

УДК 541.64 : 539.3

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ПРИ ДЛЯТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ
И ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Б. Д. Гойхман, Т. П. Смехунова

Рассмотрены основные вопросы прогнозирования изменений свойств полимерных материалов (вследствие старения, массопереноса, действия напряжений) при длительном хранении и эксплуатации. Обсуждены условия проведения экспериментов и способы обработки экспериментальных данных, а также особенности метода ускоренных испытаний изделий из полимерных материалов (ПМ).

Библиография — 66 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1554
II. Эквивалентная температура как характеристика естественных климатических условий хранения и эксплуатации изделий	1556
III. Изменения свойств ПМ при старении	1558
IV. Изменения свойств материалов, обусловленные процессами массопереноса	1563
V. Прогнозирование долговечности материалов	1565
VI. Ускоренные испытания изделий из ПМ	1568

I. ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее применение полимерных материалов (ПМ) в различных отраслях народного хозяйства, необходимость оптимизации их свойств выдвигают задачи повышения точности прогнозирования сроков технической пригодности изделий.

Изделия из ПМ при хранении и эксплуатации могут находиться под воздействием различных факторов: температуры, влаги, кислорода, озона, света, радиации, агрессивных сред, биологических факторов, силовых нагрузок. Эти факторы в зависимости от времени и интенсивности воздействия приводят к обратимым и необратимым физико-химическим процессам, к которым относятся:

- а) термическое, радиационное и световое старение (химические реакции деструкции и структурирования, структурные перестройки на надмолекулярном уровне), приводящие к необратимым изменениям свойств ПМ;
- б) фазовые превращения ПМ, вызывающие обратимые изменения его свойств;
- в) массоперенос (взаимная миграция пластификаторов в различных элементах изделий, удаление летучих компонентов, диффузия влаги и т. п.), приводящий к изменениям различных свойств изделий;
- г) накопление повреждений в изделиях (конструкциях) за счет напряжений, действующих при хранении и эксплуатации, которое приводит к изменению свойств ПМ, изменению геометрии и нарушению целостности конструкций.

Воздействие перечисленных факторов окружающей среды на ПМ следует рассматривать в их взаимосвязи. Например, одновременное воздей-

ствие тепла, кислорода и влаги вызывает протекание в материале реакций термоокислительной деструкции (структурирования) и гидролитической деструкции по различным типам связей, которые обусловливают сложный характер изменения свойств ПМ. Обратимые и необратимые процессы, протекающие в ПМ под воздействием окружающей среды, могут в значительной степени ускоряться, если изделия находятся в напряженно-деформированном состоянии.

В проблеме оценки сохраняемости эксплуатационных характеристик изделий различают прямую и обратную задачи. Прямая задача заключается в оценке сроков хранения изделий по допустимым изменениям эксплуатационных характеристик. Обратная задача состоит в установлении требуемого уровня эксплуатационных характеристик изделий для обеспечения его работоспособности в течение заданного срока. Формально обе задачи решаются, исходя из следующего условия:

$$Y_j(0)\rho_j(t) \geq [Y_j], \quad (1)$$

где $[Y_j]$, $Y_j(0)$ — соответственно предельно-допустимое и начальное значения характеристики изделия; $\rho_j(t)$ — коэффициент изменения характеристики Y_j во времени (по отношению к начальному значению).

Обобщенной характеристикой работоспособности изделий является показатель надежности, учитывающий в совокупности все эксплуатационные характеристики изделий. В связи с изменением характеристик материалов во времени и накоплением повреждений в изделиях под влиянием внешних условий показатель надежности является функцией срока хранения и эксплуатации. Если эта функция количественно определена, то срок хранения может быть найден как время достижения предельно-допустимого уровня надежности; если же задан срок хранения, то по указанной зависимости может быть определен уровень изменения надежности. Другими словами, в данном случае вопрос также сводится к решению уравнения (1), в котором Y_j является показателем надежности, а $\rho_j(t)$ — коэффициентом его изменения во времени. Здесь необходимо отметить, что некоторая избыточная надежность изделия в начале срока хранения является неизбежным «авансом», необходимым для обеспечения работоспособности изделия в пределах требуемого срока.

Корректное решение кинетической задачи надежности вызывает в большинстве случаев затруднения. В связи с этим в инженерной практике получил распространение подход, заключающийся в том, что уравнение (1) решается для каждой из характеристик, определяющих работоспособность изделия. Для обеспечения требуемого срока нормативные требования по характеристикам назначают с учетом их изменений во времени.

Особенностью задачи прогнозирования изменений свойств ПМ является кратковременность лабораторных испытаний на стадии разработки изделий, т. е. в условиях, когда непосредственного опыта эксплуатации может и не быть. Решение такой задачи возможно лишь на основе применения законов химической и физической кинетики и термодинамики.

Для большинства работ, посвященных прогнозированию изменений эксплуатационных свойств ПМ, характерно стремление к максимально-му упрощению методов обработки кинетических кривых $Y_j(t)$. Нередко это приводит к необоснованному исключению из рассмотрения ряда процессов и в связи с этим к ошибкам в прогнозировании. В данном обзоре рассматривается ряд наиболее важных для практики вопросов проблемы прогнозирования изменений свойств ПМ при длительном хранении и эксплуатации.

II. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА КАК ХАРАКТЕРИСТИКА ЕСТЕСТВЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ИЗДЕЛИЙ

По температурным и другим природным воздействиям территория СССР разделяется на зоны холодного, умеренного и жаркого климата. Климатические районы СССР в значительной степени различаются по температурам, относительной влажности, интенсивности солнечной радиации и другим факторам¹. Так, например, средняя суточная температура меняется в пределах от -50 до $+40^{\circ}\text{C}$, ежечасные температуры от -60 до $+45^{\circ}\text{C}$, максимальные значения суточных амплитуд температур от 20 до 30°C , средняя годовая относительная влажность от 40 до 75%, суммарная солнечная радиация от 87,7 до 158,5 $\text{kкал}/\text{см}^2$, годовая сумма атмосферных осадков от 202 до 2788 мм .

Особое значение имеют температурные условия хранения изделий, во многом определяющие интенсивность физико-химических процессов. Кроме того, в ряде случаев изменение температуры окружающего воздуха приводит к возникновению в изделиях напряжений (например, суточные колебания температуры вызывают нестационарные температурные напряжения, а сезонные колебания — стационарные напряжения при наличии разницы коэффициентов термического расширения элементов конструкции).

Изменение температуры окружающего воздуха при хранении изделий в широких пределах (до 100°C) вызывает необходимость учета неизотермичности при прогнозировании свойств материалов. Решение кинетических уравнений в условиях нестационарного температурного поля может быть выполнено на ЭВМ для известных законов изменения температуры во времени².

Одним из методов учета нестационарных температурных условий является введение так называемой эквивалентной температуры^{3, 4}. Под этой величиной подразумевают такую условную постоянную температуру, при которой в материале за рассматриваемое время происходят те же изменения, что и в нестационарных температурных условиях. В работе⁴ для химических превращений, описываемых соотношением

$$\frac{dc}{dt} = -A_0 \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) f(c) \quad (2)$$

(здесь c — концентрация реагента, U — кажущаяся энергия активации процесса (в общем случае температурный коэффициент скорости процесса), A_0 — предэкспоненциальный множитель, R — универсальная газовая постоянная, $f(c)$ — некоторая функция, не зависящая от температуры), найдено выражение для эквивалентной температуры:

$$T_0 = -\frac{U}{R} \left\{ \ln \left[\frac{1}{t_0} \sum_{i=1}^n \Delta t_i \exp\left(-\frac{U}{RT_i}\right) \right] \right\}^{-1}, \quad (3)$$

где n — число интервалов Δt_i со средней температурой T_i на рассматриваемом отрезке времени t_0 .

Такое же выражение для эквивалентной температуры получено для процессов разрушения, ползучести, релаксации напряжений и др.⁴. Идентичность выражений для эквивалентной температуры обусловлена тем, что температурная зависимость скоростей различных химических и физических процессов описывается аналогичными соотношениями типа зависимости Аррениуса.

Как следует из выражения (3), эквивалентная температура является функцией кажущейся энергии активации процесса и распределения температур. Для известного распределения температур зависимость T_0 от U может быть вычислена заранее. На рис. 1 представлены графики $T_0(U)$, вычисленные по соотношению (3) для различных климатических зон СССР с использованием данных^{1*}.

Необходимо отметить, что эквивалентные и средние температуры не совпадают, а в ряде случаев между ними нет даже качественной корреляции. Так, например, средняя годовая температура в зоне умеренного

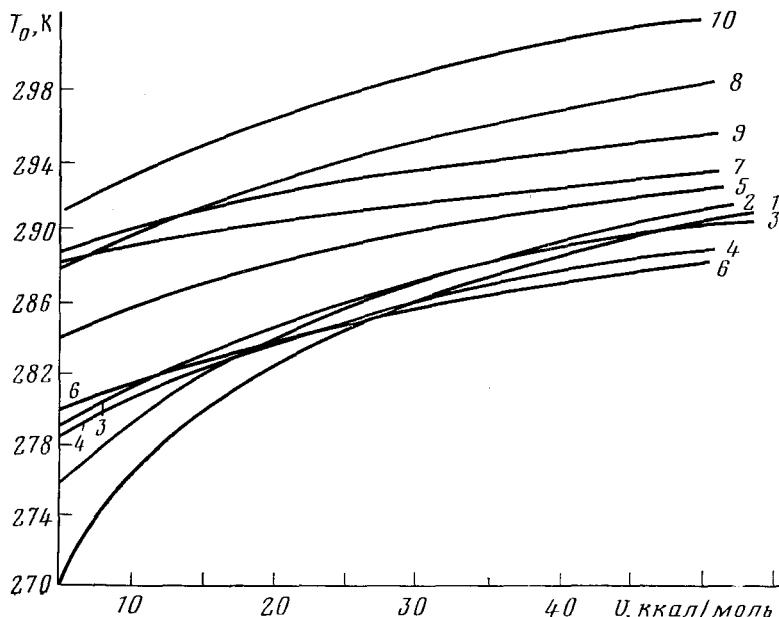


Рис. 1. Зависимость $T_0(U)$ для представительных пунктов по данным срочных наблюдений для климатических районов: 1 — очень холодный, 2 — холодный, 3 — умеренно холодный, 4 — умеренно холодный влажный, 5 — умеренно теплый, 6 — умеренно теплый влажный, 8 — жаркий сухой, 9 — умеренно жаркий влажный, 10 — очень сухой жаркий

теплого влажного климата составляет $6,0^\circ\text{C}$, а в зоне очень холодного климата она равна $-12,5^\circ\text{C}$ ¹. Для этих же климатических зон значение эквивалентных температур при $U=35$ ккал/моль составляет соответственно $13,3$ и $14,3^\circ\text{C}$ (рис. 1), т. е. более низкому значению средней годовой температуры соответствует более высокое значение эквивалентной температуры. В связи с этим ориентация на значения средних годовых температур может привести к существенным ошибкам при проведении расчетов ввиду значительной зависимости скорости процессов от температуры.

Найденная по соотношению (3) эквивалентная температура может рассматриваться не только как температура экстраполяции при прогнозировании изменения свойств материалов, но и как некоторая обобщен-

* При отсутствии данных о распределении температуры в рассматриваемом климатическом районе эквивалентную температуру можно оценить по значениям среднеминимальных и среднемаксимальных месячных температур⁵. Распределение температуры на поверхности и в объеме изделий несколько отличается от распределения температуры окружающего воздуха. При отсутствии воздействия солнечной радиации соответствующие значения T_0 будут ниже приведенных на рис. 1.

Относительная скорость процессов для различных климатических районов СССР

Климатический район	$U=15$ ккал/моль		$U=25$ ккал/моль		$U=35$ ккал/моль	
	T_0 , К	$w/w_{хол}$	T_0 , К	$w/w_{хол}$	T_0 , К	$w/w_{хол}$
Холодный	281,9	1,0	285,6	1,0	288,3	1,0
Умеренно-теплый	287,0	1,58	289,0	1,65	290,6	1,7
Сухой жаркий	291,2	2,46	294,0	3,5	296,0	4,8

ная характеристика температурных условий хранения и эксплуатации материалов. Как следует из зависимостей $T_0(U)$, приведенных на рис. 1, значения T_0 для различных климатических зон отличаются весьма существенно (до 20°). В связи с существенной зависимостью скорости процессов от температуры разница в $3-4^\circ$ по эквивалентной температуре приведет к значительному различию в скорости процессов и сроке хранения.

В таблице приведены значения T_0 и относительной скорости ($w/w_{хол}$) физико-химических процессов для различных климатических зон СССР. Скорость процессов в зоне холодного климата ($w_{хол}$) условно принята за единицу. Видно, что скорости физико-химических процессов в различных климатических районах могут отличаться в несколько раз. Между тем требуемые сроки хранения и эксплуатации изделий назначаются, как правило, едиными для всей территории СССР (в расчете на самые жесткие условия). По истечении таких сроков ресурс изделий может отличаться в несколько раз в зависимости от условий хранения.

Если учесть, что зона сухого жаркого климата составляет всего $\sim 10\%$ территории СССР (зоны холодного и умеренного климата соответственно 67 и 23% территории СССР)¹, то становятся очевидными целесообразность и экономическая эффективность дифференциации сроков хранения в зависимости от температурных условий по крайней мере для крупных дорогостоящих изделий, эксплуатируемых в условиях одного климатического района.

III. ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПМ ПРИ СТАРЕНИИ

Основой экспериментальных методов прогнозирования изменений свойств ПМ при старении являются ускоренные испытания в условиях повышенной температуры, концентрации влаги, кислорода, интенсивности радиации, напряжений и т. д.

Обзор работ⁶⁻¹⁶, появившихся за последние годы в отечественной литературе, свидетельствует о том, что кривые изменения характеристик материалов при старении в форсированных условиях имеют сложный вид. Между тем авторы этих работ при расчете ожидаемых изменений свойств материалов или их сроков хранения используют упрощенные методы обработки экспериментальных кинетических кривых. Такой подход может приводить к противоречивым оценкам ожидаемых изменений¹⁰, а также, как будет показано ниже, к ошибкам не только количественного, но и качественного характера. Это в свою очередь вызывает ошибки в определении сроков технической пригодности изделий или неоправданное завышение нормативных требований по эксплуатационным характеристикам.

В общем случае исследуемая характеристика материала может быть представлена в виде

$$Y_j = f_i(c_1, c_2, \dots, c_n), \quad (4)$$

где Y_j — рассматриваемая характеристика материала, c_i — концентрация связей i -того типа (химических, физических), определяющих уровень Y_j .

Изменение характеристики Y_j во времени определяется, очевидно, законом изменения концентрации:

$$c_i = c_i(t, T, \xi), i=1, 2 \dots n \quad (5)$$

(здесь t — время, T — температура, ξ — напряжение, доза радиации, концентрация кислорода и т. п.).

При известных механизме старения, определяющем вид функции (5), и законе формирования свойств (4) однозначно определена зависимость $Y_j = f(t, T, \xi)$, и задача прогнозирования сводится к соответствующим аналитическим расчетам при температуре хранения и эксплуатации материала. В свою очередь это предполагает исследование и установление количественных зависимостей скорости старения от различных факторов. Установление механизма старения и закона формирования свойства явились бы наилучшей гарантией достоверного прогноза.

Однако в большинстве случаев исследователь не располагает необходимой информацией о структуре соотношений (4), (5) и о соответствующих кинетических константах. В связи с этим общепринятый подход заключается в изучении кинетики изменения исследуемой характеристики материала $Y_j(t, T)$ с последующей экстраполяцией полученных результатов на реальные температурные условия.

Проанализируем возможные закономерности изменения характеристики $Y_j(t)$ (например, при термическом старении). Предположим, что зависимость (4) может быть представлена достаточно общим соотношением

$$Y_j = \sum_{i=1}^n \alpha_{ji} c_i^{m_{ji}}, \quad (6)$$

где α_{ji} , m_{ji} — коэффициенты.

Из соотношений (5), (6) следует, что даже при простых кинетических законах изменения концентраций связей характеристика Y_j сложным образом изменяется во времени. Идентичность кинетических законов изменения Y_j и c_i в относительных величинах имеет место лишь при $n=1$ и $m_{ji}=1$ (в этом случае кинетические параметры их изменений полностью совпадают). При $n=1$ и $m_{ji} \neq 1$ кинетические параметры изменения концентрации связей и характеристики не совпадают даже для простого случая изменения концентрации связей по закону первого порядка. При $n=2$ и $m_{ji}=1$ указанные кинетические параметры также различаются.

Различные эксплуатационные характеристики материала являются разными функциями концентрации одних и тех же связей. Другими словами, коэффициенты соотношения (6) для различных характеристик материала могут отличаться. В связи с этим одни и те же химические и физические превращения, происходящие в материале, могут приводить к различным изменениям тех или других эксплуатационных характеристик. Кинетические параметры изменения разных характеристик вследствие этого также могут различаться. В частности, кажущаяся энергия активации U — температурный коэффициент скорости изменения характеристики — может не совпадать с истинной энергией активации физико-химического процесса. Наличие стабильных связей и процессов рекомбинации приводит к существованию некоторого предельного значения характеристики Y_j^∞ .

В случае параллельных конкурирующих процессов первого порядка (структурообразование и деструкция) при $n=2$ и $m_{ji}=1$ имеем

$$c_1 = c_1^0 \exp(-k_1 t); \quad c_2 = c_2^\infty - (c_2^\infty - c_2^0) \exp(-k_2 t) \quad (7)$$

и

$$Y_j = \gamma_1 \exp(-k_1 t) - \gamma_2 \exp(-k_2 t) + Y_j^\infty, \quad (8)$$

где k_1, k_2 — константы скорости, c_1^0, c_2^0 — значения концентрации в момент $t=0$, c_2^∞ — предельная концентрация связей, γ_1, γ_2 — коэффициенты, являющиеся функциями c_1^0, c_2^0, c_2^∞ .

График функции (8) имеет экстремум и соответствующую асимптоту. Таким образом, при относительно простых предположениях кривые изменения характеристик материалов при старении имеют сложный характер. Между тем в практике прогнозирования изменений эксплуатационных характеристик при термическом старении обычно используют элементарные кинетические уравнения (нулевого, первого, второго порядков), ограничиваясь в случае сложных кривых $Y_j(t)$ описанием лишь их начальных участков^{9-14, 15}. При этом возможны ошибки качественного

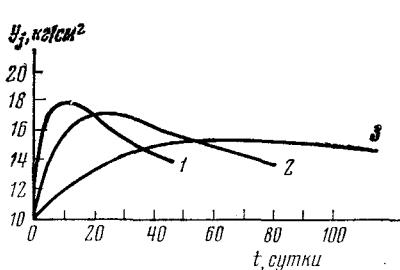


Рис. 2

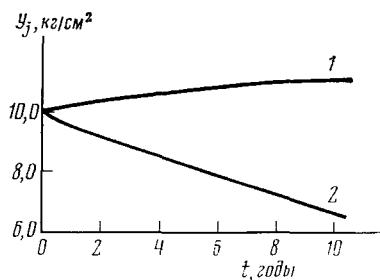


Рис. 3

Рис. 2. Расчетные кривые $Y_j(t)$ при температурах 90° (1), 80° (2), 70° (3)Рис. 3. Прогнозируемые кривые $Y_j(t)$ при 20° С: 1 — рассчитанная по начальным участкам кривых рис. 2; 2 — рассчитанная по соотношению (8)

характера. В этом легко убедиться на примере соотношения (8). Предположим, что в области температур форсированных испытаний $k_1 > k_2$; кривые $Y_j(t)$ при этом характеризуются минимумом. Прогноз, сделанный по начальным участкам этих кривых, приводит к предсказанию падения Y_j в реальных условиях. Однако вследствие различия энергий активации возможно изменение соотношения скоростей в температурном диапазоне эксплуатации материалов ($k_2 > k_1$). В этом случае изменяется характер кривой $Y_j(t)$ в реальных условиях (появляется максимум).

Проиллюстрируем это следующим примером. Пусть изменение характеристики Y_j (например, кратковременной прочности) описывается соотношением (8) при $\gamma_1 = 13,8$; $\gamma_2 = 9,8$; $Y_j^\infty = 6$ ($\text{кг}/\text{см}^2$); $k_1 = 7,4 \cdot 10^6 \exp(-14700/RT)$, сутки^{-1} ; $k_2 = 3,2 \cdot 10^{17} \exp(-30000/RT)$, сутки^{-1} . Расчетные кривые $Y_j(t)$ при температурах 90, 80, 70° С имеют вид, приведенный на рис. 2. Прогноз, сделанный по начальным участкам этих кривых (до уровня $Y_j = 12 \text{ кг}/\text{см}^2$), аппроксимированным уравнением первого порядка, предсказывает при 20° С за 10 лет увеличение Y_j до 11,1 $\text{кг}/\text{см}^2$. Расчет же прогнозируемой кривой $Y_j(t)$ по исходному уравнению (8) указывает на уменьшение характеристики с 10,0 $\text{кг}/\text{см}^2$ до 6,6 $\text{кг}/\text{см}^2$ (рис. 3).

Другим распространенным способом прогнозирования изменения свойств ПМ при термическом старении является так называемый графоаналитический метод^{10-14, 21, 22}. Суть метода заключается в определении по экспериментальным кривым $Y_j(t)$ при разных температурах времен t_{Y_j} достижения одинаковых значений Y_j . Полученные данные наносят на

график $\ln t_{Y_j} = f(1/T)$, и линейной экстраполяцией находят время при температуре эксплуатации. По совокупности найденных значений может быть построена прогнозируемая кривая $Y_j(t)$ при температуре эксплуатации.

Нетрудно убедиться, что линейная зависимость $\ln t_{Y_j}$ от $1/T$ возможна лишь для случая, когда изменение характеристик описывается кинетическим уравнением

$$\frac{dY_j}{dt} = -A_0 \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) f(Y_j). \quad (9)$$

В свою очередь это предполагает независимость параметра U от Y_j , т. е. параллельность прямых $\ln t_{Y_j} = f(1/T)$ при разных Y_j . Этим ограничивается область применения графоаналитического метода. Такое же ограничение распространяется и на известный метод коэффициентов трансформации²³. В случае экстремальных кривых применение этих методов также может привести к ошибкам качественного характера при прогнозировании изменения свойств материалов.

Из изложенного следует, что при неизвестном механизме старения для повышения достоверности прогноза изменений свойств ПМ необходимо стремиться к выявлению основных слагаемых процесса изменения Y_j и к их аналитическому описанию. Для этих целей может быть использован аппарат формальной кинетики^{23, 24}. Нередко вид кривых $Y_j(t)$ может подсказать вариант аналитической аппроксимации. Например, в случае S -образных кривых формально могут быть использованы уравнения автокатализа^{25, 26} или Колмогорова — Ерофеева^{25, 27}; экспериментальные кривые с асимптотами могут быть описаны уравнением (8). В последнем случае, в частности, параметры уравнения могут быть найдены графическими или аналитическими способами^{28, 29}, значение Y_j находится путем экстраполяции линеаризованной зависимости $dY_j/dt = f(Y_j)$, соответствующей последнему участку кривой $Y_j(t)$, к нулевому значению dY_j/dt , либо по способу*, приведенному в работе³⁰.

Для прогнозирования по кривым $Y_j(t)$ в случае неизвестного механизма старения могут быть использованы, естественно, методы математического моделирования³¹.

Укажем еще один способ аппроксимации опытных кривых $Y_j(t)$. Применяя методы разложения функций, нетрудно показать, что соотношение (6) при различных видах зависимости (5) приводит к возможному представлению функции $Y_j(t)$ в виде экспоненциального ряда:

$$Y_j = Y_j^\infty + \sum_{i=1}^n \gamma_i \exp(-k_i t), \quad (10)$$

где γ_i может быть как положительным, так и отрицательным числом. Коэффициенты уравнения (10) при этом не всегда, естественно, могут иметь четкий физический смысл, однако использование такой аппроксимации экспериментальных данных существенно повышает точность прогноза и является известной гарантией выявления основных слагаемых процесса изменения $Y_j(t)$. Коэффициенты уравнения (10) могут быть определены указанным выше способом для уравнения (8). При этом сама процедура поиска коэффициентов уравнения позволяет выявить основные стадии (слагаемые) процесса изменения $Y_j(t)$.

В качестве примера рассмотрим старение резины на основе каучука СКМС-10. На рис. 4 приведены данные по накоплению остаточной де-

* Способ основан на решении линеаризованной относительно t зависимости $Y_j = f(t)$.

формации ($\varepsilon_{ост}$) резины в природных условиях. Анализ показывает, что экспериментальные данные по старению той же резины при 50—90° С³² удовлетворительно описываются уравнением

$$\varepsilon_{ост} = \varepsilon_{ост}^{\infty} - \gamma_1 \exp(-k_1 t) - \gamma_2 \exp(-k_2 t), \quad (11)$$

где $\varepsilon_{ост}^{\infty} = 97,5\%$; $\gamma_1 = 68,5\%$; $\gamma_2 = 29,0\%$; $k_1 = 3,2 \cdot 10^8 \exp(-16300/RT)$, сутки⁻¹; $k_2 = 2,5 \cdot 10^{10} \exp(-17400/RT)$, сутки⁻¹. По полученным соотношениям были рассчитаны кривые $\varepsilon_{ост}(t)$ для районов Средней Азии и Забайкалья. Как видно из рис. 4, прогноз хорошо подтверждается данными многолетних наблюдений.

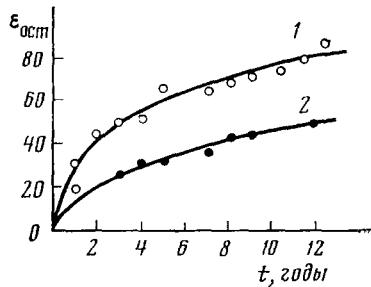


Рис. 4. Кинетика накопления остаточной деформации резины при хранении в районах Средней Азии (1) и Забайкалья (2) (расчетные кривые построены по уравнению (11) при $T_0 = 295,5$ (1) и 283 К (2), экспериментальные точки — по данным³²)

Механические напряжения могут оказывать существенное влияние на скорость химических реакций³³. Под действием механических нагрузок в полимерах происходит разрыв химических связей и образование свободных радикалов, вызывающих цепь последующих реакций³⁴. Ускоряющее действие механических напряжений на процессы термической деструкции в полиэтилене низкого давления экспериментально исследовали в работе³⁵. В³⁶ показано, что механические напряжения влияют на величину кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя константы скорости старения резин. В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций³³ это означает, что напряжения оказывают влияние не только на энергетический барьер реакций, но и на энтропию активации, отражающую необходимость определенной ориентации макромолекул.

Так как энергия активации зависит от величины напряжений, то целесообразно изучение старения материалов в напряженном состоянии при различных температурах проводить в режиме постоянного напряжения. Скорость процессов при этом подчиняется уравнению Аррениуса, которое можно использовать для экстраполяции при прогнозировании. Испытания в режиме постоянной деформации усложняют задачу прогнозирования вследствие температурной зависимости скорости релаксации напряжений. Это приводит к тому, что при разных температурах уровень напряжений оказывается различным и, следовательно, изменяется кажущаяся энергия активации процесса. Применение в данном случае для прогнозирования простой зависимости Аррениуса является неправомерным.

Установление точных количественных зависимостей скорости старения от температуры и величины напряжения позволяет методами численного интегрирования рассчитать прогнозируемые изменения характеристик материалов в условиях нестационарных напряжений и температур³⁶.

IV. ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПРОЦЕССАМИ МАССОПЕРЕНОСА

Явления массопереноса обусловлены контактом ПМ с окружающей средой и с другими элементами изделий. При этом могут иметь место как физические, так и химические превращения. Физические превращения обусловлены пластификацией, набуханием, образованием пор и т. п.; химические превращения — взаимодействием диффундирующего вещества с различными функциональными группами полимера.

При изучении взаимодействия изделия с внешней средой обычно исследуют изменение характеристики как функцию времени воздействия среды (например, увлажнения)¹⁶⁻¹⁸. Результаты таких испытаний указывают на чувствительность изделий к тем или иным воздействиям, но недостаточны для решения задач прогнозирования, так как относятся к конкретной геометрии образца, глубине проникновения и т. д.

Для прогнозирования изменений, обусловленных физическими превращениями, необходимо установить закон изменения концентрации диффундирующего вещества во времени в любой точке изделия

$$a_i = a_i(r, t) \quad (12)$$

(здесь a_i — концентрация, r — текущая координата), и зависимость характеристики материала от концентрации:

$$Y_j = Y_j(a_i). \quad (13)$$

На основе решения уравнения массопереноса²⁹

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = D \nabla^2 \mu, \quad (14)$$

где μ — химический потенциал, а D — коэффициент диффузии, определяют закон изменения концентрации $a_i(r, t)$. Зависимость характеристик материала от концентрации $Y_j(a_i)$ устанавливают экспериментально. С联合ным решением уравнений (12), (13) рассчитывают зависимость

$$Y_j = f(r, t). \quad (15)$$

Если диффундирующее вещество участвует в химических превращениях, вызывающих изменение свойств материала (как, например, вода в реакциях гидролитической деструкции³⁷⁻⁴¹), то при прогнозировании необходимо решение нестационарной кинетической задачи с учетом диффузии реагентов:

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = D \nabla^2 \mu - g(\mu), \quad (16)$$

где $g(\mu)$ — скорость убыли диффундирующего реагента (в единицах химического потенциала) вследствие химической реакции. Очевидным условием решения задачи является установление механизма и кинетики химической реакции с участием диффундирующего реагента, определяющих зависимость $g(\mu)$, и зависимости $Y_j = f(c_1, c_2, \dots, c_n, a_i)$.

Особое значение имеет вопрос о влиянии атмосферной влаги. Известно, что для многих конструкционных ПМ изменение влажности на несколько сотых долей процента приводит к существенным изменениям эксплуатационных свойств. Стремление учесть воздействие влаги при проведении ускоренных испытаний на старение (так называемое термо-влажностное старение) нередко выражается в том, что испытания при повышенных температурах проводят при уровне относительной влажности, соответствующей реальной⁴²⁻⁴⁴ (например, при температуре 80° С и

влажности 80%). При кажущемся воспроизведении влажностных условий хранения такие испытания могут привести к грубым ошибкам, так как с изменением температуры существенно меняется предельная (равновесная) влажность материала. Это приводит к неадекватным изменениям свойств материала по чисто физическим причинам.

Для разделения химических и физических превращений при термовлажностном старении может быть использован метод кондиционирования образцов, который заключается в том, что до и в процессе термовлажностных испытаний образцы материала выдерживают перед измерением характеристик при одной и той же относительной влажности и температуре до равновесного состояния. Метод кондиционирования основан на обратимости изменений свойств материала, обусловленных физическими превращениями. Зафиксированные в процессе испытаний материала изменения свойств обусловлены при этом только химическими превращениями.

Испытания по оценке изменений свойств материалов, обусловленных физическими превращениями, проводят, выдерживая образцы при различной влажности при невысокой температуре (20–25°C). При этих условиях за время эксперимента химические превращения практически не проявляются. В опытах определяют изотермы сорбции, коэффициенты диффузии и зависимость $Y_j(a_i)$.

Рассмотрим изменения эксплуатационных свойств ПМ, обусловленные химическими превращениями при термовлажностном старении. Наиболее простым примером является случай, когда исследуемая характеристика материала Y_j определяется одним типом связей, подверженных гидролитической деструкции. Принимая

$$Y_j = \alpha c^n, \frac{dc}{dt} = -k_1 c W, \frac{dW}{dt} = -k_1 c W + k_2 (W_p - W), \quad (17)$$

где W , W_p — текущая и предельная (равновесная) влажность материала, k_2 — константа скорости массообмена, получим для квазистационарного состояния ($dW/dt \approx 0$) ⁴⁵:

$$W = \frac{k_2 W_p}{k_1 c + k_2}, \frac{dc}{dt} = -\frac{k_1 c k_2 W_p}{k_1 c + k_2}. \quad (18)$$

При реализации процесса в кинетической области (например, в случае пленочных материалов) имеем:

$$k_2 \gg k_1 c, \frac{dc}{dt} = -k_1 W_p c; \frac{dY_j}{dt} = -\tilde{k}_1 Y_j; \tilde{k}_1 = n k_1 W_p. \quad (19)$$

В диффузионной области:

$$k_2 \ll k_1 c, \frac{dc}{dt} = -k_2 W_p; \frac{dY_j}{dt} = -\tilde{k}_2 Y_j^{1-1/n}, \tilde{k}_2 = n \alpha^{1/n} k_2 W_p. \quad (20)$$

Используя уравнение изотермы Фрейндлиха

$$W_p = \chi p^{1/v}, \quad (21)$$

уравнение Клаузиуса — Клайперона для равновесных систем

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{Q}{R} \quad (22)$$

(p — упругость водяного пара, Q — теплота сорбции, χ , v — коэффициенты) и уравнения температурной зависимости констант k_1 и k_2 , нетрудно показать, что

$$\tilde{k}_1 = a_1 p^{1/v} \exp\left(-\frac{U - Q/v}{RT}\right); \quad \tilde{k}_2 = a_2 p^{1/v} \exp\left(-\frac{E - Q/v}{RT}\right), \quad (23)$$

где U , E — соответственно кажущиеся энергии активации реакции и диффузии, a_1 , a_2 — коэффициенты.

Соотношения (23) определяют температурную зависимость эффективных констант скорости \tilde{k}_1 , \tilde{k}_2 изменения характеристики Y_j . Если испытания при разных температурах проводят при $p = \text{const}$, то из (23) следует, что зависимости $\ln \tilde{k}_1$ и $\ln \tilde{k}_2$ от $1/T$ являются линейными, что позволяет использовать их для прогнозирования скорости изменения Y_j при хранении материала в реальных условиях. Кажущаяся энергия активации при этом определяется разностью значений $U - Q/v$ и $E - Q/v$ соответственно.

Если испытания материалов проводятся при постоянной относительной влажности воздуха φ , то учитывая, что

$$p = p_{\text{нас}} \cdot \varphi; \quad p_{\text{нас}} = \lambda \exp(-L/RT) \quad (24)$$

($p_{\text{нас}}$ — упругость насыщенного водяного пара, L — теплота испарения, λ — коэффициент), получим

$$\tilde{k}_1 = b_1 \varphi^{1/v} \exp\left(-\frac{U - Q/v + L/v}{RT}\right); \quad \tilde{k}_2 = b_2 \varphi^{1/v} \exp\left(-\frac{E - Q/v + L/v}{RT}\right), \quad (25)$$

где b_1 и b_2 — коэффициенты. Соотношения (25) также позволяют использовать для прогнозирования линейные зависимости $\ln \tilde{k}_1$ и $\ln \tilde{k}_2$ от $1/T$ с иными, естественно, коэффициентами, чем в соотношении (23).

Приведенные выше соотношения (17) — (25) описывают изменения характеристик, происходящие вследствие химических превращений под действием воды. Соответствующие коэффициенты могут быть найдены по экспериментальным кривым $Y_j(t)$, полученным с применением метода кондиционирования образцов. Общее изменение свойств материала определяют как сумму изменений, обусловленных химическими и физическими превращениями.

Необходимо заметить, что соотношения (17) — (25) относятся к некоторым предельным ситуациям. В общем случае корректное прогнозирование изменений свойств материала возможно на основе диффузионно-кинетической модели (16).

V. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Представления о разрушении материалов как о процессе, протекающем во времени, стали общепризнанными⁴⁷⁻⁵³. Разрушение тел под действием напряжений можно рассматривать как химическую реакцию деструкции, активируемую напряжением. Различные типы реакций проанализированы в работах⁵⁴⁻⁵⁸ и обзоре Деюна и сотр.*.

Время до разрушения материала при действии постоянного напряжения (σ) в условиях постоянной температуры называют долговечностью материала (τ). Основой для прогнозирования долговечности являются экспериментальные зависимости $\tau(\sigma)$. Наибольшее распространение

* См. Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Е. В. Полианчик, Л. П. Смирнов. Успехи химии, 49, 1574 (1980).

ние получили эмпирические зависимости (при $T=\text{const}$):

$$\tau = A \exp(-\alpha\sigma), \quad (26)$$

$$\tau = B\sigma^{-m} \quad (27)$$

где α, m, A, B — коэффициенты.

Соотношение (26) обычно выполняется для жестких ПМ, соотношение (27) — для эластомеров. Как показано в работах ^{55, 60}, зависимости (26), (27) являются некоторыми предельными случаями более общих зависимостей $\tau(\sigma)$; область их применения определяется величиной напряжений. Соотношение (27), как правило, выполняется в области малых напряжений, (26) — в области более высоких напряжений. Поскольку в опытах по определению зависимости $\tau(\sigma)$ фиксируется время до разрушения образца под действием напряжения, величина τ часто называется механической долговечностью.

При хранении и эксплуатации изделия из ПМ находятся под воздействием изменяющихся во времени напряжений и температур. Расчет долговечности в этих условиях может быть проведен на основании тех или иных моделей процесса (физических, химических, механических) ^{48, 49, 55–58, 60, 61}.

Разрушение материала характеризуется степенью накопления повреждений. С позиций химической кинетики степень накопления повреждений в материале измеряется отношением количества разорванных связей к общему числу связей на единицу площади поперечного сечения образца. В механике сплошных сред меру поврежденности при постоянном действующем напряжении характеризуют отношением времени нагружения к долговечности, либо отношением действующего напряжения к разрушающему, а также и другими критериями, а в нестационарных условиях — соответствующими интегральными функциями. Критерием разрушения является предельное значение степени накопления повреждений, обычно приравниваемое к единице.

Наибольшее распространение в инженерной практике получили критерии Бейли ^{48, 49}

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{\tau(\sigma, T)} = 1, \quad (28)$$

Ильюшина ⁶⁰

$$\int_0^{t_p} \frac{d\sigma}{S(t_p - t)} = 1 \quad (29)$$

и др. ^{61, 62} (в этих соотношениях t — время нагружения, t_p — время до разрушения, S — разрушающее (постоянное) напряжение). Являясь феноменологическими по своему происхождению, эти критерии имеют в ряде случаев физическое обоснование. Например, применимость критерия Бейли с позиций кинетики развития трещин рассмотрена в ⁶³.

По указанным критериям в инженерной практике накоплен большой опыт и установлены границы их применения. Наиболее простым является критерий Бейли (28), выражающий принцип суммирования повреждений, но не учитывающий историю нагружения. Критерий Ильюшина (29) в отличие от критерия Бейли отражает историю нагружения, а нелинейные критерии, рассмотренные в ^{60–62}, позволяют более точно учесть сложные законы нагружения и механического поведения тел посредством эмпирических коэффициентов.

Как отмечалось, критерии разрушения используются для оценки времени «жизни» материала (изделия) в условиях нестационарной напряженности. Свойства материала при этом предполагаются неизменными. В реальных условиях хранения и эксплуатации свойства ПМ изменяются вследствие процессов старения, массопереноса и т. п. Реальная долговечность материала при этом может существенно отличаться от долговечности, прогнозируемой по результатам механических испытаний, при которых действие других факторов, кроме напряжений, обычно исключено⁶³.

Для прогнозирования реальной долговечности могут быть использованы критерии длительной прочности, обобщенные на случай физико-химических превращений. В качестве наиболее простого примера рассмотрим критерий Бейли, который для этого случая может быть записан в виде

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{\tau(\sigma, T, \eta)} = 1, \quad (30)$$

где η — степень изменения свойств материала вследствие физико-химических превращений. Принимая в соответствии с (27)

$$\tau = B(\eta) \sigma^{-m(\eta)} \quad (31)$$

и учитывая, что $\eta = \eta(t)$, получим из (30) при $\sigma, T = \text{const}$:

$$\int_0^{\tau_s} B^{-1}(t) \sigma^{m(t)} dt = 1, \quad (32)$$

где τ_s — время до разрушения материала при постоянных напряжении и температуре (долговечность). Установив закономерности изменения $B(t)$ и $m(t)$ при старении, массообмене и других превращениях, можно рассчитать по соотношению (32) значение долговечности. В общем случае вычисления по соотношению (30) или (32) проводятся методом численного интегрирования.

Для выяснения принципиальных особенностей зависимости $\tau_s(t)$ рассмотрим следующий пример. Известно, что при старении многих ПМ до степени превращения 25—50% показатель m в соотношении (27) практически не изменяется; изменение долговечности обусловлено изменением коэффициента B . Полагая, что коэффициент B изменяется вследствие старения по уравнению первого порядка

$$B = B_0 \exp(-kt), \quad (33)$$

где k — константа скорости старения, получим после интегрирования соотношения (32):

$$\tau_s = k^{-1} \cdot \ln(1 + kB_0\sigma^{-m}) = k^{-1} \ln(1 + k\tau_0), \quad (34)$$

где $\tau_0 = B_0\sigma^{-m}$ — долговечность, определяемая действием механических напряжений. При $k\tau_0(\sigma) \ll 1$ имеем:

$$\ln(1 + k\tau_0) \approx k\tau_0; \tau_s \approx \tau_0. \quad (35)$$

Это условие ограничивает область применения уравнений (26) и (27) для прогнозирования прочности и долговечности материалов. При $k\tau_0 \gg 1$ имеем $\tau_s < \tau_0$, т. е. реальная долговечность ниже механической.

Очевидно, при $\sigma \gg (kB_0)^{1/m}$ получим:

$$\ln \tau_s = \ln B_0 - m \ln \sigma, \quad (36)$$

а при

$$\sigma \ll (kB_0)^{1/m}$$

$$\tau_s = k^{-1} \ln (kB_0) - mk^{-1} \ln \sigma \quad (37)$$

Таким образом, линейная зависимость $\ln \tau_s = f(\ln \sigma)$ переходит в линейную зависимость $\tau_s = f(\ln \sigma)$. При построении в координатах $(\ln \sigma, \ln \tau_s)$ наблюдается характерный перегиб кривой долговечности (рис. 5). Различие между значениями долговечности τ_s и τ_0 , как видно из рис. 5, при малых напряжениях может достигать двух десятичных порядков.

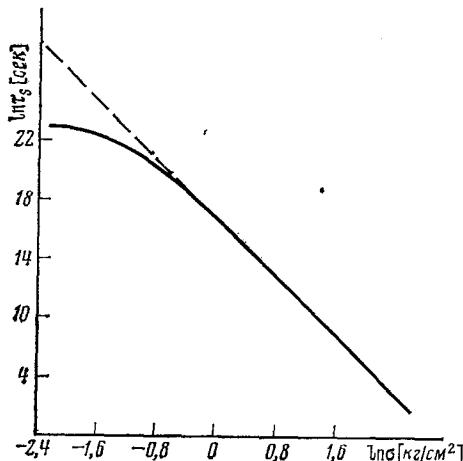


Рис. 5

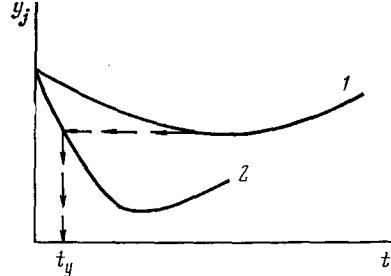


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\ln \tau_s$ от $\ln \sigma$ при $B_0 = 10^7$ сек, $m = 5$, $k = 5,7 \cdot 10^{-9}$ сек $^{-1}$ (пунктиром показан ход кривой при отсутствии превращений)⁶⁴

Рис. 6. Схема выбора продолжительности испытаний: 1 — прогнозируемая кривая изменения характеристики материала $Y_j(t)$ в условиях хранения или эксплуатации при $T = T_0$; 2 — кривая изменения характеристики материала в условиях ускоренных испытаний при $T = T_y$

Подобный подход к прогнозированию долговечности ПМ в условиях физико-химических превращений может быть использован практически для любых законов изменения параметров механической долговечности и других критериев длительной прочности. Необходимым условием для этого является исследование кинетики физико-химических превращений и установление связи параметров механической долговечности со степенью превращения.

VI. УСКОРЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПМ

Изделия из ПМ отличаются от образцов материалов в первую очередь наличием напряжений, обусловленных геометрией и габаритами изделий, а также внешними воздействиями. Для оценки сохраняемости изделий из ПМ часто прибегают к ускоренным испытаниям, т. е. проводят испытания изделия в целом или отдельных его узлов на воздействие различных эксплуатационных факторов (температуры и влажности окружающего воздуха, перепадов температур, радиации, нагрузок).

Нередко ускоренные испытания изделия без детального выяснения закономерностей изменения свойств материалов рассматривают как единственный способ прогнозирования их сохраняемости. При этом задачей выбора условий таких испытаний считают моделирование условий эксплуатации⁶⁵. Такой подход едва ли следует признать целесообразным, так как обоснованный выбор режима испытаний невозможен без знания закономерностей изменения свойств материалов. Кроме того возможен случай, когда прогнозируемые изменения характеристик изделия в условиях хранения и эксплуатации могут составлять доли процента, проведение сложных дорогостоящих испытаний в этом случае будет лишено смысла.

Задачей ускоренных испытаний, по нашему мнению, является не моделирование внешних факторов, а воспроизведение тех изменений характеристик изделий, которые ожидаются в процессе хранения и эксплуатации. Эти испытания проводят с целью подтверждения прогнозируемых изменений характеристик изделий под воздействием различных факторов лишь в тех случаях, когда прогнозируемые изменения являются существенными и отрицательно влияют на работоспособность изделия, а учет изменений всех характеристик изделия в их совокупности затруднен. Режим ускоренных испытаний изделий может быть выбран только на основе изучения кинетики изменения характеристик материалов. Параметры испытаний выбираются из условия воспроизведения одинаковой степени изменения эксплуатационных свойств ПМ в условиях эксплуатации и при ускоренных испытаниях:

$$\Delta Y_j(t_0, \chi_0) = \Delta Y_j(t_y, \chi_y). \quad (38)$$

Здесь t_0 и t_y — срок хранения и длительность ускоренных испытаний; χ_0 и χ_y — параметры режимов хранения и ускоренных испытаний (температура, напряжение, относительная влажность, доза радиации и др.). Частными случаями являются испытания по воспроизведению изменений свойств материала при старении, массопереносе и действии напряжений.

Испытания на термическое старение проводят, выдерживая изделия при выбранной постоянной температуре T_y в течение так называемого эквивалентного времени t_y . В простых случаях, когда изменение Y_j описывается уравнением (9), время t_y может быть рассчитано по соотношению^{65, 66}:

$$t_y = t_0 \exp \left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_y} - \frac{1}{T_0} \right) \right]. \quad (39)$$

Расчет значения эквивалентного времени t_y по соотношению (39) без учета конкретных кинетических закономерностей $Y_j(t)$ может привести к существенным ошибкам. В связи с этим наиболее общий способ определения t_y заключается в следующем. На основании установленных кинетических закономерностей изменения характеристики материала при старении строят прогнозируемую кривую $Y_j(t)$ в заданных условиях хранения ($T = T_0$) и кривую $Y_j(t)$ в форсированных условиях ($T = T_y$). По прогнозируемой кривой определяют наибольшие изменения Y_j и находят время t_y достижения этих изменений при $T = T_y$ (рис. 6). При этом следует учитывать, что в случае сложных процессов максимальные изменения свойств не всегда могут быть воспроизведены при ускоренных испытаниях. Так, для процессов, описываемых уравнением (8), существует температура T_* , выше которой никакие изменения, происходящие в реальных условиях хранения, не могут быть воспроизведены вследствие инверсии кривых $Y_j(t)$. Это вызвано отнюдь не изменением механизма про-

цессов, а изменением соотношения их констант скорости. Значение T_* определяется выражением

$$T_* = \frac{U_1 - U_2}{R \ln (A_1/A_2)}, \quad (40)$$

где U_1 и U_2 — кажущиеся энергии активации, а A_1 и A_2 — предэкспоненты соответствующих констант скорости. Следует иметь в виду, что при $T < T_*$ могут быть воспроизведены лишь те изменения, которые не пре-восходят уровня, соответствующего T_* .

При ускоренных испытаниях изделий, состоящих из различных ПМ, возникает задача имитации нескольких процессов. Выбор эквивалентного времени t_y по значению кажущейся энергии активации некоторого процесса для какого-то одного материала может привести к слишком глубоким или, наоборот, недостаточно заметным превращениям других материалов. Анализ показывает, что задача воспроизведения реальных изменений Y , в многоэлементном изделии имеет строгое решение лишь в отдельных случаях. К их числу относятся случаи, когда уравнение (9) выполняется для каждого элемента (материала) и существует определенное соотношение между кинетическими параметрами⁶⁶.

Параметры режимов ускоренных испытаний на воздействие процессов массопереноса также могут быть выбраны из условия достижения одинаковых изменений свойств при хранении и ускоренных испытаниях. Для этого на основе решения уравнений массопереноса рассчитывают изменение концентрации диффундирующего вещества в условиях хранения и при ускоренных испытаниях: $a_i = f(t, r)$. По полученным данным, используя зависимость $Y_i = f(a_i)$, строят кривые $Y_i = f(t, r)$, из которых определяют продолжительность испытаний по схеме рис. 6. Ускоренные испытания в данном случае проводят при повышенной температуре и концентрации диффундирующего вещества (например, влажности воздуха). Эти испытания могут быть совмещены с испытаниями по воспроизведению изменений свойств материала при старении.

Изделия из ПМ в условиях хранения испытывают длительное воздействие напряжений. К их числу относятся напряжения, обусловленные массовыми силами, стационарные и нестационарные температурные напряжения, вызванные сезонными и суточными изменениями температуры и др. Обоснованные режимы ускоренных испытаний по проверке силовых воздействий (уровень напряжений, амплитуда, температура, продолжительность) выбираются из условий идентичности накопления повреждений при хранении и при ускоренных испытаниях⁶⁶:

$$\pi(T_0, \sigma_0^3, \eta_0, t_0) = \pi(T_y, \sigma_y^3, \eta_y, t_y), \quad (41)$$

где π — уровень накопленной поврежденности, σ^3 — эквивалентные напряжения в изделии.

При использовании в качестве меры накопления повреждений (π) интеграла Бейли указанное условие записывается в виде:

$$\int_0^{t_0} \frac{dt}{\tau(\sigma_0^3, T_0, \eta_0)} = \int_0^{t_y} \frac{dt}{\tau(\sigma_y^3, T_y, \eta_y)}. \quad (42)$$

Рассмотрим следующий пример. Предположим, что изделие из ПМ хранится при температуре T_0 и напряжении σ_0^3 в течение времени t_0 . Для проведения ускоренных испытаний выбраны значения σ_y^3 и T_y . Принимая

для простоты $\eta_0 = \eta_y = 0$, получим из (42):

$$t_y = t_0 \frac{\tau(\sigma_y^3, T_y)}{\tau(\sigma_0^3, T_0)} . \quad (43)$$

В том случае, когда зависимость $\tau(\sigma)$ определяется соотношением (27), при $T_y = T_0$ имеем:

$$t_y = t_0 \left(\frac{\sigma_0^3}{\sigma_y^3} \right)^m . \quad (44)$$

Так как обычно для ПМ $m > 6$, то повышение напряжений в режиме ускоренных испытаний позволяет резко сократить их длительность. Например, при $\sigma_y^3 = 2\sigma_0^3$ и $m = 7$ получим $t_y < 0,01 t_0$ при $T_y = T_0$.

В случае экспоненциальной зависимости долговечности от σ (26), из (43) следует:

$$t_y = t_0 \exp [\alpha (\sigma_0^3 - \sigma_y^3)] . \quad (45)$$

При $\sigma = \text{const}$ обычно ^{48, 49} имеет место соотношение:

$$\tau = p \exp (U_p/RT) \quad (46)$$

(U_p — кажущаяся энергия активации разрушения, p — коэффициент). Из (43) и (46) следует, что при $\sigma_y^3 = \sigma_0^3$

$$t_y = t_0 \exp \left[\frac{U_p}{R} \left(\frac{1}{T_y} - \frac{1}{T_0} \right) \right] . \quad (47)$$

Приведенные соотношения свидетельствуют о возможности силового и температурного форсирования ускоренных испытаний изделий.

Подобный подход может быть использован и для проверки циклических силовых воздействий ⁶⁶. По соотношению (41) могут быть рассчитаны длительность термостатирования изделий при отрицательных температурах и количество циклов, имитирующих воздействие суточных колебаний температуры.

* * *

Из изложенного выше следует, что стремление к чрезмерному упрощению методов обработки кинетических кривых, определения параметров ускоренных испытаний может привести к грубым ошибкам, в том числе и качественного характера.

Основой корректного прогнозирования является исследование кинетики изменения свойств материалов под воздействием различных факторов и механизма протекающих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 16350-70. Климат СССР. Районирование и характеристики климатических параметров для промышленных изделий.
2. В. Е. Зоткин, В. Н. Воробьев, Стандарты и качество, 1978, № 8, 52.
3. Б. Д. Гойхман, А. Д. Мощенский, Л. В. Селезнева, Каучук и резина, 1968, № 4, 49.
4. Б. Д. Гойхман, Т. П. Смехунова, Физико-химическая механика материалов, 1977, № 1, 92.
5. Л. С. Фельдштейн, М. Г. Мурадова, Л. Г. Ангерт, Каучук и резина, 1974, № 6, 26.
6. А. Г. Дементьев, О. Г. Тараканов, П. И. Селиверстов, Е. В. Белова, Пластич. массы, 1974, № 5, 47.
7. А. К. Житинкина, А. Г. Дементьев, Н. А. Толстых, О. Г. Тараканов, Там же, 1974, № 5, 50.

8. А. Г. Дементьев, О. Г. Тараканов, П. И. Селиверстов, Е. В. Белова, Там же, 1974, № 5, 52.
9. И. Ф. Легрей, М. Н. Бокшицкий, Там же, 1974, № 2, 54.
10. Э. И. Кириллова, Там же, 1973, № 3, 49.
11. Н. П. Лазарева, С. С. Хинькис, М. Ф. Утюгов, М. С. Бородулина, Т. С. Соколова, Е. П. Матвеева, Там же, 1973, № 7, 75.
12. Н. Н. Павлов, В. А. Садэ, Г. А. Кудрявцева, Там же, 1974, № 3, 52.
13. Е. Л. Виноградов, Л. И. Годунова, А. М. Лобанов, Н. В. Лысенко, Л. М. Терентьев, С. С. Хинькис, Там же, 1976, № 4, 44.
14. А. Г. Дементьев, Л. Н. Малинин, В. В. Страхов, В. К. Ананьев, Там же, 1977, № 1, 52.
15. Е. Л. Виноградова, М. Г. Брук, А. Л. Вдовина, Там же, 1977, № 5, 51.
16. М. Э. Саркисян, В. Л. Кравченок, В. С. Петров, Механика композитных материалов, 1, 163 (1979).
17. В. М. Щербаков, С. В. Мазур, Х. В. Соломон, В. М. Гальперина, Пластич. массы, 1962, № 10, 37.
18. Г. О. Гатевосъян, И. Г. Кузнецова, Там же, 1963, № 2, 52.
19. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», М., 1964.
20. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, И. И. Гольберг, ДАН СССР, 53, 331 (1946).
21. ГОСТ 9033-74. Резины. Метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении.
22. ГОСТ 9035-74. Резины. Метод ускоренного определения гарантейного срока хранения уплотнительных деталей неподвижных соединений.
23. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», М., 1969.
24. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964.
25. А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, сер. математ., 3, 355 (1937).
26. Б. В. Ерофеев, ДАН СССР, 52, 515 (1946).
27. Д. Янг, Кинетика разложения твердых веществ, «Мир», М., 1969.
28. А. А. Татарников, Каучук и резина, 1976, № 3, 34.
29. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, «Высшая школа», М., 1967.
30. Н. Е. Shenk, Int. J. Chem. Kinet., 6, 577 (1973).
31. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике, ред. Л. С. Полак, «Наука», М., 1969.
32. М. С. Добросклонская, В. Г. Ребизова, А. С. Косенкова, Каучук и резина, 1968, № 4, 9.
33. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
34. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Соминский, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 29, 358 (1959).
35. В. Е. Корсуков, В. И. Веттегрен, И. И. Новак, Л. П. Зайцева, Высокомол. соед., 16, 1538 (1974).
36. Г. И. Сарсер, Б. Д. Гойхман, Н. Г. Калинин, А. Н. Тынный, Физ.-хим. механика материалов, 1975, № 1, 89.
37. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, М., 1959.
38. Г. Е. Заиков, Ю. В. Моисеев, Пластич. массы, 1972, № 11, 43.
39. Л. В. Иванов, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 14A, 1057 (1972).
40. Л. В. Иванова, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2501.
41. Г. Е. Заиков, Успехи химии, 44, 1805 (1975).
42. ГОСТ 21126-75. Изделия электротехнические. Материалы, покрытия, узлы и детали. Методы ускоренных испытаний на долговечность и сохраняемость в агрессивных средах. Общие положения.
43. ГОСТ 9044-75. Покрытия лакокрасочные. Ускоренные методы определения светостойкости.
44. ГОСТ 17171-71. Пластмассы. Методы испытания на старение под воздействием искусственных климатических факторов.
45. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», М., 1967.
46. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, т. 1, ИЛ, М., 1948.
47. С. Н. Журков, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 3, 1767 (1967).
48. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», М., 1974.
49. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокопластичных материалов, «Химия», М.—Л., 1964.
50. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, «Химия», М.—Л., 1964.
51. У. Дж. Кнаусс, Механика (периодический сборник переводов иностранных статей), 1974, № 2, 116.
52. С. В. Henderson, Р. Н. Grahamand, С. Н. Robinson, Inst. Journ. of Fract. Mechan., 6, 33 (1970).

-
53. A. S. Krausz, H. Eyring, *Deformation Kinetics*, Wiley, Intersci., N. Y., 1975.
 54. A. Tobolsky, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **11**, 125 (1943).
 55. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, *ДАН СССР*, **215**, 1157 (1974).
 56. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, С. Н. Блошенко, *Высокомол. соед.*, **A19**, 86 (1977).
 57. Г. Б. Манелис, Е. В. Полианчик, *Там же*, **A20**, 125 (1978).
 58. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, *ДАН СССР*, **217**, 139 (1974).
 59. Б. Д. Гойхман, *Проблемы прочности*, 1972, № 8, 18.
 60. А. А. Ильюшин, *Механика твердого тела*, № 3, 21.
 61. В. В. Москвитин, *Сопротивление вязкоупругих материалов*, «Наука», М., 1972.
 62. Ю. Я. Барт, В. П. Трифонов, А. Б. Козаченко, Н. И. Малинин, *Механика полимеров*, **5**, 791 (1975).
 63. И. Г. Баренблatt, В. М. Ентов, Р. А. Салганик, *Механика твердого тела*, **1967**, № 2, 148.
 64. Б. Д. Гойхман, *Физ.-хим. механика материалов*, **1975**, № 3, 65.
 65. В. Е. Зоткин, *Стандарты и качество*, **1977**, № 9, 62.
 66. Б. Д. Гойхман, *Пластич. массы*, **1971**, № 2, 56.
-