

DOI: 10.15593/2224-9982/2016.46.09

УДК 678.6/.7:541.64/.68

Э.М. Нуруллаев, А.С. Ермилов, Н.Ю. Любимова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА НАПОЛНЕННОЙ
ТРЕХМЕРНО СШИТОЙ РЕЗИНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ
В АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ, ПО МЕХАНИЧЕСКИМ
ХАРАКТЕРИСТИКАМ**

Целью настоящей работы является исследование численным методом влияния эффективного объемного наполнения (при постоянной эффективной мольной концентрации поперечных химических и переменных, в зависимости от температуры опыта, межмолекулярных «физических» связей) на энергию механического разрушения наполненной трехмерно сшитой резины в условиях одноосного растяжения в диапазоне температур от 223 до 323 К, которая определяет эксплуатационный ресурс изделий, применяемых в аэрокосмической технике. На примере наполненной трехмерно сшитой резины впервые построены огибающие значений энергии механического разрушения применительно к инженерной проблеме создания морозоизносоустойчивых перспективных резин, используемых в аэрокосмической технике, эксплуатируемых в широком температурном диапазоне. Огибающие точек разрыва, построенные в обоюдных логарифмических координатах, учитывают температурно-скоростную эквивалентность при деформировании образца резины и являются эквивалентными энергии механического разрушения. Методом численного эксперимента получены огибающие точек разрыва по Смиту при различных температурах и стандартной скорости деформирования.

Ключевые слова: полибутадиен, полиизопрен, сажа, шина, резина, математический анализ, численный эксперимент, оптимизация состава, механические свойства, энергия разрушения, эффективное наполнение.

E.M. Nurullaev, A.S. Ermilov, N.Yu. Lyubimova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**OPTIMIZING THE COMPOSITION OF THE FILLED
THREE-Dimensionally Crosslinked Rubber Used
IN THE Aerospace Engineering on Mechanical
Characteristics**

The aim of this work is to study numerically the influence of effective volumetric filling (at constant effective molar concentration of chemical and variable cross-links depending on the temperature of the experiment, the intermolecular physical links) on the energy of mechanical destruction of the filled

three-dimensionally cross-linked rubber under uniaxial tension in the temperature range from 223 to 323 K, which determines the service life of products used in aerospace engineering. Based on example of filled three-dimensionally cross-linked rubber the envelopes of mechanical fracture energy was first built. The problem was considered as applied to creation of the frost-wear-resistant rubber operating in a wide temperature range. The envelopes of break points built in mutual logarithmic coordinates take into account the temperature-speed equivalence during deformation of the rubber sample and they are equal to energy of mechanical destruction. The envelopes of Smith's break points were obtained by numerical experiment at different temperatures and the standard rate of deformation.

Keywords: polybutadiene, polyisoprene, carbon black, tire, rubber, mathematical analysis, numerical simulation, optimization of the composition, mechanical properties, fracture energy, effective filling.

Введение

В настоящее время большое значение придается разработке экономичного состава резины с повышенной морозоизносостойкостью по сравнению с резиной, применяемой в настоящее время в аэрокосмической технике [1].

Для ускорения разработки перспективных резин как полимерных композитов необходимо проводить прежде всего исследование взаимосвязи молекулярной структуры и механических свойств их полимерной основы [2, 3]. Ранее нами было показано, что эффективная мольная концентрация поперечных химических и межмолекулярных связей является важнейшим структурным параметром трехмерно сшитых эластомеров, наполненных твердыми частицами, на основе низкомолекулярных каучуков с концевыми функциональными группами [4, 5].

К сожалению, оценка механических характеристик трехмерно сшитых каучуков обычно проводится без построения огибающих точек разрыва образцов по Т.Л. Смиуту в условиях одноосного растяжения при различных температурах и скоростях деформирования [6–9]. Между тем последние, сопрягаясь с энергией (работой) механического разрушения путем касания площади диаграммы растяжения, позволяют качественно прогнозировать эксплуатационный ресурс перспективных эластомерных материалов в различных изделиях.

Целью настоящей работы явилось исследование численным методом влияния эффективного объемного наполнения (φ/φ_m) (при постоянной эффективной концентрации поперечных химических связей) – наполненной трехмерно сшитой резины – на энергию механического разрушения в условиях одноосного растяжения в диапазоне температур от 223 до 323 К, которая определяет эксплуатационный ресурс изделий, применяемых в аэрокосмической технике.

На примере наполненной трехмерно сшитой резины впервые построены огибающие значений энергий механического разрушения полимерного материала. Огибающие точек разрыва, построенные в обобщенных логарифмических координатах, учитывают температурно-скоростную эквивалентность при деформировании образца резины и являются эквивалентными энергии механического разрушения.

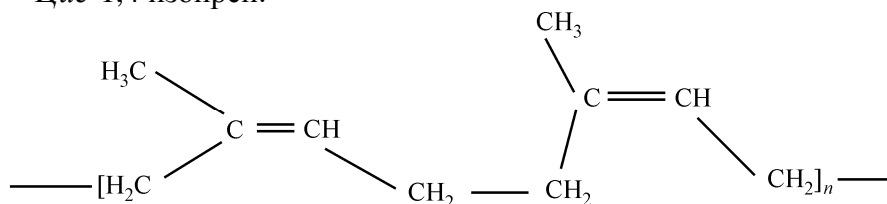
Объект численного эксперимента

Объект численного эксперимента – трехмерно сшитая резина, полученная на основе смеси высокомолекулярных каучуков: полиизопрена СКИ с молекулярной массой 370 000, температурой структурного стеклования 200 К и плотностью 900 кг/м³ и полибутадиена СКД с молекулярной массой 200 000, температурой структурного стеклования 178 К и плотностью 890 кг/м³ [10].

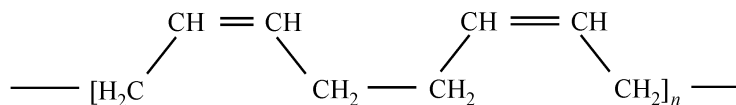
В качестве наполнителя использован гранулированный технический углерод (сажа) с размерами частиц 0,03 мкм, средней плотностью 1760 кг/м³ в различных объемных долях: 0,2; 0,3; 0,4; 0,5. Сшивающий агент – сера в объемной доли, равной 0,01; ускоритель вулканизации – тетраалкилтиурамдисульфид («тиурам-Д»); катализатор реакции образования поперечных химических связей – оксид цинка [1]. В качестве пластификатора использовано масло пластификаторное марки МПА с температурой структурного стеклования 169 К и плотностью 890 кг/м³.

Рассмотрены следующие структурные конфигурации полимеризации каучуков [11]:

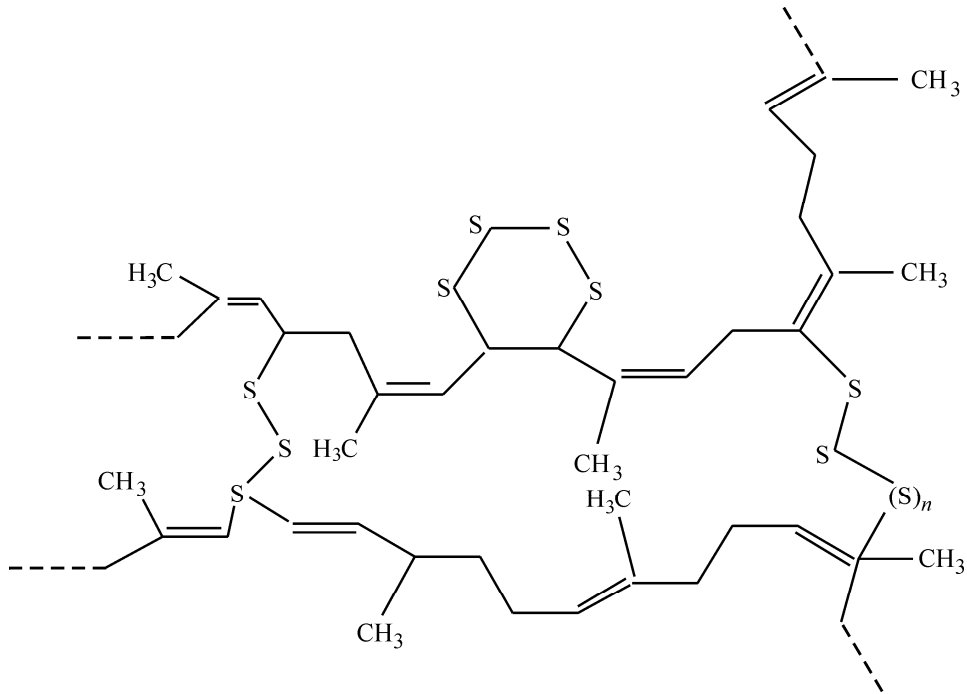
Цис-1,4 изопрен:



Цис-1,4 бутадиен:



После вулканизации вышеуказанных каучуков с помощью сшивающего агента (серы) получается резина с химической формулой



Теоретическая часть

Интегрированием уравнения, описывающего зависимость условного (отнесенного к начальному сечению образца) напряжения σ от относительного удлинения α (связанного с деформацией ε как $\alpha = 1 + \varepsilon / 100$) в виде

$$\sigma = v_{ch} \varphi_r^{1/3} RT_\infty \left\{ 1 + 29 \exp \left[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2 \right] a_\alpha^{-1} \alpha^{-1} \right\} \times \left(1 + 1,25 \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m} \right)^2 (\alpha - \alpha^{-2}),$$

нами получена формула для расчета энергии механического разрушения эластомерного композита в условиях одноосного растяжения [6, 7]:

$$W = v_{ch} \varphi_r^{1/3} RT_\infty \left(1 + 1,25 \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m} \right)^2 \times$$

$$\times \left\{ \left(\frac{\alpha_b^3 - 3\alpha_b + 2}{2\alpha_b} \right) + 29 \exp \left[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2 \right] a_{\dot{\alpha}}^{-1} \left(\frac{2\alpha_b^3 - 3\alpha_b^2 - 1}{2\alpha_b^2} \right) \right\}.$$

Здесь v_{ch} – мольная концентрация поперечных химических связей в полимерной основе связующего; φ_r – объемная доля полимера в связующем при объемной доле пластификатора (φ_{sw}), так что $(\varphi_r + \varphi_{sw}) = 1$; R – универсальная газовая постоянная; T_∞ – равновесная температура, при которой мольная концентрация межмолекулярных связей $\rightarrow 0$; φ – объемная доля наполнителя; φ_m – максимальная объемная доля наполнителя, зависящая от формы и фракционного состава частиц наполнителя; T – температура испытания; T_g – температура структурного стеклования полимерного связующего; α_b – разрывное относительное удлинение при интегрировании в пределах от $\alpha = 1$ (начало диаграммы растяжения) до $\alpha = \alpha_b$ (точка разрыва образца); $a_{\dot{\alpha}}^{-1}$ – коэффициент скоростного смещения, равный 1 при стандартной скорости деформирования $\dot{\alpha} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Значения предельного (разрывного) относительного удлинения α_b и разрывной деформации ε_b определяются эмпирической обобщенной зависимостью [5, 6]

$$\varepsilon_b = 100 \% (\alpha_b - 1) = 10^{3,1-40\sqrt{v_{eff}}}.$$

Здесь величина эффективной мольной концентрации поперечных связей

$$v_{eff} = v_{ch} (1 + v_{ph}) = v_{ch} \left\{ 1 + 29 \exp \left[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2 \right] \right\},$$

где v_{ph} – мольная концентрация «физических» (межмолекулярных) поперечных связей. Соответствующие значениям ε_b значения v_{eff} находятся из рис. 2, приведенного в работе [2].

Численный эксперимент

В таблице представлены результаты численного эксперимента трехмерно сшитой наполненной резины при температурах 223, 273,

323 К в зависимости от эффективного объемного наполнения ϕ/ϕ_m при различных температурах опыта ($v_{ch} = 1,28$ моль/м³). Значения ϕ/ϕ_m выбраны в виде четырех уровней: 0,308; 0,468; 0,615; 0,769, которым согласно расчетам по формуле $v_{ch} = \rho/\bar{M}_c$ и уравнению для вычисления величины v_{eff} соответствует постоянное значение эффективной концентрации поперечных химических связей. Видно, что с повышением величины ϕ/ϕ_m прочность эластомера увеличивается, а разрывная деформация уменьшается при указанных температурах.

Из таблицы видно также, что наибольшие значения разрывного напряжения, энергии механического разрушения и начального модуля вязкоупругости достигаются при величине $\phi/\phi_m = 0,77$.

На рис. 1 показаны огибающие точек разрывов σ_b, ϵ_b , построенные в логарифмическом масштабе по Т.Л. Смиуту. Последние, будучи косвенно связанными с площадью диаграммы растяжения, позволяют качественно оценить эксплуатационный ресурс исследованной резины. Указанные кривые построены с целью последующей сравнительной оценки влияния состава полимерной композиции на ее механические характеристики.

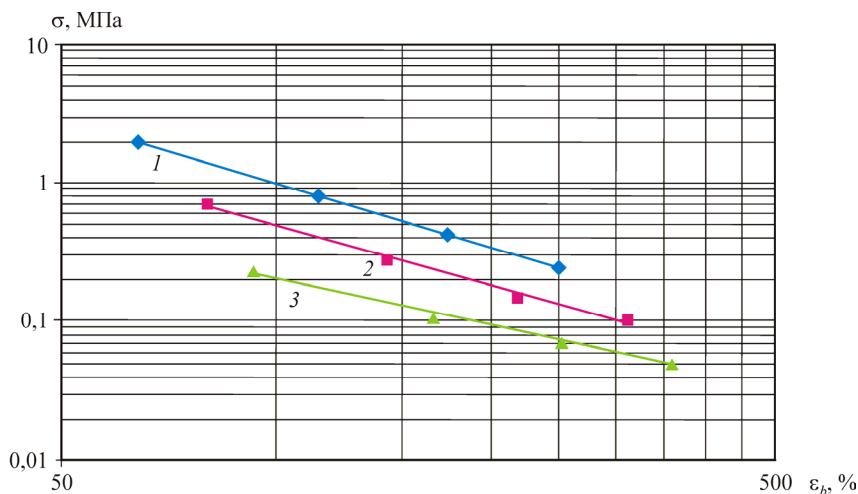


Рис. 1. Огибающие точек разрушения трехмерно сшитой наполненной резины для различных значений ϕ/ϕ_m по Смиуту: 1 – $T_{exp} = 223$ К; 2 – $T_{exp} = 273$ К; 3 – $T_{exp} = 323$ К

В таблице также представлены значения энергии механического разрушения резины в зависимости от величины ϕ/ϕ_m . Видно, что при температуре 223 К энергия (работа) механического разрушения оказалась наибольшей при всех значениях ϕ/ϕ_m . Это объясняется более высокими значениями начального модуля вязкоупругости при отрицательных температурах за счет роста межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей (поперечных физических связей), определяющих сопротивление материала в высокоэластичной области термомеханического поведения.

Из сопоставления рис. 1 и таблицы следует, что наиболее хорошие механические характеристики, такие как энергия механического разрушения, а также приемлемые значения разрывного напряжения, достигаются при $\phi/\phi_m = 0,77$. Авторы рекомендуют проектировщикам резин, применяемых в аэрокосмической технике, учитывать эти результаты.

Наиболее же полно влияние исследованных факторов проявилось в построенных нами впервые огибающих значений энергий механического разрушения исследованной резины (рис. 2).

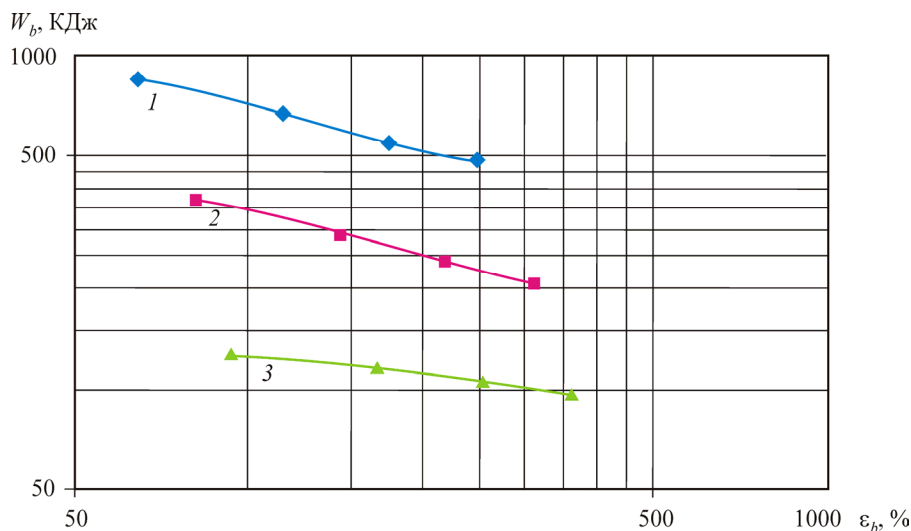


Рис. 2. Огибающие значений энергий механического разрушения трехмерно сшитой наполненной резины для различных значений ϕ/ϕ_m : 1 – $T_{exp} = 223$ К; 2 – $T_{exp} = 273$ К; 3 – $T_{exp} = 323$ К

Зависимость механических характеристик наполненной трехмерно сшитой резины от отношения объемной доли наполнителя к предельному наполнению при различных температурах опыта:

$$V_{ch} = 1,28 \text{ моль/м}^3, T_g = 188 \text{ К}$$

Механические характеристики	Температура численного эксперимента $T, \text{ К}$														
	223						273						323		
	0,31	0,47	0,62	0,77	0,31	0,47	0,62	0,77	0,31	0,47	0,62	0,77	0,47	0,62	0,77
Энергия разрушения $W, \text{ КДж}$	484	555	661,5	841,3	225,2	246	289	367	98	105,6	115,4	126,8			
Разрывная деформация $\varepsilon_b, \%$	248	174	114	63,9	311,8	218	143,4	80,4	360	252	166	92,8			
Разрывное напряжение $\sigma_b, \text{ МПа}$	0,25	0,42	0,81	2,02	0,1	0,15	0,28	0,7	0,05	0,07	0,11	0,23			
Разрывная деформация $\varepsilon_b, \%$	248	174	114	63,9	311,8	218	143,4	80,4	360	252	166	92,8			
Модуль вязкоупругости $E, \text{ МПа}$	0,69	1,23	2,57	7,63	0,2	0,36	0,76	2,25	0,05	0,08	0,17	0,49			

Видна область при $\varphi/\varphi_m = 0,77$, в которой имеет место необходимое сочетание молекулярной структуры сетки, температуры применения и эксплуатационного ресурса резины, используемой в аэрокосмической технике. Преимуществом огибающих значений энергии механического разрушения, определяющей эксплуатационный ресурс резины, перед огибающими, по Смиуту, является количественный учет механического потенциала материала в целом

Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. На теоретической основе рассчитана зависимость энергии (работы) механического разрушения трехмерно сшитой, наполненной сажей резины на основе высокомолекулярных каучуков СКИ и СКД в зависимости от относительной степени объемного наполнения (φ/φ_m) и температуры испытания.

2. Впервые построены огибающие значений энергий механического разрушения в зависимости от φ/φ_m и температуры испытания. Преимуществом огибающих значений энергии механического разрушения, определяющей эксплуатационный ресурс резины, перед огибающими, по Смиуту, является количественный учет механического потенциала материала в целом.

3. Установлено, что наиболее приемлемые механические характеристики, прежде всего энергия механического разрушения, достигаются при значении $\varphi/\varphi_m = 0,77$ независимо от температуры эксплуатации. Авторы рекомендуют проектировщикам автомобильных и авиационных шин учитывать эти результаты.

Библиографический список

1. Марк Д., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология / пер. с англ. под ред. А.А. Берлина и Ю.Л. Морозова. – М.: Интеллект, 2011. – 767 с.

2. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Energy of the mechanical destruction of an elastomer filled with solid particles // Mechanics of Composite Materials. – 2015. – Vol. 50, № 6. – P. 757–762.

3. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 311 с.

4. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Mechanical properties of elastomers filled with solid particle // *Mechanics of Composite Materials*. – 2012. – Vol. 48, № 3. – P. 243–252.

5. Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М. Численное моделирование и вывод уравнения для расчета энергии механического разрушения эластомера, наполненного полифракционным диоксидом кремния // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т. 87, № 4. – С. 509–518.

6. Smith T.L. Symposium on stress-strain-time-temperature relationships in materials // *Amer. Soc. Test. Mat. Spec. Publ.* – 1962. – № 325. – P. 60–89.

7. Smith T.L. Marginal mechanical characteristics of three dimensional cross-linked elastomers // *J. Appl. Phys.* – 1964. – Vol. 35. – P. 27–31.

8. Смит Т.Л. Связь между строением эластомеров и их прочностью при растяжении // *Механические свойства новых материалов / пер. с англ. под ред. Г.И. Баренблатга*. – М.: Мир, 1966. – С. 174–190.

9. Smith T.L., Chy W.H. Ultimate tensile properties of elastomers // *Journal of Polymer Science. Part A-2*. – 1972. – Vol. 10, № 1. – P. 133–150.

10. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. *Химия эластомеров*. – М.: Химия, 1981. – 374 с.

11. Дик Д.С. *Технология резины: Рецептуростроение и испытания: пер. с англ.* – СПб.: Научные основы технологии, 2010. – 620 с.

References

1. Mark D., Erman B., Eyrich F. *Kauchuk i rezina. Nauka I tekhnologiya* [Rubber. Science and technology]. Moscow: Intellekt, 2011. 767 p.

2. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Energy of the mechanical destruction of an elastomer filled with solid particles. *Mechanics of Composite Materials*, 2015, vol. 50, no. 6, pp. 757-762.

3. Nilsen L.E. *Mekhanicheskie svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy* [Mechanical properties of polymers and polymer compositions]. Moscow: Khimiya, 1978. 311 p.

4. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Mechanical properties of elastomers filled with solid particle. *Mechanics of Composite Materials*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 243-252.

5. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Numerical simulation and derivation of an equation for calculation of the mechanical fracture energy of elas-

tomers filled with multifractional silica. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 4, pp. 500-508.

6. Smith T.L. Symposium on stress-strain-time-temperature relationships in materials. *Amer. Soc. Test. Mat. Spec. Publ.*, 1962, no. 325, pp. 60-89.

7. Smith T.L. Marginal mechanical characteristics of three dimensional cross-linked elastomers. *J. Appl. Phys.*, 1964, vol. 35, pp. 27-31.

8. Smit T.L. Svyaz mezhdu stroeniem elastomerov i ikh prochnostyu pri rastyazhenii [Relationship between the structure of elastomers and their tensile strength]. *Mekhanicheskie svoystva novykh materialov*. Moscow: Mir, 1966, pp. 174-190.

9. Smith T.L., Chy W.H. Ultimate tensile properties of elastomers. *Journal of Polymer Science*, part A-2, 1972, vol. 10, no. 1, pp. 133-150.

10. Dogadkin B.A., Dontsov A.A., Shershnev V.A. Khimiya elastomerov [Chemistry of elastomers]. Moscow: Khimiya, 1981. 374 p.

11. Dik D.S. Tekhnologiya reziny: Retsepturostroenie i ispytaniya [Rubber technology: formulation and tests]. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy tekhnologii, 2010. 620 p.

Об авторах

Нуруллаев Эргаш Масеевич (Пермь, Россия) – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Прикладная физика» ФГБОУ ВО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ergnur@mail.ru).

Ермилов Александр Сергеевич (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология полимерных материалов и порохов» ФГБОУ ВО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ermilov@ttmp.perm.ru).

Любимова Нина Юрьевна (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры «Прикладная физика» ФГБОУ ВО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ninalubimova@ya.ru).

About the Authors

Ergash M. Nurullaev (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Applied Physics, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ergnur@mail.ru).

Alexander S. Ermilov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Technology of Polymer Materials and Powders, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ermilov@tpmp.perm.ru).

Nina Yu. Lyubimova (Perm, Russian Federation) – Senior Lecturer, Department of Applied Physics, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ninalubimova@ya.ru).

Получено 22.02.2016