

А.А. Адамов, Р.В. Цветков

Институт механики сплошных сред УРО РАН, г. Пермь

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НИЖНЕЙ ГРАНИЦЫ ТЕМПЕРАТУРНОГО ДИАПАЗОНА РАБОТОСПОСОБНОСТИ ТРЕХ РЕЗИН ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Целью работы является выявление нижней границы рабочего интервала температур для трех резин на основе различных каучуков. Использованы три метода испытаний: на приборе УИП-70 сняты термомеханические кривые при постоянной сжимающей нагрузке и постоянной скорости изменения температуры, выполнены испытания на сжатие при гармоническом режиме колебаний при постоянной амплитуде силы и постоянной скорости изменения температуры с помощью прибора DMA 242 C, проведены испытания на растяжение до разрыва с использованием испытательной машины Zwick Z100SN5A при постоянной скорости растяжения и различных уровнях температуры. Полученные разными методами оценки нижней границы работоспособности исследованных резин близки между собой.

Ключевые слова: резины, экспериментальное исследование, температура стеклования, морозостойкость.

Введение

Настоящая работа является логическим продолжением работы [1] по оценке температурного диапазона эксплуатации резин, рекомендованных к использованию в качестве материала гермоэлемента электроизолирующей вставки для нефте- и газопроводов.

Для термомеханического анализа представлены три марки резины на основе фторсиликонового, бутадиеннитрильного и гидрированного бутадиеннитрильного каучуков, условно названные «марка 1», «марка 2» и «марка 3».

Образцы для испытательной машины Zwick Z100SN5A (тип IV по ГОСТ 270-75: общая длина 55 мм, ширина узкой части $2 \pm 0,1$ мм, допуск по толщине $h_{\max} - h_{\min} \leq 0,1$ мм (рабочей части)) вырубались штанцевым ножом, маркировались в случайном порядке, толщина измерялась на обоих уширенных участках, примыкающих к узкой части образца.

Из обрезков пластин также вырублено по 10 круглых образцов диаметром 6 мм для испытаний на приборах УИП-70 и DMA 242C (определение термомеханической кривой и динамический механический анализ).

Для оценки нижней границы температурного диапазона эксплуатации трех представленных резин при одноосном напряженном состоянии (ОНС)

- сняты термомеханические кривые на приборе УИП-70 Института технической химии УрО РАН в режиме сжатия постоянной нагрузкой при постоянной скорости изменения температуры;
- измерены зависимости от температуры действительной части динамического модуля и тангенса механических потерь на приборе DMA 242 C фирмы «NETZSCH» (Германия) в режиме сжатия синусоидальной нагрузкой с частотой 0,25 и 0,5 Гц при постоянных скоростях изменения температуры 2 и 5 °С/мин;
- проведены испытания на растяжение до разрыва с постоянной скоростью движения подвижной траверсы на испытательной машине Zwick Z100SN5A при различных постоянных уровнях температуры.

Температурой стеклования T_c называется [2–5] температура или область температур, ниже которой каучук или резина приобретает свойства твердого тела в результате процесса стеклования. Материал находится в высокоэластическом или стеклообразном физических состояниях соответственно выше и ниже T_c .

В зависимости от природы процесса стеклования различают температуру структурного (зависит от скорости изменения температуры) и механического (зависит от частоты внешнего воздействия) стеклования, которые обозначают соответственно $T_c^{\text{стр}}$ и $T_c^{\text{мех}}$. Как правило, экспериментально определенные разными методами значения $T_c^{\text{мех}} > T_c^{\text{стр}}$ [5].

Однозначного способа определения температуры стеклования нет, так как в реальности существует переходный температурный интервал размягчения резины (кожеподобного состояния) между стеклообразным и высокоэластичным состояниями. Длина этого интервала размягчения определяется типом каучука, составом резины, способом и режимами нагружения и т.д.

Наиболее важно оценивать термомеханические свойства деформируемых резин в интервале температур от T_c до $\sim(T_c + 30)^\circ\text{C}$, соответствующем «размытому» фазовому переходу с резким ограничением подвижности структурных элементов резины. Например, рассмотренное в [1] повышение температуры эксплуатации ВЭИ с -20 до 0°C обеспечило снижение предельного уровня напряженности в 12 раз.

Измерение температуры стеклования dilatометрическим методом на приборе УИП-70

В данной работе определение $T_c = T_c^{\text{стр}}$ проводилось на приборе УИП-70 Института технической химии УрО РАН dilatометрическим методом в температурном диапазоне от -80 до $+50$ °С. Использовались составные образцы диаметром 6 мм, вырубленные из плоских пластин.

Методика испытаний состояла в нагружении образца малой постоянной сжимающей нагрузкой с последующим измерением длины образца при постоянной скорости изменения его температуры.

Результаты обработки полученных термомеханических кривых приведены в табл. 4. В ней указана температура стеклования, соответствующая точке пересечения касательных к двум ветвям термомеханической кривой по начальному участку размягчения, в скобках указано значение температуры стеклования, являющееся средним значением по участку размягчения (дополнительно определялась аналогичная точка пересечения касательных к двум ветвям термомеханической кривой по конечному участку размягчения, по этим двум значениям вычислялось среднее значение).

Результаты динамических испытаний на приборе DMA 242C

С помощью динамического механического анализа (ДМА) возможно количественное определение механических характеристик материала при периодической нагрузке в зависимости от температуры, времени и частоты (стандарты DIN 53440, DIN 53513, DIN 53440, DIN-IEC 1006, ASTM D 4092, ASTM D 4065).

На рис. 1–3 приведены результаты анализа трех исследованных марок резин на приборе DMA 242 C фирмы «NETZSCH» (Германия) в режиме сжатия синусоидальной нагрузкой в диапазоне от $-1,5$ до -5 Н с частотой $f = 0,5$ Гц при постоянной скорости изменения температуры $\partial T / \partial t = 2$ °С/мин (при $\partial T / \partial t = 5$ °С/мин не обеспечиваются условия достаточной однородности поля температур в деформируемом образце) от -90 °С до $+25$ °С.

Измерены зависимости от температуры приращения длины образца $dL(T)$, действительной части динамического модуля Юнга $E'(f, T)$, тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta(f, T) = E''(f, T) / E'(f, T)$, ха-

рактизирующие вязкоупругую связь осевого напряжения $\sigma(t)$ и осевой деформации $\varepsilon(t)$ при гармоническом нагружении (комплексное представление):

$$\sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] = E(i\omega) \varepsilon_0 \exp(i\omega t), \quad \omega = 2\pi f, \quad i = \sqrt{-1},$$

$$E(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega).$$

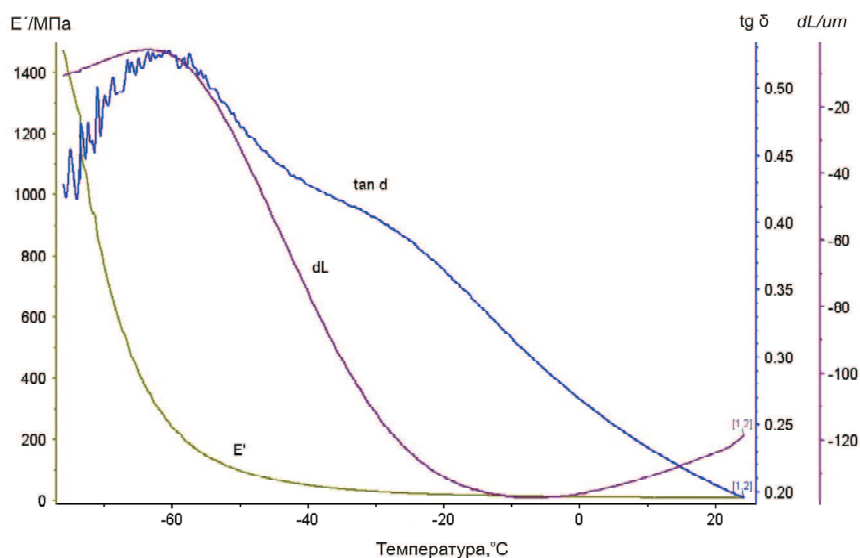


Рис. 1. Результаты измерений на DMA 242 С для образца резины марки 1

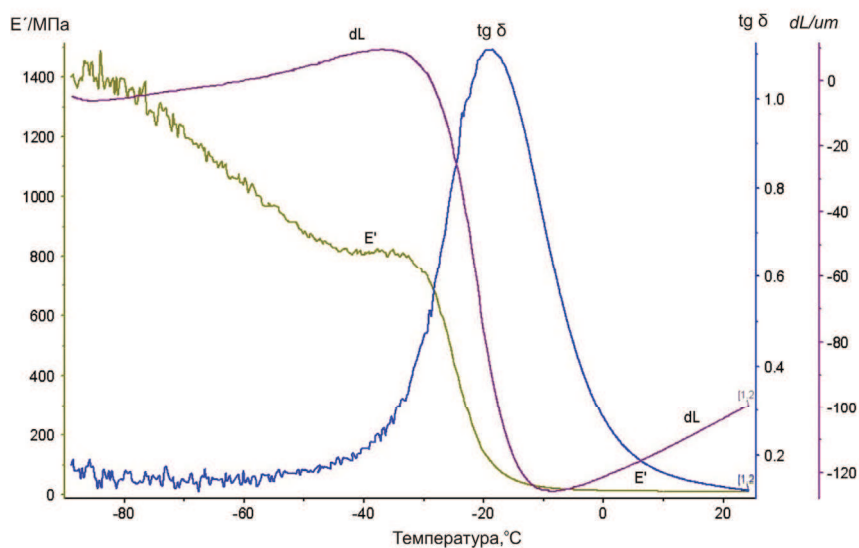


Рис. 2. Результаты измерений на DMA 242 С для образца резины марки 2

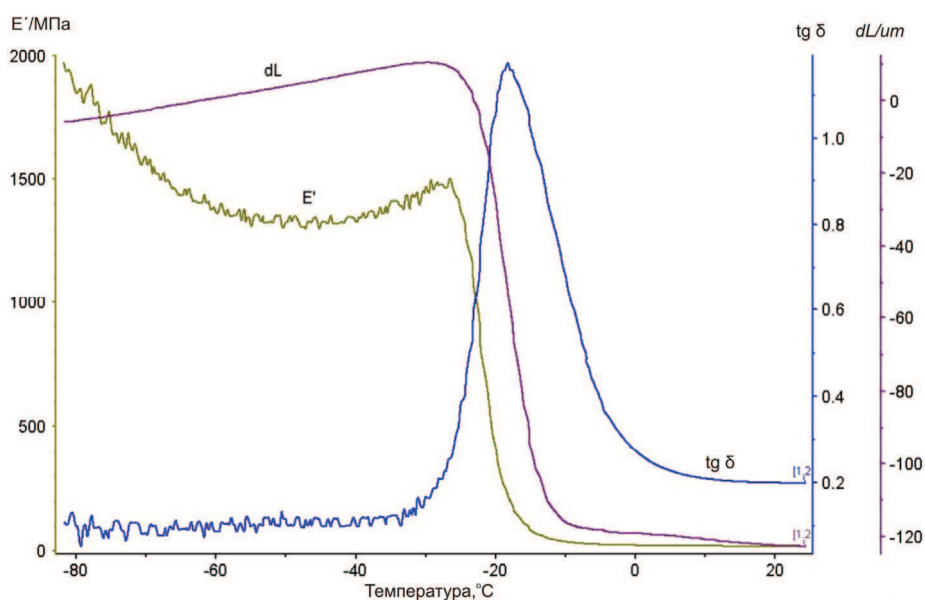


Рис. 3. Результаты измерений на DMA 242 C для образца резины марки 3

Определение температуры механического стеклования проводилось по максимуму тангенса угла потерь $\text{tg } \delta(T)$ и путем графической обработки термомеханической кривой $dL(T)$, аналогично процедуре, использованной для обработки данных УИП-70. Результаты приведены в табл. 4.

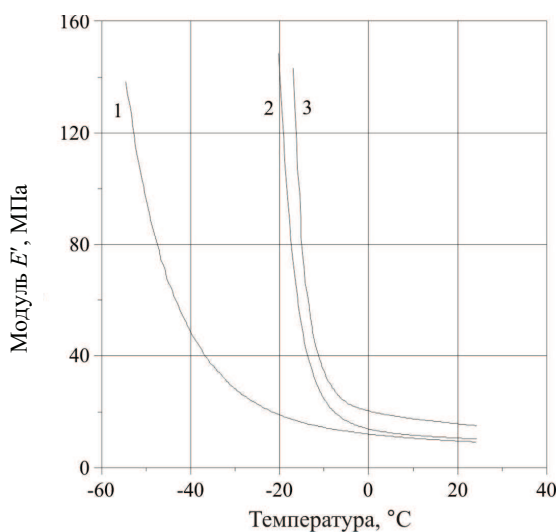


Рис. 4. Действительная часть комплексного модуля Юнга для трех марок резины (DMA 242 C)

Полученные результаты позволяют также оценить нижнюю температурную границу работоспособности исследованных резин T_k по коэффициенту морозостойкости ([5], метод Б ГОСТ408-78), где $k=E(T_k)/E(T_1)$. Считая, что модуль Юнга $E(T)$ приближенно равен действительной части комплексного модуля Юнга $E'(T)$, по данным рис. 4 найдем значения T_{10} и T_{20} , соответствующие коэффициентам морозостойкости $K=0,1$ и $K=0,05$. Результаты этих определений также приведены в табл. 4.

Результаты испытаний трех марок резины на испытательной машине Zwick Z100SN5A

Растяжение образцов типа IV по ГОСТ 270-75 на испытательной машине Zwick Z100N5A проведено при скорости перемещения подвижной траверсы $V=250$ мм/мин. Поддержание заданного уровня температуры в термокамере осуществлялось с точностью ± 1 °С. При каждом уровне температуры испытывалось 5 идентичных образцов.

На рис. 5–6 приведены примеры диаграмм растяжения и их начальные участки на границе интервала работоспособности для резины марки 3 (см. рис. 5) и при комнатной температуре (см. рис. 6).

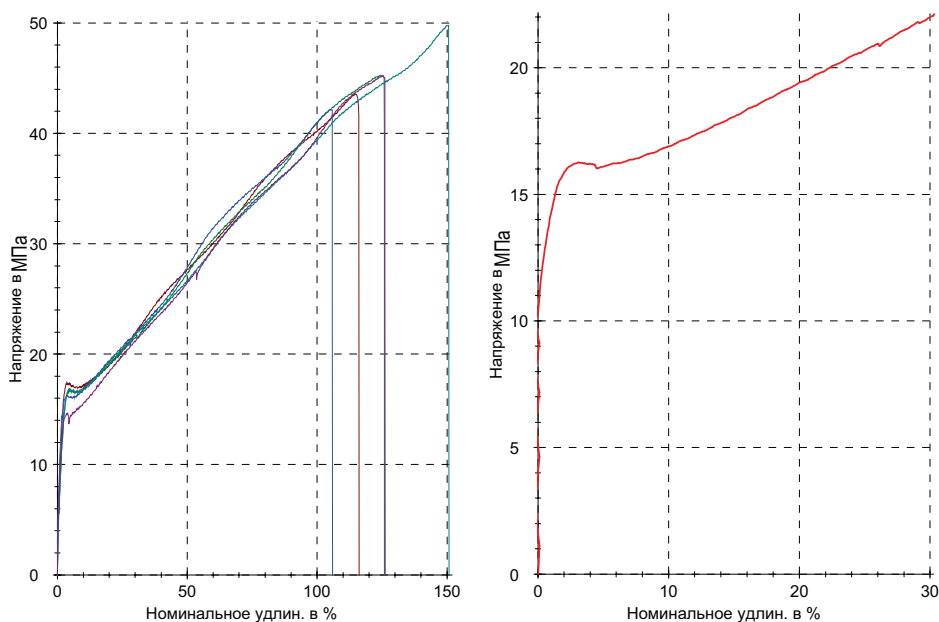


Рис. 5. Диаграммы растяжения и её усредненный начальный участок при температуре -30 °С, марка 3

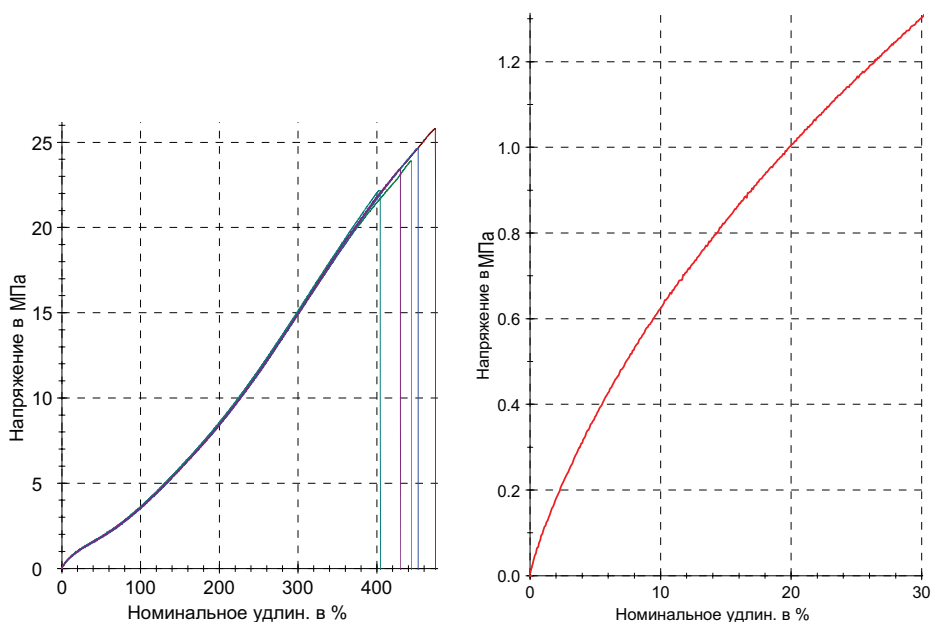


Рис. 6. Диаграммы растяжения и её усредненный начальный участок при температуре +25 °С, марка 3

В табл. 1–3 приведены обобщенные данные испытаний резины трех исследованных марок в условиях ОНС на испытательной машине Zwick Z100N5A. На рис. 5, 6 и в табл. 1–3 использованы следующие обозначения приведенных величин:

- $E_{\text{мод}}$ – модуль Юнга (определялся путем построения линейной регрессии на заданном интервале по напряжению);
- $W_{\text{полная}}$ – полная работа по растяжению образца;
- R_m – максимальное номинальное напряжение;
- $\varepsilon\text{-}F_{\text{макс}}$ – относительное удлинение при R_m ;
- x – среднее значение усредняемой величины;
- s – среднеквадратичное отклонение усредняемой величины;
- v – коэффициент вариации усредняемой величины, %.
- Напряжение – номинальное напряжение = растягивающая сила, деленная на начальную площадь поперечного сечения образца;
- Номинальное удлинение – перемещение траверсы машины, деленное на начальную приведенную длину образца.

По результатам, приведенным в табл. 1–3, на рис. 7–8 построены графики зависимостей от температуры модуля Юнга, максимального номинального напряжения и полной работы разрушения.

Таблица 1

Обобщенные статистические данные испытаний, марка 1

$T, ^\circ\text{C}$	Статистика	$E_{\text{мод}}, \text{МПа}$	$R_m, \text{МПа}$	$\varepsilon-F_{\text{max}}, \%$	$W_{\text{полная}}, \text{Н}\cdot\text{м}$
–60	x	682,25	16,26	131,35	1,36
	s	236,89	3,17	38,06	0,58
	v	34,72	19,47	28,98	42,91
–50	x	282,41	15,81	203,46	1,61
	s	52,15	3,50	55,74	0,75
	v	18,47	22,12	27,40	46,30
–40	x	40,81	16,13	274,15	1,93
	s	11,12	1,82	37,26	0,45
	v	27,25	11,29	13,59	23,18
–30	x	13,19	15,76	324,19	2,10
	s	6,26	0,97	19,27	0,25
	v	47,45	6,13	5,94	12,13
–20	x	8,21	13,44	311,82	1,77
	s	1,94	1,17	24,68	0,22
	v	23,68	8,70	7,91	12,46
0	x	6,59	11,71	332,59	1,67
	s	1,89	0,36	9,39	0,14
	v	28,60	3,06	2,82	8,26
+25	x	5,28	9,70	343,83	1,42
	s	0,47	0,32	18,13	0,22
	v	8,97	3,25	5,27	15,54
+50	x	4,70	7,77	254,03	0,82
	s	1,02	0,88	27,47	0,17
	v	21,59	11,39	10,82	20,49

Таблица 2

Обобщенные статистические данные испытаний, марка 2

$T, ^\circ\text{C}$	Статистика	$E, \text{МПа}$	$F_{\text{max}}, \text{МПа}$	$\varepsilon-F_{\text{max}}, \%$	$W_{\text{полная}}, \text{Н}\cdot\text{м}$
–25	x	672,22	19,24	259,68	2,67
	s	124,98	1,27	22,48	0,39
	$v, \%$	18,59	6,59	8,66	14,75
–20	x	336,33	19,39	302,81	2,71
	s	149,86	1,01	13,79	0,19
	$v, \%$	44,56	5,20	4,55	7,17
–15	x	29,81	19,41	366,60	2,74
	s	6,25	0,90	11,12	0,29
	$v, \%$	20,98	4,66	3,03	10,71
–10	x	15,17	17,88	399,97	2,64
	s	0,84	0,57	13,33	0,16
	$v, \%$	5,56	3,16	3,33	6,03

Окончание табл. 2

$T, ^\circ\text{C}$	Статистика	E , МПа	$F_{\max}$, МПа	$\varepsilon\text{-}F_{\max}$, %	$W_{\text{полная}}$, Н·м
0	x	12,32	14,46	440,79	2,44
	s	0,92	0,52	14,12	0,12
	v , %	7,47	3,61	3,20	4,86
+25	x	6,34	7,27	408,72	1,35
	s	0,08	1,07	54,63	0,27
	v , %	1,23	14,73	13,37	20,17
+50	x	8,91	3,55	176,48	0,33
	s	0,43	0,24	17,03	0,05
	v , %	4,81	6,76	9,65	15,55

Таблица 3

Обобщенные статистические данные испытаний, марка 3

$T, ^\circ\text{C}$	Статистика	$E_{\text{мод}}$, МПа	R_m , МПа	$\varepsilon\text{-}F_{\max}$, %	$W_{\text{полная}}$, Н·м
–30	x	1308,07	45,19	124,06	3,05
	s	258,63	2,87	16,71	0,59
	v	19,77	6,34	13,47	19,47
–20	x	278,34	41,42	174,67	3,15
	s	138,51	4,36	23,59	0,74
	v	49,76	10,52	13,50	23,54
–15	x	19,86	40,66	215,53	3,44
	s	2,54	2,14	12,03	0,45
	v	12,79	5,27	5,58	13,09
–10	x	14,18	37,92	243,60	3,47
	s	0,64	4,48	27,51	0,80
	v	4,49	11,82	11,29	22,99
0	x	11,37	33,30	289,88	3,42
	s	0,77	3,52	24,35	0,62
	v	6,79	10,58	8,40	18,01
+25	x	5,93	23,99	440,26	3,79
	s	0,18	1,35	26,21	0,54
	v	2,98	5,65	5,95	14,19
+50	x	8,13	16,11	282,94	1,64
	s	0,27	1,94	30,71	0,37
	v	3,37	12,02	10,85	22,74

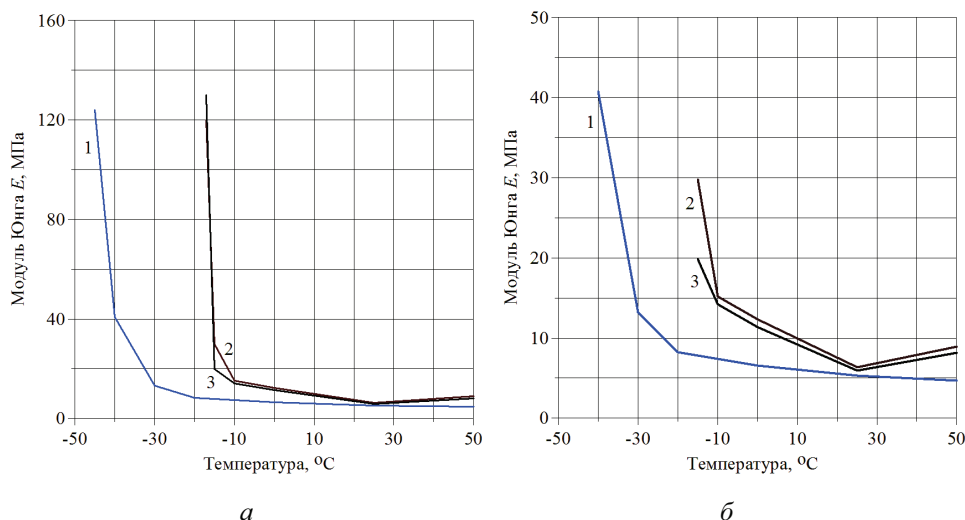


Рис. 7. Зависимости модуля Юнга (в диапазонах до 130 МПа (а) и до 50 МПа (б)) от температуры для разных марок резины

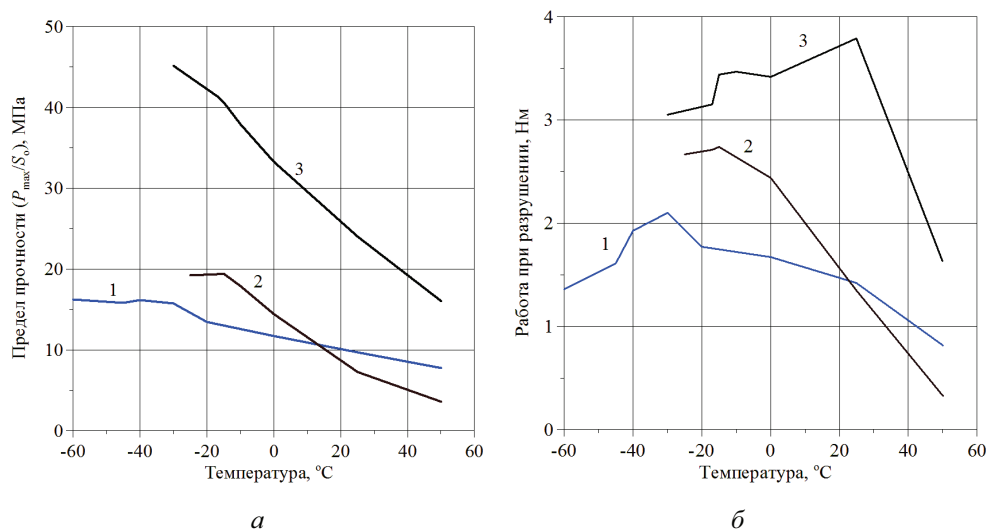


Рис. 8. Зависимости максимальных номинальных напряжений (а) и работы разрушения (б) от температуры для разных марок резины

Определение морозостойкости резины температуры по результатам определения модуля Юнга на Zwick Z100SN5A выполнено аналогично процедуре, реализованной при обработке данных DMA 242C, результаты приведены в табл. 4.

Полученные результаты испытаний образцов на растяжение до разрыва позволяют сделать следующие выводы:

1. Наиболее чувствительным к температуре параметром является модуль Юнга.

2. Резина марки 1 и по этому виду испытаний является наиболее пригодной по показателям морозостойкости для эксплуатации в широком диапазоне температур эксплуатации.

3. Существенно более прочной и энергоёмкой при разрушении в интервале температур $-20...+50^{\circ}\text{C}$) является резина марки 3.

Анализ обобщенных в табл. 4 результатов оценки нижней границы диапазона работоспособности исследованных резин всеми методами показывает, что для резин марок 2 и 3 они существенно отличаются по температуре стеклования от величин, заданных в ТУ. Причины такого явления требуют дополнительного исследования.

Таблица 4

Обобщенные результаты определения температур стеклования
и морозостойкости

Параметр оценки нижней границы диапазона работоспособности, $^{\circ}\text{C}$	Резина		
	Марка 1	Марка 2	Марка 3
Нижняя граница диапазона работоспособности по ТУ	-60	-40	-45
Температура структурного стеклования (dL , УИП-70)	-65(-46)	-34(-28)	-29(-25)
Температура механического стеклования ($\max \text{tg } \delta$, DMA 242 C)	-61	-19	-18
Температура механического стеклования (dL , DMA 242 C)	-59(-41)	-29(-22)	-23(-19)
Температура T_{10} ($K=0,1$; E' ; DMA 242 C)	-41	-16	-14
Температура T_{20} ($K=0,05$; E' ; DMA 242 C)	-50	-19	-15
Температура T_{10} ($K=0,1$; E ; Zwick)	-41	-16	-16
Температура T_{20} ($K=0,05$; E ; Zwick)	-45	-17	-17

Сделанные выводы необходимо воспринимать с учетом известной экспериментальной информации о влиянии различных неисследованных факторов на морозостойкость резин.

Морозостойкость резинового изделия часто ухудшается в процессе эксплуатации [5]. Например, образование микротрещин на поверхности изделия при длительном старении может вызвать его разрушение при охлаждении. Повышение остаточной деформации сжатия резин в процессе хранения или эксплуатации изделий снижает их морозостойкость. Так, после выдержки прокладок из резины на основе бутадиеннитрильного каучука (БНК) в сжатом состоянии при 150°C в течение 120, 720 и 1680 часов температура разуплотнения

повышается от -40 до соответственно -25 , -15 и -4°C . В результате старения резины на основе ЭПТК (этиленпропилендиеновый каучук) в сжатом состоянии при 150°C в течение 72 и 120 часов значение T_c повышается с -60 до -56 и -38°C соответственно [5].

Морозостойкость резин может также существенно понизиться из-за потери пластификатора в процессе старения изделия при повышенной температуре, из-за вымывания пластификатора контактирующими жидкими или газообразными средами, дополнительного сшивания резин с серной системой вулканизации сероводородом, присутствующим в перекачиваемых газах и жидкостях.

Библиографический список

1. Адамов А.А., Токарев А.Н., Осокин В.М. Оценка нижней температурной границы эксплуатации гермоэлемента электроизолирующей вставки трубопровода // Вычислительная механика: сб. науч. тр. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – № 7. – С. 3–10.
2. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров – М.: Химия, 1979. – 288 с.
3. Бухина М.Ф. Техническая физика эластомеров – М.: Химия, 1984. – 224 с.
4. Зуев Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
5. Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине. – М.: Химия, 1989. – 400 с.

Получено 5.10.2010