ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/article_5da45f0ea7bd13.91970783

[1,*]Куделин Д.В., [2]Несиоловская Т.Н., [2]Ветошкин А.Б.
[1]ООО «Научно-технический центр «Интайр»
Россия, 150003, Ярославль, ул. Советская, д. 81
[2]Ярославский государственный технический университет
Россия, 150023, Ярославль, Московский пр-т, д. 88
**E-mail: kvmbaikal@yandex.ru*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИСПЫТАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РЕЗИНОВЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Аннотация. *Важнейшей задачей резиновой промышленности является непрерывное повышение качества, надежности и долговечности изделий, в том числе резиновых мембран, которые нашли широкое применение в автомобильной, авиационной, станкостроительной, химической и других отраслях промышленности. В процессе эксплуатации мембраны подвергаются сложным деформациям, вследствие чего возникает большое количество зон потенциальных разрушений различного характера, которые могут приводить к выходу изделия из строя. В тоже время, стандартные методы испытаний, использующиеся при разработке рецептур мембран, в большинстве случаев предполагают испытание материала в условиях простого одноосного растяжения и не учитывают структурные изменения в материале при нагружении. В данной работе проведено исследование структурных изменений в мембранах при нагружении в сложнонапряженном состоянии, которое реализовывалось путем индентировании резиновой мембраны сферическим индентором. Структурные изменения оценивались методом гидростатического взвешивания. Установлено, что в сложнонапряженном состоянии резины на основе кристаллизующегося каучука СКИ-3 значимо уступают по прочностным характеристикам вулканизатам на основе аморфного каучука СКМС-30АРК как в ненаполненном, так и наполненном состоянии, что обусловлено подавлением ориентационных процессов в резинах на основе каучука СКИ-3 при индентировании.*

Ключевые слова: *резиновые мембраны, сложнонапряженное состояние, индентирование, аморфные каучуки, кристаллизующиеся каучуки.*

Введение. Свойства резиновых изделий, в том числе резиновых мембран [1, 5], во многом определяются структурными изменениями, протекающими в процессе их эксплуатации. Стоит отметить, что в реальных условиях работы мембран эластомерная составляющая, воспринимающая внешние нагрузки, находится в условиях сложнонапряженного состояния [2–4]. В тоже время, стандартные методы испытаний, использующиеся при разработке рецептур мембран, в большинстве случаев предполагают испытание материала в условиях простого одноосного растяжения и не учитывают структурные изменения в материале при нагружении. В этой связи актуальным представляется исследование структурных изменений в резиновых мембранах при нагружении в сложном напряженно-деформированном состоянии.

Специфика свойств мембран обусловливает широкий спектр применяемых для их изготовления каучуков, поэтому в качестве объектов исследования были выбраны резины на основе кристаллизующегося каучука СКИ-3 и аморфного каучука СКМС-30АРК, широко использующихся в промышленности РТИ [6]. Исследовались как не наполненные вулканизаты, так и резины, содержащие 40 мас.ч. технического углерода N339.

Методика. Сложнонапряженное состояние резиновой мембраны реализовывалось путем её индентирования стальным полированным шарообразным индентором с помощью реверсивной приставки к разрывной испытательной машине [7]. Анализ напряженно-деформированного состояния проводился с применением метода конечных элементов [8, 9]. Структурные изменения в материале оценивали методом гидростатического взвешивания, который заключается в расчете плотности растянутых до заданной деформации образцов резин после их взвешивания на торсионных весах в воздушной среде и в этиловом спирте [10]. В случае с образцами-мембранами образцы вырубались из их центральной части. Плотность резин оценивалась после выдержки 60÷70 мин, то есть оценивались те структурные изменения, которые сохранились в материале после снятия нагрузки.

Основная часть. В случае одноосного растяжения (рис. 1) для обеих резин при небольших

значениях относительного удлинения (~ до 50 %) отмечается рост плотности, связанный, по-видимому, с ориентацией исходной надмолекулярной структуры материала. При дальнейшем деформировании наблюдается снижение плотности, что, вероятно, обусловлено разрушением исходной сетки физических связей в местах максимальной концентрации напряжений. Дальнейший рост плотности под действием нагружения вызван начавшимся процессом ориентации и образованием новой ориентированной структуры. Далее, в предразрывной стадии, в материале образуются микродефекты (микротрещины, вакуоли и т.д.), приводящие к его разрушению, что сопровождается снижением плотности.

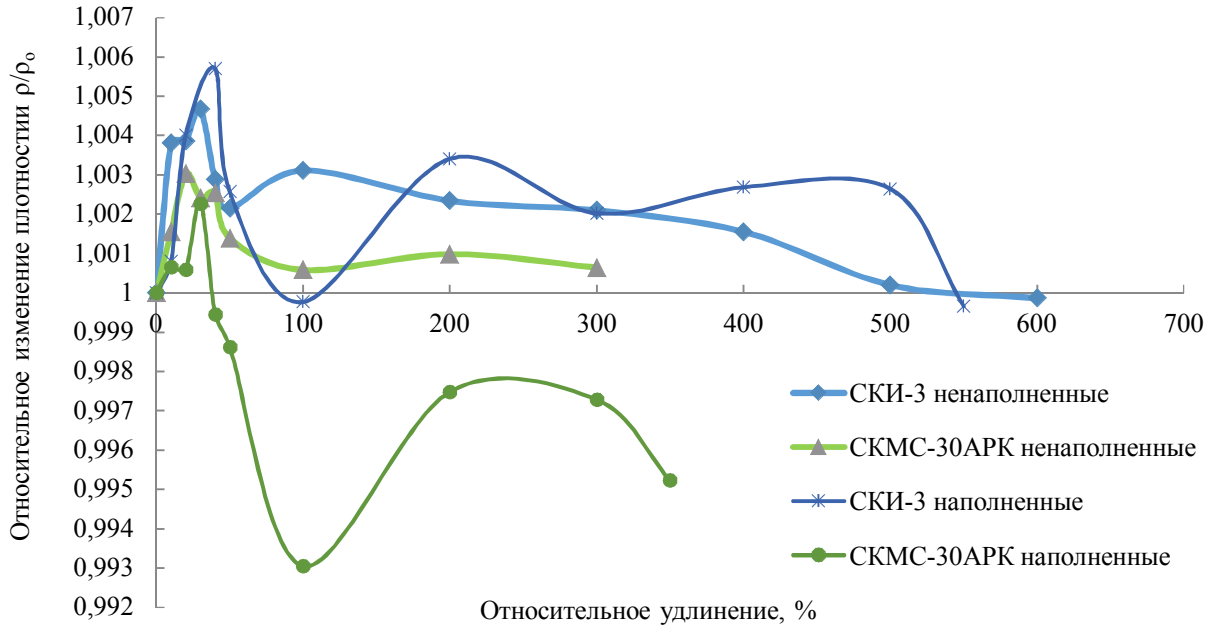


Рис. 1. Относительное изменение плотности при одноосном растяжении

Можно отметить, что в резинах на основе каучука СКИ-3 как в ненаполненном, так и в наполненном состоянии, относительное изменение плотности на всех стадиях деформирования оказывается больше, чем в резинах на основе СКМС-30АРК. То есть, каучук СКИ-3 при одноосном растяжении в гораздо большей степени способен к ориентационному упрочнению, что и обусловливает более высокие прочности резин на его основе (табл. 1).

Таблица 1

Влияние типа каучука на условную прочность резин при одноосном растяжении

Показатель	Ненаполненные резины		Наполненные резины	
	СКИ-3	СКМС-30АРК	СКИ-3	СКМС-30АРК
Условная прочность f_p, МПа	19,8	2,61	22,3	21,9

В условиях сложнонапряженного состояния картина меняется коренным образом (рис. 2). Для ненаполненных резин уже при деформациях ~ 10 ÷ 20 % происходит резкое снижение плотности, которое прекращается только при удлинениях ~ 100 ÷ 200 %. Тенденция к росту плотности появляется только в предразрывной стадии, но и в этом случае плотность материала остается значительно ниже исходной, что говорит о том, что в условиях сложнонапряженного состояния ориентационные процессы в материале серьезно затруднены, следствием чего является падение прочности резин относительно того уровня, который наблюдался при одноосном растяжении. Это ярко выражено для резин на основе каучука СКИ-3 (значения коэффициента «*C*» в табл. 2).

Наполнение резин активным техническим углеродом вызывает резкое увеличение концентрации узлов физической сетки в системе за счет связей «каучук - технический углерод», что приводит к существенному росту прочности исходных надмолекулярных структур вулканизата. Этим объясняется наличие участка роста плотности наполненных резин при небольших (10÷20 %) деформациях в условиях сложнонапряженного состояния.

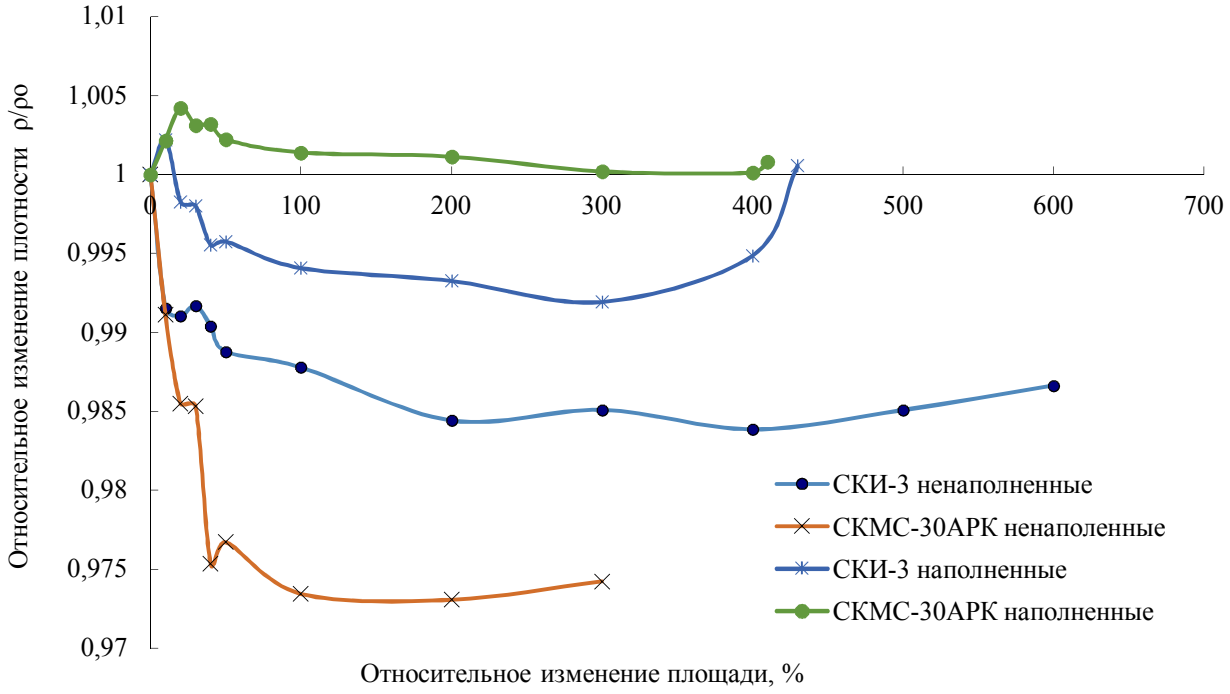


Рис. 2. Относительное изменение плотности в сложнонапряженном состоянии

Последующее же снижение плотности, в данном случае, оказывается менее выраженным, по сравнению с ненаполненными резинами. Кривая для резин на основе каучука СКИ-3 лежит значительно ниже кривой для резин на основе каучука СКМС-30АРК. В предразрывной стадии деформирования для вулканизатов СКИ-3 наблюдается рост плотности, слабо выраженный у резин на основе СКМС-30АРК.

Физико-механические свойства резин связаны, в основном, с взаимным влиянием двух факторов: во-первых, с образованием в материале уплотненных ориентированных структур, в результате чего плотность должна возрастать, во-вторых, с разрушением надмолекулярных образований и с образованием дефектов (вакуолей, микротрещин), что должно приводить к снижению плотности. Сравнение характера зависимостей, полученных при одноосном нагружении и сложнонапряженном состоянии, позволяет сделать ряд выводов. При одноосном растяжении образование в материале дефектов начинается, в основном, после того, как макромолекулярные цепи сориентировались вдоль направления действия силы [5]. При этом во всех случаях наблюдается снижение плотности резин в предразрывной стадии деформирования (при деформациях ~ 70 ÷ 90 % от разрывной). При индентировании мембран рост плотности материала на конечных стадиях испытания, особенно у резин на основе каучука СКИ-3, обусловлен процессом образования ориентированных структур, наиболее интенсивно протекающим в предразрывной стадии. В сложнонапряженном состоянии процессы ориентации протекают иначе, чем при одноосном нагружении. В конечном итоге это приводит к снижению прочности вулканизатов СКИ-3. При этом у резин на основе аморфного, не имеющего способности к ориентационной кристаллизации и ориентационному упрочнению, каучука СКМС-30АРК снижения прочности не отмечается.

При индентировании мембраны реализуется неоднородное напряженно-деформированное состояние, поэтому определить абсолютные значения физико-механических показателей на основании только экспериментальных данных не представляется возможным. Поэтому было проведено моделирование процесса нагружения резиновой мембраны сферическим индентором методом конечных элементов с целью выявления наиболее опасных сечений, а также анализа прочностных свойств исследуемых резин [11, 12, 14, 15].

Детально математический аппарат анализа описан в работах [8, 9, 13]. Для того чтобы сопоставить результаты конечно-элементного расчета с прочностью при одноосном растяжении использовалась функция следующего вида (1):

$$F(S_1, S_2) = a * S_1 + (1 - a)\, S_2 = C \qquad (1)$$

где a и C – экспериментально определяемые коэффициенты:

$a = \frac{S_2}{(f_p + S_2 - S_1)}$ – характеризует относительный вклад первого инварианта (нормальных напряже-

ний) в прочность, соответственно (1-*a*) характеризует стойкость к касательным напряжениям; $S_1 = P_1 + P_2 + P_3$; $S_2 = P_1P_2 + P_2P_3 + P_1P_3$ – значения первого и второго инвариант тензора напряжений; P_i – значения главных напряжений; $C = f_p * a$ – характеризует абсолютную прочность материала; f_p – условная прочность при одноосном растяжении, МПа.

Расчет показал, что максимальные напряжения концентрируются в области потери контакта индентора с мембраной и располагаются по окружности, центр которой совпадает с осью перемещения индентора (рис. 3). Это позволяет сделать предположение о том, что ориентация макромолекул в предразрывной стадии происходит в окружном направлении, а разрушение материала происходит за счет «расщепления» этих структур.

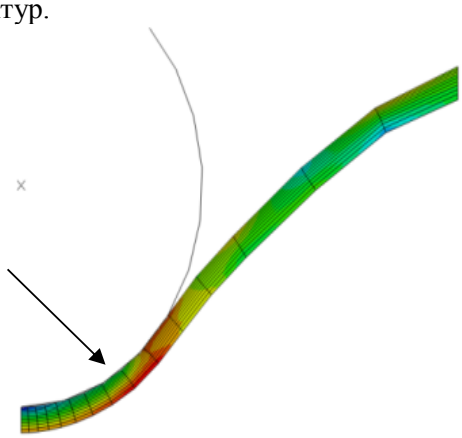
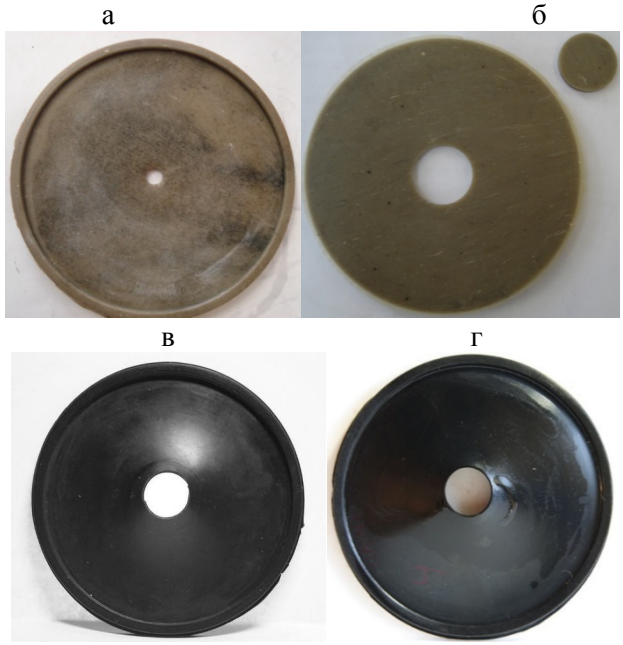


Рис. 3. Осесимметричная модель нагружения резиновой мембраны индентором (стрелкой показана область концентрации напряжений)

Об этом же говорит характер разрушения образцов (рис. 4).

Он оказался одинаков у всех типов эластомеров и представляет отверстие в зоне контакта индентора с мембраной. В ненаполненном состоянии диаметр отверстия зависит от типа каучука. У образцов на основе каучука СКИ-3 диаметр образующегося отверстия заметно меньше, чем у образцов, изготовленных на основе каучука СКМС-30АРК. Экспериментально показано, что максимальные значения перемещения индентора имеют ненаполненные вулканизаты именно этого каучука (табл. 2). Это вызывает смещение области максимальных напряжений ближе к центру мембраны и, соответственно, уменьшение размера области разрушения. Различий в характере разрушения наполненных резин не выявлено.



Тип каучука: а, в – СКИ-3; б, г – СКМС-30АРК

Рис. 4. Характер разрушения ненаполненных (а, б) и наполненных (в, г) мембран

Таблица 2

Влияние типа каучука на НДС и физико-механические свойства резин в сложнонапряженном состоянии

Показатель	Ненаполненные резины		Наполненные резины	
	СКИ-3	СКМС-30АРК	СКИ-3	СКМС-30АРК
a	0,069	2,023	0,571	1,057
1-*a*	0,931	-1,023	0,429	-0,057
C	1,364	5,280	12,731	23,144
Перемещение индентора при разрыве, мм	210	100	140	125
Относительное изменение площади поверхности мембраны при разрыве, %	600	300	430	410

Анализ параметров «С» и «1-а» функции (1) показал, что в сложнонапряженном состоянии минимальными прочностными характеристиками обладают резины на основе кристаллизующегося каучука СКИ-3, что подтверждается значениями коэффициента «С» (чем меньше значе-

ние данного коэффициента, тем меньше прочность материала). Связано это с тем, что резины на его основе в сложнонапряженном состоянии обладают низкой стойкостью к касательным напряжениям, что показывают значения параметра «1-а» (чем больше значение коэффициента, тем ниже стойкость к касательным напряжениям). Эта зависимость качественно сохраняется и при введении наполнителя, но на более высоком количественном уровне.

Выводы. Подводя итог вышеизложенному можно заключить, что в сложном напряженно-деформированном состоянии механизм формирования свойств резин при одноосном растяжении и сложнонапряженном состоянии имеет ряд существенных различий, о чем свидетельствуют результаты анализа структуры резин посредством метода гидростатического взвешивания по относительному изменению плотности и расчета методом конечных элементов. В сложнонапряженном состоянии резины на основе кристаллизующегося каучука СКИ-3 не имеют явно выраженного преимущества перед резинами на основе аморфного каучука СКМС-30АРК. Полученные результаты открывают новые пути совершенствования рецептур для мембран, условия эксплуатации которых предполагают работу в сложном напряженно-деформированном состоянии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 21905-76. Мембраны резиновые. Термины и определения. М.: Изд-во Комитета стандартов, мер, измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1976. 10 с.

2. Зуев Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980. 288 с.

3. Guo Q. Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Canada, 2016. 472 p.

4. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. Под ред. Дика Дж. С; Пер. с англ. Под ред. Шершнева В.А. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.

5. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. Том 2. Резины и резинотехнические изделия. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. 648 с.

6. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.) Большой справочник резинщика. Том 1. Каучуки и ингредиенты М.: Техинформ, 2012. 744 с.

7. Несиоловская Т.Н., Куделин Д.В. Комплексный подход к проектированию тонкостенных резиновых изделий // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 2 С. 229–233.

8. Куделин Д.В., Несиоловская Т.Н. Анализ НДС плоской резиновой мембраны в сложнонапряженном состоянии // Математика и математическое образование. Теория и практика: Межвузовский сб. научных трудов. Выпуск 13. Ярославль: Изд. ЯГТУ, 2018. С. 183–190.

9. Куделин Д.В., Несиоловская Т.Н. Моделирование напряженно-деформированного состояния резиновой мембраны при продавливании шарообразным индентором // Математические методы в технике и технологиях: сб. тр. междунар. науч. конф.: в 12 т. Т. 3. Под общ. ред. А. А. Большакова. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2018. С. 140-144.

10. ГОСТ 15139-69 Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). М.: Издательство стандартов, 1981.

11. Гольберг И.И. Механическое поведение полимерных материалов (математическое описание). М.: Химия, 1970. 189 с.

12. Axel J. R. Day, Miller K.A. “Equibiaxial Stretching of Elastomeric Sheets, An Analytical Verification of Experimental Technique” ABAQUS 2000 User’s Conference Proceedings, Newport, Rhode Island, May 30-June 2, 2000. Pp. 205–220.

13. Yeoh O.H. Some Forms of the Strain Energy Function for Rubber // Rubber Chemistry and Technology. 1993. Vol. 66. Pp. 754–771.

14. Kaliske M. On the Finite Element Implementation of Rubber-like Materials at Finite Strains // Engineering Computations. 1997. Vol. 14. No. 2. Pp. 216–232.

15. Gokhale Nitin S., Deshpande Sanjay S., Bedekar Sanjeev V. Practical Finite Element Analysis. Finite To Infinite. 2008. 446 p.

Информация об авторах

Куделин Дмитрий Вячеславович, соискатель, ведущий специалист. E-mail: kvmbaikal@yandex.ru. ООО «Научно-технический центр «Интайр». Россия, 150003, Ярославль, ул. Советсткая, д. 81.

Несиоловская Татьяна Николаевна, доктор технических наук, профессор, декан инженерно-экономического факультета. E-mail: nesiolovskayatn@ystu.ru. Ярославский государственный технический университет. Россия, 150023, Ярославль, Московский пр-т, д. 88.

Ветошкин Андрей Борисович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов». E-mail: vetoshkinab@ystu.ru. Ярославский государственный технический университет. Россия, 150023, Ярославль, Московский пр-т, д. 88.

Поступила в июне 2019 г.
© Куделин Д.В., Несиоловская Т.Н., Ветошкин А.Б., 2019

[1,*]Kudelin D.V., [2]Nesiolovskaya T.N., [2]Vetoshkin A.B.
[1]R&D "Center "Intire" LLC
Russia, 150003, Yaroslavl, st. Sovetskaya, 81
[2]Yaroslavsky State Technical University
Russia, 150023, Yaroslavl, Moskovsky av., 88
**E-mail: kvmbaikal@yandex.ru*

AN INFLUENCE OF TEST CONDITIONS ON STRUCTURAL CHANGES OF RUBBER MEMBRANES BASED ON AMORPHOUS AND CRYSTALLINE POLYMERS

Abstract. *The most important task of the rubber industry is the continuous improvement of the quality, reliability and durability of products, including rubber membranes, which are widely used in the automotive, aviation, machine tool, chemical and other industries. Membranes in most cases are operated in difficult loading conditions, which leads to a variety of zones and the nature of potential damage that occurs during their operation. At the same time, when developing a new rubber compounds for membranes, most often the standard methods for determining the mechanical characteristics of rubbers are used, most of which involve testing the material under simple uniaxial tension-compression and do not take into account structural changes in the material during loading. In this work, a study of structural changes in the membranes under loading in a complex stressed state, which was realized by indenting the rubber membrane with a spherical indenter, was conducted. Structural changes were evaluated by hydrostatic weighing. It has been established that in the complex stressed state of rubber based on crystallizing IR rubber, there is no distinct advantage over rubber based on amorphous SBR rubber. Indentation suppresses orientation processes in rubbers based on IR crystallizing rubber, which leads to a significant decrease in their strength properties.*

Keywords: *rubber membranes, complex stress state, indentation, amorphous rubbers, crystallizing rubbers.*

REFERENCES

1. GOST 21907-76. Rubber membranes. Terms and definitions [GOST 21905-76. Membrany rezinovie. Termini i opredelenija]. Moscow, State committee of standards, measures, measuring instruments of the council of ministers of the USSR, 1976. 10 p. (rus)

2. Zuev Y.S. Destruction of elastomers in conditions typical for exploitation [Razrushenie elastomerov v ysloviyah harakternih dlia expluatacii]. Moscow: Chemistry, 1980, 288 p. (rus)

3. Guo Q. Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Canada, 2016. 472 p.

4. Rubber technology. Compounding and testing for performance [Tehnologia rezini: Recepturostroenie i ispitanija]. Edited by J.S. Dick. St. Petersburg, Scientific background and technology, 2010, 620 p. (rus)

5. Reznichenko S.V., Morozov U.L. Great handbook of an engineer. Vol. 2. Rubbers and rubber products [Bolshoy spravochnik rezinshika. Tom 2. Rezini i rezinotechnicheskie izdelia]. Moscow. Techinform MAI, 2012. 648 p. (rus)

6. Reznichenko S.V., Morozov U.L. Great handbook of an engineer. Vol. 1. Rubbers and ingredients [Bolshoy spravochnik rezinshika. Tom 1. Kauchuki i ingredienti]. M.: Techinform, 2012, 744 p. (rus)

7. Nesiolovskaya T.N., Kudelin D.V. An integrated approach to the design of thin-walled rubber products [Kompleksnij podhod k proektirovaniju tonkostennih rezinovih izdelij]. Scientific and Technical Bulletin of the Volga region. 2012. No. 2. Pp. 229–233. (rus)

8. Kudelin D.V., Nesiolovskaya T.N. Analysis of the stress-strain state of a flat rubber membrane in a complex stress state [Analiz NDS ploskoj rezinovoj membrani v slognonapriagennom sostojanii]. Mathematics and Mathematical Education. Theory and practice: Interuniversity collection of scientific papers. Issue 13, Yaroslavl: YSTU, 2018. Pp. 183–190. (rus)

9. Kudelin D.V., Nesiolovskaya T.N. Modeling of the stress-strain state of a rubber membrane when pushed by a spherical indenter [Modelirovanie napriagenno-deformirovannogo sostojania rezinovoj membrani pri prodavlivanii sharoobraznim indentorom]. Mathematical methods in engineering and technology: a collection of works of the international scientific conference: V.3. St Petersburg: Technical University, 2018. Pp. 140–144. (rus)

10. GOST 15139-69 Plastics Methods for determining the density (bulk density) [GOST 15139-69 Plastmassi. Metodi opredelenija plotnosti (objomnoj massi)]. Moscow: Standards Publishing, 1981. (rus)

11. Golberg I.I. Mechanical behavior of polymeric materials (the mathematical description) [Mehanicheskoe povedenie polimernih materialov (matematicheskoe opisanie)]. M.: Chemistry, 1970. 189 p. (rus)

12. Axel J.R. Day, Miller K.A. "Equibiaxial Stretching of Elastomeric Sheets, An Analytical Verification of Experimental Technique" ABAQUS 2000 User's Conference Proceedings, Newport, Rhode Island, May 30-June 2, 2000. pp. 205-220.

13. Yeoh O.H. Some Forms of the Strain Energy Function for Rubber. Rubber Chemistry and Technology. 1993. Vol. 66. Pp. 754–771.

14. Kaliske M. On the Finite Element Implementation of Rubber-like Materials at Finite Strains. Engineering Computations, 1997. Vol. 14. No. 2. Pp. 216-232.

15. Gokhale Nitin S., Deshpande Sanjay S., Bedekar Sanjeev V. Practical Finite Element Analysis. Finite To Infinite, 2008. 446 p.

Information about the authors

Kudelin, Dmitriy V. Postgraduate student, leading specialist. E-mail: kvmbaikal@yandex.ru. R&D Center "Intire" LLC. Russia, 150003, Yaroslavl, st. Sovetskaya, 81.

Nesiolovskaya, Tatiana N. DSc, Professor. E-mail: nesiolovskayatn@ystu.ru. Yaroslavl State Technological University. Russia, 150023, Yaroslavl, Moskovsky av., 88.

Vetoshkin, Andrey B. PhD, Assistant professor. E-mail: vetoshkinab@ystu.ru. Yaroslavl State Technological University. Russia, 150023, Yaroslavl, Moskovsky av., 88.

Received in July 2019

Для цитирования:

Куделин Д.В., Несиоловская Т.Н., Ветошкин А.Б. Влияние условий испытания на структурные изменения резиновых мембран на основе аморфных и кристаллических полимеров // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 9. С. 92–98. DOI: 10.34031/article_5da45f0ea7bd13.91970783

For citation:

Kudelin D.V., Nesiolovskaya T.N., Vetoshkin A.B. An influence of test conditions on structural changes of rubber membranes based on amorphous and crystalline polymers. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 9. Pp. 92–98. DOI: 10.34031/article_5da45f0ea7bd13.91970783