

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС РАЗРУШЕНИЯ РЕЗИН В ТЕМПЕРАТУРНО-СИЛОВОМ ПОЛЕ

И.Н. Свибович, Н.Р. Прокопчук

*Белорусский государственный технологический университет
220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а
e-mail prokop@im.bas-net.by*

С помощью нового метода прогнозирования реальной долговечности эластомерных композиций исследовано влияние стабилизирующих добавок на разрушение резин в температурно-силовом поле. Использованный метод основан на температурной зависимости разрушающего напряжения. Испытания проводили в температурном интервале от комнатной температуры до температуры релаксационного λ -перехода в эластомерах, когда структура последних не претерпевает значительных изменений. Выявлено, что стабилизирующие добавки повышают энергию активации деструкции и увеличивают время до разрушения резины.

Одним из основных компонентов прогнозирования физических свойств материалов является установление гарантийных сроков их хранения и эксплуатации. Стойкость большинства полимеров к внешним воздействиям весьма невелика. Из огромного числа новых синтезируемых полимеров только 3...5% не разрушаются в первые минуты после синтеза под действием атмосферных условий. Полимерные материалы, используемые в промышленности, также меняют свои свойства, но длительность этого процесса различна. Более быстрому изменению свойств (как правило, в неблагоприятную сторону) способствуют такие факторы, как повышенные температура и влажность, озон, радиационное излучение, агрессивные среды и др. В основном они необратимы и связаны с химическими реакциями. Иногда причиной этих изменений является протекание фазовых переходов. Последние превращения, в принципе, обратимы. Таким образом, одни изменения свойств обусловлены химическим старением, другие – физическим [1]. Процессы старения существенно активизируются приложением внешних силовых полей. Для эластомеров механические напряжения являются важнейшим фактором, влияющим на скорость и характер превращений материала, поскольку одно из отличительных свойств резины – ее эластичность, – реализуется только в напряженном состоянии.

Для защиты резин от различных видов старения в их состав вводят стабилизаторы, которые замедляют цепные свободно-радикальные процессы, приводящие к потере физико-механических свойств полимера в результате реакций деструкции или структурирования, происходящих в резине в процессе хранения и эксплуатации. Чем эффективнее стабилизатор подавляет свободно-радикальные процессы разрушения макромолекул каучука, тем меньше скорость процесса старения, выше долговечность резины, а, следовательно, выше срок эксплуатации изделий из нее.

Поскольку полимерные материалы являются сложными системами, эффективность стабилизаторов в ускоренных испытаниях определяется с помощью общих механических и физико-химических параметров, характеризующих процесс деструкции. К механическим параметрам относят эластичность, прочность и др. Так, например, определя-

ют прочность и относительное удлинение при растяжении при комнатной температуре и после наложения высокотемпературного поля (100 - 130°C для каучуков общего назначения) в течение установленного времени; определяют усталостную выносливость при комнатной температуре и после наложения высокотемпературного поля и т.п. Ясно, что должна существовать определенная взаимосвязь в изменении этих параметров в процессе деструкции.

В последнее время предложен новый экспресс-метод прогнозирования реальной долговечности эластомерных композиций любого состава, основанный на температурной зависимости разрушающего напряжения [2, 3]. Особенностью метода является проведение термоокислительной деструкции эластомерных композиций в низкотемпературном интервале от комнатной температуры до температур релаксационного λ -перехода в эластомерах и при дополнительном наложении поля одноосного растягивающего механического напряжения, ускоряющего деструктивные процессы. Температуры λ -перехода для каучуков общего назначения составляют 50-60°C. Выше этих температур под действием температурно-силового поля происходит изменение структуры резин, возникают дополнительные поперечные связи, повышается устойчивость резин к термоокислительной деструкции, следовательно, растет энергия активации деструкции и поэтому существенно завышаются долговечности, рассчитываемые по общепринятому методу [4].

Целью нашей работы явилось исследование влияния стабилизирующей системы на прочность и долговечность резин.

Для этого нами использовался прибор УМИВ-3 с термокамерой. Образцы представляли собой двухсторонние резиновые лопатки с размерами рабочей части 10×1×1 мм. Кривые растяжения снимались со скоростью перемещения захватов 5 мм/мин. Продолжительность термостатирования образцов с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ до начала деформации составляла 8 мин. Значение прочности σ_0 при каждой температуре определялось как среднеарифметическое 10 измерений. Погрешность определения не превышала 4-5% с надежностью 0,95.

Сущность метода заключается в том, что образцы резины растягивают, определяют время до разрушения образца и рассчитывают энергию активации разрушения U_0 :

$$U_0 = T_0 \times R \times \ln \tau_{\text{эф}} / \tau_0, \quad (1)$$

где T_0 – температура «нулевой» прочности, определяемая экстраполяцией линейного участка экспериментальной зависимости $\sigma_p(T)$ к $\sigma = 0$;

τ_0 – коэффициент, равный для резин 10^{-12} с;

$\tau_{\text{эф}}$ – эффективная долговечность, соответствующая условиям разрушения резин на разрывной машине, определяемая по формуле:

$$\tau_{\text{эф}} = 3,7 \times 10^{-2} \times T / (T_0 - T) \times t, \quad (2)$$

где T – температура начала интервала, в котором определяли U_0 ;

t – время деформации образца до разрыва.

Разрушающее напряжение σ_p определяли из выражения:

$$\sigma_p = \sigma_0 (1 + \varepsilon)^{2\mu}, \quad (3)$$

где σ_0 – прочность, рассчитанная на исходное сечение образца;

ε – относительное удлинение при разрыве;

μ – коэффициент Пуассона, равный для резин 0,5.

Расчет долговечности резин проводили по уравнению [2]:

$$\tau = 10^{(\alpha \times U_0 + \beta)} \times e^{U_0/RT}, \quad (4)$$

где α и β – коэффициенты, равные для резин $\alpha = -0,1115 \pm 0,0010$ и $\beta = -3,687 \pm 0,050$.

Объектами исследований явились наполненные резины на основе цис-изопреновых каучуков НК и СКИ-3. Вследствие высокой степени неопределенности этих каучуков необходимо введение стабилизирующих систем для защиты резин от различных видов старения. Стабилизирующие системы состояли как из широко известных и используемых в резиновой промышленности соединений, так и из синтезированных по новым, более дешевым и доступным технологиям соединений класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА), не использующихся пока для промышленной стабилизации резин [5].

На рис. 1 представлена температурная зависимость разрушающего напряжения σ_p в интервале температур от 25 до 48°C.

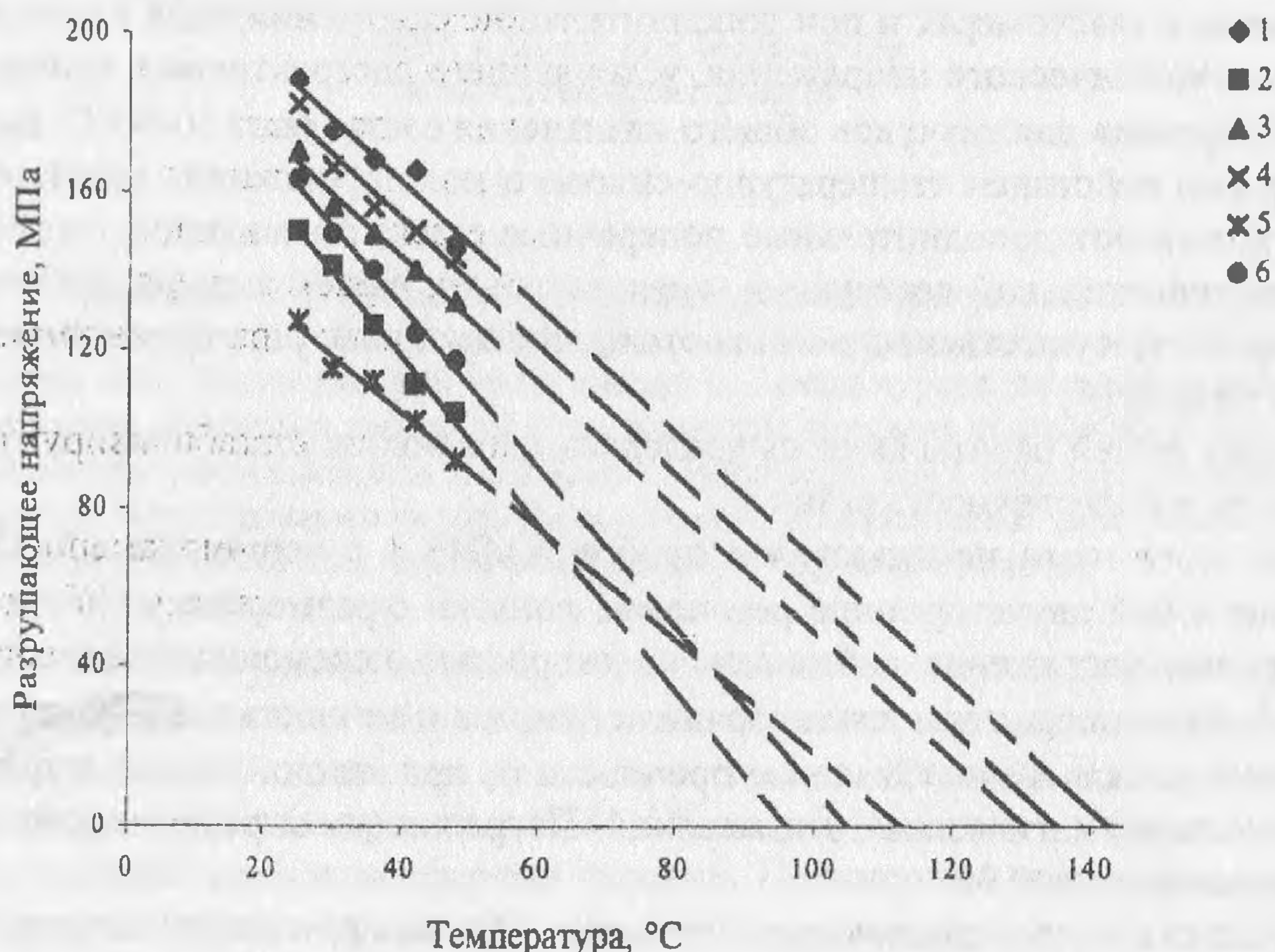


Рис. 1. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе СКИ-3, содержащих различные типы стабилизирующих систем.

Из рисунка видно, что с повышением температуры для всех образцов σ_p снижается, т.к. при более высоких температурах процессы термоокислительной деструкции ускоряются. Однако, при введении стабилизаторов, замедляющих деструктивные процессы, скорость снижения σ_p замедляется, и значения T_0 повышаются.

Зависимость $\sigma_p(T)$ в исследуемом температурном интервале линейная. Это указывает на то, что в выбранном температурном интервале структура резин в процессе испытаний оставалась неизменной. Это подтверждается уравнением для разрушающего напряжения, полученным путем преобразования известного уравнения Журкова:

$$\sigma_p = \gamma^{-1} (U_0 - R \times T \times \ln \tau / \tau_0). \quad (5)$$

Из этого уравнения видно, что зависимость $\sigma_p(T)$ может быть линейной только в случае, когда структурно-чувствительный коэффициент γ является величиной постоянной. Кроме того, в процессе испытаний не изменяются значения параметров U_0 и $\tau_{эф}$. Неизменность $\tau_{эф}$ подтверждается постоянством относительного удлинения при разрыве образцов резин в данном температурном интервале, а, следовательно, и времени деформирования до их разрушения t (см. формулу 2).

Из представленной на рис. 1 зависимости $\sigma_p(T)$ линейной экстраполяцией к оси температур были найдены значения T_0 и рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции резин U_0 и их τ_{25° – время до полной потери работоспособности при хранении (т.е. при воздействии только кислорода воздуха и температуры 25°C), τ_{40° и τ_{50° – долговечность при температуре 40 и 50°C соответственно, значения которых приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Долговечность эластомерных композиций на основе СКИ-3

№	Тип стабилизирующей системы и количественное содержание компонентов, мас. ч.	σ_p при 25°C	U_0 , кДж/моль	τ_{25°	τ_{40°	τ_{50°
1	диафен ФП (1,0) + нафтам-2 (1,0) + воск ЗВ-1 (1,5)	186	108	1633	200	56
2	без стабилизатора	168	97	326	50	16
3	нафтам-2 (1,0) + воск ЗВ-1 (1,5) + ацетонил Р (2,0)	170	105	1063	139	40
4	воск ЗВ-1 (3,0)	185	106	1208	155	44
5	нафтам-2 (1,0) + воск ЗВ-1 (1,5) + октамин (2,0)	136	101	582	82	25
6	асцинох 100 (1,0)	177	100	502	72	22

Чем выше эффективность стабилизирующей системы, тем выше значения разрушающего напряжения σ_p и энергии активации разрушения U_0 : $1 > 4 > 3 > 5 > 6$. С повышением эффективности стабилизирующей системы соответственно растет время до полной потери работоспособности резин τ_{25° при хранении (т.е. снижение относительного удлинения при разрыве с 600% до 300%) и долговечности при температурах 40 и 50°C .

Для резин на основе НК аналогичным образом была построена температурная зависимость разрушающего напряжения, найдены значения T_0 и рассчитаны τ_{25° , τ_{40° и τ_{50° (рис. 2, табл. 2).

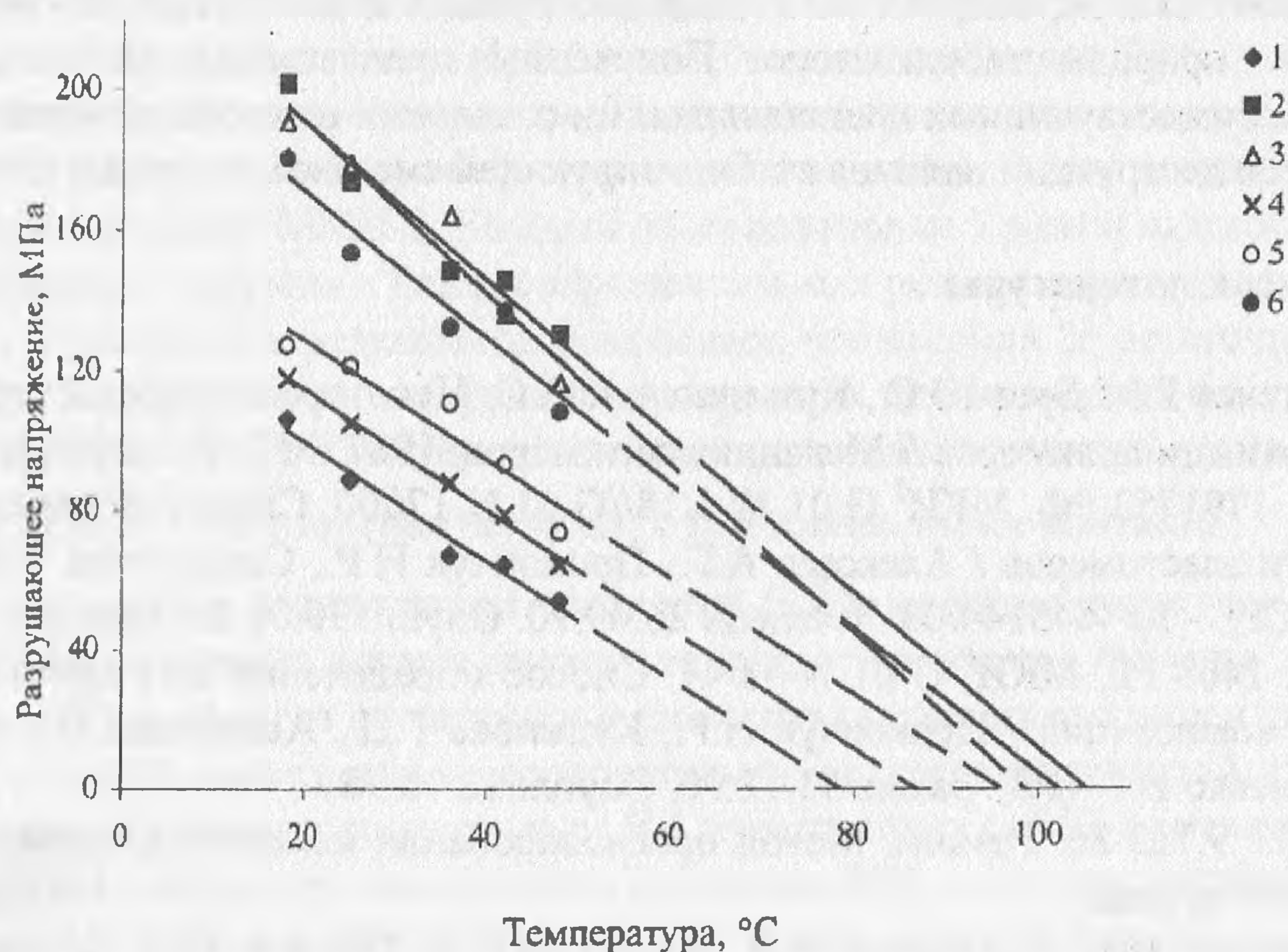


Рис. 2. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе НК, содержащих различные типы стабилизирующих систем

Зависимость $\sigma_p(T)$ для образцов резин на основе НК также является линейной в интервале от комнатной температуры до температуры λ -перехода по причинам, рассмотренным ранее. Необходимо также отметить, что интенсивность и вид молекулярных движений, а, следовательно, и энергия межцепных взаимодействий при температурах от комнатной до λ -перехода изменяются незначительно. Это дает основание для расчета параметра U_0 по линейным участкам зависимости $\sigma_p(T)$.

Т а б л и ц а 2. Долговечность эластомерных композиций на основе НК

№	Тип стабилизирующей системы	σ_p при 18°C, МПа	U_0 , кДж/моль	τ_{25° , лет	τ_{40° , лет	τ_{50° , лет
1	без стабилизатора	112,0	94,5	225	36	12
2	диафен ФП+сантофлекс-13 (1:1)	199,0	104,3	950	126	36
3	диафен ФП	198,6	101,8	658	91	27
4	МШ-8	117,8	97,0	325	49	16
5	диафен ФП+МШ-8 (2:3)	126,9	100,6	551	78	24
6	диафен ФП+МШ-8 (3:2)	180,1	103,0	790	106	31

По увеличению эффективности стабилизирующей системы можно построить следующий ряд: $1 < 4 < 5 < 3 < 6 < 2$.

Наиболее высокие показатели долговечности имеет серийная резина, содержащая смесь высокоэффективных промышленных стабилизаторов диафена ФП и сантофлекса-13. МШ-8 в индивидуальном виде увеличивает долговечность вулканизатов, но при этом существенно уступает образцам сравнения: серийной резине и резине, содержащей диафен ФП в индивидуальном виде. Смесь диафена ФП и МШ-8 при их соотношении 2:3 занимает промежуточное место между образцами сравнения, а при соотношении 3:2 – приближается по эффективности к смеси диафена ФП и сантофлекса-13. Например, значение τ_{40° для образца № 6 меньше, чем τ_{40° для образца № 2 на 16%, а τ_{50° – на 14%.

Таким образом, энергия активации деструкции и долговечность резин зависят от наличия и природы стабилизаторов. Полученные предлагаемым методом данные согласуются с существующими представлениями о влиянии на стойкость резин к термоокислительной деструкции наличия стабилизирующей системы, ее типа и состава.

Список литературы

1. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С., Кузьминский А.С. Некоторые вопросы терминологии механохимии полимеров // Механика полимеров. 1967. № 2. С. 364-366.
2. Пат. 1791753 РФ, МКИ⁵ G 01 № 3/18//G 01 N 17//00. Способ определения долговечности эластомеров / Алексеев А.Г., Прокопчук Н.Р., Старостина Т.В., Кисель Л.О. (СССР). - № 4843144/08. Заявлено 26.09.90. Оpubл. 30.01.93. Бюл. № 4. – 8 с.
3. Пат. 2468 РБ, МКИ⁶ G 01 N 33/44. Способ определения долговечности эластомерных композиций / Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Асловская О.А., Гугович С.А., Паплевко И.Г. (РБ). Заявл. 31.12.96. Оpubл. 12.06.98.
4. ГОСТ 9.713-86. Резины. Метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении.
5. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Шашок Ж.С. Новые противостарители аминного типа // Каучук и резина. 1999. № 6. С. 15-17.