

Алоев В. З., Жирикова З. М., Тарчокова М. А.

Aloev V. Z., Zhirikova Z. M., Tarchokova M. A.

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

SEMPIRYIC METHOD FOR PREDICTION OF EXPOSURE PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS

Статья посвящена актуальной проблеме долгосрочного прогнозирования работоспособности материалов в различных условиях эксплуатации. Прогнозирование эксплуатационных свойств заключается в предсказании изменения свойств во времени и может решаться на трех уровнях: эмпирическом, полуэмпирическом и неэмпирическом. В работе подробно рассмотрен полуэмпирический метод прогнозирования. Приведена методика расчета работы материала при известной температуре эксплуатации, включающей следующие основные этапы.

1. Выбирается характеристика материала, чувствительная к изменению структуры при старении и получают экспериментально результаты зависимости этой характеристики от времени при испытательных температурах.

2. Строятся графики (изотермы) временной зависимости изменения свойств.

3. Выбирается предельный коэффициент сохранения свойств материала, при достижении которого считается, что свойства материала ухудшаются настолько, что применение его в дальнейшем невозможно.

4. Для каждой испытательной температуры определяется время, при котором коэффициент сохранения свойств достигает предельно допустимого уровня ухудшения параметра

5. Температурный ресурс испытуемого материала при необходимой температуре определяется по графику зависимости температурного ресурса от обратной температуры. Для определения гарантийного срока хранения материала используется также методика, основанная на пересчете скоростей старения материала при высоких температурах на температуру его хранения или эксплуатации. За характеристику, по которой судили о старении материала, в работе выбрана ударная вязкость.

The article is devoted to the current problem of long-term forecasting of the slave capacity of materials in different operating conditions. The prediction of exploitation properties consists in the prediction of the change of properties over time and can be solved at three levels: empirical, semiempirical and nonempirical. The work deals in detail with the semiempirical method of forecasting. The procedure of material operation calculation at known operating temperature is presented, which includes the following main stages.

1. Material characteristic sensitive to structure change during aging is selected and results of dependence of this characteristic on time at test temperatures are obtained experimentally.

2. Graphs (isotherms) of time dependency of property change are drawn.

3. Limit coefficient of material properties retention is selected, at which properties of material are considered to deteriorate so much that its acceptance is not possible in the future.

4. For each test temperature, the time at which the coefficient of retention of properties reaches the maximum permissible level of deterioration of the parameter is determined.

5. Temperature life of the tested material at the required temperature is determined by the diagram of dependence of temperature life on reverse temperature. In order to determine the warranty shelf life of the material, a technique based on the conversion of the aging rates of the material at high temperatures to the temperature of its storage or operation is also used. Impact toughness was chosen as the characteristic against which the material was judged.

Обзор метода полуэмпирического прогнозирования позволяет сделать вывод о том, что возможности полуэмпирического метода ограничены, т.к. они пригодны лишь для узкого интервала испытаний и далекие экстраполяции ненадежны.

Анализ причин и источников ошибок прогноза показывает, что большинство их связано с изменением механизма и режима старения при переходе от условий испытания к условиям эксплуатации материала в изделии. Эти причины ошибок учитываются и компенсируются в комбинированном методе полуэмпирического прогнозирования, в основе которого лежит принцип суперпозиции, или аддитивного суммирования изменений свойств материала в разных условиях.

Ключевые слова: *прогнозирование, старение, эксплуатационные свойства, энергия активации, термоокислительная деструкция, температурный ресурс, срок хранения, срок службы, уравнение Аррениуса, уравнение Журкова, долговечность.*

A review of the semiempirical prediction method suggests that the possibilities of the semiempirical method are limited because they are only suitable for a narrow test interval and distant extrapolations are unreliable.

Analysis of the causes and sources of forecast errors shows that their pain is related to the change of mechanism and ageing mode during transition from test conditions to operating conditions of the material in the product. These causes of errors are taken into account and are pensioned in a combined method of semiempirical forecasting, which is based on the principle of superposition, or additive summation of changes in material properties under different conditions.

Key words: *prediction, ageing, operational properties, activation energy, thermal oxidative destruction, temperature life, shelf life, service life, Arrhenius equation, Zhurkov equation, durability.*

Алоев Владимир Закиевич – доктор химических наук, профессор кафедры технической механики и физики, ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский ГАУ, г. Нальчик

Жирикова Заира Муссавна – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры технической механики и физики, ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский ГАУ, г. Нальчик

Тарчокова Муминат Адибовна – доцент кафедры технической механики и физики, ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский ГАУ, г. Нальчик

Aloev Vladimir Zakievich – Doctor of Chemical Sciences, professor in the chair of Technical mechanics and physics, FSBEI HE Kabardino-Balkarian SAU, Nalchik

Zhirikova Zaira Mussavna – Candidate of physic-mathematical sciences senior teacher in the chair of Technical mechanics and physics, FSBEI HE Kabardino-Balkarian SAU, Nalchik

Tarchokova Muminat Adibovna – Associate Professor, Department of Technical Mechanics and Physics, FSBEI HE Kabardino-Balkarian SAU, Nalchik

Введение. Основной проблемой применения перспективных полимерных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами является обеспечение гарантированного уровня их свойств в течение длительных сроков эксплуатации и хранения.

В связи с этим, на первый план выходит проблема долгосрочного прогнозирования работоспособности материалов в различных условиях эксплуатации.

Методология проведения работы. Задача прогнозирования состоит в предсказании изменений свойств материала во времени и может решаться на трех уровнях: эмпирическом, полуэмпирическом и неэмпирическом [1, 2].

В случае, когда часть параметров, входящих в математическое описание процесса старения, имеет определенный физический смысл, чаще используется метод полуэмпирического прогнозирования [3]. В связи с этим, рассмотрим подробно метод полуэмпирического прогнозирования.

Ход исследования. Общую схему полуэмпирического прогнозирования можно представить следующим образом:

1. Выбирается характеристика полимера Y , чувствительная к изменению структуры материала при старении, и определяется возможность использования материала в изделии.

2. В жестких условиях экспериментально определяется время ($t_{кр}$), в течение которого изменение показателя (ΔY) достигает заданной критической величины ($\Delta Y_{кр}$); при этом предполагается, что при $\Delta Y > \Delta Y_{кр}$ использование материала в изделии невозможно.

3. На основе теоретических представлений о механизме старения полимеров устанавливается или эмпирическим путем подбирается вид зависимости:

$$t_{кр} = f(a, A_i), \quad (1)$$

где:

a – условия эксперимента (величина, характеризующая воздействия неблагоприятных факторов, например, температуры, электрического поля, механической нагрузки, облучения и т.д.);

A_i – коэффициенты, характеризующие старение конкретного полимерного материала (энергия активации процесса термоокислительной деструкции и т.д.).

4. Коэффициенты A_i находятся при решении уравнения:

$$t_{кр} = f(a_i^j A_i), \quad (2)$$

где:

a_i^j – экспериментальное значение $t_{кр}$, полученное в условиях, характеризуемых совокупностью величин.

5. Предположим, что в эксплуатационных условиях $\{a_i^{эксп}\}$ механизм старения обозначим a_i , тогда время эксплуатации $t_{кр}^{эксп}$ можно рассчитать по формуле:

$$t_{кр}^{эксп} = f(a_i^{эксп} A_i), \quad (3)$$

Обычно полуэмпирическое прогнозирование строится на предположении, что механизм старения материала можно представить в виде некоторой упрощенной модели. Широко используется модель, предполагающая, что сложный механизм старения можно свести к

одной элементарной реакции. Следствием таких представлений является гипотеза о зависимости срока службы материалов от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса [4]:

$$\tau = A \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (4)$$

где:

U – энергия активации процесса старения.

Значения энергии активации U и предэкспоненциального множителя A зависят от совокупности условий старения (от того, введен ли термостабилизатор в исследуемый материал, за изменением какого свойства ведется наблюдение и т.д.). Для материалов на основе полиэтилена низкой плотности были получены значения U от 12 до 30 ккал/моль; A – от 10^{-2} до 10^{-16} ч $^{-1}$.

Исходя из предположений, что тепловое старение подчинено закону Аррениуса, приведем методику расчета работы материала при известной температуре эксплуатации.

При проведении эксперимента общее количество образцов N , необходимое для испытаний, рассчитывается по формуле:

$$N = n \cdot (k_T z + 1), \quad (5)$$

где:

n – количество образцов, необходимое для проведения испытаний согласно требованиям стандарта;

z – минимальное количество измерений для построения графиков зависимости при данной испытательной температуре (не менее 4);

k_T – число испытательных температур (не менее 3, отличающихся друг от друга на 20 К).

Обработка результатов экспериментов предусматривает рассмотрение следующих стадий:

1. Выбрав характеристику, чувствительную к изменению при старении, получают экспериментально результаты зависимости этой характеристики от времени при k_T испытательных температурах.

2. Строятся графики (изотермы) временной зависимости изменения свойств.

3. Выбирается предельный коэффициент сохранения свойств материала q , при достижении которого считается, что свойства материала ухудшились настолько, что применение его в дальнейшем невозможно. Причем,

$$q(t) = \frac{P(t)}{P_0}, \quad (6)$$

где:

P_0 – исходное значение показателя характеристики; $P(t)$ – текущее значение.

4. Для каждой испытательной температуры определяется время τ_i , при котором коэффициент сохранения свойств достигает предельно допустимого уровня ухудшения параметра (температурный ресурс). Это время может определяться непосредственно из графика зависимости изменения свойств со временем или из уравнения:

$$F = \sum_m \alpha_m e^{-\beta_m t}, \quad (7)$$

где:

$$\alpha_m, \beta_m > 0;$$

или из уравнения:

$$F = \frac{F_0}{\sum_n \gamma_n t^n}, \quad (8)$$

где:

$$\gamma_n > 0,$$

описывающего кинетику изменения характеристики материала.

Если описывать кинетику ухудшения свойств уравнениями:

$$\lg \sigma_p = \lg \sigma_{p_0} - \alpha t, \quad (9)$$

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} = 1 + \beta t, \quad (10)$$

то результаты легко обработать методом наименьших квадратов и получить эмпирическое уравнение $P = P(t)$, которое совместно с уравнением (6) позволяют найти τ_i для каждой i – испытательной температуры ($i = 1, 2, \dots, k_T$).

5. Как следует из уравнения (4), зависимость между $\lg \tau$ и $1/T$ описывается уравнением прямой линии:

$$y = a + bx, \quad (11)$$

где:

$$y = \lg \tau;$$

$$x = 1/T;$$

a и b – коэффициенты, которые подбираются эмпирически, исходя из опытных данных, по формулам вида:

$$a = \bar{y} - b\bar{x}; \quad b = \frac{\sum_{i=1}^{k_T} (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^{k_T} (x_i - \bar{x})^2}, \quad (12)$$

где:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{k_T} n_i x_i}{\sum_{i=1}^{k_T} n_i}; \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{k_T} n_i y_i}{\sum_{i=1}^{k_T} n_i};$$

n_i – число наблюдений;

k_T – число испытательных температур.

Расчет логарифмических доверительных границ проводится по формулам:

$$y_{95(i)} = \bar{y}_i \pm \lambda S_{y_i}(x_i); \quad (13)$$

$$S_{y_i}(x_i) = S \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{k_T} (x_i - \bar{x})^2}}; \quad (14)$$

$$S = \frac{\sum_{i=1}^{k_T} (y_i - \bar{y})}{N - 2} \quad (15)$$

$$\bar{y}_i = a + bx_i \quad (16)$$

где:

λ – распределение нормированных отклонений при точности вычисления доверительных границ 95% для $(N-2)$ числа образцов.

6. Температурный ресурс испытуемого материала при необходимой температуре определяют по формуле (13) или графику зависимости температурного ресурса $\lg \tau$ от обратной температуры $1/T$. Для определения гарантийного срока хранения материала также использовали методику [5, 6], основанную на пересчете скоростей старения материала при высоких температурах на температуру его хранения или эксплуатации.

За характеристику, по которой судили о старении материала, была выбрана ударная вязкость, скорость изменения которой считается подчиненной уравнению:

$$\frac{x}{x_0} = e^{-k\tau}. \quad (17)$$

В этом случае константа скорости k , характеризующая изменения показателя (в частности, ударной вязкости) при старении, определяется тангенсом угла наклона прямых

в координатах $\lg \frac{x}{x_0} - \tau$. Принимается, что k ,

подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{U}{RT}}. \quad (18)$$

Строится зависимость $\lg k = f(1/T)$ и путем экстраполяции полученной прямой

определяется скорость старения при температуре хранения $k(T_{\text{xp}})$.

Для расчета гарантийного срока хранения задают допустимое изменение выбранного показателя $x_{\text{кр}}$ и согласно уравнению (17) рассчитывается срок хранения:

$$\tau_{\text{xp}} = \frac{\ln x_0 - \ln x_{\text{кр}}}{k(T_{\text{xp}})}. \quad (19)$$

Было обнаружено [6], что в координатах $\lg \frac{x}{x_0} - \tau$ получаются ломаные прямые для полистиролов марки УПМ и АВС-пластиков при 80°C , что указывает на неравномерное изменение константы скорости k в процессе старения, что, на взгляд авторов обзора, дает основание описывать константы k вместо уравнения (18) соотношением Вильямса-Ланделла-Ферри [7]:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}, \quad T_0 \leq T \quad (20)$$

$$k_1 = k_2 \quad T_0 > T$$

Коэффициенты C_1 и C_2 являются различными эмпирическими постоянными в зависимости от материала.

Температурная зависимость долговечности материала в условиях механического напряжения σ подчиняется уравнению Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT}, \quad (21)$$

где параметры τ_0 , U_0 и γ определяются из зависимости $\tau(\sigma, T)$ в условиях испытаний.

Значения параметров для некоторых полимеров приведены в работе [8]. Исходя из термофлуктуационной теории прочности, уравнение (21) было получено Г.М. Бартевым с сотрудниками [9], а также объяснен физический смысл входящих в формулу (21) эмпирических параметров.

В работе [10] анализируются ошибки, возможные при прогнозировании срока службы полимерных материалов, возникающих из-за неточности экстраполяции от жестких условий ускоренных испытаний к более мягким усредненным условиям эксплуатации. Например, если в полимерном материале протекают два параллельных конкурирующих процесса (структурирование

и деструкция), то зависимость определяемого ими параметра y_j от времени t описывается уравнением вида:

$$y_i = \gamma_1 e^{-K_1 t} - \gamma_2 e^{-K_2 t} + y_{i,\infty}, \quad (22)$$

где:

K_1, K_2 – константы скорости структурирования и деструкции соответственно;

$y_{i,\infty}$ – предельное значение параметра;

γ_1, γ_2 – константы.

Если в ускоренных испытаниях $K_1 > K_2$, то функция имеет минимум. По начальным участкам прогнозируют уменьшение y_i в реальных условиях. Однако вследствие различия энергий активации возможно изменение соотношения скоростей этих процессов $K_2 > K_1$ в интервале температур эксплуатации. При этом в реальных условиях эксплуатации изменяется характер $y_i(t)$, так как появляется максимум.

Необходимо также отметить, что описанный графоаналитический метод, заключающийся в определении по экспериментальным данным $y_i(t)$ при разных температурах времени достижения τ_{y_i} одинаковых значений $y_{i,\text{кр}}$, а затем нанесении полученных данных на график $\ln \tau_{y_i} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и линейной экстраполяции (16) нахождения времени при температуре эксплуатации, справедлив не всегда.

Линейная зависимость $\ln \tau_{y_i} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ возможна лишь в случае, когда справедливо кинетическое уравнение:

$$\frac{dy_i}{dt} = -A \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) f(y_i), \quad (23)$$

где:

A – предэкспоненциальный множитель;

U – эффективная энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная [1,967 ккал/(моль·°C)].

В свою очередь, это предполагает независимость параметра U от степени изменения y_i , т.е. параллельность прямых $\ln \tau_{y_i} = f(1/T)$ при разных y_i , что действительно наблюдается в ряде случаев [11].

Отметим также, что предположение о том, что в эксплуатационных условиях механизм

старения полимера тот же, что и в условиях эксперимента, справедливо далеко не всегда. Кроме того, необходимо также проводить учет непостоянства условий эксплуатации в связи с непостоянством температуры в течение суток, влажности воздуха, солнечной радиации и т.д.

Результаты исследования. Обзор метода полуэмпирического прогнозирования позволяет сделать вывод о том, что возможности полуэмпирического метода ограничены, т.к. они пригодны лишь для узкого интервала испытаний и далекие экстраполяции ненадежны.

Анализ причин и источников ошибок прогноза показывает, что большинство их связано с изменением механизма и режима старения при переходе от условий испытания к условиям эксплуатации материала в изделии. Предвидеть эти изменения и учесть их удается далеко не всегда, и в этом состоит слабость и эмпирических, и полуэмпирических методов прогнозирования.

Литература

1. Варбанская Р.А., Генкина Л.К., Ясина Л.Л., Штукарева В.Б., Пудов В.С. Метод прогнозирования срока службы полимерных изделий // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1979. Т. 21. № 10. С. 748-751.

2. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 359 с.

3. Алоев В.З., Кейдия Г.Ш., Цыганов А.Д., Зеленов Ю.В. Прогнозирование эксплуатационных свойств композиционных полимерных материалов с учетом их теплового старения. Обзорная информация. Серия «Противокоррозионная защита». М.: НИИТЭХИМ, 1992. 70 с.

4. Maltene P. Mater. Plast. ed Elast. 1970. №36. P. 69-72.

5. Карданов Х.К. Каучук и резина. 1963. №4. С. 17.

6. Кирилова Э.И. Пластмассы. 1973. №3. С. 49-53.

7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963.

8. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.

Однако эти причины ошибок можно учитывать и компенсировать в комбинированном методе полуэмпирического прогнозирования, в основе которого лежит принцип суперпозиции, или аддитивного суммирования изменений свойств материала в разных условиях [3, 12, 13].

Область применения результатов. Сельскохозяйственное машиностроение, материаловедение, физика, химия.

Выводы. В заключении отметим, что реальное прогнозирование должно содержать в себе элементы и эмпирического, и полуэмпирического прогнозирования, т.е. представляет собой комбинированный метод полуэмпирического прогнозирования, сочетающий в себе достоинства экстраполяционных и натуральных методов. Суть его в том, что часть времени образец полимера выдерживают в условиях эксплуатации и потом испытывают в модельных условиях.

9. Карпунин О.Н., Гойхман В.Д. и др. Пластмассы. 1978. №11. С. 27-29.

10. Бартнев Г.М. Прочность и механизмы разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 280 с.

11. Явич Е.Н., Лайус Л.А., Бессонов М.И. и др. Тепловое старение полиимидов. Пластмассы. 1972. №4. С. 64, 65.

References

1. Varbanskaya R.A., Genkina L.K., YAsina L.L., SHtukareva V.B., Pudov V.S. Metod prognozirovaniya sroka sluzhby polimernyh izdelij // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. B. 1979. T. 21. № 10. S. 748-751.

2. Emanuel' N.M., Buchachenko A.L. Himicheskaya fizika stareniya i stabilizacii polimerov. M.: Nauka, 1982. 359 s.

3. Aloev V.Z., Kejdya G.SH., Cyganov A.D., Zelenev YU.V. Prognozirovanie ekspluatacionnyh svoystv kompozicionnyh polimernyh materialov s uchetom ih teplovogo stareniya. Obzornaya informaciya. Seriya «Protivokorroziionnaya zashchita». M.: NIITEKHIM, 1992. 70 s.

4. Maltene P. Mater. Plast. ed Elast. 1970. №36. P. 69-72.

5. Kardanov H.K. Kauchuk i rezina. 1963. №4. S. 17.

6. *Kirilova E.I.* Plastmassy. 1973. №3. S. 49-53.

7. *Ferri Dzh.* Vyazkouprugie svojstva polimerov. M.: IL, 1963.

8. *Regel' V.R., Slucker A.I., Tomashevskij E.E.* Kineticheskaya priroda prochnosti tverdyh tel. M.: Nauka, 1974. 560 s.

9. *Karpuhin O.N., Gojhman V.D. i dr.* Plastmassy. 1978. №11. S. 27-29.

10. *Bartenev G.M.* Prochnost' i mekhanizmy razrusheniya polimerov. M.: Himiya, 1984. 280 s.

11. *YAvich E.N., Lajus L.A., Bessonov M.I. i dr.* Teplovoe starenie poliimidov. Plastmassy. 1972. №4. S. 64, 65.

12. *Тобольский А.* Свойства и структура полимеров. М.: Мир, 1964. 220с.

13. *Уржумцев Ю.С., Максимов Р.Д.* Прогностика деформируемости полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1975. 210 с.

12. *Tobol'skij A.* Svojstva i struktura polimerov. M.: Mir, 1964. 220s.

13. *Urzhumcev YU.S., Maksimov R.D.* Prognostika deformiruемости polimernyh materialov. Riga: Zinatne, 1975. 210 s.

