



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101933** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
G01N 13/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

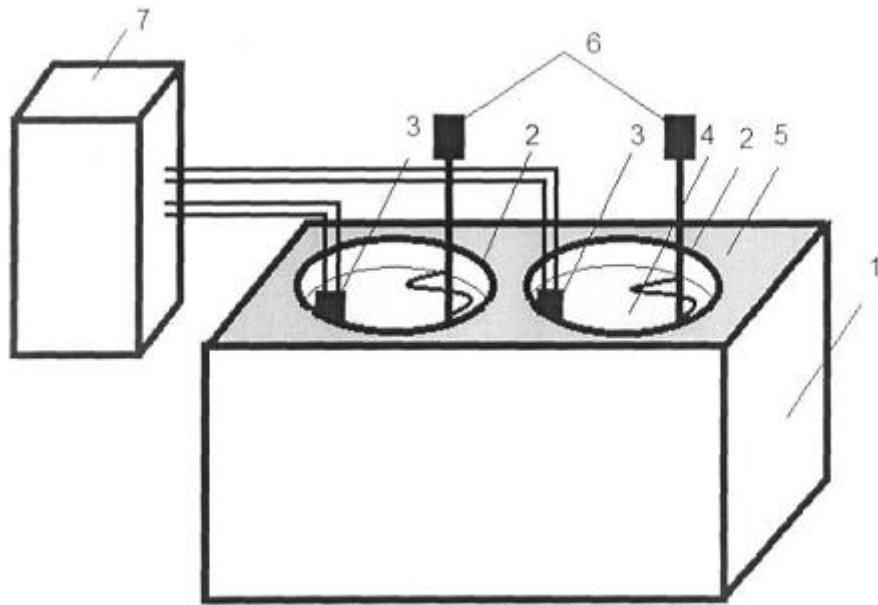
(21) Номер заявки:	а 2012 09375	(73) Власник(и):	НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", пр. Перемоги, 37, м. Київ-56, 03056 (UA)
(22) Дата подання заявки:	31.07.2012	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	CN 201897561 U, 13.07.2011 Bouguedat Djaffar et al. Thermal ageing effects on the properties of ethylene- propylene-diene monomer (EPDM). Annales de Chimie - Science des matériaux. - 2008.- article vol 33/ 4. - P. 303-313 (abstract) Назаров В. Г. и др. Моделирование потерь пластификаторов из материалов на основе поливинилхлорида // Высокомолекулярные соединения, серия Б. - 1991. - Т. 33, № 12. - С. 927-934 Ткачев Б. И., Попова Н. Г. Исследование кинетики потери пластификатора при термостарении ПВХ-пластиката // Деструкция и стабилизация полимеров: Тезисы докладов 9-й Конференции. Москва, 16-20 апр., 2001. - М.: Б. и. 2001. - С. 199-200 Лирова Б. И. и др. Миграционные процессы в пластифицированных композициях на основе поливинилхлорида. Деструкция и стабилизация полимеров: Тезисы докладов 9-й Конференции. Москва, 16-20 апр., 2001. М.: Б. и. 2001. - С. 109-110
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	13.05.2013		
(41) Публікація відомостей про заявку:	26.11.2012, Бюл.№ 22		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	13.05.2013, Бюл.№ 9		
(62) Номер та дата подання попередньої заявки, з якої виділено заявку, позначену кодом (21):	а2011 05518, 29.04.2011		
(72) Винахідник(и):	Бакунцев Олександр Васильович (UA), Кириленко Всеволод Михайлович (UA), Мазурок Наталія Степанівна (UA)		

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ГРАНИЧНИХ ВТРАТ ПЛАСТИФІКАТОРА ПЛАСТИФІКОВАНИМИ ПОЛІМЕРАМИ

(57) Реферат:

Винахід належить до вимірювальної техніки і може бути використаний при визначенні граничних втрат пластифікатора пластифікованими полімерами для апріорної оцінки швидкості старіння і терміну служби конструкційних і електротехнічних матеріалів. Заявлений спосіб передбачає визначення залежності відносної зміни маси пластикату від часу. Відрізняється від відомих способів тим, що час релаксації дифузійного процесу визначається не часом встановлення сорбційної рівноваги, а часом досягнення максимального значення стандартним відхиленням відносної зміни маси матеріалу в процесі видалення пластифікатора. Використання цього способу дозволяє від 3 до 13 разів зменшити час, необхідний для визначення граничних втрат пластифікатора у порівнянні з відомими способами.

UA 101933 C2



Фиг. 1

Винахід належить до вимірювальної техніки і може бути використаний при визначенні граничних втрат пластифікатора пластифікованими полімерами для апріорної оцінки швидкості старіння і терміну служби конструкційних і електротехнічних матеріалів, відмови яких обумовлені погіршенням механічних характеристик внаслідок зменшення концентрації пластифікатора в процесі експлуатації.

В даний час для визначення граничних втрат пластифікатора використовують способи, засновані на використанні закономірностей екстракції пластифікатора з пластикату.

Відомий спосіб визначення граничних втрат (граничної розчинності) речовин, що екстрагуються з пластмас в навколишнє середовище, наприклад мінеральне масло, або при дії на них хімічних реагентів, заснований на проведенні досліджень відносної зміни $\mu(t)$ маси зразка полімеру $m(t)$ після витримки його у відповідному середовищі впродовж часу t відносно первинної маси m_0 [1]:

$$\mu(t) = 1 - \frac{m_0 - m(t)}{m_0}.$$

Дослідження проводять до встановлення сорбційної рівноваги на рівні 10^{-4} г стабілізації маси зразка. Відносна маса μ_r , що відповідає сорбційній рівновазі, визначає граничні втрати пластифікатора з пластикату в мінеральному маслі [1]

$$\mu_r = \frac{m_0 - m(t_\infty)}{m_0} = 1 - \mu(t_\infty).$$

Основними недоліками цього способу є довга тривалість експериментального дослідження маси полімерів.

Найбільш близьким, прийнятим за найближчий аналог, є спосіб, заснований на апроксимації експериментальної залежності відносної зміни маси пластикату під впливом мінерального масла від часу виразом, що відповідає рішенням задачі для одновимірної і ізотропної дифузії для тіла скінченних розмірів з поглинальними границями [2].

Головним недоліком цього відомого способу є також довга тривалість експериментального дослідження граничних втрат, яка визначається часом досягнення стабільної маси зразка на рівні 10^{-4} г, що відповідає заданому температурному режиму [2].

Задачею винаходу є зменшення тривалості експериментального дослідження процесу міграції пластифікатора з пластикату шляхом статистичного аналізу відносної зміни маси сукупності полімерних зразків під впливом мінерального масла за рахунок того, що час, який відповідає максимальному значенню стандартного відхилення відносної зміни маси, визначається часом релаксації дифузійного процесу.

Поставлена задача вирішується тим, що пропонується спосіб визначення граничних втрат пластифікатора пластифікованими полімерами, який включає дослідження відносної зміни їх маси під впливом мінерального масла заданої температури, обчислення кінетичної залежності математичного сподівання і стандартного відхилення відносної зміни маси сукупності зразків пластикату з нормальним розподілом по товщині, проведення дослідження до часу встановлення максимального значення стандартним відхиленням, визначення за цим часом граничних втрат $\mu_r(t_{\max})$ за формулою

$$\mu_r(t_{\max}) = \frac{1 - m_{\mu(t_{\max})}}{0,6321}, \quad (1)$$

де t_{\max} - час встановлення максимального значення стандартним відхиленням відносної зміни маси сукупності зразків, якій властиве математичне сподівання товщини m_h ; $m_{\mu(t_{\max})}$ - математичне сподівання відносної зміни маси сукупності в момент часу t_{\max} .

Суть винаходу пояснюється кресленнями де на фіг. 1 зображений пристрій для технічної реалізації винаходу, на фіг. 2 і фіг. 3 представлені відповідно залежності математичного сподівання і стандартного відхилення відносної зміни маси сукупності полімерних зразків від часу перебування в мінеральному маслі для трьох температурних режимів: 23 °С, 60 °С, 77 °С.

Ідея способу визначення граничних втрат, що використовується в найближчому аналозі, засновується на апроксимації кінетичної залежності відносної зміни маси полімерного зразка рішенням рівняння одновимірної і ізотропної дифузії для тіла скінченних розмірів з поглинальними границями [2], згідно з яким вдалося встановити, що головною причиною статистичного розсіювання відносної зміни маси сукупності полімерних зразків в кожному часовому перерізі t дифузійного процесу може бути їх товщина за умови, що вона є випадковою величиною H :

$$M(t) = 1 - \mu_r \left(1 - \exp \left(- \frac{\pi^2 D t}{H^2} \right) \right),$$

де - $M(t)$ кінетична залежність випадкової величини відносної зміни маси M сукупності.

У технологічному процесі синтезування матеріалів розсіювання їх товщини формується під впливом багатьох незалежних або слабкозалежних технологічних факторів, таких як флуктуації технологічного процесу, неоднорідності застосовуваних речовин, нестабільності в контролі над операціями (похибки вимірювальних приладів, індивідуальні здатності операторів) й т.п. За умови, що кожен із цих факторів спричиняє порівняно малий вплив на сумарне формування товщини матеріалу, можливо припустити, що випадкова величина H розподілена за нормальним законом. Відомо [4], що для сукупностей цей закон набуває чинності, якщо їх чисельність не менше 30 штук.

Згідно з [3] у разі нормального закону розподілу випадкової величини H , математичне очікування $m_{\mu(t)}$ і стандартне відхилення $\sigma_{\mu(t)}$ відносної зміни маси зразків сукупності в кожному часовому перерізі дослідження t виражаються формулами:

$$m_{\mu(t)} = 1 - \mu_r \left(1 - \exp \left(- \frac{\pi^2 D t}{m_h^2} \left(1 - 2 - \frac{\pi^2 D t \sigma_h^2}{m_h^4} \right) \right) \right); \quad (2)$$

$$\sigma_{\mu(t)} = \sqrt{\mu_r \left(\exp \left(- 2 \frac{\pi^2 D t}{m_h^2} \left(1 - 4 \frac{\pi^2 D t \sigma_h^2}{m_h^4} \right) \right) - \exp \left(- 2 \frac{\pi^2 D t}{m_h^2} \left(1 - 2 \frac{\pi^2 D t \sigma_h^2}{m_h^4} \right) \right) \right)}, \quad (3)$$

де m_h , σ_h - математичне очікування і стандартне відхилення товщини відповідно. Згідно з останньою формулою, стандартне відхилення відносної зміни маси пластикату з часом є явною функцією, що складається з суперпозиції двох експонент, і характеризується наявністю максимуму, що визначається часом релаксації дифузійного процесу τ :

$$t_{\max} = \tau = \frac{m_h^2}{\pi^2 D}.$$

Це співвідношення дало змогу встановити граничні втрати (1) пластифікаторів пластифікованими полімерами з урахуванням малості співвідношення $2\sigma_h^2/m_h^2 \approx 0$, яке має місце для реальних виробів. З формули (1) випливає, що тривалість дослідження граничних втрат пластифікатора визначається часом t_{\max} встановлення максимального значення функції стандартного відхилення.

Практична реалізація запропонованого способу та випробування проводилися на трьох сукупностях по 100 ПВХ-зразків, які виготовлялися методом нарізування прямокутних пластин з одного рулону ПВХ-пластикату. Маса зразка становила 0,2-0,3 г при орієнтовних розмірах $50 \times 10 \times 0,25$ мм. Товщина зразків кожної сукупності розподілялася за нормальним законом з математичним сподіванням і стандартним відхиленням для першої сукупності - $m_{h1} = 0,2473$ мм,

$\sigma_{h1} = 0,0029$ мм, для другої - $m_{h2} = 0,2542$ мм, $\sigma_{h2} = 0,0037$ мм і для третьої - $m_{h3} = 0,2587$ мм, $\sigma_{h3} = 0,0032$ мм.

Перед проведенням дослідження були підготовлені три сукупності зразків, які короткочасно обмивалися водою з метою видалення забруднень і витримувалися не менш доби при кімнатній температурі. Сукупності піддавалися дії мінерального масла різної температури 23°C , 60°C і 77°C . Зразки першої сукупності були поміщені у кварцову склянку з мінеральним маслом кімнатної температури. Зразки другої й третьої сукупності - у кварцові склянки пристрою для технічної реалізації винаходу з попередньо нагрітим мінеральним маслом. Обсяг мінерального масла значно перевищував обсяг зразків для того, щоб масло повністю поглинало пластифікатор, що видаляється, і не насичувалося. Зразки підвішувалися на нитці вертикально всередині кварцової склянки на відстані один від одного. Мінеральне масло в кварцових склянках безперервно перемішувалося для вирівнювання його температури і досягнення рівномірності видалення пластифікатора з поверхні пластикату в обсяг масла.

Періодично зразки виймали з мінерального масла і витримували на ґратах для його стікання, а для залишкового видалення поміщалися у фланелеву тканину і бавовняні рушники.

Потім кожний зразок зважували на аналітичних вагах моделі SCALTEC SPB 31 з чутливістю до 0,1 мг.

Результати досліджень у формі кінетичної залежності математичного сподівання і стандартного відхилення відносної зміни маси сукупностей показані відповідно на графіках фіг. 2 і фіг. 3. Для цих сукупностей за допомогою часу, що відповідає максимумам експериментальних функцій стандартного відхилення відносної зміни маси сукупностей зразків пластикату за формулою (1) визначені граничні втрати пластифікатора ПВХ-пластикатом при різній температурі мінерального масла. Результати практичної реалізації запропонованого способу наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати визначення граничних втрат пластифікатора ПВХ-пластикатом

Т, °С	Винахід		Найближчий аналог		δ_{μ}
	Тривалість досліджень t_{\max} , год.	$\mu_r(t_{\max})$	Тривалість досліджень, год.	μ_r	
23	850	0,0689	2880	0,0687	0,002
60	112	0,1241	720	0,1242	0,0001
77	46	0,1693	600	0,169	0,002

Порівняння отриманих результатів з експериментальними даними найближчого аналога, наведеними в роботі [5] у формі відносної їх різниці, показало, що відносна похибка визначення параметрів знаходиться на рівні 2×10^{-3} і менше, що більш, ніж достатню для практичних застосувань. Час t_{\max} встановлення максимального значення стандартного відхилення відносної зміни маси зразків пластикату $\mu(t)$ залежно від температури мінерального масла від 3 до 13 разів коротший за час досліджень найближчого аналога, обумовлений необхідністю визначення спаду маси пластикату до стабільних значень, що відповідають граничним втратам на рівні 10^{-4} г.

Пристрій для технічної реалізації винаходу, що зображений на кресленні фіг. 1, містить корпус 1, у якому знаходяться дві кварцові склянки 2, теплоізовані одна від одної і від корпусу мінеральною ватою 5. Мінеральне масло 4 у кварцових склянках нагрівається нагрівальними елементами 3 до температури відповідно 60 °С і 77 °С. Для вирівнювання температури мінерального масла у кварцових склянках розміщуються електрично керовані мішалки 6. Точність установки температури 0,01 °С забезпечується терморегулятором 7.

Використання винаходу пояснюється графіками фігур 2 і 3, де відповідно зображені кінетичні залежності математичного сподівання і стандартного відхилення відносної зміни маси трьох сукупностей ПВХ-зразків під впливом мінерального масла температури 23 °С, 60 °С, 77 °С. Графік фігури 2 наглядно демонструє, що час спаду математичного сподівання відносної зміни маси сукупностей до сорбційної рівноваги на рівні 10^{-4} г для першої сукупності становить 2880 год., для другої - 720 год. і для третьої - 600 год. На графіку фігури 3 суцільними кривими показано, що експериментальні функції стандартного відхилення відносної зміни маси сукупностей від часу їх перебування у мінеральному маслі належної температури, характеризуються наявністю максимальних значень відповідно у часі 850 год., 112 год. і 46 год. Пунктирними кривими на графіку фігури 3 нанесені теоретичні функції стандартного відхилення від часу (3). Розбіжність між експериментальними і теоретичними кривими $\sigma_{\mu(t)}$ пояснюється обмеженою точністю дослідження зміни маси пластикату на рівні 10^{-4} г при зниженні швидкості видалення з них пластифікаторів.

Джерела інформації:

- ГОСТ 12020-72 (СТ СЭВ 428-89) ПЛАСТМАССЫ. Методы определения стойкости к действию химических сред.-13 с.
- Бакунцев А.В., Олейник П.Н., Диффузионная модель старения поливинилхлоридного пластификата // Вестник киевского политехнического института, -1983. № 20. - С. 75-77.
- Бакунцев А.В., Кириленко В.М., Мазурок Н.С. Определение коэффициента диффузии пластификатора в поливинилхлоридном пластике по временной зависимости дисперсии относительного изменения массы // Электроника и связь. -2006. - № 1 (30). - С. 11-14.
- Пугачев В.С. Теория вероятностей и математическая статистика. - М.: Наука, 1979. -496 с.

5. Мазурок Н.С. Распределение срока службы поливинилхлоридной изоляции // Электроника и связь. -2005. - № 27. - С. 8-13.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

Спосіб визначення граничних втрат пластифікатора пластифікованими полімерами, який включає дослідження відносної зміни їх маси під впливом мінерального масла конкретної температури, який **відрізняється** тим, що додатково проводять обчислення кінетичної залежності математичного сподівання і стандартного відхилення відносної зміни маси сукупності зразків полімеру з нормальним розподілом по товщині, проводять дослідження до часу встановлення максимального значення стандартним відхиленням, визначають за цим часом граничні втрати $\mu_r(t_{\max})$ за формулою

10

$$\mu_r(t_{\max}) = \frac{1 - m_{\mu(t_{\max})}}{0,6321},$$

де t_{\max} - час встановлення максимального значення стандартним відхиленням відносної зміни маси сукупності зразків, якій властиве математичне сподівання товщини m_h ; $m_{\mu(t_{\max})}$ - математичне сподівання відносної зміни маси сукупності в момент часу t_{\max} .

15

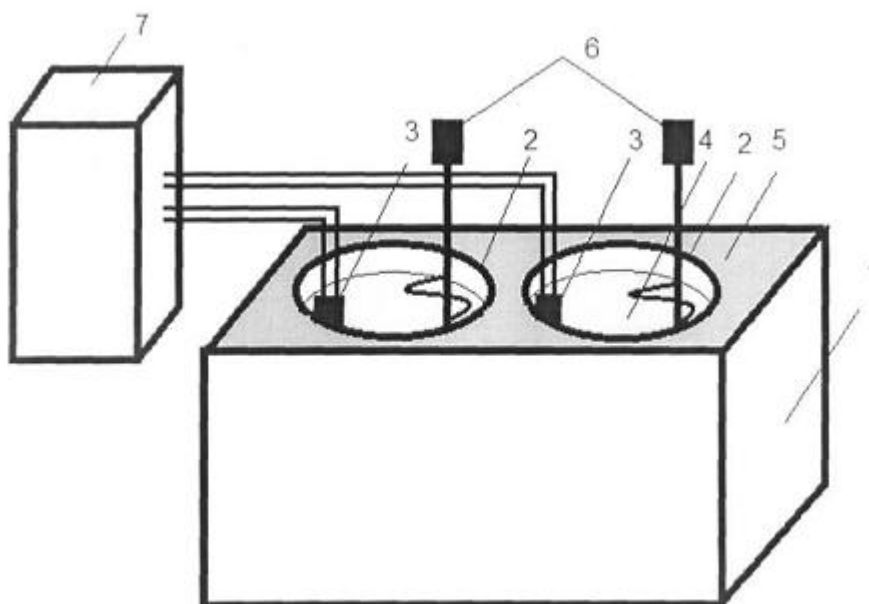


Fig. 1

полімерами

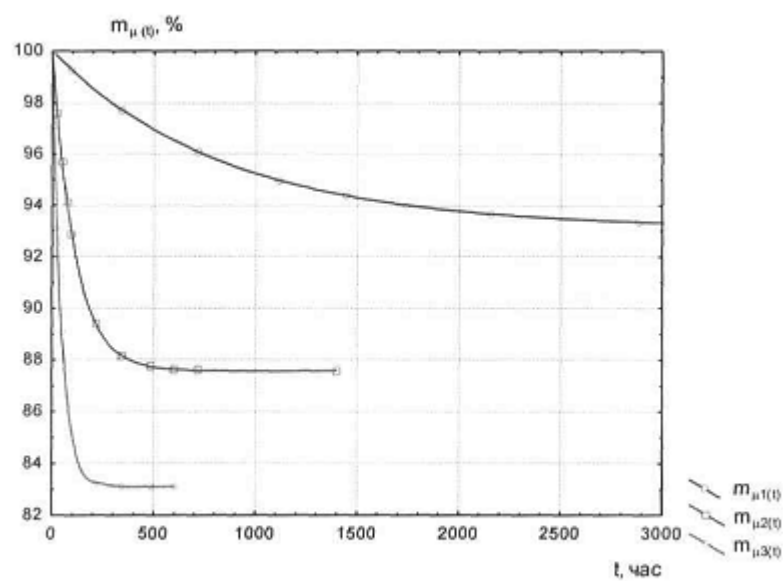


Fig. 2

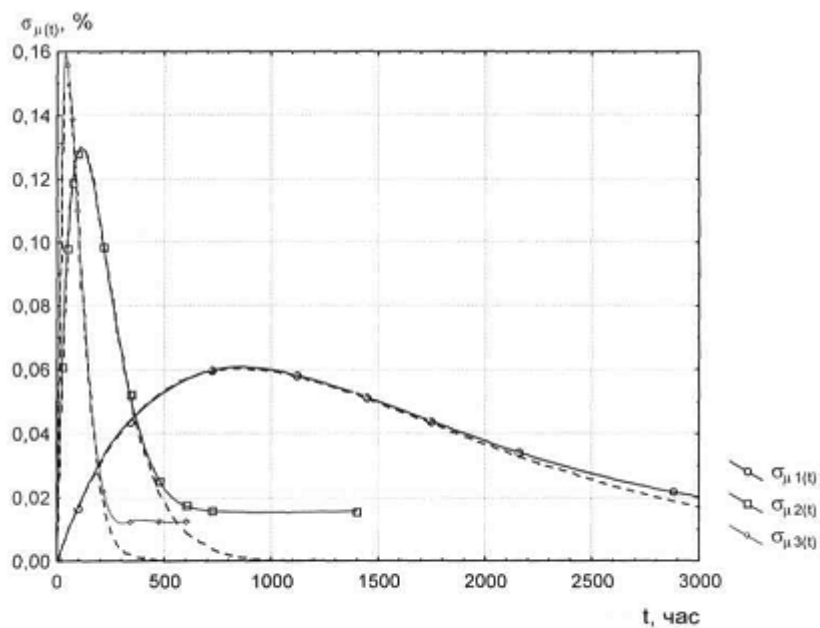


Fig. 3

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601