$$\tau_2 = 30,4 \cdot 0,2394 \cdot \exp[-0,18 \cdot (2 - 5,5)^2] = 0,802 \text{ сут.};$$

$$\tau_3 = 30,4 \cdot 0,2394 \cdot \exp[-0,18 \cdot (3 - 5,5)^2] = 2,362 \text{ сут.};$$

$$\dots$$

$$\tau_{10} = 30,4 \cdot 0,2394 \cdot \exp[-0,18 \cdot (10 - 5,5)^2] = 0,19 \text{ сут.}$$

Для второго температурного диапазона

$$\tau_1 = 881,6 \cdot 0,2394 \cdot \exp[-0,18 \cdot (1 - 5,5)^2] = 5,513 \text{ сут.}$$

и так далее для каждого интервала в каждом заданном диапазоне температур.

Значение T_K располагается по возрастанию.

Продолжительность воздействия одинаковых значений температур суммируется. Каждому соответствующему значению среднеинтервальной температуры и ее продолжительности воздействия присваивается индекс n . По результатам расчета $n = 1 \dots 68$.

По уравнению (4.36) определяется суммарная приведенная продолжительность старения $\tau_{\Sigma_{67}}$ пр. T_{68} .

Для второго температурного интервала

$$\tau_{\Sigma 1 \text{ пр.} T_2} = 0,19 \cdot \left(\exp \left[\left(\frac{7998}{0,593} \right) \left(\frac{237 - 245}{237 \cdot 245} \right) \right] \right) = 0,0297 \text{ сут.}$$

$$\tau_{\Sigma 1 \text{ пр.} T_2} = 0,0297 + 0,802 = 0,8317 \text{ суток}$$

Для третьего температурного интервала

$$\tau_{\Sigma 2 \text{ пр.} T_3} = 0,8317 \cdot \left(\exp \left[\left(\frac{7998}{0,593} \right) \left(\frac{245 - 253}{245 \cdot 253} \right) \right] \right) + 2,362 = 2,508 \text{ сут.}$$

Для последнего температурного интервала

$$\tau_{\Sigma 67 \text{ пр.} T_{68}} = 158,89 \text{ суток}$$

По уравнению (4.10) определяется значение характерного показателя резины в конце требуемого срока эксплуатации РКО на воздухе. Так как $T_{68}=342,5$ К, то

$$\ln L_3 = 6,0685 - \exp \left(20,648 + 0,593 \ln 158,89 - \frac{7998}{342,5} \right) = 4,716$$

Соответственно $L_3 = 111,8 \%$

По уравнению (4.19) определяется время ускоренных испытаний покровной резины РКО на воздухе при температуре 90 °C

$$\tau_i = \exp \frac{\ln(0,0685 - 4,716) + \frac{7998}{363} - 20,648}{0,593} = 17,2 \text{ суток}$$

По уравнению (4.20) рассчитывается эквивалентная температура $T_{экв}$ покровной резины РКО на воздухе за 12,5 лет эксплуатации:

$$T_{экв} = \frac{7998}{20,648 + 0,593 \cdot \ln 4565,6 - \ln(6,0685 - 4,716)} = 315,6 \text{ К или } 42,6 \text{ °C}$$

Расчет режима ускоренного старения РКО

Расчет для герметизирующей и каркасной резин проводится таким же образом, как и для покровной резины. При расчете продолжительности ускоренного испытания покровной резины в масле Б-3В распределение температур за 1500 часов воздействия масла принимается таким же, как и за весь период эксплуатации РКО [73, 76]. Результаты проделанных расчетов приведены в таблице 4.7.

Общая продолжительность ускоренного старения РКО принимается равной 17-ти суткам. Количество нанесений масла Б-3В на поверхность покровной резины РКО составляет 13 раз.

Периодичность нанесения масла на поверхность РКО определяется из отношения τ_i в масле Б-3В к числу промазываний и составляет $\frac{2,8 \cdot 24}{13} = 5,17$ часа, или 5 часов 10 минут.

Нанесение масла начинается за 2,8 суток до конца старения РКО.

Таким образом, режим ускоренного старения РКО будет следующим:

Температура ускоренного старения	90 °C
Общая продолжительность ускоренного старения	17 суток
Общая продолжительность воздействия масла Б-3В	2,8 суток
Количество нанесений масла	13 раз
Периодичность нанесения масла	5 часов 10 минут
Порядок нанесения масла на покровный слой РКО	Через 14,2 суток с момента начала старения тканевым тампоном тонким ровным слоем

Таблица 4.7 – Результаты расчета режимов ускоренного старения резин РКО в конкретных средах

Назначение резины	Среда, воздействующая на резину	Период службы изделия	Продолжительность периода	Температура, °C	Среднеэффективная температура, °C	Относительное удлинение в конце срока службы, %	Продолжительность режима ускоренного старения при 90 °C, сутки
Покровный слой	Воздух	Транспортировка	1 месяц	от -40 до +40	42,6	111,8	17,2
		Хранение	2 года 5 мес.	от -10 до +25			
		Эксплуатация	10 лет	от -5 до +70			
	Масло Б-3В	Эксплуатация	1500 часов	от -5 до +70	35,0	197,1	2,76
Обрезинивание каркаса	Воздух	Транспортировка	1 месяц	от -40 до +40	37,2	363,5	53,2
		Хранение	2 года 5 мес.	от -10 до +25			
		Эксплуатация	10 лет	от -5 до +70			
Гермослой	Воздух	Транспортировка	1 месяц	от -40 до +40	38,8	451,6	38,2
		Хранение	2 года 5 мес.	от -10 до +25			
		Эксплуатация	10 лет	от -5 до +70			

4.3 Разработка программы расчета в системе Matlab

В разделе 3 сделан вывод о том, что совершенствование методов прогнозирования лежит в плоскости углубленного изучения кинетики процесса старения, а также использования современных методов математического моделирования. Целью данного раздела работы явилось разработка программы для математической обработки результатов ускоренного термического старения резин с последующим прогнозированием изменения их свойств в процессе хранения и эксплуатации изделия.

Для реализации программы расчета прогнозирования сроков службы РКО использована система MatLab.

Matlab (сокращение от англ. «Matrix Laboratory» – матричная лаборатория) – пакет прикладных программ для решения задач технических вычислений и одноименный язык программирования, используемый в этом пакете.

В Matlab интегрирован мощный математический аппарат, позволяющий решать сложные задачи без вызова внешних процедур. Есть возможность, в частности, находить решения:

- линейных и нелинейных алгебраических уравнений и систем;
- обыкновенных дифференциальных уравнений и уравнений в частных производных;
- задач статистической обработки данных;
- задач линейной алгебры;
- задач поиска экстремумов функциональных зависимостей.

Matlab обладает мощными средствами графического представления информации. Пакет снабжен средствами анимации, что позволяет рассматривать эволюцию математических моделей в динамике.

Matlab предоставляет удобные средства для разработки алгоритмов, включая высокоуровневые с использованием концепций объектно-ориентированного программирования. В нем имеются все необходимые средства интегрированной среды разработки. Функции для работы с целыми типами

данных облегчают создание алгоритмов для микроконтроллеров и других приложений, где это необходимо.

Разработана программы в системе MatLab по ГОСТ 9.713-86 .

При написании программ расчета прогноза старения резин используются стандартные команды и функции Matlab. Исходные данные для расчетов во всех вариантах программы считываются из текстового файла установленного формата, содержащего экспериментальные данные.

Для считывания данных из файла используются стандартные функции fopen (открытие файла), fgetl (построчное считывание) и sscanf (выделение из строки числовых данных согласно заданному шаблону), fclose (закрытие файла). Файл, подаваемый на вход программы, состоит из трёх столбцов числовых данных. Первый столбец содержит температуры, при которых производилось старение резины в эксперименте, второй – время старения и третий – соответствующее удлинение образца.

В программе по ГОСТ 9.713-86 для определения зависимости относительного удлинения резин при разрыве от времени старения применяется экспоненциальная аппроксимация (функция fit с параметром 'exp1') входных данных с последующим отображением на графике экспериментальных точек и аппроксимирующих кривых. Для графического представления результатов используется функция построения графиков plot. На основе методики, описанной в ГОСТ 9.713-86, определяются параметры приведённой кривой старения, которая затем строится на отдельном графике с помощью функции plot.

Алгоритм программы расчета по основному показателю – относительному удлинению при разрыве резины РКО представлен ниже:

```
clear;
% Temperatures:
T = [70 80 90 100];
temps = 4;
X1 = 225;
X2 = 250;
X3 = 275;
X4 = 300;
file=fopen('data.txt', 'r');
data = [];
```

```

while ~feof(file)
    l = fgetl(file);
    ss = sscanf(l, '%f %f %f');
    if ~isempty(ss)
        data = [data; ss'];
    end
end
fclose(file);
len = length(data);
k1 = 1;
k2 = 1;
k3 = 1;
k4 = 1;
for i = 1:len
    if data(i, 1) == T(1)
        t1(k1) = data(i, 2);
        x1(k1) = data(i, 3);
        k1 = k1 + 1;
    elseif data(i, 1) == T(2)
        t2(k2) = data(i, 2);
        x2(k2) = data(i, 3);
        k2 = k2 + 1;
    elseif data(i, 1) == T(3)
        t3(k3) = data(i, 2);
        x3(k3) = data(i, 3);
        k3 = k3 + 1;
    elseif data(i, 1) == T(4)
        t4(k4) = data(i, 2);
        x4(k4) = data(i, 3);
        k4 = k4 + 1;
    end;
end;
% Exponential fitting:
f1 = fit(x1', t1', 'exp1');
f2 = fit(x2', t2', 'exp1');
f3 = fit(x3', t3', 'exp1');
f4 = fit(x4', t4', 'exp1');
% Plot experimental data:
plot(t1, x1, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'm');
hold on;
plot(t2, x2, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'b');
hold on;
plot(t3, x3, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'g');
hold on;
plot(t4, x4, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'r');
hold on;
% Plot fitted data:
x = min(data(:, 3)):1:max(data(:, 3));
plot(f1(x), x, 'm');

```

```

hold on;
plot(f2(x), x, 'b');
hold on;
plot(f3(x), x, 'g');
hold on;
plot(f4(x), x, 'r');
grid on;
r11 = f1(X1); r21 = f1(X2); r31 = f1(X3); r41 = f1(X4);
r12 = f2(X1); r22 = f2(X2); r32 = f2(X3); r42 = f2(X4);
r13 = f3(X1); r23 = f3(X2); r33 = f3(X3); r43 = f3(X4);
r14 = f4(X1); r24 = f4(X2); r34 = f4(X3); r44 = f4(X4);
T = T + 273;
T0 = 298;
%2. r1/r2
r1r2 = (r11/r12+r21/r22+r31/r32+r41/r42)/4;
r2r3 = (r12/r13+r22/r23+r32/r33+r42/r43)/4;
r3r4 = (r13/r14+r23/r24+r33/r34+r43/r44)/4;
%3. Er1r2
Er1r2 = 19.147*T(2)*T(1)/(T(2)-T(1))*log10(r1r2);
Er2r3 = 19.147*T(2)*T(3)/(T(3)-T(2))*log10(r2r3);
Er3r4 = 19.147*T(3)*T(4)/(T(4)-T(3))*log10(r3r4);
%4. Esr
Esr = (Er1r2+Er2r3+Er3r4)/3;
%5. lgr3r4
lgr3r4 = Esr*(T(4)-T(3))/(19.147*T(4)*T(3));
lgr2r3 = Esr*(T(3)-T(2))/(19.147*T(2)*T(3));
lgr1r2 = Esr*(T(2)-T(1))/(19.147*T(2)*T(1));
lgr0r1 = Esr*(T(1)-T0)/(19.147*T0*T(1));
y11 = 10^(lgr3r4);
y22 = 10^(lgr2r3);
y33 = 10^(lgr1r2);
y44 = 10^(lgr0r1);

```

На рисунке 4.14 графически представлены результаты расчета при помощи Matlab

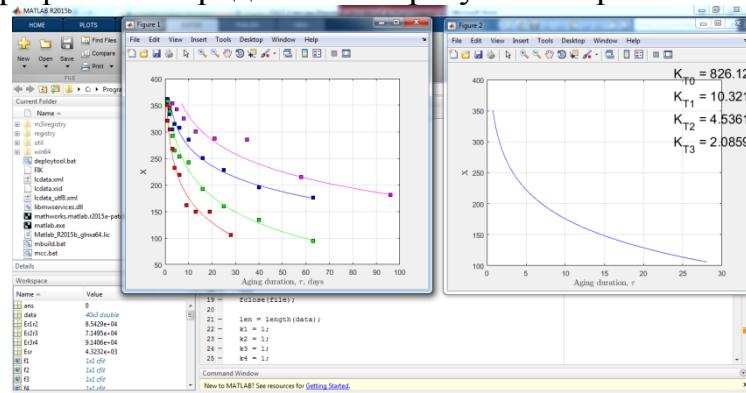


Рисунок 4.14 – Окно программы с результатами расчёта.

Слева – результаты изменения характерного показателя старения резины К-14-1,
справа – совмещенная кривая резины К-14-1

Также разработана в системе MatLab программа расчета режима ускоренного термического старения РКО.

При написании программы расчета прогноза старения резин используются стандартные команды и функции Matlab. Исходные данные для расчетов программы считываются из текстового файла установленного формата.

Алгоритм программы расчета режима ускоренного старения РКО:

```

clear;
close all;
% Input parameters:
lnL0 = log(654);
a = 0.5118;
C = 10.3877;
D = 4798.6;
% Aging temperatures and durations:
T(1, 1) = -40; T(1, 2) = 40; tau_o(1) = 30.4;
T(2, 1) = -10; T(2, 2) = 25; tau_o(2) = 881.6;
T(3, 1) = -5; T(3, 2) = 5; tau_o(3) = 73;
T(4, 1) = 5; T(4, 2) = 25; tau_o(4) = 1826;
T(5, 1) = 25; T(5, 2) = 40; tau_o(5) = 1205;
T(6, 1) = 40; T(6, 2) = 60; tau_o(6) = 365.3;
T(7, 1) = 60; T(7, 2) = 70; tau_o(7) = 182.7;
% List of mean temperatures:
Tall = [];
n = 1;
% i denotes number of temperature interval
for i = 1:7
    % Temperature sub-interval:
    DT = 0.1*(T(i, 2) - T(i, 1));
    % Mean temperatures:
    Tcp(i, :) = (T(i, 1) + 0.5*DT:DT:T(i, 2) - 0.5*DT) + 273;
    % Write mean temperatures to single list:
    Tall = [Tall, Tcp(i, :)];
    % Evaluate tau:
    for k = 1:10
        tau(n) = 0.2394*tau_o(i)*exp(-0.18*(k - 5.5)^2);
        n = n + 1;
    end;
end;
% Reduced tau:
tau_pr(1) = tau(1)*exp(D*(Tall(1) - Tall(2))/(a*(Tall(1)*Tall(2))));;
for n = 1:69
    tau_pr(n + 1) = tau_pr(n)*exp(D*(Tall(n) - Tall(n + 1))/(a*(Tall(n)*Tall(n + 1)))) + tau(n + 1);
end;
%%% Results
% Characteristic index of rubber:
lnLe = lnL0 - exp(C + a*log(tau_pr(70)) - D/Tall(70))

```

```
% Accelerated tests time at 90 C:
tau_u = exp((log(lnL0 - lnLe) + D/363 - C)/a)
% Effective temperature:
Teff = D/(C + a*log(4565.6) - log(lnL0 - lnLe))
>> example1
lnLe = 6.0242
tau_u = 55.1929
Teff = 310.0047
```

Также разработана программа расчёта коэффициентов прогнозирующего уравнения старения резины.

В программе для определения зависимости двойного логарифма отношения удлинений от логарифма времени старения использовалась линейная аппроксимация методом наименьших квадратов (функция `fit` с параметром `'poly1'`).

Алгоритм программы расчёта коэффициентов прогнозирующего уравнения старения резины:

```
close all;
clear;
% Temperatures:
T = [50 70 100 125];
%Initial elongation:
L0 = 654;
file=fopen('data3.txt','r');
data = [];
while ~feof(file)
    l = fgetl(file);
    ss = sscanf(l, '%f %f %f');
    if ~isempty(ss)
        data = [data; ss'];
    end
end
fclose(file);
len = length(data);
k1 = 1;
k2 = 1;
k3 = 1;
k4 = 1;
for i = 1:len
    if data(i, 1) == T(1)
        t1(k1) = data(i, 2);
        x1(k1) = data(i, 3);
        k1 = k1 + 1;
    elseif data(i, 1) == T(2)
        t2(k2) = data(i, 2);
        x2(k2) = data(i, 3);
        k2 = k2 + 1;
    end
end
```

```

    k2 = k2 + 1;
elseif data(i, 1) == T(3)
    t3(k3) = data(i, 2);
    x3(k3) = data(i, 3);
    k3 = k3 + 1;
elseif data(i, 1) == T(4)
    t4(k4) = data(i, 2);
    x4(k4) = data(i, 3);
    k4 = k4 + 1;
end;
end;
% Plot experimental data:
plot(t1, x1, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'm');
hold on;
plot(t2, x2, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'b');
hold on;
plot(t3, x3, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'g');
hold on;
plot(t4, x4, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'r');
hold on;
% Grid and axes labels:
grid on;
xlabel('Aging duration, $\tau$, days', 'interpreter', 'latex',
'fontsize', 14);
ylabel('Elongation, L, %', 'fontsize', 14);
% Straightening:
t1 = log(t1);
t2 = log(t2);
t3 = log(t3);
t4 = log(t4);
x1 = log(log(L0./x1));
x2 = log(log(L0./x2));
x3 = log(log(L0./x3));
x4 = log(log(L0./x4));
% Linear fitting:
opt = fitoptions('Method', 'LinearLeastSquares');
f1 = fit(t1', x1', 'poly1', opt);
f2 = fit(t2', x2', 'poly1', opt);
f3 = fit(t3', x3', 'poly1', opt);
f4 = fit(t4', x4', 'poly1', opt);
% Plot experimental data:
figure();
plot(t1, x1, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'm');
hold on;
plot(t2, x2, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'b');
hold on;
plot(t3, x3, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'g');

```

```

'g');
hold on;
plot(t4, x4, 's', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor',
'r');
hold on;
% Plot fitted data:
t = min(t1):0.1:max(t1);
plot(t, f1(t), 'm');
hold on;
t = min(t2):0.1:max(t2);
plot(t, f2(t), 'b');
hold on;
t = min(t3):0.1:max(t3);
plot(t, f3(t), 'g');
hold on;
t = min(t4):0.1:max(t4);
plot(t, f4(t), 'r');
% Grid and axes labels:
grid on;
xlabel('$\ln\tau/\ln\tau_0$', 'interpreter', 'latex', 'fontsize', 16);
ylabel('$\ln\ln\tau/\ln\tau_0$', 'interpreter', 'latex',
'fontsize', 16);
% Coefficients:
b = [f1(0) f2(0) f3(0) f4(0)];
a1 = f1(1) - b(1);
a2 = f2(1) - b(2);
a3 = f3(1) - b(3);
a4 = f4(1) - b(4);
% Mean value of a:
a = 0.25*( a1 + a2 + a3 + a4 )
% Absolute temperature:
T = T + 273;
% Fit dependence b(T):
B = fit(-1./T, b, 'poly1');
C = B(0)
D = B(1) - C
% Input of temperature and aging duration
prompts = {'T, deg:', '\tau, days:'};
XX_initial = {'20', '1'};
options.Resize = 'on';
options.WindowStyle = 'normal';
options.Interpreter = 'tex';
XX = inputdlg(prompts, 'Index values', 1, XX_initial, options);
T = str2num(XX{1}) + 273;
tau = str2num(XX{2});
% Resulting elongation:
L = L0*exp(-exp(C + a*log(tau) - D/T))
Ответ :>> min_squares
a = 0.5118
C = 10.3877
D = 4.7986e+03
L = 652.3644

```

На рисунке 4.15 изображено окно программы в MatLab

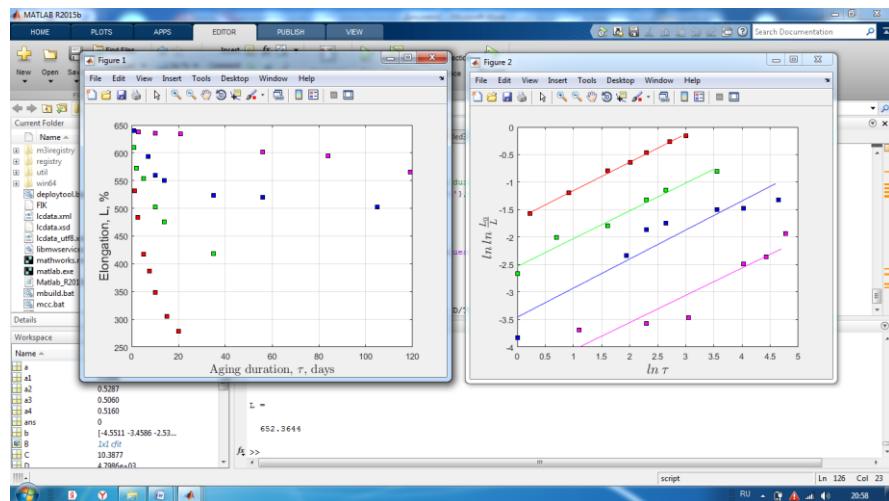


Рисунок 4.15 – Окно программы с результатами расчёта.

Слева – результаты изменения характерного показателя старения К-15-1,

справа – зависимость $\ln \ln \frac{L_0}{L}$ от $\ln \tau$ для резины К-15-1

В данном разделе продемонстрирована разработанная программа для математической обработки результатов ускоренного термического старения резин с последующим прогнозированием изменения их свойств в процессе хранения и эксплуатации изделия.

4.4 Апробация разработанной расчетной программы в системе Matlab для прогнозирования срока службы резин РКО

Объектом исследования явились результаты обработки значений относительного удлинения резин при разрыве, полученные при термоокислительном старении на воздухе с прогнозированием их изменения в соответствии ГОСТ 9.713-86 и разработанной методики. Использовались результаты ускоренного термоокислительного старения резин К-14-1 (60 мас.ч. СКМС-30АРКМ-15 и 40 мас.ч. СКД, серная вулканизующая система), К-16-1 (80 мас.ч. СКМС-30АРК и 20 мас.ч. СКЭПТ-60, тиурамно-серная вулканизующая система), К-16-2 (70 мас.ч. хлоропренового каучука и 30 мас.ч. БНКС-28АМН, оксидная вулканизующая система).

Спрогнозировано изменение свойств резины К-14-1 в соответствии ГОСТ 9.713-86.

На рисунке 4.16 приведены результаты зависимости относительного удлинения от продолжительности старения в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.713-86. Обработка данных проводилась вручную.

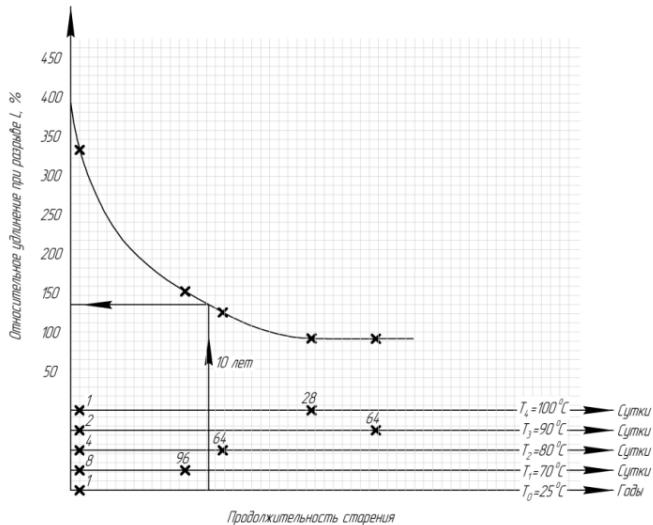


Рисунок 4.16 – Совмещенная кривая для резины К-14-1

Графоаналитический метод прогнозирующих расчетов по ГОСТ 9.713-86 в настоящее время не отвечает возросшим требованиям к объему обрабатываемой информации и сложности выдвигаемых задач.

Аналогичные расчеты выполнены на ПК при помощи программы, реализованной в системе Matlab (рисунок 4.17).

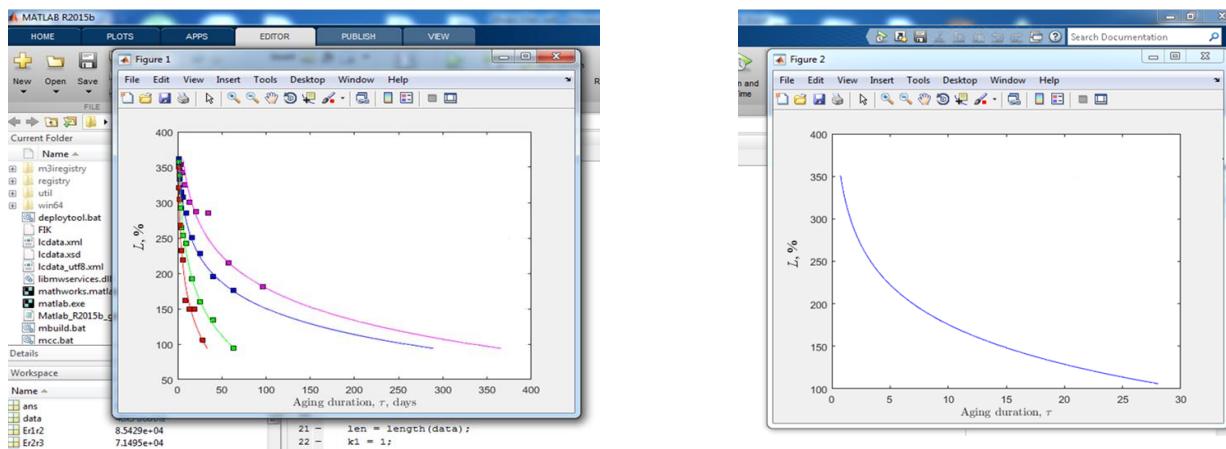


Рисунок 4.17 – Окно программы с результатами расчета:

а – результаты изменения характерного показателя старения резины К-14-1;

б – совмещенная кривая резины К-14-1

По совмещенной кривой также определялось прогнозируемое значение характерного показателя старения при эквивалентной температуре 25 °C на

протяжении 10 лет. Из приведенных построений это значение для резин К-14-1 составляет 151 %.

Отличие в результатах расчетов составляет 2,7 %. Программа позволяет прогнозировать изменение характерного показателя старения резины при любых задаваемых значениях срока службы и эквивалентных температур.

Спрогнозировано изменение свойств резины К-16-1 в соответствии с разработанной методикой.

Требовалось определить общий вид и коэффициенты прогнозирующего уравнения старения резины К-16-1 на воздухе.

В соответствии с предложенной методикой в качестве характерного показателя старения использовалось относительное удлинение при разрыве.

Ускоренное термоокислительное старение образцов резины К-16-1 проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ 9.713-86. Для повышения достоверности прогнозирующих расчетов испытываемые образцы отбирались не менее чем от пяти усредненных проб производственных заправок, изготовленных на разных партиях каучука.

По полученным экспериментальным данным методом аппроксимации построены графики зависимости относительного удлинения L резины К-16-1 от времени τ в процессе ускоренного термического старения на воздухе (рис. 4.18).

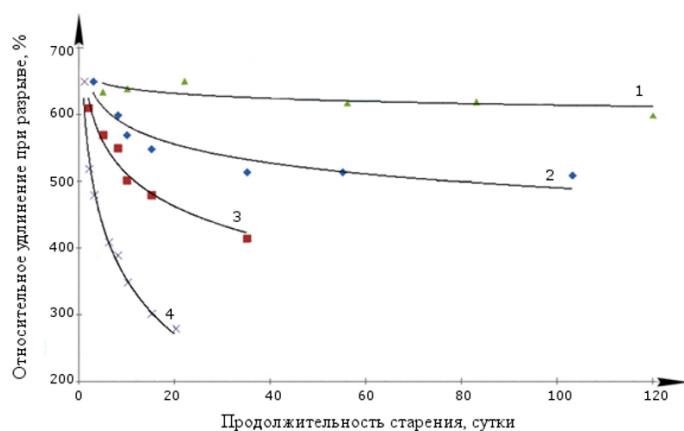


Рисунок 4.18 – Кинетика изменения относительного удлинения резины К-16-1 в процессе термоокислительного старения при температурах:

1 – 50 °C (323 K); 2 – 70 °C (343 K); 3 – 100 °C (373 K); 4 – 125 °C (398 K)

Кинетическое уравнение старения резины можно записать в следующем виде:

$$\ln L = \ln L_0 - \exp(b + \alpha \ln \tau) \quad (4.37)$$

или

$$\ln \ln \frac{L_0}{L} = b + \alpha \ln \tau, \quad (4.38)$$

где L_0 – значение характерного показателя резины в начале эксплуатации, %;

L – значение характерного показателя резины в конце срока эксплуатации, %;

b, α – коэффициенты;

τ – продолжительность старения, сутки.

Методом наименьших квадратов рассчитывались значения коэффициентов b и α для температур ускоренного старения резины. Результаты расчета представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Расчетно-экспериментальные значения коэффициентов кинетического уравнения

Температура ускоренного термического старения резины К-16-1, $^{\circ}\text{C}$	Расчетно-экспериментальные значения коэффициентов кинетического уравнения	
	b	α
50	– 4,472	0,507
70	– 3,604	0,510
100	– 2,476	0,514
125	– 1,66	0,516

Определялась зависимость коэффициента b от температуры, уравнение которой имеет вид:

$$b = C - \frac{D}{T}, \quad (4.39)$$

где T – абсолютная температура, К

По уравнению (4.39) методом наименьших квадратов рассчитывались значения коэффициентов C и D :

$$C = 10,421; \quad D = 4810,6$$

Определялось среднее значение $\alpha_{\text{ср.}}$:

$$\alpha_{cp.} = \frac{\sum_{j=1}^N \alpha_{Tj}}{n} = \frac{0,507 + 0,510 + 0,514 + 0,516}{4} = 0,51 \quad (4.40)$$

где α_{Tj} – значение α при одной из экспериментальных температур.

Уравнение временного изменения характерного показателя старения L при различных температурах T определяется подстановкой найденных коэффициентов в уравнение:

$$\ln L = \ln L_0 - \exp (C + \alpha \ln \tau - \frac{D}{T}) \quad (4.41)$$

или

$$\ln L = \ln L_0 - \exp (10,421 + 0,51 \ln \tau - \frac{4810,6}{T}) \quad (4.42)$$

$$L = 638 \%$$

В продолжение решена задача расчета коэффициентов прогнозирующего уравнения старения резины К-16-1 в соответствии с методикой при помощи программы, реализованной в системе Matlab (рис. 4.19).

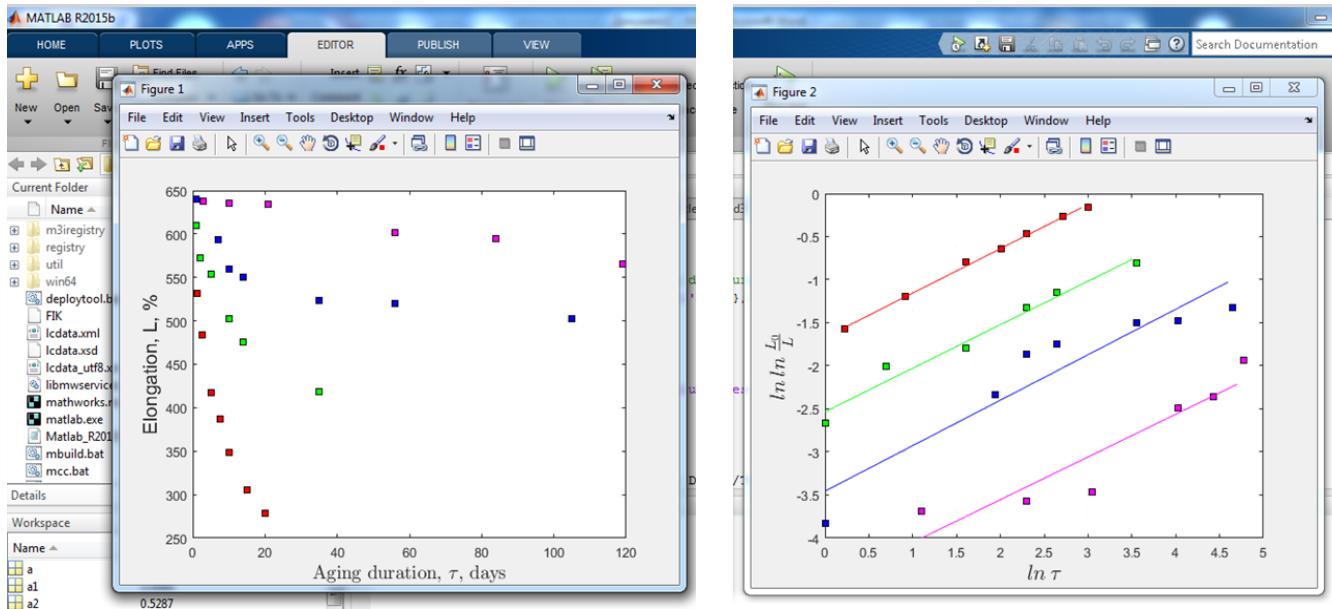


Рисунок 4.19 – Окно программы с результатами расчёта:

а – результаты изменения характерного показателя старения резины К-16-1;

б – зависимость $\ln \ln \frac{L_0}{L}$ от $\ln \tau$ для резины К-16-1

Полученные значения коэффициентов: $\alpha = 0,5118$; $C = 10,3877$;

$D = 4798,6$; $L = 652,4 \%$.

Из приведенных примеров можно сделать вывод о высокой сходимости результатов, полученные длительным и трудоемким ручным расчетом с результатами расчета в Matlab.

Таким образом, при использовании реализованных в Matlab расчетных программ значительно возрастает скорость расчёта, устраняются трудоёмкие вычисления и вероятность счётных ошибок. Matlab позволяет использовать более сложные функциональные зависимости, отображающие достоверную картину поведения резин во всем исследованном температурно-временном интервале без какой-либо отбраковки экспериментальных данных. Кроме того, система предлагает различные возможности визуализации и обработки данных.

4.5 Выводы

1. Предложена математическая модель старения резин РКО и прогнозирования изменения их свойств в процессе хранения и эксплуатации на основе кинетического уравнения зависимости свойств резин от температуры и времени.
2. Разработан способ повышения точности расчетов при прогнозировании сроков службы РКО путём введения дополнительного коэффициента в уравнение кинетической зависимости свойств резины от температуры и времени.
3. Усовершенствована методика проведения ускоренного термоокислительного старения резин на основе математической модели, которая позволяет повысить точность расчетов по прогнозированию сроков службы РКО.
4. Реализована компьютерная программа для расчетов сроков службы резин РКО. По результатам использования данной разработки увеличена скорость расчётов, устранены трудоёмкие вычисления и вероятность счётных ошибок. Данная разработка предлагается для внедрения предприятиям, разрабатывающим резинокордные изделия двойного назначения с целью подтверждения их срока службы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что в процессе старения РКО в материале происходят структурные изменения на макро, мезо, и микроуровнях, заключающиеся в повышении концентрации механических напряжений, разрушении связей молекулы полимера с последующей деформацией близлежащих областей размером 5-10 мкм.
2. Получены экспериментальные данные по изменению условного напряжения при 300 %-ном удлинении, условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве резин в процессе естественного и ускоренного термоокислительного старения. Обоснован выбор характерного показателя - относительного удлинения при разрыве, который отражает структурные изменения резины в процессе старения.
3. На основе проведенного сравнения существующих методов прогнозирования изменения свойств резин выбран аналитический метод по причине явных преимуществ перед графоаналитическими стандартизованными методами. Показано, что дальнейшее совершенствование выбранного метода лежит в плоскости современного математического моделирования, которое позволяет использовать более сложные функциональные зависимости, отображающие достоверную картину поведения резин во всем исследованном температурно-временном интервале без какой-либо отбраковки экспериментальных данных.
4. Предложено использовать метод динамического механического анализа как экспресс-метод исследования изменения свойств резин при хранении и эксплуатации крупногабаритных резинотехнических изделий с возможностью дальнейшего применения без ухудшения их эксплуатационных характеристик.

5. Разработана математическая модель расчета ускоренного старения резин при имитации гарантийного срока хранения и эксплуатации РКО на основе способа повышения точности расчетов путём введения дополнительного коэффициента в уравнение кинетической зависимости свойств резины от температуры и времени.

6. На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований усовершенствована методика ускоренного термоокислительного старения РКО, которая внедрена на ФГУП «ФНПЦ «Прогресс».

7. Реализована компьютерная программа для расчетов сроков службы резин РКО. По результатам использования данной разработки улучшены совпадения расчётных значений изменения свойств резин с экспериментальными данными более чем на 10 процентов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абрамов В. Хранение автомобильных шин / В. Абрамов, Н. Комиссаров // Техника и вооружение. – 1989. - № 9. - С. 12 - 13.
2. Баренблatt Г.И. О кинетике распространения трещин. Замещение о правиле суммирования повреждаемостей / Г.И. Баренблatt, В.М. Ентов, Р.Л. Салганик // Механика твердого тела. – 1967. - № 2. – С. 148 - 150.
3. Баренблatt Г.И. О кинетике распространения трещин. Флуктуационное разрушение / Г.И. Баренблatt, В.М. Ентов, Р.Л. Салганик // Механика твердого тела. – 1967. - № 1. - С. 122 - 129.
4. Бартенев Г.М. Влияние температуру на процессе химической релаксации резин / Г.М. Бартенев, Н.Г. Колядина, Д.З. Новикова, Б.Х. Аврущенко // Механика полимеров. – 1967. - № 3. – С. 448 - 454.
5. Бартенев Г.М., Прочность и разрушение высокоэластичных материалов / Г.М. Бартенев, Ю.С. Зуев. - М. : Химия, 1964. – 256 с.
6. Бимбереков П.А. Определение надежности элемента в системе по известным ее составляющим (безотказность, долговечность, ремонтопригодность, сохраняемость) / П.А. Бимбереков // Совершенствование гидромеханических качеств судов и составов : сб. науч. ст. - Новосибирск : СГУВТ, 1995. - С. 134 - 140.
7. Буряченко В.А. Эквивалентные термовлажностные условия длительного хранения полимерных изделий / В.А. Буряченко, Б.Д. Гойхман // Пластические массы. – 1983. - №12. – С. 35.
8. Влияние радиационного старения на морозостойкость модельных уплотнений / [С.В. Нестеренко и др.] // Каучук и резина. – 1983. - № 7. - С. 11 - 14.
9. Влияние термического старения на газопроницаемость резин : отчет о НИР / НИКТИ ш.п. - Омск, 1978.

10. Воронин А.М. Срок службы битуминозных и полимерных материалов в кровельном ковре. Ч. 1. / А.М. Воронин, А.А. Шитов, А.В. Пешкова // Строительные материалы. – 2007. – Янв. - С. 5.
11. Воронин А.М. Срок службы битуминозных и полимерных материалов в кровельном ковре. Ч. 2. / А.М. Воронин, А.А. Шитов, А.В. Пешкова // Строительные материалы. – 2007. – Март. – С. 8.
12. Гайдадин А.Н. Прогнозирование работоспособности крупногабаритных резиновых изделий / А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, В.Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2009. - № 1. - С. 18-19.
13. Генин В.Я. Прогнозирование изменения свойств шинного корда в переработке и эксплуатации : темат. обзор / В.Я. Генин. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1974. – 51 с.
14. Гойхман Б.Д. Имитация теплового старения и силовых воздействий при хранении и эксплуатации изделий из полимерных материалов / Б.Д. Гойхман // Пластические массы. – 1971. - №2. - С. 56 - 58.
15. Гойхман Б.Д. К вопросу об оценке сроков хранения полимерных материалов по тепловому старению / Б.Д. Гойхман, А.Д. Мошенский, Л.В. Селезнева // Каучук и резина. – 1968. - № 4. - С. 49 - 50.
16. Гойхман Б.Д. Прогнозирование изменений свойств полимерных материалов при длительном хранении и эксплуатации / Б.Д. Гойхман, Т.П. Смехунова // Успехи химии. – 1980. - Т. 49, вып. 8. - С. 1554 – 1557.
17. Гольдман А.Я. Прогнозирование деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов / А.Я. Гольдман. – Л. : Химия, 1988. - 272 с.
18. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. - М. : Изд-во стандартов, 1975. - 10 с.
19. ГОСТ 9.024-74. Резина. Метод испытания на стойкость к термическому старению. - М. : Изд-во стандартов, 1974. - 11 с.
20. ГОСТ 9.707-81. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение. - М. : Изд-во стандартов, 1982. - 79 с.

21. ГОСТ 9.713-86. Единая система защиты от коррозии и старения резины. Метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении. - М. : Изд-во стандартов, 1987. - 12 с.

22. ГОСТ ISO 11346 : 2014 Rubber, vulcanized or thermoplastic - Estimation of life-time and maximum temperature of use = Резина вулканизованная или термопластик. Оценка срока службы и максимальной температуры эксплуатации. - 2014. - Р. 8.

23. ГОСТ ISO 188-2013. Резины и термоэластопласти. Испытания на ускоренное старение и теплостойкость. - М. : Стандартинформ, 2014. - 19 с.

24. ГОСТ Р 51372-99 Методы ускоренных испытаний на долговечность и сохряемость при воздействии агрессивных и других специальных сред для технических изделий, материалов и систем материалов. - М. : Изд-во стандартов, 2000. - 59 с.

25. Гуль В.Е. Влияние климатических факторов на изменение свойств электропроводящей полимерной композиции / В.Е. Гуль, И.А. Кирш, Д.Ю. Забулонос, Е.В. Квасникова // Пластические массы. – 2006. - № 6. - С. 14 - 16.

26. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров / В.Е. Гуль. - М. : Химия, 1978. - 162 с.

27. Дегтева Т.Г. Старение резиновых уплотнителей в масле // Старение и защита резин : сб. ст. – М. : Госхимиздат, 1960. – С. 69 - 83.

28. Дементьев А.Г. Диффузия вспенивающих агентов и прогнозирование характеристик пенополиуретанов при старении / А.Г. Дементьев, Т.К. Хлысталова, П.А. Зингер // Механика композитных материалов. – 1993. - №4. - С. 552 - 558.

29. Деюн Е.В. Кинетические модели при прогнозировании долговечности полимерных материалов / Е.В. Деюн, Г.Б. Манелис, Е.В. Полианчик, Л.П. // Успехи химии. – 1980. - Т. 49, вып. 8. - С. 1574 - 1593.

30. Дик Дж.С. Как улучшить резиновые смеси. 1800 практических рекомендаций для решения проблем / Дж. С. Дик ; под ред. Б.Л. Смирнова ; пер. с англ. 2-го изд. - СПб. : Профессия, 2016. - 352 с.

31. Ерченков А.И. К вопросу определения срока службы резиновых уплотнений / А.И. Ерченков, Б.Х. Аврущенко, Н.Г. Колядина // Достижения науки и технологии в области резины. – М. : Химия, 1969. - С. 388 - 393.
32. Завьялов Ю.П. Прогнозирование эксплуатационной надежности шин : темат. обзор / Ю.П. Завьялов, Ю.С. Грачев. – М. : ЦНИИИТЭнефтехим, 1983. – 48 с.
33. Заиков Г.Е. Современное состояние и перспективы развития исследований в области старения полимеров, используемых в производстве и хранении пищевых продуктов (обзор) / Г.Е. Заиков // Пластические массы. – 1993. - №4. - С. 39 - 43.
34. Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков // Пластические массы. - 2008. - № 2. - С. 54 - 56.
35. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю.С. Зуев. – 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1972. – 11 с.
36. Зуев Ю.С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю.С. Зуев, Г.Г. Дегтева. – М. : Химия, 1986. – 264 с.
37. Изменение свойств резин в процессе длительного хранения в натурных условиях : темат. обзор / [В.Г. Ребизова и др.]. - М. : ЦНИИИТЭнефтехим, 1974. - 28 с.
38. Изучение влияния различной последовательности воздействия масел на резины в процессе их ускоренного старения : экспресс - отчет о НИР / НИКТИ ш.п. - Омск, 1980.
39. Изучение стойкости резин к воздействию масел МВП, МС-20П и смазки ЦИАТИМ-201 при повышенных температурах : отчет о НИР / НИКТИ ш.п. - Омск, 1978.
40. Исследование стойкости резин к воздействию масел Б-3В, Т-46 и дизельного топлива ДС при повышенных температурах : отчет о НИР / НИКТИ ш.п. - Омск, 1976.
41. Иудин В.А. Оценка среднего срока хранения подушек подвески двигателя ЗИЛ-130 / В.А. Иудин, Т.В. Семина // Каучук и резина. – 1986. - № 9. - С. 27.

42. Кантор Л.А. Применение принципа температурно-временной аналогии для прогнозирования теплового старения полимеров / Л.А. Кантор, В.Г. Ракова // Пластические массы. – 1991. - № 4. - С. 23-26.

43. Кантор Л.А. Прогнозирование сохраняемости свойств полиамидной пленки в процессе теплового старения / Л.А. Кантор, В.Г. Ракова // Пластические массы. – 1989. - № 9. - С. 41 - 44.

44. Каргин В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. - М. : Химия, 1967. – 232 с.

45. Корнев А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буанов, О.Н. Шевердяев. – 3- е изд, перераб. и доп. - М. : Истек, 2009. – 504 с.

46. Корсуков В.Е. Кинетика деструкции полимеров в механически напряженном состоянии / В.Е. Корсуков, В.И. Веттегренъ, И.И. Новак, Л.П. Зайцева // Высокомолекулярные соединения. - 1974, - №7 Т. (А) 16. – С. 1538 - 1542.

47. Косенкова А.С. Прогнозирование сроков сохранения работоспособности уплотнительных резиновых деталей / А.С. Косенкова, И.А. Кузнецова, Н.Н. Юрцев // Каучук и резина. – 1980. - №4. – С. 25.

48. Кошелев Ф.Ф. Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев. – 4-е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1978. – 527 с.

49. Кривонос В.В. Сохраняемость механических свойств конструкционных углепластиков и прогнозирование календарного срока их службы в авиационной технике : автореферат дис. к.т.н. / В.В. Кривонос. – М., 1997. – 38 с.

50. Кузьминский А.С. О методах оценки гарантийных сроков хранения резин /А.С. Кузьминский, Л.И. Любчанская // Каучук и резина. - 1958. - № 6. - С. 3-8.

51. Кузьминский А.С. Окисление каучуков и резин / А.С. Кузьминский, Н.Н. Лежнев, Ю.С. Зуев. - М. : Госхимиздат, 1957. - 319 с.

52. Кузьминский А.С. Старение резин в напряженном состоянии / А.С. Кузьминский. - М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1988. – С. 15

53. Кузьминский А.С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А.С. Кузьминский, С.М. Кавун, В.П. Кирпичев. - М. : Химия, 1976. - 247 с.

54. Лазарев, С.О. Вычислительная механика. Часть 2: учебное пособие / С.О. Лазарев, В.Л. Полонский, А.А. Ашайчик. – СПб.: изд-во СПбГПУ, 2007.– 122 с.

55. Лежнев Н.Н. Методы ускоренного теплового старения резин / Н.Н. Лежнев. - М. : Госхимиздат, 1957. – 38 с.

56. Любчанская Л.И. Метод ускоренного определения гарантийных сроков хранения резин / Л.И. Любчанская // Каучук и резина. – 1963. - №4. - С. 17 - 20.

57. Любчанская Л.И. Старение резин в напряженном состоянии / Л.И. Любчанская, Л.С. Фельдштейн, А.С. Кузьминский // Каучук и резина. - 1962. - №1. - С. 23 - 29.

58. Марина Р.М. Повышение озоно- и атмосферостойкости резиновых изделий с помощью защитных восков / Р.М. Марина, Л.Г. Ангерт. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – С. 10

59. Методика ускоренного старения резинотехнических изделий для имитации их срока службы : отчет о НИР : № 2-72-80 / НИКТИ ш.п. – Омск, 1980. - 42 с.

60. Нестерова Л.А. К вопросу обеспечения требуемого уровня гарантийных сроков резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков для изделий специальной техники / [Л.А. Нестерова и др.] // Каучук и резина : тез. докл. первой всерос. конф. – М., 2002. – С. 231.

61. Новаков И.А. Микро- и наноструктура и свойства эластомерных материалов./ И.А.Новаков., В.Ф.Каблов, И.П.Петрюк.-Волгоград.: ВолгГТУ, 2012. – 112 с.

62. Оржаховский М.Л. Закономерности влияния температуры и концентрации агрессивной среды на долговечность полимерных материалов / М.Л. Оржаховский // Пластические массы. – 1966. - № 5. - С. 60 - 65.

63. Оценка озоностойкости резин методом пороговых деформаций / [Л.С. Фельдштейн и др.] // Каучук и резина. – 1983. - № 5. - С. 41.

64. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романов, А.А. Носков. – 7-е изд. - Л. : Химия, 1970. – 624 с.

65. Папок К.К. Словарь по топливам, маслам смазкам, присадкам и специальным жидкостям / К.К. Папок, Н.А. Рагозин. – 4 – е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1975. – 395 с.

66. Платонова О.О. Определение сроков хранения изделий из латекса / О.О. Платонова, Н.В. Захаренко, О.Ф. Моргунова // Каучук и резина. – 1987. - № 10. - С. 38.

67. Повышение ресурса работоспособности резинокордных оболочек : отчет о НИР. – Красноярск, 1979.

68. Подмастерьев В.В. Кинетические закономерности растрескивания эластомеров под действием озона : автореф. дис. к.т.н. / В.В. Помастерьев. – М., 2008. – 25 с.

69. Прогнозирование работоспособности резин, работающих в условиях воздействия на них агрессивных сред : экспресс - отчет о НИР / НИКТИ ш.п. - Омск, 1977.

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

71. Прочность и долговечность kleевых соединениях резины с металлом и их стойкость к воздействию агрессивных сред : отчет о НИР / НИКТИ ш.п. - Омск, 1977.

72. Пятов И.С. Обеспечение озоностойкости РТИ из резин на основе БНК путем их модификации / [И.С. Пятов и др.] // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии : сб. 13-ой междунар. научно-практ. конф. – М., 2007 г. – С. 187.

73. Рабинович Г.Г. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки / Г.Г. Рабинович, П.М. Рябых. - М. : Химия, 1979. – 566 с.

74. Разработка метода ускоренного определения гарантийных сроков сохранения рабочих свойств резин при длительном воздействии морской и пресной воды : отчет о НИР / НИИРП. - М., 1975.

75. Расчет коэффициентов уравнений регрессии по показателю относительного удлинения резин в зависимости от температуры, среды и времени ее воздействия : отчет о НИР : № 37-78 / НИКТИ ш.п. – Омск, 1978.

76. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки : справ. / под ред. Е.Н. Судакова. – 3- е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1979. – 566 с.

77. Резниченко С.В. Большой справочник резинщика : [в 2-х ч.]. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М. : Технiform МАИ, 2012. – 744 с.

78. Результаты исследования стойкости резин шифров И-72-37, И-72-41 и И-70-34 к воздействию паров масла Б-3В : экспресс - отчет о НИР / НИКТИ ш.п. - Омск, 1979.

79. Смирнов Н.В. Курс теории вероятностей и математической статистики / Н.В. Смирнов, И.В. Дудин-Барковский. – 2- изд., стереотип. - М. : Наука, 1969. – 511 с.

80. Способ определения долговечности эластомеров : пат. 1791753С Рос. Федерация / [А.Г. Алексеев и др.]. – Заявл. 10.02.1995 ; опубл. 10.11.2000, Бюл.: № 31.

81. Старцева Л.Т. Климатическое старение органопластиков / Л.Т. Старцева // Механика композитных материалов. – 1993. - № 6. - С. 840 - 848.

82. Ступак Б.М. Влияние климатических факторов на сохраняемость изделий автомобильного электрооборудования : автореф. дис. к.т.н. / Б.М. Ступак ; Моск. автомоб.-дор. ин-т, 1990. – 18 с.

83. Товарные нефтепродукты, свойства и применение : справ. / под ред. В.М. Школьникова. - М. : Химия, 1978. – 470 с.

84. Товарные нефтепродукты, свойства и применение: справ. / под ред. Н.Г. Пучкова. - М. : Химия, 1971. – 414 с.

85. Фельдштейн Л.С. Способ расчета равнодействующей температуру при хранении резиновых изделий в условиях переменных температур атмосферы / Л.С. Фельдштейн, В.Г. Мурадова, Л.Г. Ангерт // Каучук и резина. - 1974. - № 6. - С. 26 - 28.

86. Филатов И.С. Оценка и прогнозирование климатической устойчивости полимерных композиционных материалов / И.С. Филатов, Р.Н. Бочкирев // Пластические массы. – 1992. - № 6. - С. 46-48.

87. Цысс В.Г. Оценка состояния и обоснование возможности продления срока эксплуатации амортизаторов систем виброзащиты при длительном нагружении / В.Г. Цысс, Е.С. Аникин, М.Ю. Сергаева // Каучук и резина. – 2008 - №3. - С. 17.

88. Шайдаков В.В. Свойства и испытания резин / В.В. Шайдаков. - М: Химия, 2002. - 259 с.

89. Шарипов М.С. Пути повышения сохраняемости автомобильной техники / М.С. Шарипов // Технология машиностроения. – 2006. - № 10. – С. 49 - 51.

90. Шпаков В.П. Методика оценки сохраняемости и продления назначенного срока службы аварийно-спасательных средств из прорезиненных тканей / В.П. Шпаков, Полякова Н.И., Рыбакова Л.Д. // Каучук и резина : тез. докл. первой всерос. конф. – М., 2002. – С. 86.

91. Эмануэль Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко.- М.: Наука, 1988.- 368с.

92. Brown P.R. Practical guide to the assessment of the useful life of Rubbers. - Shrewsbury : Papra Technology Ltd, 2001. - 170.

93. Celina M. Accelerated aging and lifetime prediction: review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes/ M. Celina, K.T. Gillen, R.A. Assink// Polym. Degrad. Stab. 90, 2005.- 395-404.

94. Huang Y. Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA/ Y. Huang, C. Zhang, Y. Pan, Y. Zhou, L.Jiang, Dan Y. Polym.-Degrad. Stab. 98, 2013.- 943-950.

95. Mathew N. M. Thermo-oxidative ageing and its effect on the network structure and fracture mode of natural rubber vulcanizates / N. M. Mathew and S. K. De // Polymer. – 1983. – Vol. 24 (8), August. – P. 1042 – 1054.

96. Mott P.H. Aging of natural rubber in air and seawater/ P.H.Mott, C.M. Roland //Rubber Chem. Technol.- 74,2001.- 79-88.

97. Le P.Y. Gac Durability of polydicyclopentadiene under high temperature, high pressure and seawater (offshore oil production conditions) /P.Y. Le Gac, D. Choqueuse, M. Paris, G. Recher, C. Zimmer, D. Melot// Polym. Degrad. Stab.- 98 ,2013.- 809-817.

98. Property modelling Life time prediction of polymer used as thermal insulation in offshore oil production conditions: Ageing on real structure and reliability of prediction / P.L. Gac, D. Choqueuse, D. Melot, B. Melve, L. Meniconid // Polymer Testing. - 2014. - № 34. - C. 168 - 174.

99. Rivaton A. 2005. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation // A.Rivaton, S.Carbon, J.L.Gardette//Nucl. InstruMethods Phys. Res., Sect. B . - 2005.-227, 357–368.

100. Sridewi N. Degradation of commercially important polyhydroxyalkanoates in tropical mangrove ecosystem/ N. Sridewi, K. Bhubalan ,K. Sudesh // Polym. Degrad. Stab.-91, 2006.- 2931-2940.