

Karol Wyleżych

Instytut Podstaw konstrukcji Maszyn

**BADANIA PEWNYCH WŁASNOŚCI REOLOGICZNYCH WYBRANEGO  
GATUNKU ZWULKANIZOWANEJ MIESZANKI GUMOWEJ**

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badań własności reologicznych gumy miękkiej o symbolu ME-150-50 poddanej ścinaniu. Wyznaczono zakres liniowości, natychmiastowy moduł odkształcenia postaciowego, funkcję pełzania oraz prędkości pełzania. Przedstawiono także statystyczne opracowanie wyników pomiaru twardości badanej gumy.

1. Wstęp

Stawianie coraz wyższych wymagań konstrukcjom pociąga za sobą stosowanie na ich elementy nowych tworzyw o określonych własnościach reologicznych. To uzasadnia, że na przestrzeni ostatnich lat w przemyśle maszynowym i motoryzacyjnym wciąż wzrasta wprowadzanie różnych gatunków gum [1-5]. Jest to wynikiem zdolności gumy do znacznych odkształceń sprężystych przy równoczesnym dużym tłumieniu. Rozpraszanie znacznych energii przez elementy gumowe w trakcie zmiennych w czasie procesów odkształcania, wpłynęło na wytwarzanie z niej różnego rodzaju amortyzatorów, uszczeltek, zderzaków, łączników sprężystych, sprzęgieł elastycznych, tłumików drgań i innych.

W przeważającej liczbie przypadków wykonane dotąd prace dotyczą określania różnych własności reologicznych gum przy jednoosiowym stanie naprężenia, głównie przy ściskaniu, np. własności relaksacyjnych gumy, tzn. postać modułu sprężystości podłużnej, czas relaksacji oraz dyskretne widma relaksacji [6-10].

Badania pełzania pewnego gatunku gumy miękkiej poddanej skręcaniu przeprowadzone przez BŁAŻYŚCÓW [11] wykazały, że funkcję pełzania w zakresie krótkich czasów  $t \leq 180$  s można dostatecznie dobrze opisać wzorem

$$\phi(t) = A + Bt - Ce^{-Dt}, \quad (1)$$

wynikającym z obranego do odtworzenia zachowania się przy pełzaniu gumy modelu Burgersa. Tym samym modelem HALAUNBRENNER i KUBISZ opisywali pewne żywice utwardzalne [12]. Na podstawie wyników badania pełzania walców wy-

konanych z bardzo twardej gumy, stwierdzono [13], że zarówno w zakresie liniowym jak i nieliniowym funkcja pełzania odkształcenia postaciowego może być opisane równaniem

$$\phi(t) = E + F t^\alpha. \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2)$$

Mając na uwadze, że wyznaczone własności reologiczne gum przy ścinaniu posiadają charakter uniwersalny, gdyż ciała kauczukopodobne podlegają prawu Hooke'a przy ścinaniu, a nie podlegają mu przy rozciąganiu i ściskaniu, podjęto dalsze badania wybranego gatunku gumy stosowanego w przemyśle motoryzacyjnym do wytwarzania gumowo-metalowych łączników sprężystych tzw. si lentblocków.

## 2. Materiał badany

Dostarczone do badań próbki gumowe powinny posiadać twardość o zakresie tolerancji około 3 do 5 °Sh. Jednakże wyniki pełzania przeprowadzone na próbkach wykonanych z mieszanki o symbolu WT-01 wykazały, że rozrzut twardości otrzymany w tych samych warunkach badań jest bardzo duży. Ponieważ próbki zostały zwulkanizowane z mieszanek gumowych o tym samym składzie chemicznym, przeto na ich różne własności mechaniczne miał prawdopodobnie wpływ sam proces wulkanizacji, a w szczególności temperatura i czas wulkanizacji. Dla przykładu, zwulkanizowana mieszanka gumowa WT-01 powinna posiadać twardość  $75 \pm 4$  °Sh, [13] a przeprowadzone pomiary wykazały, że średnia twardość wynosi 88,12°Sh. W związku z tym, w celu wyeliminowania niepożądanego wpływu zmian twardości zwulkanizowanych próbek gumowych na wyniki badań, przyjęto twardość badanych próbek za miarę jednorodności, odrzucając te próbki, których twardość znacznie różniła się od wartości średniej. Pozwoliło to także na dokładniejsze wyznaczenie rzeczywistej twardości badanych próbek gumowych stanowiącej wg [2] podstawę do określania wartości modułu odkształcenia postaciowego.

Próbki gumowe walcowe o średnicy 30 mm i długości 90 mm wykonano z gumy o symbolu ME-150-50.

### 2.1. Sprawdzenie jednorodności materiału na podstawie pomiaru twardości

Za kryterium jednorodności materiału przyjęto zgodność rozkładu twardości °Sh mierzonej z rozkładem normalnym oraz względne odchylenie standardowe, powszechnie stosowane jako miara jakości tworzywa [14].

Pomiaru twardości dokonano na kołnierzaach uchwytych próbek w sześciu miejscach przy pomocy laboratoryjnego twardościomierza Shore A nr 625/67/055. Twardość °Sh zmierzono na wybranych losowo z całej zbiorowości próbnej piętnastu próbkach.

Na podstawie otrzymanych wyników prób twardości obliczono

- wartość średnią twardości

$$\bar{Sh} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Sh_i, \quad (3)$$

- empiryczne odchylenie standardowe populacji próbnej

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Sh_i - \bar{Sh})^2}, \quad (4)$$

- względne empiryczne odchylenia standardowe populacji próbnej

$$S = \frac{s}{\bar{Sh}}. \quad (5)$$

W celu stwierdzenia zgodności rozkładu twardości mierzonej  $Sh_i$  z normalnym, sporządzono tablicę porównywalczą rzędnych obydwu rozkładów. Rzędne rozkładu twardości mierzonej obliczono z zależności

$$n \frac{\Delta Sh_i}{s} \varphi(u), \quad (6)$$

z której przedział wyników pomiaru twardości określony jest jako

$$\Delta Sh_i = \frac{Sh_{\max} - Sh_{\min}}{m}, \quad (7)$$

a unormowany środek przedziału

$$u = \frac{Sh - \bar{Sh}}{s}, \quad (8)$$

gdzie

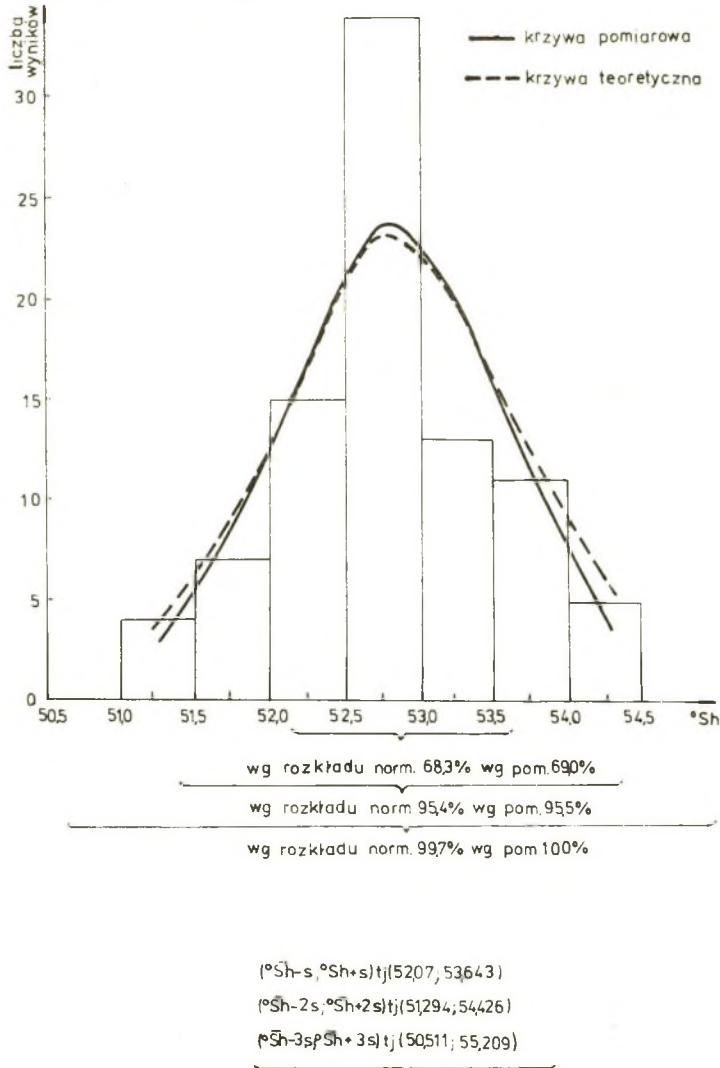
$n$  - ilość pomiarów prób twardości,

$m$  - ilość przyjętych przedziałów twardości mierzonej,

$u$  - gęstość prawdopodobieństwa unormowanego rozkładu normalnego (tab. 1 dodatek [15]).

Tablica 1  
Zestawienie obliczeń rzędnych rozkładów pomiarowego i normalnego twardości  $^{\circ}\text{Sh}$  próbek gumowych

Przedzia- ły	Środek przedzia- łu	Zaobser- wowana liczeb- ność	Unormowany środek prze- działu	Rzędne roz- kładu do- świadczał- nego	Unormowana funkcja Laplace'a	Rzędne rozkładu normal- nego	
$\alpha_i - \beta_i$	$^{\circ}\text{Sh}$	$n_i$	$u = \frac{^{\circ}\text{Sh} - \bar{^{\circ}\text{Sh}}}{s}$	$\frac{\Delta^{\circ}\text{Sh}_i}{n \cdot s}$	$\phi_0 \left( \frac{\alpha_i - ^{\circ}\text{Sh}}{s} \right)$	$\phi_0 \left( \frac{\beta_i - ^{\circ}\text{Sh}}{s} \right)$	
1	2	3	4	5	6	7	8
(51,0-51,5)	51,25	4	-2,056	2,747	-0,4912	-0,4594	2,862
(51,5-52,0)	51,75	8	-1,417	8,368	-0,4594	-0,3640	8,586
(52,0-52,5)	52,25	15	-0,779	16,914	-0,3640	-0,1772	16,812
(52,5-53,0)	52,75	34	-0,140	22,708	-0,1772	+0,0714	22,374
(53,0-53,5)	53,25	13	+0,498	20,236	+0,0714	+0,2939	20,025
(53,5-54,0)	53,75	11	+1,137	11,972	+0,2939	+0,4265	11,934
(54,0-54,5)	54,25	5	+1,775	4,787	+0,4265	+0,4917	5,868



Rys. 1. Krzywe częstości rozkładów pomiarowego i normalnego z histogramem

Rzędne rozkładu normalnego obliczono z zależności [15]:

$$n \left[ \phi_0 \frac{(\beta_i - \bar{S}_h)}{s} - \phi_0 \frac{(\alpha_i - \bar{S}_h)}{s} \right], \tag{9}$$

gdzie

$\alpha_i, \beta_i$  - współrzędne przyjętego przedziału,

$\phi_0(z)$  - unormowana funkcja Laplace'a (tabl. 2 dodatek [15]).

Na podstawie rzędnych rozkładów sporządzono krzywą częstości rozkładu normalnego i pomiarowego oraz zestawiono ją z histogramem (rys. 1). U dołu rysunku podano granice prawdopodobieństwa występowania obserwowanego zjawiska dla normalnego i pomiarowego rozkładu częstości. Prawdopodobieństwo możliwych wartości zmiennej losowej o rozkładzie normalnym obliczono w przedziałach

$${}^{\circ}\text{Sh} \pm k \cdot s, \quad k = 1, 2, 3$$

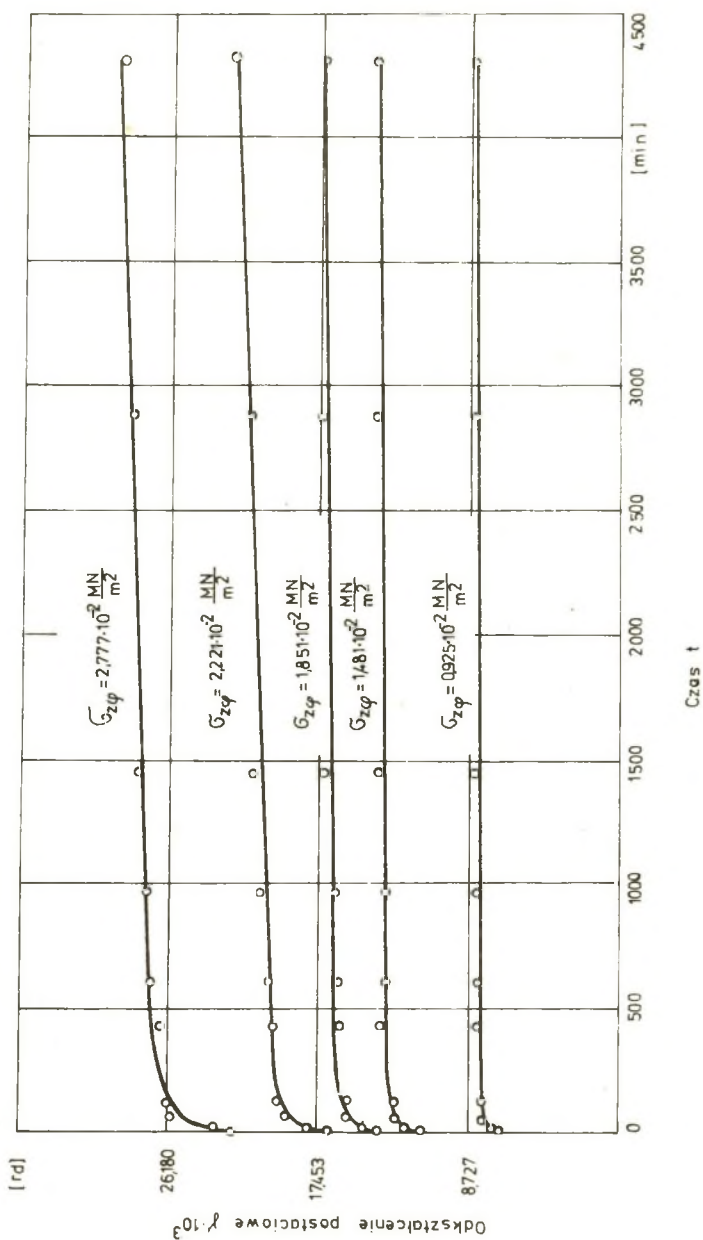
przyjmując ostatni przedział jako granicę praktycznie możliwych wartości zmiennej losowej o rozkładzie normalnym (tzw. granica trzysigmowa). Obliczenia dotyczące krzywych częstości (rys. 1) zestawiono w tabelicy 1. Podstawowe wielkości statystyczne wynoszą: twardość podawana przez producenta  $50 \pm 3$   ${}^{\circ}\text{Sh}$ , zmierzona twardość średnia  $52,86$   ${}^{\circ}\text{Sh}$ , empiryczne odchylenie standardowe  $0,7832$ , względne empiryczne odchylenia standardowe  $0,0148$

Z porównania krzywych częstości rozkładu normalnego i doświadczalnego widać (rys. 1), że rozkład twardości badanych próbek można uważać za normalny. Potwierdza to także test zgodności "chi kwadrat". Trzecie przedziały,  ${}^{\circ}\text{Sh} \pm 3$  s prawdopodobieństwa występowania wyników spostrzeżeń pokryły 100 % spostrzeżeń. Reasumując, na podstawie uzyskanych wyników pomiaru twardości stwierdzono, że badane próbki były jednorodne.

### 3. Wyniki badań

Badania reologiczne badanego gatunku zwulkanizowanej mieszanki gumowej obejmowały próby statycznego pełzania w temperaturze pokojowej w czasie 72 godzin. Próbki podlegały ścinaniu, realizowanemu przez skręcenie walca pełnego. Uzyskane wartości pomiarowe kąta skręcenia, średnie z czterech prób dla danego momentu skręcającego stanowiły dane do analitycznego opisu przebiegu pełzania. Pozwoliły one także wyznaczyć zakres, w którym materiał podlega zasadzie superpozycji Boltzmana.

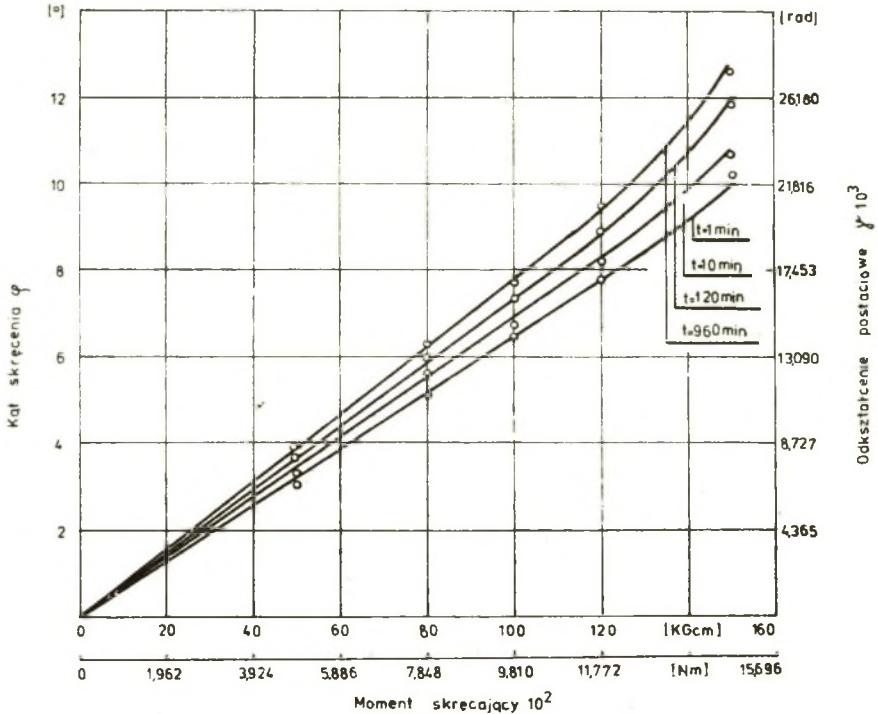
Krzywe pełzania dla poszczególnych wartości naprężeń przedstawia rys.2



Rys. 2. Graficzne ujęcie wyników badań peźzania przy r6żnych poziomach napr6żeń

#### 4. Ujęcie analityczne wyników badań

Spośród wielu sposobów wyznaczania zakresu zastosowania zasady superpozycji Boltzmanna (patrz np. [16,17]), w pracy wykorzystano metodę, polegającą na wyznaczeniu krzywych izochronicznych (rys. 3) dla ustalonych



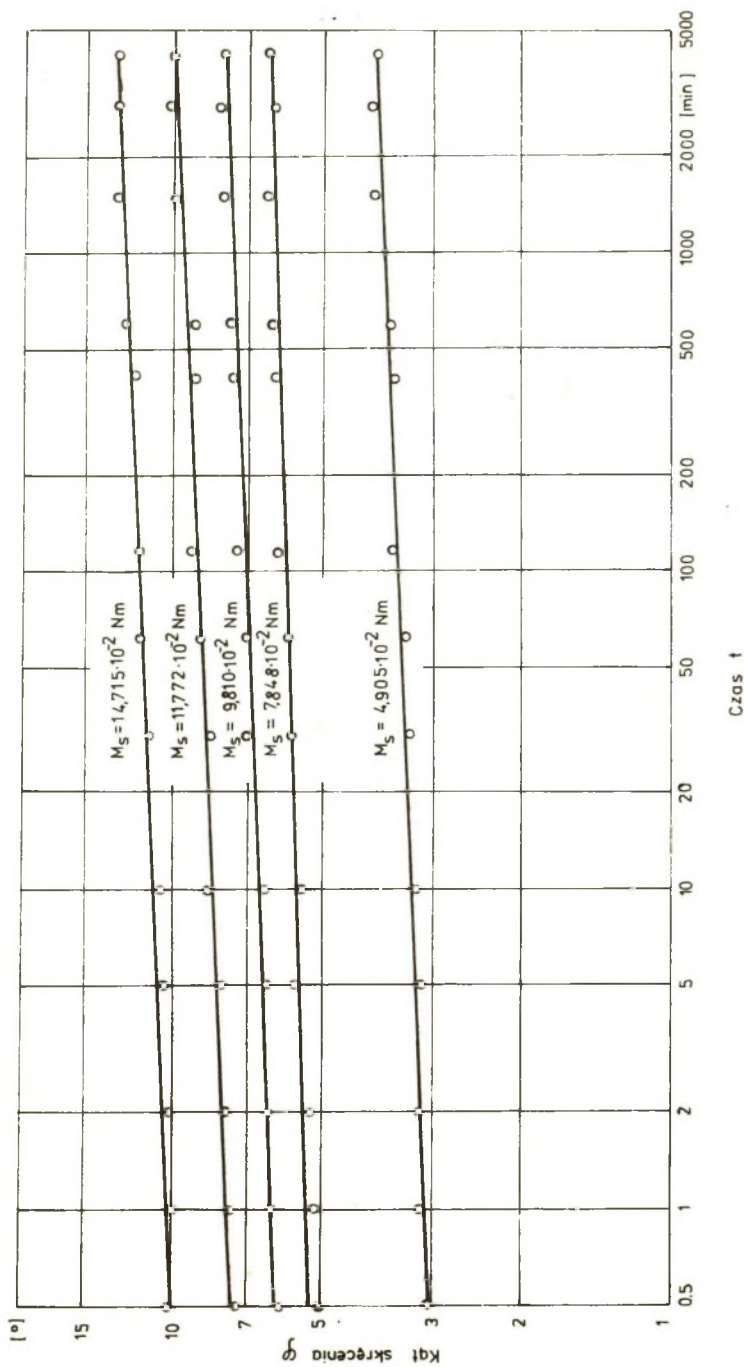
Rys. 3. Charakterystyki statyczne skrećenia dla ustalonych czasów pełzania

czasów pełzania. Z przebiegu tych krzywych wynika, że zasadę tą można stosować dla zakresu kąta skrećenia  $8^{\circ}25'$  ( $\gamma = 18,391 \cdot 10^{-4}$ ). Dla właściwej interpretacji uzyskanych wyników krzywe pełzania nanoszono na różne siatki funkcyjne. Najlepsze wyniki, podobnie jak dla opisanego w pracy [13] gumy bardzo twardej o symbolu WT-01 uzyskano stosując układ podwójnie logarytmiczny (rys. 4). Stąd, przebieg zmian przemieszczania kąтового opisuje równanie

$$\varphi(l, t) = A + Bt^{\alpha}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (10)$$

gdzie  $A, B$  i  $\alpha$  są wielkościami stałymi, zależnymi od warunków pomiarów.





Rys. 4. Przebieg pełzania dla różnych poziomów momentu skręcającego

Ponieważ funkcja pełzania odkształcenia postaciowego ma postać [13]

$$\phi(t) = \frac{\pi R^4}{4l} \frac{\psi(l, t)}{M_B(0)}, \quad (11)$$

gdzie

$M_B(0)$  - moment skręcający przyłożony na wolnym brzegu próbki,

$R$  - promień próbki,

$l$  - długość próbki,

a uwzględniając (10) można napisać, że

$$\phi(t) = E + F t^\alpha, \quad (12)$$

której zgodnie z [18] odpowiada jądro pełzania o postaci

$$\Pi(t) = C t^{(\alpha - 1)}. \quad (13)$$

Całkowite odkształcenie postaciowe przy skręcaniu walca pełnego można wyrazić [18] przy pomocy sumy

$$\gamma_c = \gamma_{cn} + \gamma_{co}, \quad (14)$$

w której wprowadzono oznaczenie zgodnie z zależnością

$$\gamma_{cn} = \frac{\sigma_{z\varphi}(0)}{G_0}, \quad \gamma_{co} = K t^\alpha, \quad (15)$$

gdzie  $\sigma_{z\varphi}(0)$  jest naprężeniem ścinającym,  $G_0$  natychmiastowym modułem odkształcenia postaciowego, a  $K$  parametrem zależnym od wielkości naprężeń oraz geometrii próbki.

Mając to na uwadze, całkowite odkształcenie postaciowe przy pełzaniu można wyrazić w postaci

$$\gamma_c = \gamma_{cn} (\sigma_{z\varphi}) + K (\sigma_{z\varphi}) t^\alpha. \quad (16)$$

Dokonując prostych przekształceń, można wykazać, że parametr  $K$  można obliczyć ze wzoru

$$K = B \frac{R}{l}. \quad (17)$$

Prędkość pełzania określona zależnością

$$\dot{\gamma}_c(t) = \frac{d\gamma_c(t)}{dt}, \quad (18)$$

na podstawie (16), oraz po uwzględnieniu (17) ma postać

$$\dot{\gamma}_c(t) = B \frac{R}{l} \alpha t^{(\alpha-1)} \cdot \left[ \frac{\text{rad}}{\text{min}} \right] \quad (19)$$

#### 4.1. Analiza pełzania

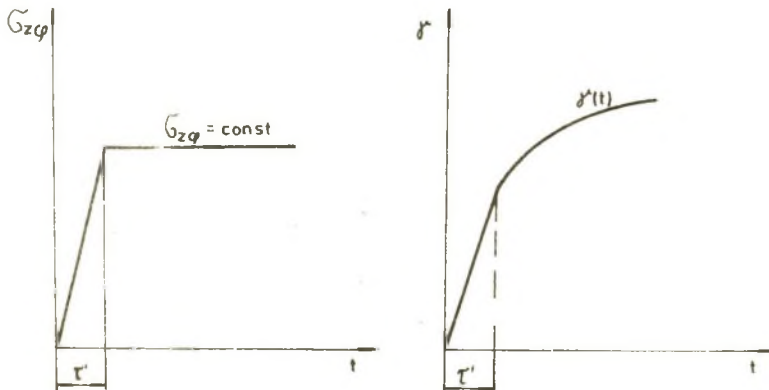
Na wielkość natychmiastowego odkształcenia podstawowy wpływ wywiera technika wykonania badań. Teoretycznie, obciążenie powinno być przyłożone do próbki w chwili  $t = 0$  które można opisać w następujący sposób

$$\sigma_{z\varphi}(t) = \sigma_{z\varphi}(0) H(t), \quad (20)$$

gdzie  $H(t)$  jest funkcją nieciągłą

$$H(t) = \begin{cases} 0 & \text{dla } -\infty < t < 0 \\ 1 & \text{dla } 0 < t < +\infty \end{cases} \quad (21)$$

zwaną funkcją Heaviside'a.



Rys. 5. Rzeczywiste przyłożone naprężenia i odpowiadający mu przebieg odkształcenia

W praktyce laboratoryjnej jednak nie da się tego zrealizować, gdyż musi istnieć pewien przedział czasu  $\tau$  dla przyłożenia tego obciążenia (rys. 5), wobec czego wartość natychmiastowego modułu może być określona analitycznie, wzdlędnie przy pomocy tablic, jak to zaproponowano np. w pracy [19], jeśli przebieg peźzania opisuje się znaną postacią jądra peźzania.

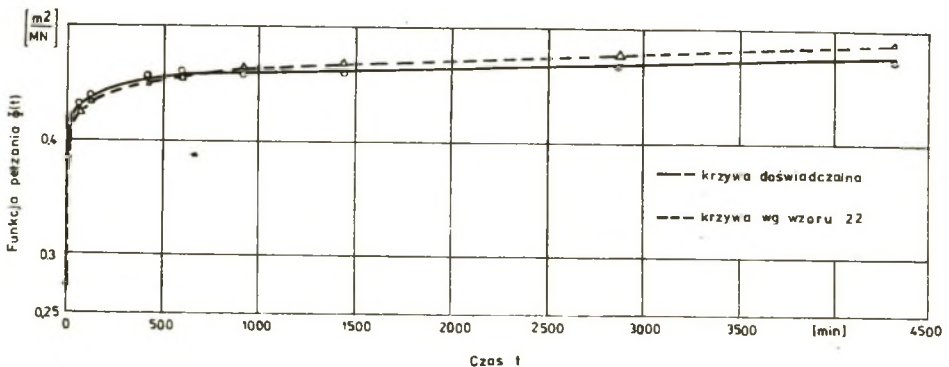
Na podstawie wyników badań przeprowadzonych dla żywic poliestrowych [20] stwierdzono, że wystarczające jest, gdy czas obciążenia jest krótszy od 3 sekund. W pracy [21] natychmiastowy moduł sprężystości dla żywic epoksydowych wyznaczono w badaniach doraźnych. Ponieważ w przypadku gumy w badaniach doraźnych natychmiastowy moduł odkształcenia postaciowego jest bardzo trudny do wyznaczenia, przyjęto, że odkształcenie natychmiastowe odpowiada przedziałowi czasowemu  $t_0 = 5$  sekund (pierwszy pomiar). Dokładną postać funkcji peźzania wyznaczono analitycznie na podstawie wyników próby mieszczące się w zakresie liniowym.

Stosując metodę najmniejszych kwadratów, tzn. aby suma kwadratów odchyleń między wielkościami zmierzonymi a obliczonymi na podstawie wzoru (2) była najmniejsza, obliczono E, F i  $\alpha$ , w wyniku czego uzyskano następujący wzór na funkcję peźzania

$$\phi(t) \cdot 10^2 = 27,674 + 10,254 t^{0,0817} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{MN}} \right] \quad (22)$$

Dla tak przyjętych stałych, suma kwadratów odchyleń bezwzględnych wynosi 1,3552, suma kwadratów odchyleń względnych 0,0102 a przeciętny błąd procentowy 2,05.

Funkcję peźzania otrzymaną z doświadczenia oraz wg wzoru (22) przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Graficzne przedstawienie funkcji peźzania odkształcenia postaciowego w zależności od czasu

Natychmiastowy moduł odkształcenia postaciowego obliczony z zależności

$$G_0 = \frac{1}{2 \phi(0)} \tag{23}$$

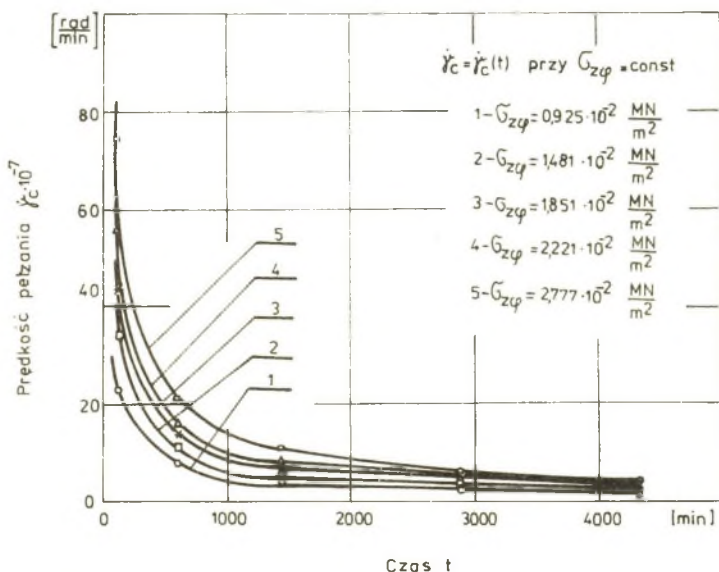
wynosi  $1,807 \frac{MN}{m^2}$ , dla czasu  $t_0 = 5$  sek (0,083 min) wyznaczony analitycznie  $1,368 \frac{MN}{m^2}$ , a wyznaczony dla tego czasu na podstawie danych doświadczalnych  $1,402 \frac{MN}{m^2}$ .

Chwilowy moduł dla czasu  $t = 1$  min. wyznaczony analitycznie równa się  $1,303 \frac{MN}{m^2}$  a doświadczalnie  $1,318 \frac{MN}{m^2}$ .

W celu wyznaczenia na podstawie wzoru (19) prędkości pełzania, niezbędna jest znajomość wielkości  $B$  i  $\alpha$  dla każdego poziomu obciążenia. Dokładne wyznaczanie tych wielkości statystycznie jest bardzo czasochłonne, można to więc uczynić z pewną wystarczającą do tych celów dokładnością w następujący sposób. Przyjmując, że w chwili  $t_1$  wartość odkształcenia postaciowego pełzania równa się  $\gamma_{c1}$ , a w chwili  $t_2 - \gamma_{c2}$ , czyli

$$\gamma_{c1} - \gamma_{cn} = K t_1^\alpha, \tag{24}$$

$$\gamma_{c2} - \gamma_{cn} = K t_2^\alpha, \tag{25}$$



Rys. 7. Wykres prędkości pełzania dla różnych poziomów naprężeń

skąt po podzieleniu stronami i zlogarytmowaniu, wzór na parametr  $\alpha$  przyjmie postać

$$\alpha = \frac{\lg \frac{\gamma_{c1} - \gamma_{cn}}{\gamma_{c2} - \gamma_{cn}}}{\lg \frac{t_1}{t_2}} \quad (26)$$

Do wyznaczania parametru  $\alpha$  przyjęto dla wszystkich poziomów naprężeń odkształcenie pełzania  $\gamma_{c1}$ , odpowiadające czasowi  $t_1 = 0,25$  min oraz  $\gamma_{c2}$  dla czasu  $t_2 = 1440$  min. Wykresy prędkości pełzania dla różnych poziomów naprężeń, przedstawia rys. 7.

### Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań i analiz stwierdzono:

Zwulkanizowana mieszanka gumowa ME-150-50 posiada zakres odkształceń, w którym wykazuje pełzanie o charakterze liniowym, podlegając zasadzie superpozycji Boltzmanna, a krzywe pełzania dla zakresu liniowego i nieliniowego mogą być opisane tym samym równaniem. Prędkość pełzania badanego gatunku gumy zależą od wartości naprężenia i z wpływem czasu przy stosowanych w badaniach poziomach naprężeń maleją monotonicznie.

Natychmiastowy moduł odkształcenia postaciowego wyliczony analitycznie jest o ok. 30% większy od obliczonego na podstawie odczytu kąta skręcenia dla czasu początkowego  $t_0 = 5$  sek. Dla łatwiejszego porównywania wyników pomiarów wydaje się, że dla celów praktycznych moduł odkształcenia postaciowego gumy należy podawać na podstawie wyników dla czasów dłuższych np. jak to zaleca angielska norma [22] dotycząca wyznaczania chwilowego modułu odkształcenia z próby pełzania lub relaksacji na podstawie wyników pomiaru dla czasu  $t = 1$  min.

### LITERATURA

- [1] A.R. Payne, J.K. Scott: Engineering Desing With Rubber, Maclaren New York, 1960.
- [2] J. Jaworski: Guma w pojazdach mechanicznych, WKiŁ, Warszawa, 1962.
- [3] V.N. Poturaev: Rezinovye i rezino-metalličeskie detali mašin, Mašino-stroenie, Moskva, 1966.
- [4] G. Roemer: Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 9, 1966, 551.
- [5] Praca zbiorowa: Guma, Poradnik inżyniera i technika, WNT, Warszawa 1973.

- [6] M. Shen i inni: *Viscoelastic Relaxation in Polymers*, Wiley, New York 1971.
- [7] A.N. Gent: *Rubber Chem. and Technol.*, 3, 15, 1963, 697.
- [8] J.F. Williams, T.J. Mayer: *Rubber Chem. and Technol.*, 3, 43, 1970, 735.
- [9] G.M. Bartenev i inni: *Relaksacionnye javlenija w polimerach*, *Chimija*, 1972.
- [10] G.M. Bartenev, L.A. Šelkovnikow, L.A. Akonjan: *Mechanika Polimierov* 1, 1973, 151.
- [11] A.A. Forysiewicz: *Rozprawy Inżynierskie* 3, 1971, 513.
- [12] J. Halaubrenner, A. Kubisz: *Polimery-Tworzywa wielkocząstkowe*, 6, 1965, 232.
- [13] K. Wyleżych: *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Mechanika* 52, Gliwice, 1973, 73.
- [14] A. Jakowluk: *Wibropeżzanie w metalach*, WNT, Warszawa, 1967.
- [15] N.W. Smirnow, I.W. Dunin-Barkowski: *Krótki kurs statystyki matematycznej dla zastosowań technicznych*, PWN, Warszawa, 1966.
- [16] J.H. Ferry: *Lepkosprężystość polimerów*, WNT, Warszawa, 1968.
- [17] V.V. Moskvitin: *Soprotivlenije vjazko-uprugich materjałow*, Nauka, Moskva, 1972.
- [18] K. Wyleżych: *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Mechanika* 53, Gliwice, 1975, 29.
- [19] M.A. Koltunov: *Mechanika polimierov*, 4, 1966, 483.
- [20] J.T. Pindera: *Rozprawy Inżynierskie* 4, 1959, 323.
- [21] K. Szulborski: *Mechanika Teoretyczna i Stosowana* 4, 10, 1972, 607.
- [22] Norma BS 903 Part A 15: *Determination of creep and stress relaxation*

ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ОПРЕДЕЛЕННОГО СОРТА ВУЛКАНИЗОВАННОЙ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ

Р е з ю м е

В работе даны некоторые результаты исследований реологических свойств мягкой резины типа ME-150-50 подвергаемой сдвигу. Был определен диапазон линейности, мгновенный модуль сдвига, функцию ползучести и скорости ползучести. Приводится также статистическая обработка результатов измерения твердости исследуемой резины.

INVESTIGATIONS OF SOME RHEOLOGIC PROPERTIES  
CONCERNING A GIVEN TYPE OF VULCANIZED RUBBER MIXTURE

S u m m a r y

The paper presents some results of testing rheological properties of the ME 150-50 soft rubber submitted to shearing. The non - dilatational state and the linearity range have been determined along with creeping ratio. The paper also presents the hardness testing data.