

Министерство образования Российской Федерации
Волгоградский государственный технический университет
Межкафедральная лаборатория информационных технологий
ХТФ
Кафедра химии и технологии переработки эластомеров

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВРЕМЕНИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Методические указания

Волгоград 2001

УДК 678.04

Прогнозирование времени работоспособности эластомерных композиций: Методические указания к лабораторной работе/ Сост. А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, В.Ф. Каблов; Волгоград. гос. техн. ун-т.– Волгоград, 2001.– 11 с.

В лабораторной работе описана методика прогнозирования работоспособности эластомерных материалов в различных температурно-временных режимах эксплуатации.

Для студентов по направлению 5508 – “Химическая технология и биотехнология”, специальности 2506 – “Химическая технология переработки пластмасс и эластомеров” по курсу “Моделирование процессов переработки полимеров”, а также для студентов по магистерской программе 5508-15 – “Технология переработки эластомеров”.

Библиограф.: 5 назв.

Рецензент В.П. Медведев

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета.

© Волгоградский государственный
технический университет, 2001

1. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Целью настоящей работы является ознакомление с методикой прогнозирования изменения физико-механических показателей эластомерных композиций при старении; изучение использования принципа температурно-временной суперпозиции для оценки работоспособности резин и сохранения их качества после хранения или в ходе эксплуатации; прогнозирование изменений показателей композиции после хранения или эксплуатации.

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, положенными в основу прогнозирования изменения показателей резин в ходе старения в различных температурно-временных режимах.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Изменения деформационно-прочностных свойств эластомерных материалов в различных температурно-временных режимах и средах старения позволяют судить о работоспособности деталей из них при эксплуатации.

Сущность методики, используемой в ГОСТ 9.707-81, заключается в проведении ускоренных испытаний материалов, деталей и узлов на стойкость к старению; установлении кинетики изменения исследуемого показателя, получении графического изображения динамики изменения свойства при температуре прогноза и расчета показателя в течении заданного времени хранения материала или продолжительности его хранения до достижения заданного значения показателя.

В зависимости от характера изменения свойств материала рекомендуется использовать

1) уравнение первого порядка

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} + (X_0 - X_{\text{пр}}) \exp(-k\tau) , \quad (1)$$

где X – значение показателя в момент времени τ ; $X_{\text{пр}}$, X_0 – соответственно предельное и исходное значения показателя; k – константа скорости процесса;

2) уравнение n -го порядка

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} + \left[\pm(1-n) k \tau + (X_0 - X_{\text{пр}})^{1-n} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (2)$$

где n – кажущийся порядок реакции;

3) для обратимых процессов первого порядка и в случае, если предельное значение показателя зависит от температуры используется уравнение (1) при

$$k = k_1 + k_2 ; \quad (3)$$

$$X_{\text{пт}} = X_M \frac{k_2}{k_1 - k_2} , \quad (4)$$

где k_1, k_2 – константы скорости прямой и обратной стадий процесса;

4) в случае двух неконкурирующих процессов первого порядка используется уравнение

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} \pm \gamma_1 \exp(-k_1 \tau) \pm \gamma_2 \exp(-k_2 \tau) , \quad (5)$$

где γ_1, γ_2 – коэффициенты.

Знаки при коэффициентах γ_1 и γ_2 должны совпадать.

5) при получении кинетических кривых, имеющих экстремум уравнение

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} + \gamma_1 \exp(-k_1 \tau) - \gamma_2 \exp(-k_2 \tau) ; \quad (6)$$

6) Уравнение Ерофеева - Колмогорова, описывающее S-образные кинетические кривые

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} + (X_0 - X_{\text{пр}}) \exp(-k \tau^\lambda) , \quad (7)$$

где λ – коэффициент;

7) уравнение автокаталитических превращений вида

$$X(\tau) = \left(X_M + \frac{k_1}{k_2} \right) \left\{ 1 + \frac{k_1}{k_2 X_M} \exp \left[(k_2 X_M + k_1) \tau \right] \right\} ; \quad (8)$$

8) экспоненциальный полином

$$X(\tau) = X_{\text{пт}} + \sum_{i=1}^n \gamma_i \exp(-k_i \tau) . \quad (9)$$

Зная динамику изменения свойств при нескольких температурах, можно определить эффективную энергию активации (E).

По значению E вычисляют продолжительность хранения изделия до изменения показателя на 50% при эквивалентной температуре прогноза ($T_{\text{э}}$) по формуле

$$t_{i\text{э}} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n t_{ij} \exp\left(\frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{э}}} - \frac{1}{T_j} \right]\right), \quad (10)$$

где n – количество температур; t_{ij} – время изменения показателя на 50% при температуре T_j .

Эквивалентную температуру можно рассчитать по формуле

$$T_{\text{э}} = -\frac{E}{R} \left\{ \ln \left[\frac{1}{\tau_0} \sum_{j=1}^n \Delta\tau_j \exp\left(-\frac{E}{RT_j}\right) \right] \right\}^{-1}, \quad (11)$$

где E – коэффициент, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; τ_0 – среднестатистическое количество часов заданной продолжительности хранения (эксплуатации); $\Delta\tau_{\text{ф}}$ – продолжительность существования интервала температуры (не более 5°C) со средней температурой T_j , ч; n – количество интервалов температуры со средней температурой T_j .

Значение коэффициента E определяется при обработке кинетических кривых изменения свойства при различных температурах.

3. АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

В результате испытаний получают значения изменений показателя от времени и температуры старения. В зависимости от характера изменения свойств выбирается уравнение из (1) – (10), полученные данные обрабатываются методом наименьших квадратов.

Коэффициенты определяют по формуле

$$\text{tg } \alpha_i = \frac{n \sum_{j=1}^n \ln(t_j) \frac{1}{T_j} - \sum_{j=1}^n \frac{1}{T_j} \sum_{j=1}^n \ln(t_j)}{n \sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{T_j}\right)^2 - \left(\sum_{j=1}^n \frac{1}{T_j}\right)^2}, \quad (12)$$

где α – угол наклона прямой $\ln(t)=f(1/T)$.

Энергию активации определяют как

$$E_i = R \operatorname{tg} \alpha_i \quad (13)$$

$$E = \frac{\sum_{i=1}^m E_i}{m} \quad (14)$$

Зная E , по (10) можно рассчитать продолжительность хранения изделия до заданного изменения показателя и построить кривую прогноза изменения показателя при T_3 .

Для выполнения лабораторной работы необходимо запустить файл GOST9713.EXE.

По ГОСТ 9.713-86 необходимо провести испытания не менее чем при 4-х различных температурах, поэтому в системе есть ограничение на проведение вычислений по этому параметру. Температура вводится в °С. После ввода *первой* температуры систем предложит Вам ввести экспериментальные данные (время старения и значение исследуемого показателя).

ВНИМАНИЕ! Для повышения точности расчетов необходимо для каждой температуры указать значение показателя до старения, т.е. первой строчкой в таблице данных при каждой температуре будет время старения 0 сут. и соответствующее значение показателя.

Признаком окончания ввода данных в таблицу является нажатие клавиш **Enter** или **Esc** в пустом поле.

После окончания ввода экспериментальных данных в таблице появляется курсор, с помощью которого можно выбрать и откорректировать те или иные значения времен старения, исследуемого показателя или температуры.

ВНИМАНИЕ! Переход из таблицы данных в окно со значениями температур осуществляется клавишей **Tab**. Температуры в списке должны находиться в порядке возрастания или убывания. Если они так не отсортированы, то при расчете Вы получите неадекватные данные или произойдет сбой в работе системы.

Выберите с помощью клавиш управления курсора один из методов обработки данных, которые схематично приведены в правом верхнем углу экрана. Вы проведете аппроксимацию экспериментальных данных. Пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации. Нажав любую клавишу, Вы перейдете к определению кривой прогноза изменения показателя при указанной температуре. Область прогнозирования исследуемого показателя показана на оси ординат. Вы можете определить **продолжительности хранения**, в течение которого выбранный показатель изменится до заданного

значения либо **значения показателя**, которого достигнет исследуемое свойство в течении заданной продолжительности хранения.

При определении продолжительности хранения Вам необходимо указать значение показателя из *области прогнозирования*, для которого система проводит прогнозирование.

4. ХОД РАБОТЫ

1. Подготовить экспериментальные данные и получить допуск на проведение лабораторной работы у преподавателя.

2. Найти и запустить программу "ПРОГНОЗ-Расчет".

3. Определить продолжительность хранения до достижения заданного значения показателя и значение показателя, которого достигнет исследуемое свойство в течении заданной продолжительности хранения, при указанной Вами температуре прогноза.

4. Занести результаты работы в лабораторный журнал.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Прогнозирование свойств эластомерной композиции, как один из этапов конструирования изделия или детали.

2. Работоспособность материала, гарантированное время эксплуатации изделия.

3. Кинетические особенности изменения свойств полимерного материала в результате старения.

4. Выбор температур старения и температуры прогноза работоспособности композиции. Понятие эквивалентной температуры.

5. Сущность температурно-временной суперпозиции. Преимущества и недостатки метода.

7. Использование системы "ПРОГНОЗ-Расчет. ГОСТ 9.713-86" в моделировании технических объектов.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.– М.: Высшая школа, 1969.– 432 с.

2. ГОСТ 9.707-81. Полимерные материалы. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение.– М.: Изд-во стандартов, 1982.– 56 с.

3. ГОСТ 9.713-86. Резины. Метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении.– М.: Изд-во стандартов, 1987.– 8 с.

