

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 5

УДК 541.64:539.3

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ПРОЧНОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ВУЛКАНИЗАТОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

В. П. Дорожкин, Л. В. Царегородцева

Предложена функция распределения значений разрывной прочности вулканизатов каучука СКД-1 и СКИ-3. Показано, что использование предложенного распределения позволяет рассчитать ряд важных характеристик процесса разрушения резин, а именно: наиболее вероятную площадь первоначальной микротрешины и критическую величину надрыва, а также число узлов пространственной сетки, разорванных в процессе разрастания надрыва.

При испытании большого числа образцов одного и того же вулканизата всегда наблюдается некоторое распределение по числу образцов, показавших определенные значения прочности [1, 2]. Факторами, вызывающими такой разброс показаний, могут быть: наличие в массе и на поверхности образца микротрешин разной величины, существование различного рода микронеоднородностей, колебание размеров образцов, имеющих одинаковую форму. В своей работе Кейс [2] рассмотрел влияние первого и третьего факторов и совсем не учитывал второй. Однако уже наличие в некоторых случаях в массе вулканизата областей с различной структурной прочностью (например, микрообластей с разными типами сеток) должно привести, как минимум, к бимодальному типу распределения прочности. Распределение же Кейса унимодально и не в состоянии описать двухпиковую гистограмму серных вулканизатов натурального каучука [2].

В данной работе предпринята попытка количественного описания распределения прочности с учетом второго фактора. При статистическом анализе не рассматривается влияние третьего фактора, так как уже получены зависимости [3, 4], хорошо описывающие экспериментальные данные по влиянию объема испытываемого материала.

Установлено [5], что процесс разрушения резин при растяжении состоит из двух стадий. Первая, медленная стадия, начинается с образования очагов разрушения путем роста исходных микротрешин разного размера, преимущественно в поперечном направлении к растягивающему усилию. Как правило, фронт распространения надрыва представляет собой окружность, если очаг расположен внутри материала, или полуокружность, если этот очаг расположен на поверхности образца. Вторая, быстрая стадия, наблюдается при достижении критического напряжения, определяемого некоторыми предельно допустимыми размерами надрыва. При дальнейшем возрастании нагрузки скорость разрыва становится близкой к скорости распространения звука в резине [6].

Выразим площадь исходной микротрешины $S_{\text{исх}}$ и критическую площадь надрыва $S_{\text{кр}}$ (площади в плоскости, перпендикулярной к оси растяжения) через число узлов сопротивления разрастанию исходной микротрешины, имеющих равную площадь. Обозначим эквивалентное число узлов для микротрешин и критической величины надрыва соответственно через

n и v . Вероятность нахождения в образце микродефекта с площадью, равной площади n узлов, равна β^n (β — вероятность существования микротрещины площадью в один узел). Вероятность нахождения $(v-n)$ узлов на площади разрастания надрыва до критической величины находится как $\alpha^{(v-n)}$ (α — вероятность существования одного узла сопротивления), γ — вероятность отсутствия микродефекта. Предположим, что между разрывным напряжением σ_p и $v-n$ существует одна однозначная зависимость. Тогда можно записать равенство

$$f(\sigma_p) d\sigma_p = \xi(v-n) d(v-n) = P, \quad (1)$$

где $f(\sigma_p)$ и $\xi(v-n)$ — дифференциальные функции распределения (ДФР) соответственно по σ_p и $(v-n)$, P — доля образцов, показавших значение прочности при разрыве в интервале $(\sigma_p + d\sigma_p)$, ДФР по $(v-n)$ в соответствии с самим определением численной функции распределения (нормированной к единице) есть произведение вышеперечисленных вероятностей

$$\xi(v-n) = \gamma e^{\lambda_1 n} e^{\lambda_2(v-n)}, \quad (2)$$

где $\lambda_1 = \ln \beta$ и $\lambda_2 = \ln \alpha$. Интегральная функция распределения определена как

$$F(v-n) = \int_0^{v-n} \xi(v-n) d(v-n), \quad (3)$$

причем условие нормирования ДФР выражается формулой

$$\int_0^v \xi(v-n) d(v-n) = 1 \quad (4)$$

Решение уравнений (3) и (4) приводит к выражениям

$$F(v-n) = \gamma \frac{e^{\lambda_2(v-n)} - e^{\lambda_1 n}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (5)$$

$$1 = \gamma \frac{e^{\lambda_2 v} - e^{\lambda_1 v}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (6)$$

Число разрушающихся узлов сопротивления $(v-n)$ имеет граничные значения 0 и v . Рассмотрим эти два крайние случая. В том случае, когда развитие надрыва идет по месту, где отсутствуют узлы сопротивления и исходный микродефект, значение прочности должно соответствовать этому показателю у исходного каучука, не имеющего гель-фракции и микродефектов. Отсюда

$$\gamma e^{\lambda_1 v} = P_k, \quad (7)$$

где P_k — доля образцов, показавших значение прочности каучука в интервале $(\sigma_k + d\sigma_p)$. Аналогичное рассуждение для случая отсутствия исходного микродефекта и наличия узлов приводит к уравнению

$$\gamma e^{\lambda_2 v} = P_{\sigma_t}, \quad (8)$$

где P_{σ_t} — доля образцов, показавших значение теоретической прочности вулканизата данного каучука. С учетом уравнений (7) и (8) выражение (6) записывается

$$(P_{\sigma_t} - P_k) / (\lambda_2 - \lambda_1) = 1 \quad \text{или} \quad P_{\sigma_t} - P_k = \lambda_2 - \lambda_1 \quad (9)$$

Математическое ожидание числа узлов, разрушившихся при росте исходной микротрещины до критического значения можно подсчитать по

формуле

$$\overline{(v-n)} = \gamma \int_0^\infty (v-n) e^{\lambda_1 n} e^{\lambda_2(v-n)} d(v-n) \quad (10)$$

Принимая во внимание уравнение (9) и то, что $P_{\sigma_T} \ll P_k$ (это утверждение в дальнейшем было подтверждено путем расчета этих величин по кривым Пирсона), окончательно получаем

$$\overline{(v-n)} = \frac{1}{P_k} [1 - e^{-P_k v} (1 + P_k v)] \quad (11)$$

Из уравнений (5) и (6) получается, что

$$v = \frac{\ln \left[1 - \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{P_{\sigma_T}} \right]}{-(\lambda_2 - \lambda_1)} \approx \frac{\ln \left[\frac{P_k}{P_{\sigma_T}} \right]}{P_k} \quad (12)$$

$$n = \frac{\ln \left[\frac{(\lambda_2 - \lambda_1)(F - 1)}{P_{\sigma_T}} \right]}{-(\lambda_2 - \lambda_1)} \approx \frac{\ln \left[(1 - F) \frac{P_k}{P_{\sigma_T}} \right]}{P_k} \quad (13)$$

Текущее значение $(v-n)$ получается из уравнений (12) и (13)

$$v-n = \frac{\ln \left[\frac{1}{1-F} \right]}{P_k} \quad (14)$$

Уравнения (11) — (14) выведены с учетом, что во всех испытываемых образцах развитие надрыва идет по местам расположения узлов одинаковой природы. Наличие в образцах микрообластей с узлами другой природы должно приводить к тому, что в некоторой части вулканизатов развитие надрыва идет с разрушением этих узлов. В результате получается некоторая самостоятельная кривая распределения, форма и расположение которой определяется физико-механикой этих узлов. Результирующая кривая распределения представляет собой суперпозицию нескольких индивидуальных кривых распределения с появлением нескольких мод. Очевидно, суперпозиция двух кривых распределения математически описывается следующим образом

$$\psi(v-n) = \varepsilon \xi(v-n) + (1-\varepsilon) \xi'(v-n), \quad (15)$$

где ε — доля образцов, разорвавшихся по узлам первого типа, $(1-\varepsilon)$ — доля образцов, разорвавшихся с участием узлов второго типа. По уравнению (15) можно рассчитать характеристики бимодальных кривых распределения. Так, математическое ожидание общего числа разорвавшихся узлов равно $\overline{(v-n)} = \varepsilon \overline{(v-n)}_1 + (1-\varepsilon) \overline{(v-n)}_2 (\overline{(v-n)}_1$ и $\overline{(v-n)}_2$ — математические ожидания числа разорвавшихся узлов по первой и второй кривой соответственно).

Испытания на разрыв проводили на разрывной машине марки РМ-250 по ГОСТовской методике. В качестве вулканизатов использовали образцы, полученные при вулканизации бутадиенового каучука СКД-1 поли-*n*-трет. бутилфенолформальдегидом (смола 101). Рецепт вулканизующей системы приведен ниже (вес. ч.): каучук СКД-1 — 100,0; стеариновая кислота — 1,0; хлорсульфирированный полиэтилен — 4,0; ZnO — 3,0; сажа ДГ-100—50,0; смола 101—8,0.

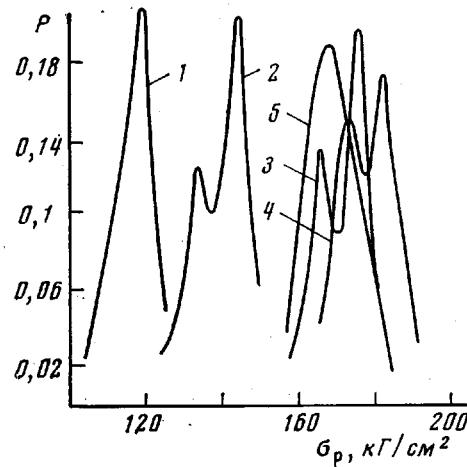
Приготовление резиновых смесей осуществлялось на лабораторных вальцах при температуре охлаждающей воды 13°. Всего было получено 5 смесей, режим приготовления которых приведен в табл. 1.

Полученные резиновые смеси вулканизовали в прессе с электрообогревом при температуре 160° в течение 30 мин. На разрывной машине испытывали не менее 150 образцов каждой смеси.

Для определения модуля Юнга полученных вулканизатов образцы в виде пленок толщиной 0,1–0,15 мм и шириной 3,0 мм охлаждали до -130° и подвергали деформированию в пределах 0,05–0,2%. Деформацию измеряли катетометром КМ-6. Низкая температура испытаний и малая величина деформации позволяют предположить, что вклад энтропийной составляющей в деформацию пренебрежительно мал, и что измеренные модули отражают только упругую деформацию. Полученные значения модулей Юнга для вулканизатов из смесей 1–5 равны 6700, 10500, 12100, 12300, 12100 кГ/см² соответственно.

Для определения значения разрывного напряжения каучука СКД-1, не имеющего гель-фракции и микродефектов, кусочек каучука растворялся в ССl₄, раствор много-кратно отфильтровывали. Затем испарением растворителя при все увеличивающемся вакууме получали тонкие пленки каучука (толщиной не более 0,1 мм). Разрывное усилие полоски пленки (ширина 0,1 см) определяли по растяжению откалиброванной пружинки. Среднее значение разрывного напряжения равно 7,0 кГ/см². Плотность поперечных связей в вулканизатах определяли по методу Клаффа – Глединга [7].

На рисунке представлены кривые распределения значений разрывной прочности, полученные по опытным гистограммам. Из рисунка видно, что кривые 2–4 имеют явно выраженное бимодальное распределение, являющееся результатом суперпозиции двух кривых распределения, причем с увеличением времени вальцевания доля первой кривой возрастает. Зависимость вклада первой кривой в общую кривую распределения значений разрывной прочности от времени вальцевания позволяет заключить, что механическое смешение приводит к возникновению в некоторых областях вулканизатов узлов сопротивления другой природы, нежели вулканизационные. При достаточном времени смешения число узлов новой природы возрастает настолько, что области, содержащие только тот или иной тип узлов, исчезают и образуется некоторая единная структура с хаотическим расположением узлов различной природы (кривая 5).



Экспериментальные кривые распределения значений прочности при разрыве вулканизатов СКД-1 (номер кривой соответствует смеси, из которой получены вулканизаты)

Таблица 1

Режим приготовления смесей *

Смесь, №	Время введения, мин.					Общее время приготовления резиновой смеси, мин.
	стеариновой кислоты	хлорсульфи-рованного полистирила	ZnO	сажи ДГ-100	смолы 101	
1	2	2	2	7	2	17
2	2	2	2	10	3	21
3	2	3	3	15	5	30
4	2	4	4	20	7	39
5	2	5	5	21	8	43

* Время приготовления шкурки каучука 2 мин.

Чтобы рассчитать среднестатистическое значение исходной микротрещины, критического надрыва и число разрываемых узлов при разрастании надрыва (уравнения (11) – (14)), необходимо знать для каждой кривой распределения значения P_{σ_t} и P_k . Для определения этих величин использо-

Таблица 2

Некоторые расчетно-экспериментальные данные

Смесь, №	Доля вклада каждого распределения в общую плотность вероятности	$S_{\text{исх}}^* \cdot 10^4, \text{ см}^2$	$S_{\text{кр}}^* \cdot 10^6, \text{ см}^2$	$(v-n) \cdot 10^3$	$(v-n)^* \cdot 10^3$	$\frac{v_e}{v} \cdot 10^{20}, (\text{с.м}^3)^{-1}$
1	1,0	7,56	8,81	0,058	0,058	3,15
2, пик 1	0,21	24,21	34,18	0,66	0,256	3,4
пик 2	0,79			0,14		
3, пик 1	0,228	109,91	135,37	5,48	1,47	3,93
пик 2	0,77			0,28		
4, пик 1	0,31	137,3	166,02	3,65	1,36	3,19
пик 2	0,69			0,366		
5	1,0	67,5	72,6	0,429	0,429	2,92

* Рассчитано по уравнению (15).

вали метод описания унимодальных кривых распределения кривыми Пирсона [8]. Бимодальные кривые разделяли графическим методом на унимодальные. Оказалось, что экспериментальные и полученные графическим разделением кривые распределения описываются функциями кривых Пирсона типа 7. Для подсчета значений P_{σ_t} и P_k по полученным функциям кривых Пирсона, помимо знания разрывной прочности каучука, не имеющего гель-фракции и микротрещин, требуется определить значение теоретической прочности полученных вулканизатов. Работами Орована [9] и Кобеко [10] показано, что теоретическая прочность может быть приближенно вычислена по формуле

$$\sigma_t \approx 0,1E, \quad (16)$$

где E — модуль Юнга.

Так как влияние P_{σ_t} по сравнению с P_k на n и v в формулах (12) и (13) незначительно, то такая приближенность в определении σ_t вполне удовлетворительна. Пересчет числа узлов n и v на величины площадей, которые они занимают, можно сделать, зная плотность пространственной сетки вулканизата и считая, что узлы расположены в вулканизате равномерно.

В табл. 2 приведены некоторые расчетные данные. Обзор данных таблицы показывает, что увеличение продолжительности вальцевания до определенного предела приводит к возрастанию размеров исходных микротрещин и плотности пространственной сетки, и вальцевание способствует появлению узлов пространственной сетки иной природы, чем вулканизационные, причем количество их в среднем на порядок больше (по-видимому, это физико-химические сажекаучуковые связи, так как площадь, приходящаяся на один такой узел, по данным табл. 3, равна $50-100 \text{ \AA}^2$, что коррелирует с данными, полученными в работе [11]), и наконец, что линейные размеры критических надрывов имеют значение порядка сотен тысяч ангстрем. Кейс предположил [2], что разрывное напряжение определяется выражением

$$\sigma_p = \sigma_t (1 - \theta X), \quad (17)$$

где X — первоначальная площадь микротрещины, θ — положительная константа.

В терминах данной статьи уравнение (17) записывается

$$\sigma_p = \sigma_t \left[1 - \left(1 - \frac{\sigma_k}{\sigma_t} \right) \frac{n}{v} \right], \quad (18)$$

где σ_k — прочность каучука, не имеющего гель-фракции и микротрещин. $\theta = 1 - (\sigma_k / \sigma_t)$, так как при $n=0$, v напряжение должно равняться значению σ_t и σ_k .

Учитывая уравнения (1), (2) и (18), можно получить дифференциальную функцию распределения по σ_p , расчет по которой числа образцов, имеющих значение прочности при разрыве в интервале $\sigma_p + d\sigma_p$, показал плохую сходимость с опытными данными. Поэтому мы использовали следующую зависимость между σ_p и $(v-n)$

$$\sigma_p = k(v-n)^b + \sigma_k, \quad (19)$$

где k и b — некоторые константы, характерные для каждого типа вулканизата.

Таблица 3

**Распределение частот значений разрывных напряжений
вулканизатов СКД-1**

Вулканизаты смеси 1			Вулканизаты смеси 2		
интервалы напряжений, кГ/см ²	наблюдаемая частота	теоретическая частота	интервалы напряжений, кГ/см ²	наблюдаемая частота	теоретическая частота
-104	4,0	2,0	-123,5	4,0	1,0
104-107	11,0	7,5	123,5-127	6,0	5,7
107-110	20,0	15,0	127-130,5	11,0	10,9
110-113	23,0	23,0	130,5-134	22,0	22,8
113-116	28,0	27,9	134-137,5	16,0	19,3
116-119	34,0	33,7	137,5-141	22,0	23,5
119-122	22,0	23,4	141-144,5	36,0	26,2
122-125	8,0	17,0	144,5-148	23,0	26,2
			148-151,5	10,0	18,4
Сумма	150	150		150	150

ДФР по σ_p имеет вид: $f(\sigma_p) = \xi(v-n) d(v-n)/d\sigma_p$ или с использованием уравнений (7) и (9)

$$f(\sigma_p) = P_k e^{(P_{\sigma_T} - P_k) \cdot (v-n)} \frac{d(v-n)}{d\sigma_p} \quad (20)$$

Беря производную по уравнению (19) и учитывая, что $P_{\sigma_T} \ll P_k$ (для вулканизата из смеси 1, имеющего ближайшие значения P_{σ_T} и P_k , эти величины соответственно равны $2,8 \cdot 10^{-12}$ и $2,2 \cdot 10^{-8}$), получаем окончательный вид ДФР по σ_p

$$f(\sigma_p) = \frac{1}{b} k^{-1/b} (\sigma_p - \sigma_k)^{(1/b-1)} P_k \exp\{-P_k [(\sigma_p - \sigma_k)/k]^{1/b}\}, \quad (20a)$$

для расчета которой необходимо знать только значения P_k , b , k .

Используя уравнение (20), можно рассчитать теоретические значения относительного числа образцов, показавших значение прочности в интервале $\sigma_p + d\sigma_p$ по формуле $P = f(\sigma_p) d\sigma_p$, или абсолютное число образцов, принимая общее число образцов равным экспериментальному. В табл. 3 приведены экспериментальные и теоретические значения частот появления тех или иных значений разрывных напряжений вулканизатов, полученных из смеси 1 и 2 (см. выше). Сопоставление теоретических и экспериментальных данных табл. 3 показывает, что теория хорошо согласуется с опытом. Эксперименты, аналогичные вышеизложенным, были проведены над серными ненаполненными вулканизатами каучука СКИ-3, полученными по стандартному рецепту и режиму вулканизации [12]. Расчет полученной унимодальной кривой по формулам (12) – (14) с учетом, что $\sigma_k = 4,4 \text{ кГ/см}^2$, $\sigma_T = 1660 \text{ кГ/см}^2$ и плотность поперечных связей $v_e/v = 1,327 \cdot 10^{20} (\text{см}^3)^{-1}$, привел к следующим результатам: площадь исходной микротрешины составляет $0,89 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$; критическая площадь надрыва равна $0,96 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$; наиболее вероятное число разорванных узлов, лежащих в площади разрастания надрыва, $0,816 \cdot 10^7$. Сравнение этих данных с данными табл. 2 показывает, что число разрываемых узлов в вулканизатах СКИ-3 в сотни раз меньше, чем у СКД-1. Учитывая, что прочность вулканизатов СКИ-3 даже несколько выше, чем у СКД-1, можно предположить, что значение выдерживаемых перенапряжений серных узлов значительно больше, нежели у узлов в саженаполненных смоляных вулканизатах СКД-1. Это становится понятным, если учесть, что прочность физико-механических сцеплений сажи с каучуком существенно меньше, чем у «истинно» вулканизационных узлов [13], и то, что по данным табл. 2 доля таких узлов невулканизационной природы в вулканизатах СКД-1 довольно существенная.

Таблица 4

Распределение частот значений разрывных напряжений вулканизаторов СКИ-3

Интервалы напряжений, кГ/см ²	Наблюдаемая частота	Теоретическая частота	Интервалы напряжений, кГ/см ²	Наблюдаемая частота	Теоретическая частота
-258	6	4,2	310,0-322,8	31	26,0
258-271,6	8	9,0	322,8-335,6	15	17,8
271,6-284,4	20	18,8	335,6-348,4	10	7,3
284,4-297,2	23	26,6	348,4-361,2	3,0	5,4
297,2-310,0	33	31,4	361,2-374,0	1,0	3,5

Зависимость между σ_p и ($v-n$) для вулканизаторов СКИ-3 описывается формулой (19) со значениями констант: $k=125,17$, и $b=0,0649$. В табл. 4 приведены экспериментальные и теоретические значения частот разрывных напряжений серных вулканизаторов СКИ-3. Таким образом, предложенное распределение (2) позволяет при использовании простой техники измерения разрывных напряжений подсчитать ряд важных характеристик процесса разрушения резин, а именно: наиболее вероятную площадь исходной микротреции и критическое значение надрыва; число узлов пространственной сетки, разорванных в процессе разрастания надрыва.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
16 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, 28, 288, 1958.
2. S. Kase, J. Polymer Sci., 11, 425, 1953.
3. E. J. Gumbrell, Statistical of Extremes, N. Y., 1958.
4. W. Weibull, Fatigue Testing and the Analysis of Results, N. Y., 1961.
5. Г. М. Бартенев, Г. И. Белоостоцкая, Ж. техн. физики, 24, 1773, 1954.
6. В. Е. Гуль, Г. П. Кругецкая, В. В. Коэрига, Каучук и резина, 1957, № 12, 1.
7. E. Cluff, E. Gladding, J. Polymer Sci., 18, 341, 1960.
8. А. Р. Митропольский, Техника статистических вычислений, «Наука», 1971.
9. E. Orowan, Nature, 154, 341, 1944.
10. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
11. В. П. Дорожкин, В. И. Кимельблат, Ю. О. Аверко-Антонович, Высокомолек. соед., A16, 2024, 1974.
12. Справочник резинщика, «Химия», 1971.
13. D. Parkinson, Brit. J. Appl. Phys., 2, 273, 1951.