

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СТАРЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИНАМИЧЕСКОГО ВДАВЛИВАНИЯ

The article is devoted to investigate the opportunity of an estimation of rubber goods durability on intensity of ageing by method of dynamic indentation. Sensitivity of the given method for ageing rubbers based on various types of rubbers is investigated. On the basis of the researches, comparison and substantiation of results of static and dynamic methods are conduct. It is offered to use the expressions following from Jurkov's formula for an estimation of durability of products. Their application allows by results of the accelerated tests for ageing to estimate durability of rubber goods. The offered technique allows most objectively and quickly to estimate the quality of rubber goods which criteria, undoubtedly, parameters of durability are. Owing to the doubtless advantages, the developed technique of forecasting of durability can be used at the entrance control of rubber goods at the enterprises.

Введение. Процессы старения являются одними из основных причин выхода резинотехнических изделий из строя. Для прогнозирования стойкости резин к тем или иным условиям эксплуатации обычно используют процесс старения при повышенной температуре. При этом все процессы, протекающие при старении, в той или иной степени оказывают влияние на физико-механические и эксплуатационные характеристики резиновых изделий [1].

Основная часть. В работе были исследованы резины на основе различных каучуков (БНКС-28АН, СКИ-3 + СКД, СКМС-30 АРКМ-15), вулканизирующих групп и наполнителей. Осуществлялось искусственное старение данных резин по ГОСТ 9.024-74 [2] при повышенных температурах с помощью установки, изображенной на рис. 1. В процессе старения через определенный промежуток времени проводились измерения физико-механических характеристик методом динамиче-

ского вдавливания по отработанной методике [3]. Для наглядного представления преимуществ динамического метода также выполнялись измерения статическим методом определения твердости по Шору А. Все измерения проводились при 20°C. После измерения образцы испытывались на изгиб на 90°, после чего осуществлялся визуальный контроль на наличие дефектов. Старение проводилось до тех пор, пока у всех образцов не обнаружилось наличие видимых трещин, либо произошло разрушение.

Результаты статических и динамических испытаний для резины марки 7-В-14 (на основе каучука БНКС-28АН) показали, что метод динамического индентирования более чувствителен к изменению свойств резины в процессе старения по сравнению со статическим методом измерения твердости по Шору А. Суть данного явления можно объяснить с помощью релаксационных кривых (рис. 2).

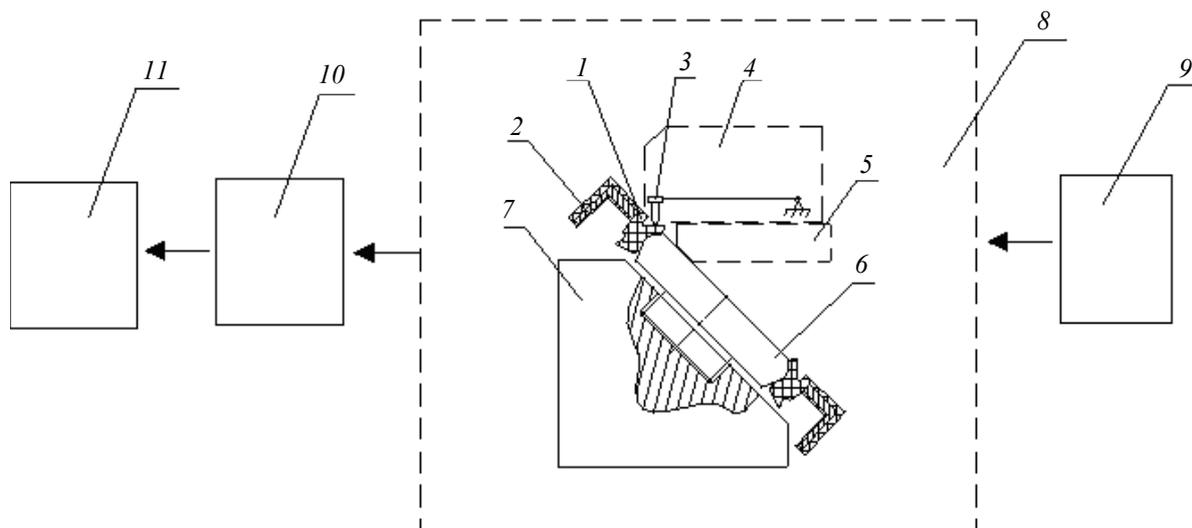


Рис. 1. Установка и схема испытаний на ускоренное старение:
1 – манжета; 2 – арматура; 3 – индентор; 4 – ударный преобразователь;
5 – устройство позиционирования; 6 – кондуктор; 7 – основание;
8 – термощкаф; 9 – дистанционный пульт управления;
10 – электрическая часть ударного преобразователя; 11 – обработка сигнала

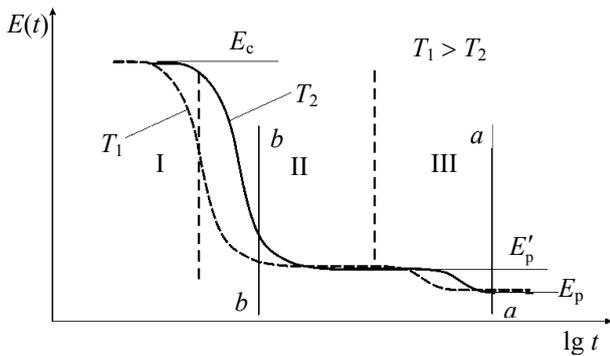


Рис. 2. Изменение модуля упругости E типичного сшитого полимера в зависимости от продолжительности временного воздействия во время испытаний при различных температурах T

Длительность контакта индентора с материалом при динамическом вдавливании намного меньше, чем при статическом. При этом время удара находится в более крутой переходной области релаксационной кривой. Поэтому даже незначительное изменение свойств материала, приводящее к изменению времени удара, будет наиболее выражено при динамическом нагружении.

Динамика и закономерности изменения свойств резин в процессе старения для различных резин может резко отличаться, поэтому каждый тип эластомера требует отдельного изучения для каждого вида резин. Здесь наиболее важное значение имеет тип каучука резины, тип вулканизирующего агента и т. д. Например, у каучуков с большим содержанием двойных связей процесс деструкции является преобладающим, что может повлечь за собой менее значительное увеличение динамического модуля в процессе старения, чем у предельных каучуков, либо его падение.

В работе рассмотрен принципиальный подход прогнозирования долговечности резин с использованием метода динамического вдавливания. Применение данной методики позволяет осуществлять реальное прогнозирование долговечности, зависящей от интенсивности изменения свойств в процессе старения, неразрушающим методом непосредственно готовых резинотехнических изделий. При этом разработанные методики позволяют проводить тестирование изделий сложной геометрической формы в местах с толщиной резинового слоя не менее 1 мм [4].

Предлагаемый метод предусматривает проведение испытаний на ускоренное старение при повышенной температуре, либо испытаний в условиях, приближенных к реальным, на специальных стендах. Следует отметить, что одним из преимуществ предлагаемого метода динамического вдавливания является то, что данный метод позволяет определять величину критического значения показателей непосредственно в момент выхода изделия из строя, в то время как при испытаниях на разрыв долговечность характеризуется вре-

менем, когда показатель прочности при растяжении достигает 50% от первоначального значения. При испытаниях резинотехнических изделий за критическое значение физико-механических показателей может быть принято любое отклонение изделия от работоспособного состояния. Например, для манжет это может быть появление любых дефектов на рабочей кромке. Принимая это время за долговечность, прогнозирование долговечности производится с помощью зависимости, вытекающей из формулы Журкова [5]:

$$\tau_p = \tau_1 \exp \left\{ \frac{U_0}{k} \left(\frac{T_1 - T_p}{T_1 T_p} \right) \right\}, \quad (1)$$

где τ_p и τ_1 – долговечности при температурах T_p и T_1 соответственно; U_0 – энергия активации процесса разрушения; k – постоянная Больцмана; T_p и T_1 – рабочая температура и температура, при которой производилось старение, К.

В формуле (1) неизвестным является отношение U_0/k , которое может быть определено по результатам испытаний при двух повышенных температурах T_1 и T_2 :

$$\frac{U_0}{k} = \frac{\ln(\tau_1/\tau_2)}{\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}}, \quad (2)$$

где τ_1 и τ_2 – долговечности при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Выбор физико-механических показателей, регистрируемых при динамическом индентировании и обладающих максимальной чувствительностью β к изменению состояния резины, осуществлялся из условия

$$\beta_i = \frac{d\Pi_i/dt}{\Delta\Pi_i} = \max, \quad (3)$$

где Π_i – физико-механический показатель испытуемого полимера; t – продолжительность выдержки при старении; Δ – доверительный интервал при измерении показателя Π_i , характеризующий случайную ошибку измерений.

На рис. 3 на примере манжет производства ОАО «Беларусьрезинотехника» приведены зависимости динамического модуля упругости E в процессе ускоренного старения манжет при температурах 70, 90 и 110°C.

При проведении эксперимента за долговечность условно было принято время достижения критического значения динамического модуля упругости 120 МПа.

Таким образом, суть испытаний заключается в проведении ускоренных экспериментов при повышенной температуре, т. е. в более агрессивных условиях, и последующем перерасчете полученных значений долговечности на рабочую температуру [6–8].

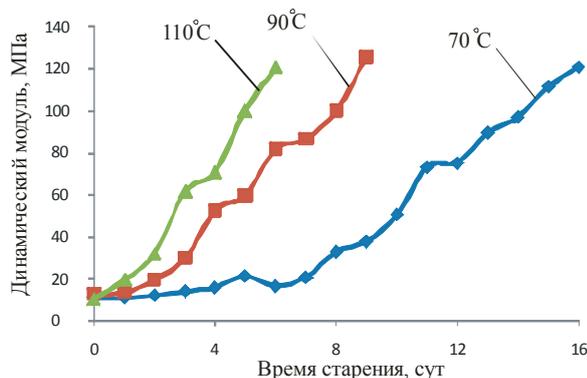


Рис. 3. Изменение динамического модуля упругости E манжет в зависимости от времени старения при температурах 70, 90 и 110°C

Недостатком данной методики, как и всех аналогичных способов определения долговечности, является то, что не учитываются возможные особенности протекания процессов старения при различных температурах. Поэтому для получения наиболее точных результатов необходимо стремиться проводить ускоренные испытания в условиях, наиболее приближенных к реальным условиям эксплуатации.

Метод динамического вдавливания с применением вышеизложенной методики также позволяет оценивать степень старения и долговечность резинотехнических изделий путем проведения неполных испытаний на старение. Необходимым условием для этого является однозначный ход кривых изменения наиболее информативных физико-механических показателей в процессе старения (рис. 3). Сравнивая при этом промежуточные физико-механические показатели, можно дать оценку стойкости резинотехнических изделий к процессам старения.

Заключение. Применение метода динамического вдавливания позволяет наиболее объективно оценить качество резинотехнических изделий, критериями которого, несомненно, являются по-

казатели долговечности. Благодаря своим очевидным преимуществам, а именно возможность тестирования резинотехнических изделий сложной геометрической формы в местах с толщиной резинового слоя более 1 мм, экспрессность измерений, выражение физико-механических показателей в единицах системы СИ, метод динамического вдавливания и разработанная методика прогнозирования долговечности могут быть использованы при входном контроле резинотехнических изделий на предприятиях.

Литература

1. Зуев, Ю. С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю. С. Зуев, Т. Г. Дегтева. – М.: Химия, 1986. – 264 с.
2. Лоев, А. М. Ускоренное прогнозирование прочности и долговечности технических резин / А. М. Лоев, Ю. В. Зеленев // Пластические массы. – 1986. – № 11. – С. 13–15.
3. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024-74. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 8 с.
4. Рудницкий, В. А. Испытание эластомерных материалов методами индентирования / В. А. Рудницкий, А. П. Крень. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 227 с.
5. Yanling, Yin. A dynamic indentation method for characterizing soft incompressible viscoelastic materials / Yin Yanling, Ling Shih-Fu, Liu Yong // Materials science & engineering. – 2004. – Vol. 37. – P. 334–340.
6. Крень, А. П. Определение параметров динамического индентирования для тонких резинотехнических изделий / А. П. Крень, В. В. Мозгалев // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 14–17.
7. Бартнев, Г. М. Физика и механика полимеров / Г. М. Бартнев, Ю. В. Зеленев – М.: Высш. шк., 1983. – 391 с.
8. Бартнев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартнев. – М.: Химия, 1984. – 280 с.