

УДК 678.01+519.7

DOI: <http://dx.doi.org/10.20914/2310-1202-2016-1-173-181>

Профессор О.В. Карманова

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров

профессор С.Г. Тихомиров, аспирант А.М. Скачков,

студент А.Г. Иванов

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем.
тел. (473) 249-92-37

E-mail: karolga@mail.ru

Professor O.V. Karmanova

(Voronezh state university of engineering technology) Department of chemistry and chemical technology organic compounds and polymer processing

professor S.G. Tikhomirov, graduate A.M. Skachkov,

student A.G. Ivanov

(Voronezh state university of engineering technology) Department of information and control systems.
phone (473) 249-92-37

E-mail: karolga@mail.ru

Моделирование упруго-прочностных свойств эластомеров

Modeling of elastic-strength properties of elastomers

Реферат. Разработана модель «состав-свойство», учитывающая структурную неоднородность полимерных композиций. В качестве объектов исследования использовали модельные композиции на основе бутадиен-стирольного каучука КС-30АРК и высоковязкого заструктурированного полимера (высокомолекулярный наполнитель - ВМН) в различных соотношениях, а также мягчителей (индустриальное масло И-12А, масло ПН-6, низкомолекулярный полибутадиен ПБН), что позволяло получать образцы, значительно отличающиеся по вязкости. На основе модельных полимерных композиций изготовлены резиновые смеси и получены их вулканизаты. Определены физико-механические свойства - условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, твердость по Шору А. При разработке модели принято допущение, что для описания физико-механических свойств полимеров справедливо правило логарифмической аддитивности. Свойства полимерной композиции (ПК) определялись одним доминирующим компонентом (полимерная композиция, состоящая из каучука и высокомолекулярного наполнителя) и дополнительными компонентами (мягчителями). Для оценки параметров модели использовали алгоритм идентификации, который включал четыре этапа. Реализация данного алгоритма проводилась с использованием методов планирования эксперимента. Оценку неизвестных параметров в уравнении осуществляли с использованием метода наименьших квадратов. Оценка качества модели, проведенная по критериям Фишера, поворотных точек, Дарбина-Уотсона, R/S-критерию показала, что модель адекватно описывает изменение физико-механических свойств в зависимости от состава полимерных композиций. По расчетным данным построены графические 3d-зависимости физико-механических свойств от состава полимерных композиций, позволяющие оценить вклад доминирующего компонента и дополнительных компонентов (в том числе в комбинации) в изменение показателей. Установлено, что при введении в каучук суммарно более 50 % компонентов (ВМН и мягчителей) снижается условная прочность при растяжении и резко возрастает относительная погрешность расчетов по модели.

Summary. Model "structure-property", which takes into account the structural heterogeneity of polymer compositions has been developed. Experimental compositions based on styrene-butadiene rubber SCS 30ARK and crosslinked, high viscosity polymer (high-molecular filler - VMN) in different proportions, as well as softeners (industrial oil I-12A, oil PN-6, low-molecular polybutadiene PBN) were investigated. Samples that differ significantly in viscosity were obtained. The rubber blends and vulcanizates, based on the experimental of polymer compositions, were prepared. Physico-mechanical properties - tensile strength, elongation at break, Shore A. A hardness were determined. For describe the physical and mechanical properties of polymers logarithmic additivity rule was used. The properties of the polymer composition (PC) were determined by a single dominant component (resin composition consisting of a high rubber and a filler) and further components (softeners). Identification algorithm consists of four steps. The implementation of this algorithm is carried out using experimental design techniques. Estimation of the unknown parameters in the equation was carried out using the method of least squares. Quality evaluation of the model was conducted with the criteria Fisher, turning points, the Durbin-Watson, R / S-criterion. It is found that the model adequately describes the change of physico-mechanical properties depending on the composition of polymer compositions. 3d graphics of the physical-mechanical properties of the polymer compositions were built. This allowed us to estimate the contribution of the dominant component and optional components (including combinations thereof) to change the parameters. It has been established that the introduction of rubber in total more than 50% of the components (BMH and softeners) reduced conventional tensile strength and dramatically increases the relative error of model calculations. (BMH and softeners) reduced conventional tensile strength and dramatically increases the relative error of model calculations.

Ключевые слова: бутадиен-стирольные каучуки, математическая модель, физико-механические показатели.

Keywords: styrene-butadiene rubber, mathematical model, physical and mechanical properties.

© Карманова О.В., Тихомиров С.Г.,
Скачков А.М., Иванов А.Г., 2016

Для цитирования

Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Скачков А.М., Иванов А.Г. Моделирование упруго-прочностных свойств эластомеров // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2016. №1. С. 173-181. doi:10.20914/2310-1202-2016-1-173-181.

For cite

Karmanova O.V., Tikhomirov S.G., Skachkov A.M., Ivanov A.G. Modeling of elastic-strength properties of elastomers. *Vestnik voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernyh tekhnologij* [Proceedings of the Voronezh state university of engineering technologies]. 2016, no. 1, pp. 173-181. (In Russ.). doi: 10.20914/ 2310-1202-2016-1-173-181.

Введение. Полимерные материалы в современных условиях являются одними из перспективных конструкционных материалов, применяемых в различных отраслях науки и техники. На протяжении многих лет установление связи структуры полимера с его механическими свойствами остается актуальной задачей, так как это позволяет не только предсказывать направление изменения комплекса механических свойств при изменении структуры, но и получать новую информацию о структуре полимера, если определены его физико-механические свойства (ФМС). Вследствие протекания физических и химических процессов в ходе переработки полимеров в изделия изменяется их структура, а присутствие в полимерной композиции помимо полимера наполнителей и других целевых добавок, обуславливает образование коллоидно-химической структуры [1]. Кроме того, в условиях современного производства при повышении скоростей переработки полимерных композиций увеличивается воздействие внешних механических сил на макромолекулы и структурные образования, что сопровождается механическими превращениями и может привести к ухудшению ФМС. В этой связи механическая прочность полимерных композиций в процессе ее переработки в изделие становится определяющим фактором установления оптимальных параметров технологического процесса.

В настоящее время особую актуальность приобретают исследования, связанные с разработкой и использованием математических моделей для прогнозирования поведения изделий в эксплуатации. В технологии эластомеров основные свойства будущего изделия формируются на стадии изготовления композиций: комплекс технологических свойств и вулканизационных

характеристик эластомерных композиций связан с физико-механическими показателями вулканизатов и техническими свойствами готовых изделий. Варьируя состав полимерной композиции, можно прогнозировать и регулировать свойства эластомеров на всех стадиях технологического процесса их получения и эксплуатации.

Целью исследования явилась разработка модели «состав-свойство», учитывающей структурную неоднородность ПК.

В качестве объектов исследования использовали модельные композиции на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК и высоковязкого заструктурированного полимера (высокомолекулярный наполнитель - ВМН) в различных соотношениях, а также мягчителей (индустриальное масло И-12А, масло ПН-6, низкомолекулярный полибутадиен ПБН), что позволяло получать образцы, значительно отличающиеся по вязкости. На основе модельных полимерных композиций с использованием микросмесителя при температуре 60 ± 5 °С были изготовлены резиновые смеси и получены их вулканизаты при температуре 155 °С и продолжительности вулканизации 20 минут. Физико-механические свойства - условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве – определяли на разрывной машине РМИ-60 в соответствии с ГОСТ 270-75, твердость по Шору А - с ГОСТ 263-75.

Теоретическая часть. Принято допущение, что для вязких систем, таких как полимеры с молекулярной массой больше некоторой критической величины для описания физико-механических свойств (ФМС) справедливо правило логарифмической аддитивности [2], которое можно представить в виде:

$$Y_i = C \prod_{j=1}^n \varphi_{ij}(x_j) = C \varphi_{i1}(x_1) \prod_{j=2}^n (\varphi_{ij}(0) + \frac{\partial \varphi_{ij}(0)}{\partial x_j} x_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi_{ij}(0)}{\partial x_j^2} x_j^2 + O(x_j^3)) \approx$$

$$\approx Y_{0i} \prod_{j=2}^n (1 + \frac{1}{\varphi_{ij}(0)} \cdot \frac{\partial \varphi_{ij}(0)}{\partial x_j} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\varphi_{ij}(0)} \cdot \frac{\partial^2 \varphi_{ij}(0)}{\partial x_j^2}) \approx Y_{0i} \prod_{j=2}^n (1 + a_{ij} x_j + b_{ij} x_j^2),$$

где $Y_{0i} = C \varphi_{i1}(x_1) \cdot \prod_{j=2}^n \varphi_{ij}(0)$ – свойство полимерной композиции при отсутствии в ее составе ВМН и пластифицирующих добавок; a_{ij} , b_{ij} – коэффициенты зависимости (1); C – константа, характеризующая структуру полимерных цепей, i – свойство (условная прочность при растяжении,

относительное удлинение, твердость по Шору А), j – компонент (добавки-мягчители).

Следует отметить, что правило логарифмической аддитивности применимо в определенных диапазонах изменения температуры, напряжения и молекулярной массы [3]. При больших напряжениях, высоких темпера-

турах, значительной доле наполнителя оно нарушается из-за глубокого изменения надмолекулярной структуры бутадиен-стирольного сополимера [1]. В том случае, когда данное правило выполняется, компоненты действуют на ФМС независимо друг от друга.

Свойства полимерной композиции (ПК) определяются одним доминирующим компонентом, в нашем случае это полимерная композиция, состоящая из каучука и высокомолекулярного наполнителя. Под доминирующим компонентом понимается компонент, содержание которого в композиции составляет не менее 50 % масс., остальные компоненты являются дополнительными [4].

Оценку параметров зависимости (1) осуществляли с использованием алгоритма идентификации с выбором доминирующего компонента согласно [2]. Процесс оценки параметров модели состоял из следующих этапов:

1. Определение исследуемого ФМС вулканизатов исходного каучука (без добавления ВМН и добавок-мягчителей) как среднего значения по нескольким параллельным измерениям:

$$Y_{0i} = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K Y_{0ij}(i), \quad i = \overline{1, M}, \quad (2)$$

где i, K – номер и число измеренных значений и свойств полимерной композиции при наличии параллельных измерений; i, M – номер и число значений свойства полимерной композиции в общей выборке.

2. Оценка влияния доминирующего компонента в соответствии с уравнением:

$$Y_{0i}(x_1, x_2) = Y_{0i}(x_1) \cdot (1 + a_{1,2}x_2 + b_{1,2}x_2^2), \quad (3)$$

где x_1 – массовая доля исходного каучука, x_2 – массовая доля ВМН.

3. Исследование ПК после введения дополнительных компонентов согласно (1) и оценка параметров зависимости.

4. Определение свойств вулканизатов полимерных композиций с учетом влияния всех компонентов с целью оценки адекватности полученной модели.

Реализация данного алгоритма проводилась с использованием методов планирования эксперимента. Оценку неизвестных параметров в уравнении осуществляли с использованием метода наименьших квадратов, исходя из условия минимума среднеквадратичной ошибки [5]:

$$R = \sum_{i=1}^M (Y_i^{\text{э}} - Y_j^{\text{р}}(x_1, x_2))^2 \xrightarrow{a_{01} a_{22}} \min$$

Относительную погрешность вычисляли по формуле:

$$\delta = \left| \frac{Y_i^{\text{э}} - Y_i^{\text{р}}}{Y_i^{\text{э}}} \right| \times 100\%$$

Оценку адекватности модели проводили по критериям Фишера, поворотных точек, Дарбина-Уотсона, R/S-критерию.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Моделирование влияния ВМН и пластифицирующих добавок на условную прочность при растяжении вулканизатов проведено в соответствии с выбранным алгоритмом.

Влияние ВМН на доминирующий компонент в соответствии с уравнением (1) описывается зависимостью:

$$f_p(x_1, x_2) = f_{p0}(1 + a_{1,2}x_2 + b_{1,2}x_2^2), \quad (4)$$

где $f_{p0} = 16,6$ МПа – экспериментальное значение прочности при 100 % каучука СКС-30 АРК.

Результаты идентификации параметров зависимости (4) представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1
Влияние содержания доминирующего компонента ВМН в полимерной композиции на условную прочность при растяжении вулканизатов

Состав полимерной композиции, %		Средние значения условной прочности при растяжении по результатам 5 измерений, МПа		Относительная погрешность, %
x_1	x_2	$f_p(x_1, x_2)_{\text{экс}}$	$f_p(x_1, x_2)_{\text{расч}}$	
100	0	16,6	16,6	0
90	10	13,4	14,8	9,22
80	20	13,2	13,4	1,29
70	30	13,2	12,4	6,19
60	40	12,4	12,0	3,88
50	50	11,4	11,9	4,15
Среднее значение относительной погрешности				4,94

Проверка качества модели подтвердила ее адекватность: коэффициент детерминированности $R^2 = 0,9624 > 0,9000$, критерий Фишера $F_{\text{расч}} = 38,41 > F_{\text{табл}} = 9,55$, что свидетельствует о высокой степени приближения кривой к экспериментальным данным. Следовательно, гипотеза о случайной природе оцениваемых характеристик отклоняется и признается их статистическая значимость и надежность.

Моделирование влияния дополнительных компонентов индустриального масла И-12А (x_3), масла ПН-6 (x_4) и ПБН (x_5) на условную прочность при растяжении вулканизатов описывается зависимостями:

$$f_p(x_1, x_2, x_3) = f_p(x_1, x_2) \left(1 + a_{1,3}x_3 + b_{1,3}x_3^2 \right), \quad (5)$$

$$f_p(x_1, x_2, x_4) = f_p(x_1, x_2) \left(1 + a_{1,4}x_4 + b_{1,4}x_4^2 \right), \quad (6)$$

$$f_p(x_1, x_2, x_5) = f_p(x_1, x_2) \left(1 + a_{1,5}x_5 + b_{1,5}x_5^2 \right). \quad (7)$$

Результаты параметрической идентификации зависимостей (5-7) приведены в таблице 2 и обобщены на рисунке 1. За базовую линию принято значение условной прочности при растяжении 12 МПа, удовлетворяющее требованиям технических норм для резинотехнических изделий общего назначения. Выявлено, что вид и дозировка мягчителя оказывают влияние на изменение условной прочности при растяжении образцов, которая уменьшалась в ряду «ПБН>ПН-6>И-12А» при одном и том же содержании ВМН. Стабилизирующее действие ароматического масла ПН-6 на проч-

ность по сравнению с минеральным И-12А объясняется его лучшей совместимостью с бутадиен-стирольным сополимером. Введение мягчителей более 20 % отрицательно сказывается на прочностных показателях, однако добавлением ВМН удастся компенсировать снижение прочности (рисунок 1). Композиционированием ВМН и мягчителей удастся обеспечить базовый уровень прочности для большинства исследуемых образцов.

В ходе статистического анализа модели (5) установлено, что значение коэффициента детерминированности $R^2 = 0,8279 < 0,9000$ свидетельствует о достаточно высокой степени приближения расчетной кривой к экспериментальным данным. Оценка качества модели по критерию Фишера показала, что $F_{расч} = 33,66 > F_{табл} = 3,81$. Следовательно, гипотеза о случайной природе оцениваемых характеристик отклоняется и признается их статистическая значимость и надежность.

Аналогичные выводы были сделаны для моделей (6) и (7): $R^2 = 0,7503$ и $0,5887$, $F_{расч} = 21,03$ и $10,02$, соответственно.

Таблица 2

Результаты определения условной прочности при растяжении по зависимостям (5) – (7)

отношения компонентов, %					Средние значения условной прочности при растяжении вулканизатов по результатам 5 измерений, МПа						Относительная погрешность, %		
x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	f_p (x_1, x_2, x_3) _{экс}	f_p (x_1, x_2, x_3) _{расч}	f_p (x_1, x_2, x_4) _{экс}	f_p (x_1, x_2, x_4) _{расч}	f_p (x_1, x_2, x_5) _{экс}	f_p (x_1, x_2, x_5) _{расч}	f_p (x_1, x_2, x_3)	f_p (x_1, x_2, x_4)	f_p (x_1, x_2, x_5)
90	5	5	5	5	15,0	15,5	16,7	16,1	17,8	16,6	3,43	3,57	7,17
80	10	10	10	10	13,7	14,0	15,2	15,0	16,6	15,7	2,43	1,06	6,00
70	15	15	15	15	12,2	12,2	13,3	13,5	14,0	13,9	0,0	1,21	0,57
50	25	25	25	25	8,4	7,7	9,8	9,1	9,6	8,5	9,09	7,49	12,63
90	6	4	4	4	15,1	15,4	17,0	15,9	18,5	16,3	2,05	6,96	13,48
80	12	8	8	8	14,6	14,1	15,0	14,9	16,3	15,5	3,88	0,84	5,48
70	18	12	12	12	13,0	12,6	14,3	13,6	13,7	14,2	3,39	4,92	3,40
50	30	20	20	20	8,6	9,4	10,1	10,7	10,1	10,7	8,22	5,29	5,65
90	7	3	3	3	16,0	15,3	16,0	15,6	17,0	16,0	4,71	2,30	6,50
80	14	6	6	6	14,3	14,0	15,3	14,6	16,2	15,11	2,22	4,67	7,20
70	21	9	9	9	13,2	12,8	13,5	13,6	14,2	14,1	3,42	0,67	0,43
50	35	15	15	15	9,7	10,6	10,4	11,7	9,7	12,1	8,18	10,76	19,50
90	9	1	1	1	16,7	15,0	14,3	15,1	15,0	15,2	11,69	5,14	1,26
80	18	2	2	2	15,4	13,6	14,5	13,9	14,6	14,1	12,88	4,61	3,82
70	27	3	3	3	13,1	12,7	13,3	13,0	13,5	13,2	3,33	2,49	1,94
Среднее значение относительной погрешности											5,30	4,30	6,83

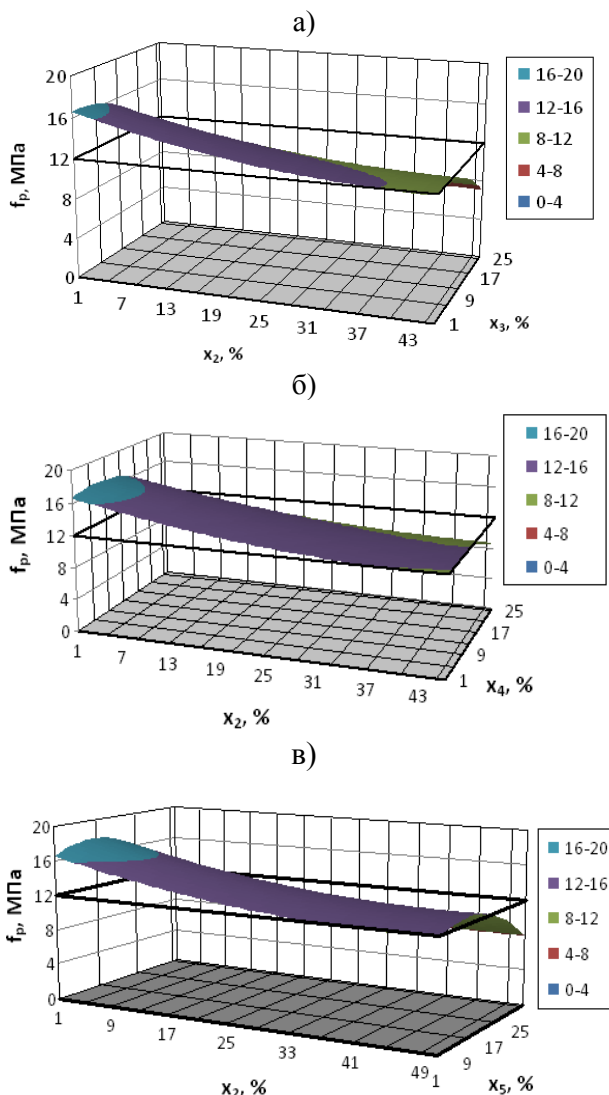


Рисунок 1. Зависимости изменения расчетных значений прочности при растяжении вулканизатов (f_p) от содержания доминирующего (x_2) и дополнительных (x_3, x_4, x_5) компонентов: а - И-12А, б - ПН-6, в - ПБН

На заключительном этапе проведено моделирование совместного действия пластифицирующих добавок И-12А, ПН-6 и ПБН на условную прочность при растяжении вулканизатов полимерных композиции (таблица 3). Оценка параметров искомой зависимости осуществлена в соответствии с уравнением:

$$f_p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = f_p(x_1, x_2) f_p(x_1, x_2, x_3) \times f_p(x_1, x_2, x_4) f_p(x_1, x_2, x_5) \quad (8)$$

Результаты моделирования обобщены на рисунке 2 и в таблице 3.

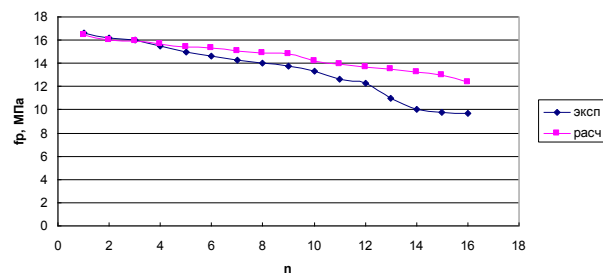


Рисунок 2. Зависимости ранжированных значений условной прочности при растяжении (f_p) полимерных композиций в порядке ее возрастания от содержания тройной комбинации дополнительных компонентов И-12А, ПН-6 и ПБН

Проведена дополнительная оценка адекватности модели (8) с использованием критерия поворотных точек, критерия Дарбина-Уотсона и R/S- критерия.

Случайность остаточного компонента по критерию поворотных точек подтверждается, если выполняется неравенство:

$$M > \left[\frac{2(n-2)}{3} - 2\sqrt{\frac{16n-29}{90}} \right] \quad (9)$$

где M – число поворотных точек, n – число измерений в выборке.

Используя формулу (9) получены оценки: «9 > 6,221 – верно», следовательно, случайность остаточного компонента по критерию поворотных точек подтверждается, модель адекватна.

При определении автокорреляции остатков критерием Дарбина-Уотсона:

$$d = \frac{\sum_{t=2}^n (\varepsilon_t - \varepsilon_{t-1})^2}{\sum_{t=1}^n \varepsilon_t^2} \quad (10)$$

получаем $d = 1,24$; $d_1 = 1,24 < d_2 = 2,76$. Следовательно, автокорреляция остатков отсутствует, модель адекватна.

Исследование независимости распределения остаточного компонента по R/S- критерию проведено по уравнению

$$R/S = \frac{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}}{\sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \right)^2}{n(n-1)}}} \quad (11)$$

Влияние содержания дополнительных компонентов ПБН, ПН-6 и И-12А при их совместном введении в полимерные композиции на условную прочность при растяжении вулканизатов

№ опыта	Состав полимерной композиции, %					Средние значения условной прочности при растяжении по результатам 5 измерений, МПа		Относительная погрешность, %
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$f_{p \text{ эксп}}$	$f_{p \text{ расч}}$	
1	90	5	1,7	1,7	1,7	16,2	16,4	1,01
2	80	10	3,3	3,3	3,3	15,0	15,9	5,62
3	70	15	5	5	5	13,8	15,3	9,68
4	50	25	8,3	8,3	8,3	10,0	13,7	26,99
5	90	6	1,3	1,3	1,3	16,0	16,0	0,16
6	80	12	2,7	2,7	2,7	14,6	15,4	5,33
7	70	18	4	4	4	12,6	14,8	14,66
8	50	30	6,7	6,7	6,7	9,8	13,5	27,43
9	90	7	1	1	1	15,5	15,7	1,41
10	80	14	2	2	2	13,3	14,9	10,84
11	70	21	3	3	3	12,3	14,2	13,48
12	50	35	5	5	5	9,7	13,2	26,66
13	90	9	0,3	0,3	0,3	16,6	15,1	10,17
14	80	18	0,7	0,7	0,7	14,3	13,9	2,83
15	70	27	1	1	1	14,0	13,0	7,33
16	50	45	1,7	1,7	1,7	11,0	12,4	16,27
Среднее значение относительной погрешности								11,24

Рассчитанное значение критерия $R/S=3,32$ лежит в пределах заданного табличного интервала (2,94; 4,49). Следовательно, независимость распределения остаточного компонента подтверждается, а модель адекватна.

В ходе анализа экспериментальных данных (таблица 3) установлено, что при введении в каучук СКС-30АРК суммарно более 50 % компонентов (ВМН (x_2) и мягчителей (x_3, x_4, x_5)), то есть при соотношении компонентов $x_1:(x_2+x_3+x_4+x_5)=50:50$, снижается условная прочность при растяжении и резко возрастает относительная погрешность расчетов по модели (номера опытов 4, 8, 12, 16). Это объясняется снижением межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице при высоких дозировках масел и низкомолекулярного полибутиадена, общее содержание которых составило для опытов 4, 8, 12 от 15 до 25 %. С другой стороны высокое содержание ВМН при малых дозировках мягчителей (45%, опыт №16) обуславливает увеличение неоднородности полимерной основы за счет агломерации частиц ВМН и, как следствие, способствует неравномерному нагружению макромолекул.

Влияние доминирующего компонента (ВМН) на относительное удлинение при разрыве и твердость вулканизатов полимерных композиций в соответствии с уравнением (1) описывается зависимостями, соответственно:

$$\varepsilon(x_1, x_2) = \varepsilon_0(1 + a_{2,2}x_2 + b_{2,2}x_2^2) \quad (12)$$

$$H_A(x_1, x_2) = H_{A0}(1 + a_{3,2}x_2 + b_{3,2}x_2^2) \quad (13)$$

где $\varepsilon_0 = 360$ % – экспериментальное значение относительного удлинения при разрыве вулканизата при 100 % содержания каучука СКС-30 АРК, $H_{A0} = 75$ усл. ед. для того же этого образца. Результаты идентификации параметров зависимости (12) представлены в таблице 4 и рисунке 3. Статистический анализ моделей (12) – (13) показал, что значение коэффициента детерминированности $R^2 = 0,9977 > 0,9000$ для относительного удлинения и $R^2 = 0,9985 > 0,9000$ свидетельствует о достаточно высокой степени приближения расчетных значений к экспериментальным данным. Оценка качества моделей по критерию Фишера показала, что для модели относительного удлинения $F_{расч} = 647,49 > F_{табл} = 9,55$, для модели твердости $F_{расч} = 978,66 > F_{табл} = 9,55$, то есть признается их статистическая значимость и надежность.

$$\varepsilon(x_1, x_2, x_3) = \varepsilon(x_1, x_2)(1 + a_{2,3}x_3 + b_{2,3}x_3^2), \quad (14)$$

$$\varepsilon(x_1, x_2, x_4) = \varepsilon(x_1, x_2)(1 + a_{2,4}x_4 + b_{2,4}x_4^2), \quad (15)$$

$$\varepsilon(x_1, x_2, x_5) = \varepsilon(x_1, x_2)(1 + a_{2,5}x_5 + b_{2,5}x_5^2). \quad (16)$$

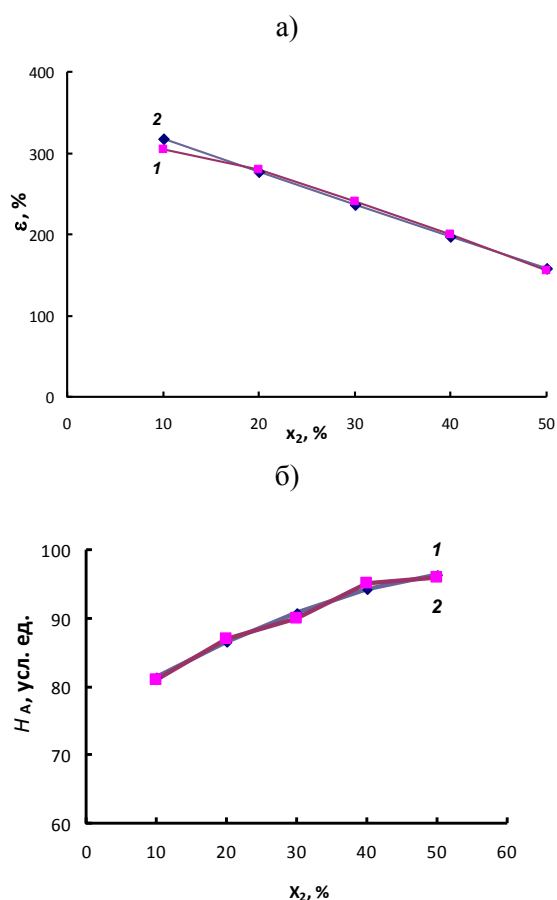
$$H_A(x_1, x_2, x_3) = H_A(x_1, x_2)(1 + a_{3,3}x_3 + b_{3,3}x_3^2), \quad (17)$$

$$H_A(x_1, x_2, x_4) = H_A(x_1, x_2)(1 + a_{3,4}x_4 + b_{3,4}x_4^2), \quad (18)$$

$$H_A(x_1, x_2, x_5) = H_A(x_1, x_2)(1 + a_{3,5}x_5 + b_{3,5}x_5^2). \quad (19)$$

Влияние доминирующего компонента на относительное удлинение при разрыве и твердость вулканизатов

Состав полимерной композиции, %		Относительное удлинение при разрыве			Твердость по Шору А		
		Средние значения относительного удлинения по результатам 5 измерений, %		Относительная погрешность, %	Средние значения твердости по результатам 5 измерений, усл. ед.		Относительная погрешность, %
					$H_A(x_1, x_2)_{\text{эксп}}$	$H_A(x_1, x_2)_{\text{расч}}$	
x_1	x_2	$\varepsilon(x_1, x_2)_{\text{эксп}}$	$\varepsilon(x_1, x_2)_{\text{расч}}$				
100	0	360	360	0	75	75	0
90	10	305	318	4,10	81,3	81	0,36
80	20	280	277	1,14	86,6	87	0,48
70	30	240	236	1,49	90,9	91	0,96
60	40	200	197	1,55	94,2	94	0,90
50	50	155	158	2,02	96,4	96	0,44
Среднее значение относительной погрешности				2,06			0,63

Рисунок 3. Зависимости относительного удлинения при разрыве (а) вулканизатов и твердости по Шору А (б) от содержания ВМН (x_2) 1 – эксперимент; 2 – расчет

Результаты параметрической идентификации зависимостей (14) – (19) приведены

$$\varepsilon(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = \varepsilon(x_1, x_2) \varepsilon(x_1, x_2, x_3) \varepsilon(x_1, x_2, x_4) \varepsilon(x_1, x_2, x_5), \quad (20)$$

$$H_A(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = H_A(x_1, x_2) H_A(x_1, x_2, x_3) H_A(x_1, x_2, x_4) H_A(x_1, x_2, x_5). \quad (21)$$

в таблице 5 и обобщены на рисунках 4-5. За базовые значения приняты: по относительному удлинению – 300 %, по твердости – 70 усл. ед. Установлено, что использование в композиции ВМН более 15 % снижает относительное удлинение и повышает твердость, особенно для образцов с индустриальным маслом.

Таблица 5

Результаты статистического анализа влияния дополнительных компонентов x_3 , x_4 , x_5 на относительное удлинение при разрыве

Состав полимерной композиции, %			Среднее значение относительной погрешности, %	Коэффициент детерминированности R^2 (0,9000)	Критерий Фишера $F_{расч} > F_{таб}$
Относительное удлинение при разрыве					
x_1	x_2	x_3	3,96	0,7371	14,72>3,81
x_1	x_2	x_4	5,02	0,5011	7,03>3,81
x_1	x_2	x_5	6,62	0,8366	35,83>3,81
Твердость					
x_1	x_2	x_3	3,18	0,8747	48,89>3,81
x_1	x_2	x_4	2,12	0,8658	45,17>3,81
x_1	x_2	x_5	2,97	0,8309	34,40>3,81

Влияние тройной комбинации мягчителей на изменение относительного удлинения при разрыве и твердость по Шору А. описывается зависимостями, соответственно

Таблица 5

Результаты статистического анализа влияния дополнительных компонентов x_3, x_4, x_5 на свойства

Состав полимерной композиции, %			Среднее значение относительной погрешности, %	Коэффициент детерминированности R^2 (0,9000)	Критерий Фишера $F_{расч} > F_{таб}$
Относительное удлинение при разрыве					
x_1	x_2	x_3	3,96	0,7371	14,72 > 3,81
x_1	x_2	x_4	5,02	0,5011	7,03 > 3,81
x_1	x_2	x_5	6,62	0,8366	35,83 > 3,81
Твердость					
x_1	x_2	x_3	3,18	0,8747	48,89 > 3,81
x_1	x_2	x_4	2,12	0,8658	45,17 > 3,81
x_1	x_2	x_5	2,97	0,8309	34,40 > 3,81

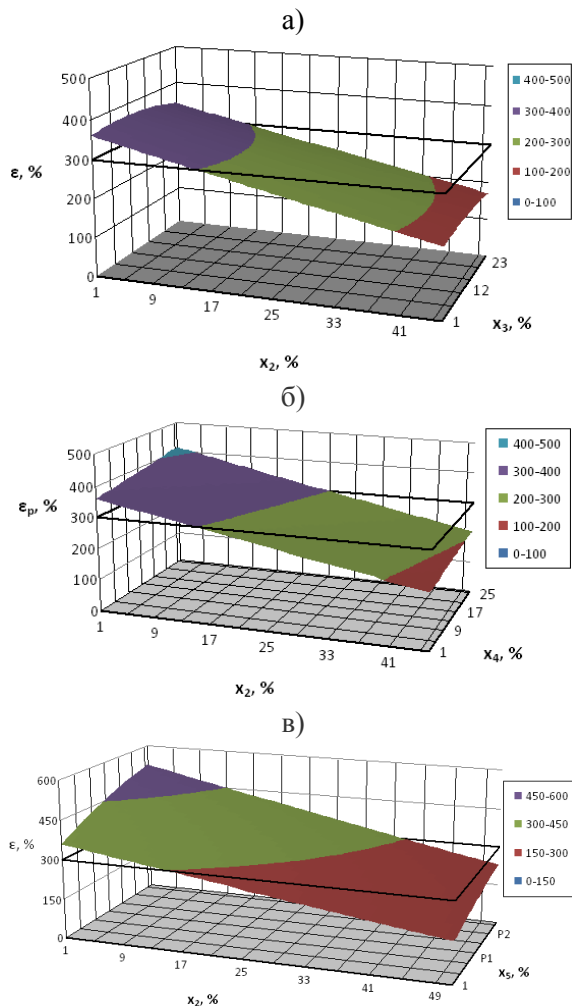


Рисунок 4. Зависимости изменения расчетных значений относительного удлинения при разрыве вулканизатов (ε) от содержания доминирующего (x_2) и дополнительных (x_3, x_4, x_5) компонентов: а - И-12А, б – ПН-6, в – ПБН

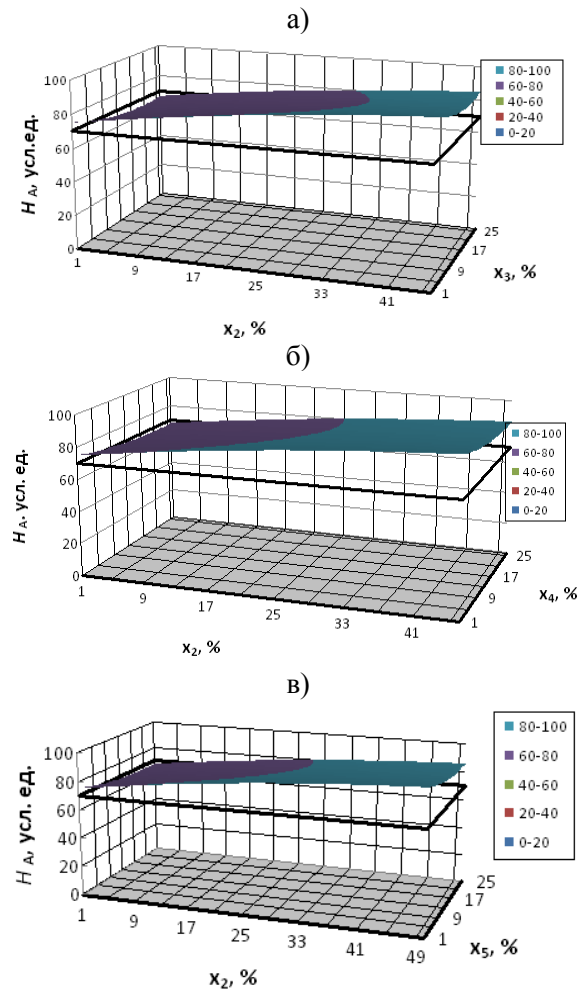


Рисунок 5. Зависимости изменения расчетных значений твердости по Шору А вулканизатов (H_A) от содержания доминирующего (x_2) и дополнительных (x_3, x_4, x_5) компонентов: а - И-12А, б – ПН-6, в - ПБН

Дополнительная оценка адекватности моделей (20) – (21) с использованием критерия поворотных точек подтвердила их адекватность: для относительного удлинения получено $11 > 6,221$; для твердости - $10 > 6,221$. Определение автокорреляции остатков критерием Дарбина-Уотсона показало, что автокорреляция остатков отсутствует, модели адекватны: для относительного удлинения получено $d_1 = 1,68 < d_2 = 2,32$; для твердости - $d_1 = 1,68 < d_2 = 2,32$. Оценка независимости распределения остаточного компонента по R/S- критерию показала, что рассчитанные значения критерия R/S = 4,27 для относительного удлинения и R/S = 3,14 попадают внутрь табличного интервала (2,94; 4,49), что свидетельствует о независимости распределения остаточного компонента и подтверждает адекватность модели.

Найденные параметры модели «состав-свойство» в матричном виде имеют вид:

$$A = (a_{i,j})_{3 \times 5} = \begin{pmatrix} 0 & -1,24 \cdot 10^{-2} & 2,54 \cdot 10^{-3} & 1,09 \cdot 10^{-2} & 1,91 \cdot 10^{-2} \\ 0 & -1,18 \cdot 10^{-2} & 5,63 \cdot 10^{-3} & 5,85 \cdot 10^{-3} & 2,58 \cdot 10^{-2} \\ 0 & 9,06 \cdot 10^{-3} & -1,34 \cdot 10^{-2} & -9,24 \cdot 10^{-3} & -1,03 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix}$$

$$B = (b_{i,j})_{3 \times 5} = \begin{pmatrix} 0 & 1,35 \cdot 10^{-4} & -7,40 \cdot 10^{-4} & -9,00 \cdot 10^{-4} & -1,30 \cdot 10^{-3} \\ 0 & 1,12 \cdot 10^{-5} & -2,95 \cdot 10^{-4} & 1,04 \cdot 10^{-5} & -3,10 \cdot 10^{-4} \\ 0 & -6,70 \cdot 10^{-5} & 3,56 \cdot 10^{-4} & 2,18 \cdot 10^{-4} & 2,36 \cdot 10^{-4} \end{pmatrix}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Вострокнутов Е. Г. , Новиков М.И., Новиков В.И. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология, оборудование). М.: Химия, 2005. 391 с.
2. Тихомиров С.Г., Карманова О.В., Скачков А.М., Дьяков А.А. Моделирование технологических свойств полимерной композиции с выделением доминирующего компонента. Промышленное производство и использование эластомеров. 2015. №3. С.
3. Бухонов Б.П., Ветохин В.Н., Грановская Г.Л., Тихомиров С.Г. и др. Молекулярное строение и вязкость. дивинильного каучука // Высокомолекулярные соединения. 1992. №5. С. 11-14.
4. Николаева С.В. Системный анализ многокомпонентных пищевых объектов и технологий в условиях информационной неопределенности: дисс. ...док. тех. наук; 05.13.01. М., 2013. 394 с.
5. Математическая статистика. Под ред. В.С. Зарубина, А.П. Крищенко / В.Б. Горяинов, И.В. Павлов, Г.М. Цветкова, и др. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 424 с.

Таким образом, моделирование упруго-прочностных свойств вулканизатов, содержащих ВМН и мягчители разной природы, позволяет получать эластомеры с прогнозируемыми свойствами и корректировать составы композиций в зависимости от предъявляемых требований.

REFERENCES

1. Vostroknutov E.G., Novikov M.I., Novikov V.I. Processing of rubber and rubber compounds (rheological bases, technology, equipment). M.: Chemistry, 2005. 391 p. . (In Russ.).
2. Tikhomirov S.G., Karmanova O.V., Skachkov A.M., Dyakov A.A. Modeling of technological properties of the polymer composition with the release of the dominant component // Industrial production and use of elastomers, 2015, №3, p. 16-18. . (In Russ.).
3. Buhonov B.P., Vetohin V.N., Granovskaya G.L., Tikhomirov S.G., Shabanov S.V., Lurie V.L., Garshin A.P. Molecular structure and viscosity divinyl rubber // High-molecular compounds. M. T. 34. - №5 - 1992. - p. 11-14. . (In Russ.).
4. Nikolaev S.V. System analysis of multi-component food items and technologies in information neoprene-division: dis. Doctor of Technical Sciences: 05.13.01. M., 2013. 394. . (In Russ.).
5. Zarubin V.S., Kryschenko A.P., Goryainov V.B., Pavlov I.V. Mathematical statistics. M.: Publishing House of the MSTU named N.E. Bauman, 2008. 424 p. (In Russ.).