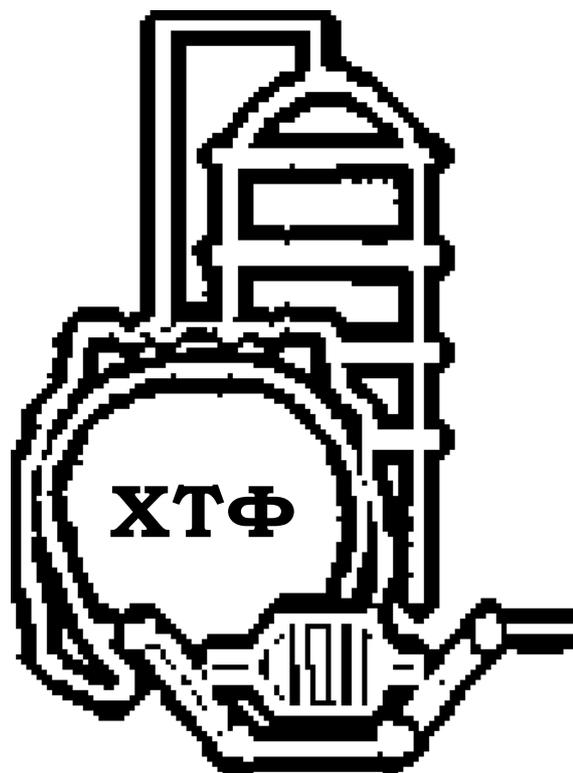




И.П. Петрюк, А.Н. Гайдадин

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ
ЭЛАСТОМЕРОВ**



Федеральное агентство по образованию

Волгоградский государственный технический университет

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО
МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛАСТОМЕРОВ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Волгоград 2010

УДК 678.02/.05(075.8)

Рецензенты:

Петрюк И.П., Лабораторный практикум по моделированию процессов переработки эластомеров: Учеб. пособие / И.П. Петрюк, А.Н. Гайдадин; ВолгГТУ.– Волгоград, 2010.– 96 с.

Рассматриваются вопросы моделирования физических и физико-химических характеристик полимеров и композитов на их основе. Показаны особенности математического моделирования процессов изготовления резин.

Предназначено для студентов по направлению подготовки бакалавров и магистров 240100 «Химическая технология», обучающихся по профилю «Технология и переработка полимеров».

Табл. 9. Ил. 22. Библиогр.: 55 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета.

© Волгоградский государственный
технический университет, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Прогнозирование физических характеристик полимеров и композиций	7
Теоретическая часть	7
Экспериментальная часть	26
<i>Работа 1.1.</i> Расчет эффективной теплопроводности бинарных полимерных систем	26
<i>Работа 1.2.</i> Расчет теплофизических характеристик полимерных композиций	29
<i>Работа 1.3.</i> Расчет эффективной теплопроводности резино-армированных систем	33
<i>Работа 1.4.</i> Прогнозирование физических характеристик полимеров по их химическому строению	35
Список рекомендуемой литературы	38
Глава 2. Моделирование режимов вулканизации изделий из эластомеров	39
Теоретическая часть	39
Экспериментальная часть	51
<i>Работа 2.1.</i> Расчет кинетических параметров процесса вулканизации	51
<i>Работа 2.2.</i> Расчет нестационарного температурного поля в многослойном композите	54
<i>Работа 2.3.</i> Расчет степени вулканизации в изотермических условиях	57

<i>Работа 2.4.</i> Расчет термической усадки полимерной композиции	60
Список рекомендуемой литературы	63
Глава 3. Моделирование процессов деструкции и старения полимерных композиций	65
Теоретическая часть	65
Экспериментальная часть	80
<i>Работа 3.1.</i> Использование метода композиционного планирования эксперимента при прогнозировании свойств резин	80
<i>Работа 3.2.</i> Прогнозирование изменения свойств резин при термическом старении	85
<i>Работа 3.3.</i> Расчет кинетических параметров деструкции полимеров по данным ТГА	87
Список рекомендуемой литературы	93

ПРЕДИСЛОВИЕ

Без преувеличения можно сказать, что сегодня полимерные материалы применяются практически во всех областях человеческой деятельности, и они все активнее вытесняют традиционные металлы и сплавы из таких современных областей техники как космическая, ракетная, авиационная, радиотехническая, судостроительная и других.

Резина – единственный конструкционный материал, обладающий уникальным свойством – способностью к большим обратимым деформациям (эластичностью). Именно это и определяет её широкое применение в узлах и механизмах современных машин и аппаратов.

Современная промышленность располагает широким спектром эластомеров (каучуков) и способов их переработки, что дает возможность получать изделия, обеспечивающие запросы, как производства товаров бытового назначения, так и высокоточных деталей современных приборов и машин. А наличие огромного числа ингредиентов и армирующих материалов дает возможность получать композиты на основе эластомеров с широчайшим диапазоном технологических и эксплуатационных характеристик.

Качество изделий определяется правильным выбором состава материала и технологических режимов его приготовления и переработки. Поэтому в курсах «Теоретические основы переработки полимеров», «Общая технология резины», «Оборудование и проектирование заводов резиновой промышленности» и других значительное внимание уделяется этим вопросам с учетом назначения полимерных композиций, а также их реологических, вулканизационных и ряда других технологических характеристик.

Учебное пособие является практическим руководством по расчету ряда технологических процессов и включает сведения о композиционных материалах на основе эластомеров, краткие данные об их свойствах, а также иллюстрированные примерами методы расчета основных процессов пе-

переработки. Кроме того, в третьей главе рассматриваются методы моделирования процессов деструкции и старения полимерных композиций, что позволяет провести оценку работоспособности резин и сохранения их качества после хранения или в ходе эксплуатации.

В учебное пособие авторы включили материалы своих исследований и обобщили многолетний опыт работы кафедры химии и технологии переработки эластомеров Волгоградского государственного технического университета в области математического моделирования эксплуатационных показателей резин.

Вместе с изданными ранее учебными пособиями «Основы технологии переработки пластмасс» под ред. В.Н. Кулезнева (М.: Химия, 2004), «Химия и физика высокомолекулярных соединений» В.Ф. Куренкова (Казань: Бутлеровское наследие, 2009), «Технология эластомерных материалов» А.Е. Корнева, А.М. Буканова, О.Н. Шевердяева (М.: НППА "Исток", 2009), «Производство резиновых технических изделий» И.А. Осошника, Ю.Ф. Шутилина, О.В. Кармановой (Воронеж: ВГТА, 2007) настоящее учебное пособие будет способствовать углубленному изучению студентами учебных курсов и выработке профессиональных компетенций по направлению бакалаврской и магистерской подготовки «Химическая технология».

Кроме того, мы надеемся что, эта книга будет интересна и специалистам материаловедов, так как полимеры и композиты на их основе с каждым годом приобретают все больший вес в машиностроении, строительстве и других отраслях промышленности.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИЦИЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работах А.А. Аскадского показано, что такие физические характеристики полимеров как плотность, термический коэффициент объемного расширения, температуры стеклования, плавления начала интенсивной термодеструкции и другие можно рассчитать, воспользовавшись величиной объема повторяющегося звена полимера и плотностью упаковки макромолекул.

Количественной характеристикой плотности упаковки служит *коэффициент упаковки k* , который представляет собой отношение собственного объема ($V_{\text{собст}}$) атомов и групп атомов, входящих в молекулу, к истинному объему ($V_{\text{ист}}$), определяемому на основании экспериментальных данных по плотности полимера.

При расчете коэффициента упаковки целесообразно исходить из молярных объемов повторяющегося звена. Тогда можно записать:

$$k = \frac{V_{\text{собст}}}{V_{\text{ист}}} = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{\frac{M}{\rho}}, \quad (1.1)$$

где N_A – число Авогадро; ΔV_i – инкременты объемов атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера; M – масса 1 моль повторяющегося звена; ρ – плотность полимера.

Поскольку плотность зависит от температуры, величина k также будет меняться с температурой.

В основу расчета собственного объема ΔV_i повторяющегося звена и определения инкрементов объема V_i положены представления, согласно

которым объем атома описывается сферой с межмолекулярным (ван-дер-вальсовым) радиусом R . Если данный атом связан с другими атомами, эти соседние атомы отсекают от него часть сферы, поскольку сумма межмолекулярных радиусов двух валентно связанных атомов всегда больше, чем расстояние между их центрами (рис. 1.1). Это расстояние равно длине связи d_i . Тогда инкремент объема ΔV_i рассматриваемого атома можно рассчитать как разность объемов сферы этого атома и объемов шаровых сегментов, отсекаемых на данной сфере соседними валентно связанными атомами.

Огромное количество полимеров построено из небольшого числа различных атомов. Опыт показывает, что длины связей между одними и теми же атомами в огромном количестве органических соединений (в том числе и полимеров) меняются не значительно. В первом приближении эти длины можно принять постоянными, равными усредненным значениям. То же самое относится и к межмолекулярным радиусам атомов. Поэтому можно вычислить собственные объемы повторяющихся звеньев, располагая весьма ограниченными сведениями о межмолекулярных радиусах и длинах связей для наиболее часто входящих в полимерные звенья атомов.

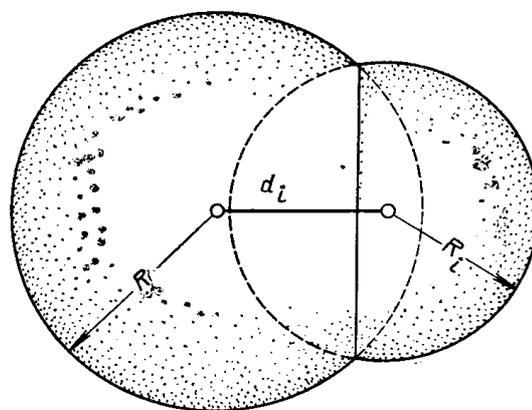


Рис. 1.1. Схема химического присоединения двух атомов.

Сопоставляя коэффициенты упаковки ряда аморфных полимеров монокристаллических полимеров, можно убедиться, что они меняются в очень узких пределах. Но самое интересное заключается в том, что коэффициенты упаковки аморфных и кристаллических полимеров ничем не отличаются, если они сильно не закристаллизованы. Полимеризационные и пликонденсаци-

онные полимеры, отличающиеся друг от друга химическим строением, полярностью и даже физическим состоянием, имеют примерно одинаковую плотность упаковки.

На основании этого экспериментального факта можно получить уравнение для определения плотности ρ полимера, переписав уравнение (1.1) в виде

$$\rho = \frac{kM}{N_A \sum_i \Delta V_i} . \quad (1.2)$$

Средняя величина коэффициента упаковки в уравнении (1.2) $k = 0,681$.

Таким образом, плотность полимера зависит главным образом от соотношения объемов и массы атомов, входящих в макромолекулу, а не от межмолекулярного взаимодействия. Однако межмолекулярное взаимодействие может оказывать определенное влияние на упаковку цепей в полимерном теле, если оно достаточно сильное.

Термический коэффициент объемного расширения (α') твердых аморфных полимеров А.А. Аскадский предлагает оценивать по следующей формуле:

$$\alpha' = \frac{\sum_i \alpha_i \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i} + \frac{\sum_i \beta_i}{\sum_i \Delta V_i} , \quad (1.3)$$

где α_i – парциальный коэффициент объемного расширения i -го атома или группы атомов повторяющегося звена полимера; ΔV_i – инкремент объема i -го атома или атомной группы; β_i – инкременты, учитывающие вклад сильного межмолекулярного взаимодействия в коэффициент объемного расширения (водородные связи, диполь–дипольное взаимодействие и другие).

Термический коэффициент объемного расширения кристаллических полимеров можно оценить по формуле:

$$\alpha' = \frac{\sum_i \alpha_{v_i} \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i}, \quad (1.4)$$

где α_{v_i} – парциальный термический коэффициент объемного расширения i -го осциллятора, образуемого данным типом атомов.

Термические коэффициенты объемного (α') и линейного расширения (α) связаны между собой соотношением:

$$\alpha' \approx 3\alpha. \quad (1.5)$$

Для аморфных полимеров важнейшей характеристикой является температура стеклования T_C . Для кристаллических полимеров такой характеристикой служит температура плавления $T_{Пл}$. Для теплостойких систем при оценке их работоспособности большое значение имеет температура при которой наступает интенсивная деструкция полимера T_d . Эта температура во многом характеризует термостойкость полимеров. Согласно определению, данному В.В. Коршаком, термостойкость – предельная температура, при которой происходит химическое изменение полимера, отражающееся на его свойствах. Для ряда ароматических полимеров T_d лежит ниже T_C или $T_{Пл}$, то есть величина T_d определяет температурный интервал работоспособности полимера.

Согласно универсальной расчетной схеме, предложенной в работах А.А. Аскадского и действующей для полимеров разных классов, температура стеклования может быть определена из соотношения:

$$\lg T_C = 1,435 + \frac{\sum_i K_i}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (1.6)$$

где $\sum_i K_i$ – эффективный объем повторяющегося звена, складывающийся из эффективных объемов атомов и групп атомов, входящих в это звено.

Другая расчетная схема, устанавливающая связь между T_C и строени-

ем повторяющегося звена, основана на физических представлениях об объемном расширении твердых тел:

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i} , \quad (1.7)$$

где a_i – парциальные коэффициенты, учитывающие объемное расширение i -го атома или группы атомов повторяющегося звена; b_i – коэффициенты, учитывающие вклад сильного межмолекулярного взаимодействия в коэффициент объемного расширения.

Температуру плавления можно оценить следующим образом:

$$T_m = \frac{1}{42\alpha'} . \quad (1.8)$$

Термический коэффициент объемного расширения α' может быть определен по формуле (1.4).

Анализ многочисленных данных по термостойкости полимеров показывает, что между химическим строением полимера и его T_d существует определенная связь, которую можно оценить количественно:

$$T_d = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i^j \Delta V_i} , \quad (1.9)$$

где K_i^j – параметр для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия, связанный с энергией химических связей, распадающихся в процессе деструкции.

Для предсказания растворимости полимера в различных органических растворителях, а также для предварительной оценки совместимости полимеров друг с другом или с пластификаторами часто пользуются такой характеристикой, как параметр растворимости (δ).

Учет характера упаковки молекул в жидкостях и полимерах приводит к следующему уравнению для расчета плотности энергии когезии:

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i} , \quad (1.10)$$

где ΔE_i^* – вклад каждого атома или типа межмолекулярного взаимодействия в энергию когезии жидкости или повторяющегося звена полимера.

Рассмотрим полимерную композицию, которая состоит из различных независимых фаз, находящихся во взаимном равновесии друг с другом. Тогда расчет плотности такой многокомпонентной системы с достаточной для инженерных и технологических расчетов точностью может быть произведен по формуле:

$$\rho_{\text{ТЕОР}} = \sum_{i=1}^n \varphi_i \rho_i , \quad (1.11)$$

где $\rho_{\text{ТЕОР}}$ – плотность эластомерной композиции; φ_i – объемная доля i -того ингредиента; ρ_i – плотность i -того ингредиента.

Плотность рассчитанную по формуле (1.11) называют *теоретической*.

Теплоемкость такой системы аддитивно складывается из теплоемкостей отдельных фаз и может быть достаточно надежно рассчитана:

$$C_p = \sum_{i=1}^n g_i C_i , \quad (1.12)$$

где C_p – удельная теплоемкость эластомерной композиции, Дж/(кг·К); g_i – массовая доля i -того ингредиента; C_i – удельная теплоемкость i -того ингредиента, Дж/(кг·К).

Теоретические закономерности теплопроводности гетерогенных систем вытекают из теории обобщенной проводимости, по которой отдельные компоненты гетерогенных систем рассматриваются как континуумы (непрерывные среды) с проводимостями λ_i и концентрациями m_i (объемными долями φ_i). В таких системах в зависимости от структуры системы и взаимоположения компонентов, определяющего характер линий тока и

изопотенциальных поверхностей, обобщенной характеристикой является проводимость, выраженная аналитически:

$$\lambda = \lambda(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, m_1, m_2, \dots, m_i, \dots). \quad (1.13)$$

Большинство аналитических теоретических исследований основано на рассмотрении гетерогенных систем, проводимом двумя способами:

рассмотрение моделей матричных систем, в которых в матрицу (основную фазу) вкраплены не связанные между собой частицы (заполнитель) определенной геометрии, как правило, образующие регулярную, упорядоченную структуру (заполнитель является вкрапленной в матрицу фазой);

рассмотрение моделей хаотически распределенных структур (статистические модели).

Статистические методы исследования эффективных коэффициентов теплопроводности гетерогенных систем основаны на формальном подборе функции (1.13), удовлетворяющей граничным условиям, условиям обратимости, инвариантности по отношению к свойствам ингредиентов и др. Хаотическое распределение компонентов в объеме описывается методами теории вероятности.

Для определения эффективной теплопроводности матричной системы, состоящей из сплошной изотропной массы с вкрапленными частицами, можно воспользоваться обобщенным уравнением Максвелла–Бюргера–Эйкена:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_1 \frac{1 - (1 - \lambda_2/\lambda_1)L\varphi_2}{1 + (L-1)\varphi_2}, \quad (1.14)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \varphi_2$ – коэффициент теплопроводности и относительное объемное содержание матрицы и наполнителя соответственно; L – коэффициент, отражающий влияние формы частиц наполнителя, для шарообразных частиц:

$$L = \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}.$$

Теория Максвелла–Бюргера–Эйкена находится в хорошем соглашении с экспериментом при условии малой теплопроводности наполнителя, то есть $\lambda_2 < \lambda_1$.

Гамильтон и Кроссер предложили следующую формулу для расчета эффективного коэффициента теплопроводности гетерогенной двухкомпонентной матричной системы с регулярно и нерегулярно распределенными частицами наполнителя произвольной формы:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_1 \left[\frac{\lambda_2 + (n-1)\lambda_1 - (n-1)\varphi_2(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_2 + (n-1)\lambda_1 + \varphi_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \right], \quad (1.15)$$

где n – константа, зависящая от формы и характера распределения частиц (для волокон $n = 2$, для сферических частиц $n = 3$).

В работах Релея и Бюргера предлагается следующее уравнение для расчета эффективного коэффициента теплопроводности сплошной среды с равномерно распределенными сферическими частицами, уложенными по кубической укладке:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_1 \frac{\frac{2+v}{2+v} - 2\varphi_2}{\frac{1-v}{2+v} + \varphi_2}, \quad (1.16)$$

где $v = \lambda_2/\lambda_1$.

Оделевским В.И. из решения электростатической задачи найдена формула расчета эффективного коэффициента теплопроводности изотропной матрицы, включения в которую имеют форму правильных кубов, а их центры образуют простую кубическую решетку:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_1 \left(1 + \frac{\varphi_2}{\frac{1-\varphi_2}{3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}} \right). \quad (1.17)$$

Для гетерогенной матричной системы с включениями в виде кубов при делении её элементарной ячейки системой адиабатических поверхно-

стей Дульнев Г.Н. и Заричняк Ю.П. получили следующее выражение для определения $\lambda_{эфф}$:

$$\lambda_{эфф} = \lambda_1 \frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) \varphi_2^{1/3} (1 - \varphi_2^{2/3})}{1 - \varphi_2^{1/3} \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)} . \quad (1.18)$$

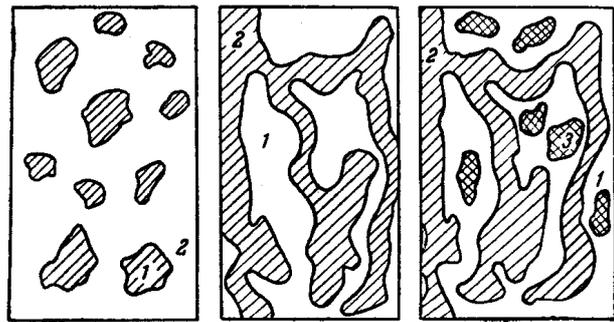
Дробление элементарной ячейки системой изотермических и адиабатических поверхностей приводит к иной зависимости:

$$\lambda_{эфф} = \lambda_1 \frac{\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) \varphi_2^{2/3}}{\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) \varphi_2^{2/3} (1 - \varphi_2^{1/3})} . \quad (1.19)$$

Для теоретического определения теплопроводности реальных полимерных материалов Дульнев Г.Н. предложил классифицировать структуры наполненных полимеров на три группы (рис. 1.2): с замкнутыми, с взаимопроникающими и смешанными компонентами.

Наиболее точно рассчитать значение эффективного коэффициента теплопроводности резиновых смесей, состоящих из более чем двух компонентов и значительно влияющих на их теплофизические свойства можно с помощью уравнения Дульнева:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_0} = C^2 + v(1-C)^2 + \frac{2vC(1-C)}{vC+1-C} ., \quad (1.20)$$



а) б) в)

Рис. 1.2. Схематическое изображение на плоскости структур с замкнутыми включениями (а), с взаимопроникающими компонентами (б) и комбинацией структур с замкнутыми и взаимопроникающими компонентами (в): 1, 2, 3 – различные компоненты

$$v = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}, \quad 2C^3 - 3C^2 + 1 = \Theta ,$$

где λ_0 – коэффициент теплопроводности дисперсионной среды (эластомерной матрицы); λ_1 – коэффициент теплопроводности ингредиента; λ_2 – коэффициент теплопроводности бинарной композиции; C – промежуточная переменная, зависящая от объемной концентрации ингредиента Θ .

Для определения эффективного коэффициента теплопроводности резиновых смеси по (1.20) Дутьневым предложена методика последовательного рассмотрения бинарных систем. Она заключается в анализе изменения коэффициента теплопроводности от последовательного введения каждого ингредиента в смесь (или исходный основной компонент) с предполагаемой однородной структурой и свойствами, рассчитанными на предыдущем этапе. При этом каждый раз объемная концентрация ингредиента определяется не по отношению к объему смеси всех ингредиентов, а к объему, рассматриваемой на данном этапе. Для расчета коэффициента теплопроводности очередной «бинарной» смеси привлекается одно из уравнений, предназначенных для структуры либо с замкнутыми, либо взаимопроницающими компонентами в зависимости от доли и ряда свойств очередного материала. При таком расчете порядок рассмотрения ингредиентов не имеет решающего значения.

Основной тезис, который положен в основу теории наполнения при выводе формулы (1.20), состоит в том, что составные части гетерогенных систем не изменяют своих индивидуальных свойств. Иными словами, формула (1.20) применима только для малоактивных в химическом и физико-химическом отношении ингредиентов и предполагает чисто механическое их распределение в общем объеме смеси.

К таким ингредиентам не относятся активные наполнители, например, технический углерод различных марок, играющие важную роль в усилении резин.

Для теоретического определения коэффициента теплопроводности резиновых смесей, наполненных техническим углеродом, предлагается эмпирическая зависимость вида:

$$\lambda_p = \lambda_0 + K \cdot m, \quad (1.21)$$

где λ_p – коэффициент теплопроводности наполненной композиции; λ_0 – коэффициент теплопроводности ненаполненного вулканизата; K – коэффициент, учитывающий влияние типа технического углерода; m – содержание технического углерода.

Формула (1.21) дает хорошие результаты при изменении объемного содержания технического углерода в пределах $\varphi = 0,05 \div 0,30$.

Коэффициент K в малой степени зависит от типа каучука и в большей мере от марки технического углерода.

При этом, в ряде работ показано, что уравнение (1.21) при определении λ_p резин на основе нескольких каучуков и нескольких наполнителей дает систематическое завышение результатов расчетов (до 35 %) по сравнению с экспериментом. Это объясняется тем, что зависимость (1.21) не учитывает содержание в композиции двух и более марок технического углерода. Кроме того, в резинах на основе нескольких каучуков технический углерод распределен между ними как между отдельными несмешивающимися фазами. Это приводит к тому, что для таких эластомеров возникает проблема определения λ_0 в уравнении (1.21), что вносит свой вклад в ошибку при расчете λ_p .

Для повышения точности определения λ_p резиновых смесей на основе нескольких каучуков и нескольких наполнителей предлагается следующая методика расчета, схематично представленная на рис. 1.3:

1) резиновая смесь на основе нескольких каучуков и наполнителей разбивается и представляется в виде механической смеси, состоящей из композиций на основе одного каучука и одного наполнителя;

2) для каждой из полученных композиций проводится определение ее массовой доли в общей смеси и расчет λ_p с использованием уравнения Дульнева (1.20) и формулы (1.21);

3) итоговый расчет эффективного коэффициента теплопроводности резиновой смеси проводится по уравнению Дульнева (1.20) для состава, состоящего из двух и более эластомерных композиций с коэффициентами теплопроводности, определенными по п. 2.

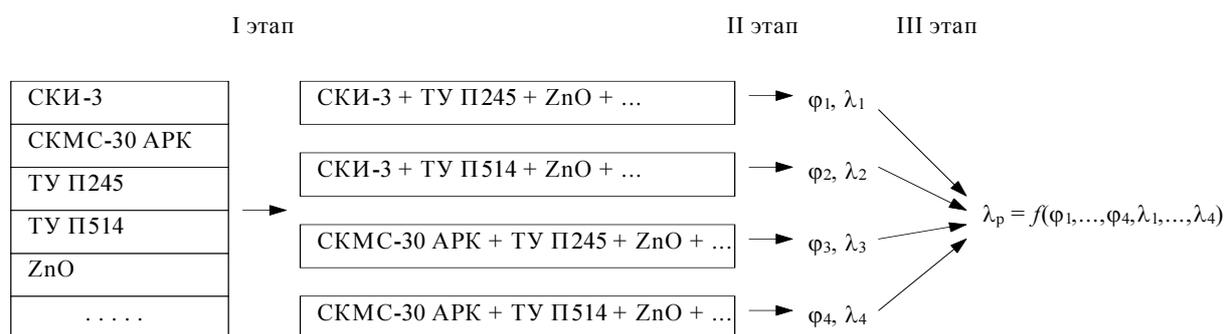


Рис. 1.3. Схема представления резиновой смеси для расчета λ_p композиций на основе нескольких каучуков, наполненных несколькими типами технического углерода

Использование такого алгоритма позволяет повысить точность теоретического определения λ_p до приемлемой для инженерных и технологических расчетов.

Для эластомерных композиций, содержащих технический углерод и некоторые минеральные наполнители (мел, каолин, белую сажу, соли щелочных металлов) в количестве до 30 %(об.), экспериментально наблюдаемые изменения коэффициентов объемного и линейного расширения от концентрации наполнителя хорошо описываются линейным уравнением, показывающим аддитивность влияния наполнителя на тепловое расширение резины:

$$\alpha_p = \alpha_k - \varphi(\alpha_k - \alpha_n) , \quad (1.22)$$

где α_p , α_k , α_n – коэффициенты линейного расширения наполненной композиции, каучука и наполнителя соответственно; φ – объемное содержание наполнителя.

На практике формула (1.22) может быть использована для оперативного приближенного расчета коэффициенты линейного расширения полимерной композиции. Более точный результат дает учет аддитивных вкладов всех компонентов композиции в значение α_p :

$$\alpha_p = \sum_{i=1}^n \varphi_i \alpha_i, \quad (1.23)$$

где α_i – коэффициент линейного расширения i -того ингредиента; φ_i – объемное содержание i -того ингредиента.

Термические коэффициенты объемного и линейного расширения полимерных композиций связаны между собой соотношением (1.5). Однако, анизотропия композиционных материалов может приводить к существенным отклонениям от этой зависимости.

В ряде работ показано, что тепловое расширение вносит наибольший вклад в послевулканизационную усадку (s , %) эластомерных материалов, что учитывают на практике, используя в расчетах коэффициенты линейного расширения резины и материала пресс-формы:

$$s = (\alpha_p - \alpha_\phi) \cdot \Delta T \cdot 100, \quad (1.24)$$

где α_ϕ – коэффициент линейного расширения материала пресс-формы; $\Delta T = (T_v - T_0)$; T_v , T_0 – температура вулканизации и комнатная соответственно.

Несмотря на достаточно высокую точность расчета α_p по формулам (1.22)-(1.23), для наполненных композиций наблюдается существенное отклонение значения послевулканизационной усадки, вычисленного по уравнению (1.24), от определенного в ходе эксперимента. При этом расчетное значение s всегда больше экспериментального.

Коэффициенты, характеризующие физические характеристики армированных композитов, могут быть получены методами, предназначенными для испытания однородных материалов. Однако, в случае их неупорядоченной структуры или при резко различных исходных характеристиках компонентов для повышения воспроизводимости усредненных, "эквивалентных" однородным, результатов, как правило, необходимо проведение большого числа параллельных измерений.

Кажущаяся плотность и теплоемкость армированного композита, как правило, аддитивно складывается из соответствующих характеристик отдельных компонентов, образующих структуру материала, и может быть достаточно надежно рассчитана по формулам (1.11)-(1.12).

Одним из основных факторов, определяющих значение эффективной теплопроводности ($\lambda_{эфф}$), является ориентация компонентов гетерогенной системы относительно теплового потока.

Уже в простейших структурах $\lambda_{эфф}$ показывает существенное отклонение от правила аддитивности. В целом ряде работ для исследования эффективного коэффициента теплопроводности гетерогенных систем их структуру представляют в виде совокупности последовательно и параллельно ориентированных к тепловому потоку составляющих (рис. 1.4).

В гетерогенных системах армированных волокнистыми материалами ориентация компонентов относительно теплового потока имеет существенное значение. Волокна отличаются по структуре от матричных систем, и для нахождения способа определения $\lambda_{эфф}$ необходимы специальные исследования. Действительно, как следует из рисунка 1.4, когда коэффициенты теплопроводности компонент 1 и 2 (λ_1 и λ_2) системы несоизмеримы, то при $\lambda_2 \gg \lambda_1$ в общем случае имеет значение, в каком направлении измерять $\lambda_{эфф}$. В направлении x при параллельном расположении слоев с λ_1 и λ_2 , естественно, основной тепловой поток будет проте-

каты по слоям с λ_2 , и $\lambda_{эфф} = \lambda_x$ окажется ближе к λ_2 (система теплопроводна). В направлении y при последовательном расположении слоев с λ_1 и λ_2 малые λ_1 лимитируют прохождение тепла, и $\lambda_{эфф} = \lambda_y$ окажется достаточно малой.

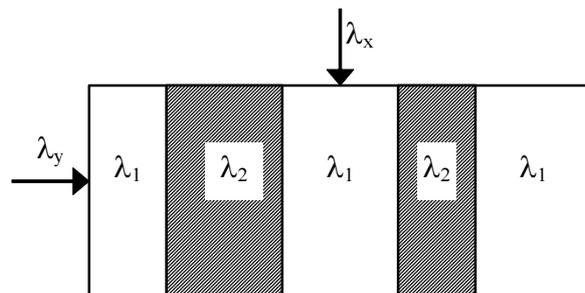


Рис. 1.4. Гетерогенная система, содержащая компоненты при $\lambda_2 \gg \lambda_1$ (последовательное λ_y и параллельное λ_x расположение компонент)

При анализе резинометаллической неограниченной пластины толщиной H с металлокордными нитями поперек направления потока (рис. 1.5) значение $\lambda_{эфф}$ находится как среднеинтегральное по объему:

$$\lambda_{эфф} = -\frac{h}{2} \int_0^H dz \int_0^{h/2} \lambda(x, z) \frac{\frac{\partial T(x, z)}{\partial z} dx}{[T(x, 0) - T(x, H)]}, \quad (1.25)$$

при $\lambda(x, z)$ равном λ_1 в резине и λ_2 в металле.

Из решения (1.25) следует, что $\lambda_{эфф}$ зависит от соотношения размеров пластины H и элементарной ячейки h с одной нитью металлокорда радиусом R .

Поскольку коэффициент теплопроводности металлокордного заполнителя на два порядка выше, чем резины, а теплоемкости одного порядка, можно считать, что в каждом элементе заполнителя (металлокорда) температуры одинаковы, то есть равны температуре в приграничном слое. Роль заполнителя сводится к искривлению изотерм и линий тока в резине.

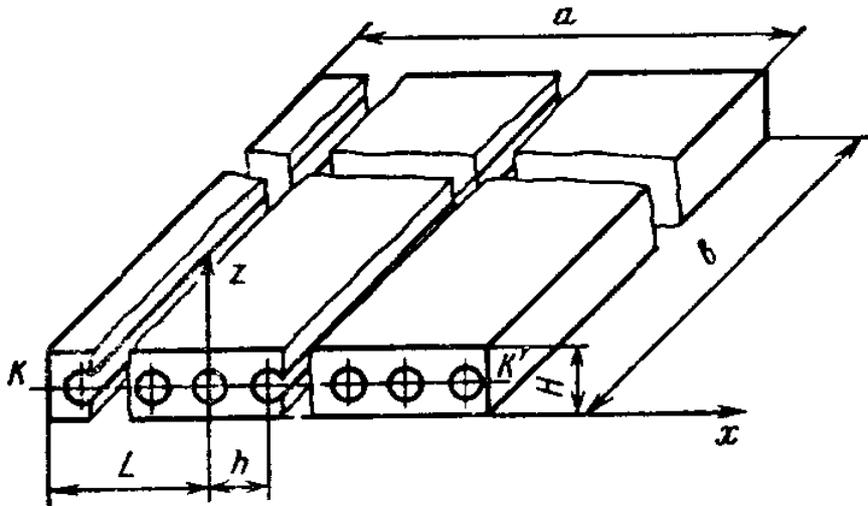


Рис. 1.5. Схема резинометаллической неограниченной пластины (a, b, H – характерные размеры (длина, ширина, толщина); L – расстояние от элементарной ячейки до края пластины по длине; h – расстояние между центрами металлических включений)

Кришар, моделируя двухкомпонентную структуру, как систему, состоящую из плоских, чередующихся слоев матрицы и наполнителя, получил следующие формулы расчета эффективного коэффициента теплопроводности в зависимости от последовательной (\perp) или параллельной (\parallel) ориентации слоев относительно теплового потока:

$$\lambda_{\perp} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\varphi_1 \lambda_2 + \varphi_2 \lambda_1}, \quad (1.26)$$

$$\lambda_{\parallel} = \varphi_1 \lambda_1 + \varphi_2 \lambda_2. \quad (1.27)$$

На рис. 1.6 представлены две схемы дробления элементарной ячейки системой адиабат и изотерм с применением правила параллельно-последовательной составной стенки.

В обеих схемах элементарная ячейка резинометаллической системы разбивается на области I, II, III, которые содержат резиновую матрицу (I,

III) и гетерогенную систему – (II). В гетерогенную систему входят металлические включения (стержень) и резиновая матрица.

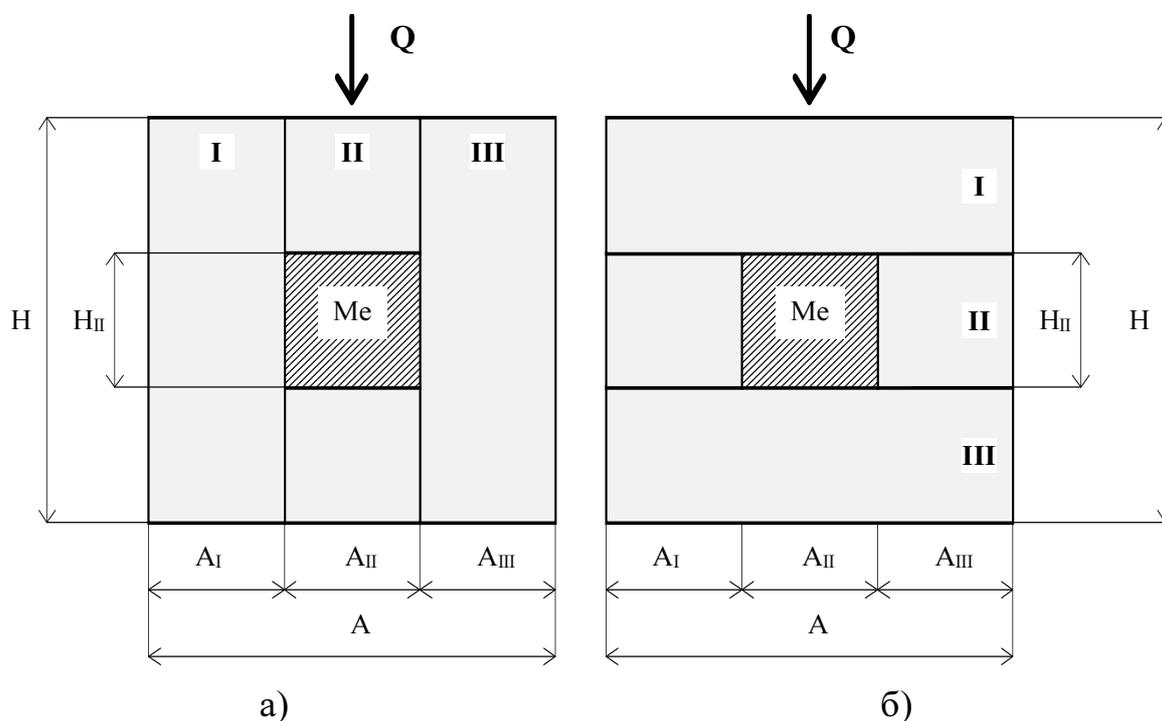


Рис. 1.6. Схемы дробления элементарной ячейки системой адиабат и изотерм

По схеме (рис. 2.3, а) области I, II, III соединены между собой параллельно относительно теплового потока Q , а элементы, составляющие область II: резиновая матрица и металлическое включение (Me) – последовательно. Эффективный коэффициент теплопроводности области II ($\lambda_{эффII}$) рассчитывают по следующей формуле, соответствующей последовательному соединению элементов с различными теплофизическими характеристиками:

$$\lambda_{эффII} = \frac{H}{\frac{H - H_{II}}{\lambda_I} + \frac{H_{II}}{\lambda_{II}}}, \quad (1.28)$$

где H – общая толщина пластины; H_{II} – толщина металлического включения; λ_I – коэффициент теплопроводности резины; λ_{II} – коэффициент теп-

лопроводности металлического включения.

Эффективный коэффициент теплопроводности системы в целом $\lambda_{\text{эфф}}$ определяется по формуле для параллельного соединения элементов:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_I \frac{A_I}{A} + \lambda_{\text{эффII}} \frac{A_{II}}{A} + \lambda_{III} \frac{A_{III}}{A} .$$

При $\lambda_I = \lambda_{III}$, $A_I = A_{III}$ имеем

$$\lambda_{\text{эфф}} = 2\lambda_I \frac{A_I}{A} + \lambda_{\text{эффII}} \frac{A_{II}}{A} , \quad (1.29)$$

где A_I , A_{II} , A_{III} , A – площадь соответственно области I, II, III и элементарной ячейки.

При разбиении элементарной ячейки по схеме (рис. 1.6, б) области I, II, III соединены по отношению к тепловому потоку Q последовательно, а элементы, составляющие область II: резиновая матрица и металлическое включение (Me) — параллельно.

Тогда эффективный коэффициент теплопроводности области II ($\lambda_{\text{эффII}}$) определяется по формуле:

$$\lambda_{\text{эффII}} = \lambda_I \frac{A_I}{A} + \lambda_{II} \frac{A_{II}}{A} + \lambda_{III} \frac{A_{III}}{A} .$$

При $\lambda_I = \lambda_{III}$, $A_I = A_{III}$:

$$\lambda_{\text{эффII}} = 2\lambda_I \frac{A_I}{A} + \lambda_{II} \frac{A_{II}}{A} , \quad (1.30)$$

Эффективный коэффициент теплопроводности системы в данном случае определяется

$$\lambda_{\text{эфф}} = \frac{H}{\frac{H - H_{II}}{\lambda_I} + \frac{H_{II}}{\lambda_{\text{эффII}}}} , \quad (1.31)$$

Качественно характер решения по формуле (1.31) получается такой же, как и для решения по теоретической формуле (1.25).

Чем больше площадь сечения металлического стержня, тем меньше сопротивление на своем пути встречает тепловой поток и тем больше ве-

личина эффективного коэффициента теплопроводности (при условии, что общая толщина системы H постоянна). В линейном приближении, если общая площадь элементарной ячейки значительно больше площади сечения металлического стержня практически можно исключить из площади элементарной ячейки резинометаллической системы площадь стержня. Тогда величина $\lambda_{\text{эфф}}$ будет определяться коэффициентом теплопроводности резины и размерами резиновой фазы.

Вследствие того, что резиновая фаза и металлический стержень имеют одинаковую длину по оси y (рис. 1.5), получается следующая приближенная формула для расчета эффективного коэффициента теплопроводности плоской резинометаллической пластины, содержащей расположенные в центре и ориентированные перпендикулярно направлению теплового потока металлические стержни:

$$\lambda_{\text{эфф}\perp} = \lambda_1 \frac{S_{\text{общ}}}{S_{\text{общ}} - S_{\text{Me}}} , \quad (1.32)$$

где $S_{\text{общ}}$ – общая площадь элементарной ячейки ($S_{\text{общ}} = H \cdot h$); S_{Me} – площадь сечения металлических стержней.

В некоторых случаях для расчета $\lambda_{\text{эфф}}$ резинометаллических систем применяют правило объемных долей:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \varphi_1 \lambda_1 + \varphi_2 \lambda_2 , \quad (1.33)$$

где λ_1, λ_2 – коэффициенты теплопроводности; φ_1, φ_2 – относительное объемное содержание резины и металлического включения.

Теоретически рассчитать термический коэффициент линейного и объемного расширения армированных композитов достаточно затруднительно по следующим причинам:

во-первых, армированные материалы обладают значительно большей анизотропией свойств, чем полимерные композиции. Поэтому зависимость (1.5) для них не выполняется, то есть термическое расширение образца не-

одинаково в различных направлениях и зависит от расположения армирующих элементов в эластомерной матрице.

Во-вторых, термические коэффициенты расширения эластомера и армирующего материала могут отличаться на порядок. Это не только существенно влияет на процесс расширения материала, но и приводит к возникновению перенапряжений на границе раздела фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1.1. Расчет эффективной теплопроводности бинарных полимерных систем

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью настоящей работы является ознакомление с методикой расчета теплофизических характеристик наполненных полимерных композиций.

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, на которых базируется расчет теплофизических характеристик бинарных полимерных систем; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических задач с использованием вычислительной техники и специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Получить у преподавателя задание, подготовить и данные для расчета. 2) Произвести расчет теплофизических характеристик смеси с помощью программы для работы с электронными таблицами (например, Microsoft Excel). 3) Оценить отклонения расчетных значений коэффициента теплопроводности, полученных с помощью различных уравнений. 4) Занести результаты работы в лабораторный журнал, построить необходимые графические зависимости. 5) Проанализировать влияние

природы и концентрации заданных ингредиентов на значение теплофизических характеристик полимерной смеси.

Пример выполнения работы.

Задание. Определить коэффициент теплопроводности бинарной смеси натурального каучука (НК) с мелом.

Коэффициенты теплопроводности ингредиентов, Вт/(м·К): НК – 0,15; мел – 0,35.

Плотности ингредиентов, кг/м³: НК – 920; мел – 2680.

Решение. Результат расчета значения коэффициента теплопроводности композиции от содержания наполнителя представлен в таблице 1.1. и на рисунке 1.7.

Как видно из представленных данных, все уравнения (кроме (1.18)) завышают теоретическое значение $\lambda_{эфф}$ по сравнению с экспериментальным. Наиболее приемлемыми для теоретического определения эффективного коэффициента теплопроводности бинарных эластомерных композиций, содержащих неактивные наполнители, следует принять формулы Гамильтона–Кроссера, Релея и Оделевского.

Таблица 1.1.

Результаты расчета $\lambda_{эфф}$ бинарной системы «натуральный каучук – мел»

Содержание наполнителя		$\lambda_{эфф}$, Вт/(м·К), по формуле						Эксп.
мас. ч.	φ_2	(1.14)	(1.15)	(1.16)	(1.17)	(1.18)	(1.19)	
0	0,00	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
10	0,03	0,156	0,155	0,155	0,155	0,153	0,156	0,154
20	0,06	0,162	0,159	0,159	0,159	0,157	0,161	0,159
30	0,09	0,168	0,163	0,163	0,163	0,161	0,166	0,163
40	0,12	0,173	0,167	0,167	0,167	0,164	0,171	0,167
50	0,15	0,178	0,171	0,171	0,171	0,168	0,175	0,170
60	0,17	0,183	0,175	0,175	0,175	0,171	0,179	0,174
70	0,19	0,188	0,179	0,179	0,179	0,175	0,183	0,178
80	0,22	0,193	0,182	0,182	0,182	0,178	0,186	0,181
90	0,24	0,197	0,185	0,185	0,185	0,181	0,190	0,184
100	0,26	0,201	0,188	0,188	0,188	0,184	0,193	0,187

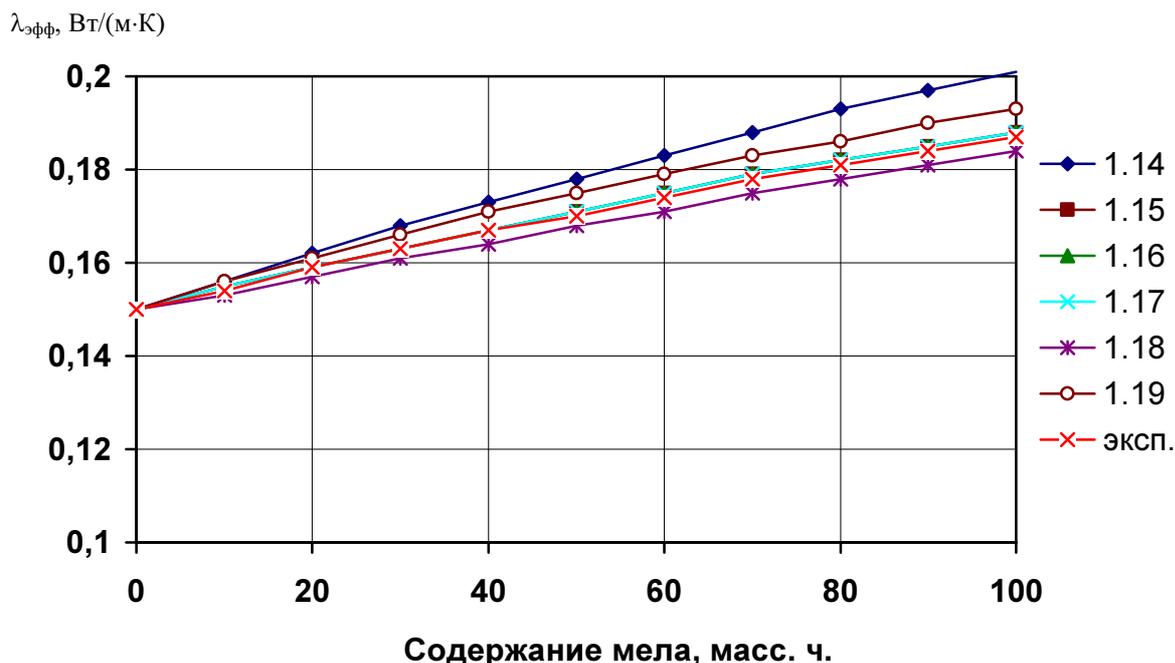


Рис. 1.7. Зависимость $\lambda_{эфф}$ композиции на основе НК от содержания мела, определенной по разным расчетным схемам

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Расчет теплофизических характеристик полимерной композиции, как один из этапов проектирования изделия.
- 2) Особенности применения моделей для расчета коэффициента теплопроводности бинарных полимерных систем.
- 3) Сравнительные характеристики результатов, полученных экспериментальными и расчетными методами.
- 4) Особенности влияния активных наполнителей на теплофизические характеристики эластомерных композиций.
- 5) Влияние природы наполнителя на теплофизические характеристики полимерной композиций.
- 6) Экспериментальные методы определения теплофизических характеристик полимеров и композиций на их основе.

7) Преимущества и недостатки расчетных и экспериментальных методов определения теплофизических свойств полимерных материалов.

Работа 1.2. Расчет теплофизических характеристик полимерных композиций

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью настоящей работы является ознакомление с методикой расчета теплофизических характеристик полимерных композиций с учетом вклада каждого ингредиента.

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, на которых базируется расчет теплофизических характеристик многокомпонентных полимерных систем; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических задач с использованием вычислительной техники и специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Получить у преподавателя задание; оценить рецепт полимерного материала; установить ингредиенты, относящиеся к активным наполнителям. 2) Найти и запустить программу *ingr.exe*. 3) Произвести расчет теплофизических характеристик смеси. 4) Оценить влияние концентрации ингредиента на значения теплофизических характеристик композиции. 5) Занести результаты работы в лабораторный журнал, построить необходимые графические зависимости. 6) Проанализировать влияние природы и концентрации выбранных ингредиентов на значение теплофизических характеристик полимерной смеси. 7) Получить регрессионную модель изменения теплофизических характеристик композиции от двух ингредиентов различной природы. Провести анализ полученных моделей; определить область минимальных и максимальных зна-

чений свойств. 8) Занести результаты работы в лабораторный журнал, построить необходимые графические зависимости.

Пример выполнения работы.

Задание. Определить теоретическую плотность, удельную теплоемкость, коэффициент теплопроводности и термический коэффициенты линейного расширения резиновой смеси РС-1 следующего состава, масс. ч.:

Каучук СКЭП-40	100
Оксид цинка	5,0
Сера	0,4
Дикумилпероксид	3,0
Мел	80

Решение. Результат расчета теоретической плотности представлен в табл. 1.2.

Для проверки рассчитаем ρ_T как

$$\rho_T = \frac{\sum m_i}{\sum V_i} = \frac{188,4}{148,8} = 1,266 \text{ г/см}^3$$

Результат расчета удельной теплоемкости приведен в табл. 1.3.

Таблица 1.2.

Пример расчета теоретической плотности

Ингредиенты	Масс.ч.	ρ , г/см ³	$V_i=m_i/\rho_i$, см ³	$\varphi=V_i/V$	$\varphi_i \cdot \rho_i$
Каучук СКЭП-40	100	0,870	114,9	0,772	0,672
Мел	80	2,680	29,85	0,201	0,538
ZnO	5	5,570	0,90	0,006	0,033
Сера	0,4	2,015	0,20	0,001	0,003
Дикумилпероксид	3	1,018	2,95	0,020	0,020
ИТОГО:	188,4		148,8	1,0	$\rho_T = 1,266$

Таблица 1.3.

Пример расчета удельной теплоемкости

Ингредиенты	Масс. ч.	C_p , Дж/(кг·К)	$g = m_i/m$	$g_i \cdot \rho_i$
Каучук СКЭП-40	100	2180	0,531	1158
Мел	80	880	0,425	374
ZnO	5	725	0,026	19
Сера	0,4	712	0,002	1
Дикумилпероксид	3	1030	0,016	16
ИТОГО:	188,4		1,0	$C_p = 1568$

Для определения коэффициента теплопроводности воспользуемся уравнением (3.36); для расчета использовалась программа "ТФХ–Расчет", разработанная на кафедре ХТПЭ ВолгГТУ.

Коэффициенты теплопроводности ингредиентов резиновой смеси, Вт/(м·К): каучук СКЭП-40 – 0,22; оксид цинка – 0,69; сера – 0,5; дикумилпероксид – 0,53; мел – 0,38. Тогда коэффициент теплопроводности резиновой смеси РС-1:

$$\lambda_{эфф} = 0,253 \text{ Вт/(м·К)}$$

В первом приближении термические коэффициенты линейного расширения композиции можно оценить по формуле (1.22). Термические коэффициенты линейного расширения ингредиентов, 1/К: СКЭПТ-40 – $260 \cdot 10^{-6}$, мел – $7 \cdot 10^{-6}$. Тогда при $\varphi_n = 0,201$ (табл. 1.2):

$$\alpha_p = 260 \cdot 10^{-6} - 0,201 \cdot (260 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-6}) = 209,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$$

Проведем более точный расчет по формуле (1.23), результаты расчета приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4.

Пример расчета термического коэффициента линейного расширения

Ингредиенты	Масс. ч.	$\alpha \cdot 10^6$, 1/К	φ	$\varphi_i \cdot \alpha_i \cdot 10^6$
Каучук СКЭП-40	100	260	0,772	200,72
Мел	80	7	0,201	1,41
ZnO	5	16	0,006	0,10
Сера	0,4	74	0,001	0,07
Дикумилпероксид	3	—*	0,020	
ИТОГО:	188,4		1,0	$\alpha_p = 202,3$

* – данные о термическом коэффициенте линейного расширения для дикумилпероксида отсутствуют. Однако учитывая, что объемное содержание этого ингредиента на порядок меньше чем наполнителя или каучука, то можно пренебречь его вкладом в общую сумму.

Разница между значениями коэффициентов, вычисленных по формулам (1.22) и (1.23) составляет 3,3 %, что несущественно при технологических расчетах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Расчет теплофизических характеристик полимерной композиции, как один из этапов проектирования изделия.
- 2) Особенности применения моделей Гамильтона–Гроссера, Миснара, Дульнева.
- 3) Сравнительные характеристики результатов, полученных экспериментальными и расчетными методами.
- 4) Особенности влияния активных наполнителей на теплофизические характеристики эластомерных композиций.

5) Влияние природы ингредиентов на теплофизические характеристики полимерной композиций.

6) Влияние концентрации органических и неорганических веществ на теплофизические свойства композиции.

7) Экспериментальные методы определения теплофизических характеристик полимеров и композиций на их основе.

8) Преимущества и недостатки расчетных и экспериментальных методов определения теплофизических свойств полимерных материалов.

Работа 1.3. Расчет эффективной теплопроводности резино-армированных систем

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью настоящей работы является ознакомление с методикой расчета теплофизических характеристик армированных полимерных композитов.

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, на которых базируется расчет теплофизических характеристик многослойных или армированных полимерных композитов; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических задач с использованием вычислительной техники и специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Получить у преподавателя задание и подготовить исходные данные для расчета. 2) Произвести расчет эффективного коэффициента теплопроводности с помощью различных моделей. 3) Занести результаты работы в лабораторный журнал. 4) Проанализировать влияние армирующих элементов на эффективную теплопроводность композита. 5)

Провести анализ используемых математических моделей. 6) Занести результаты работы в лабораторный журнал, подготовиться к отчету.

Пример выполнения работы.

Задание. Определить эффективный коэффициент теплопроводности резинометаллических композитов армированных металлокордом. Исходные данные для расчета представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5.

Геометрические характеристики и эффективная теплопроводность различных типов обрешиненного металлокорда

Шифр армированного композита	Диаметр корда, мм	Шаг расположения металлокорда h , мм	Толщина композита H , мм	Экспериментальное значение $\lambda_{эфф}$, Вт/(м·К)
5Л22	0,5	1,0	1,35	0,380
22Л15	0,9	1,67	3,2	0,350
40Л15	1,15	2,3	3,2	0,349

Решение. В таблице 1.6 представлены результаты расчетов эффективного коэффициента теплопроводности исследуемых резинометаллических композитов с помощью различных расчетных схем.

Таблица 1.6

Результаты расчета $\lambda_{эфф}$ для различных типов обрешиненного металлокорда

Шифр	$\lambda_{эфф}$, Вт/(м·К), по формуле						Эксп.
	(1.29)	(1.31)	(1.33)	(1.15)	(1.26)	(1.32)	
5Л22	0,283	0,347	7,45	0,293	0,257	0,257	0,380
22Л15	0,290	0,341	6,99	0,324	0,272	0,272	0,350
40Л15	0,281	0,341	5,14	0,290	0,256	0,256	0,349

Как видно из представленных данных, наиболее приемлемой для теоретического определения эффективного коэффициента теплопроводности резинометаллических композитов является схема параллельно-последовательной составной стенки (формула (1.31)).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Расчет теплофизических характеристик армированных полимерных композитов, как один из этапов проектирования изделия.
- 2) Особенности применения различных расчетных схем для армированных композитов.
- 3) Сравнительные характеристики результатов, полученных экспериментальными и расчетными методами.
- 4) Особенности влияния армирующих элементов на теплофизические характеристики композитов.
- 5) Экспериментальные методы определения теплофизических характеристик армированных полимерных композитов.
- 6) Преимущества и недостатки расчетных и экспериментальных методов определения теплофизических свойств армированных материалов.

Работа 1.4. Прогнозирование физических характеристик полимеров по их химическому строению

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью настоящей работы является ознакомление с методикой прогнозирования физических характеристик высокомолекулярных соединений по их химическому строению.

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными закономерностями, на которых базируется расчет физических

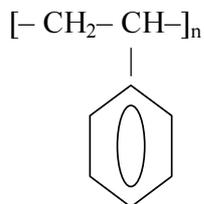
характеристик полимеров по их химическому строению; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических и научно-исследовательских задач с использованием вычислительной техники и специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Получить у преподавателя задание, подготовить и данные для расчета. 2) Произвести расчет физических характеристик полимеров с помощью программы для работы с электронными таблицами (например, Microsoft Excel). 3) Оценить отклонения расчетных и экспериментальных значений, исследуемых характеристик. 4) Занести результаты работы в лабораторный журнал. 5) Проанализировать влияние природы и строения мономерного звена на значение физических характеристик высокомолекулярных соединений.

Пример выполнения работы.

Задание. Теоретически рассчитать и сравнить с экспериментальными значениями плотность (ρ), параметр растворимости (δ), температуры деформации (T_d) и стеклования (T_c) полистирола (ПС).

Решение. Структурная формула полистирола имеет следующий вид:



Значения инкрементов атомов (ΔV_i), входящих в повторяющееся звено ПС, приведены в [6, с. 33]. Определим плотность ПС по формуле (1.2):

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{0,681 \cdot 104}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (13,1 + 8,7 + 12,7 \cdot 5 + 8,4 + 2,0 \cdot 8) \cdot 10^{-24}} = \\ &= \frac{0,681 \cdot 104}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 109,7 \cdot 10^{-24}} = 1,072 \text{ г/см}^3 \end{aligned}$$

Определим δ по формуле (1.10), используя значения ΔE_i^* , приведенные в [6, с. 328]:

$$\delta = \sqrt{\frac{8 \cdot 550,7 + 8 \cdot 47,7 + 713,0}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (13,1 + 8,7 + 12,7 \cdot 5 + 8,4 + 2,0 \cdot 8) \cdot 10^{24}}} = \sqrt{\frac{5500,2}{66,04}} = 9,1 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{\frac{1}{2}}$$

Используя значения парциальных коэффициентов (a_i) и инкрементов (b_i), учитывающих вклад сильного межмолекулярного взаимодействия, приведенные в [6, с. 81], определим T_C по формуле (1.7):

$$T_C = \frac{(13,1 + 8,7 + 12,7 \cdot 5 + 8,4 + 2,0 \cdot 8)}{(19,98 \cdot 2,0 \cdot 8) \cdot 10^{-3} + 0,5 \cdot (-55,4) \cdot 10^{-3}} = \frac{109,7}{(319,7 - 27,7)^{-3}} \approx 376 \text{ К}$$

Используя значения параметров K_i^j , учитывающих энергию химических и сильных межмолекулярных связей, распадающихся в процессе де-струкции, приведенные в [6, с. 218], определим T_D по формуле (1.9):

$$T_D = \frac{(13,1 + 8,7 + 12,7 \cdot 5 + 8,4 + 2,0 \cdot 8)}{K_C \cdot (13,1 + 8,7 + 8,4) + K_H \cdot (2,0 \cdot 3) + K_C^d \cdot (12,7 \cdot 5) + K_H^d \cdot (2,0 \cdot 5)} \cdot 10^3 =$$

$$= \frac{109,7}{1,15 \cdot 30,2 + 2,31 \cdot 6,0 + 1,92 \cdot 63,5 + 0,556 \cdot 10,0} \cdot 10^3 = \frac{109,7}{176,07} \approx 623 \text{ К}$$

В таблице 1.7 приведено сравнение расчетных и экспериментальных значений исследуемых характеристик полистирола. Как видно из представленных данных, отклонение результатов вычислительного эксперимента от реальных характеристик ПС не превышает 5 %, что вполне приемлемо для технологических расчетов.

Таблица 1.7

Результаты расчета физических характеристик полистирола

Наименование показателя	Расчетное значение	Эксперимент. значение	Откл., %
Плотность, кг/м ³	1072	1060	1,1
Температура стеклования, °С	103	105	1,9
Температура де-струкции, °С	350	360	2,8
Параметр растворимости, (кал/см ³) ^{0,5}	9,1	8,7	4,6

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Техническая физика и химия эластомеров / И.П. Петрюк, А.Н. Гайдадин, В.Ф. Каблов, А.М. Огрель / ВолгГТУ.– Волгоград, 2001.– 88 с.
2. Красовский В.Н., Воскресенский А.М., Харчевников В.М. Примеры и задачи по технологии переработки эластомеров.– Л.: Химия, 1984.– 240с.
3. Захаров Н.Д. Лабораторный практикум по технологии резины.– М.: Химия, 1988.– 256 с.
4. Бухина М.Ф. Техническая физика эластомеров.– М.: Химия, 1984.– 224 с.
5. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров.– М.: Химия, 1976.– 216 с.
6. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень.– М.: Научный мир, 1999.– 544 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЭЛАСТОМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Вулканизация – это один из самых трудоемких и энергоемких процессов резинового производства, в ходе которого происходит формирование свойств готового изделия.

При выборе температурно-временных параметров процесса вулканизации в основном используется эмпирический подход, что в ряде случаев ограничивает изготовление изделий с оптимальным комплексом свойств на достаточно высоком уровне.

Проблема установления оптимальных режимов вулканизации – это, прежде всего, проблема установления основных закономерностей прогрева изделий и определения кинетики процесса вулканизации в неизотермических условиях.

Знание вулканизационных и теплофизических характеристик резиновой смеси позволяет определить изменение температурного поля в изделии в ходе вулканизации и, связанного с ним, изменения степени вулканизации.

Большинство вулканизирующих систем (исключение составляют содержащие сульфенамидные ускорители) обеспечивают монотонное увеличение степени сшивания (присоединения серы) удовлетворительно описываемое уравнением реакции первого или дробного порядка:

$$dS/dt = k(S_0 - S_t)^n, \quad (2.1)$$

где k – кинетическая константа, линейно возрастающая с увеличением концентрации ускорителя; S_0 – начальное содержание серы; S_t – количе-

ство прореагировавшей ко времени t серы; n – порядок реакции (колеблется от 0,6 до 1,0 в зависимости от типа каучука и ускорителя).

Из выражения (2.1), а также из практических наблюдений следует, что при вулканизации не вся сера присоединяется к каучуку, часть ее остается в несвязанном свободном состоянии и может извлекаться экстрагированием (например, ацетоном) с последующим количественным определением. Обычно содержание связанной серы составляет 40-95 % от ее общего количества в смеси. С увеличением температуры вулканизации на 10° скорость присоединения серы к каучуку возрастает приблизительно в 2 раза, что можно использовать в упрощенных технологических расчетах.

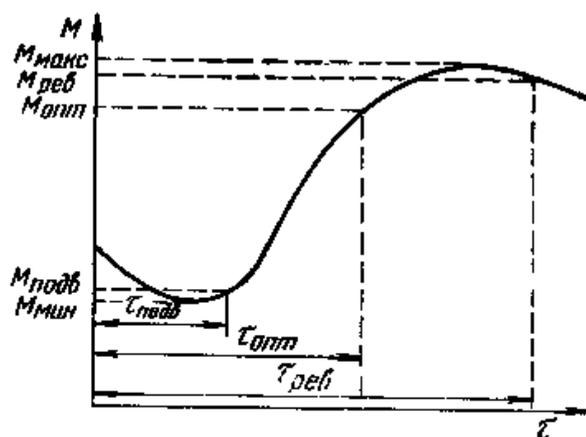


Рис. 2.1. Зависимость изменения модуля сдвига эластомерной композиции в ходе вулканизации и основные характеристики характеризующие этот процесс (схема).

В качестве меры развития процесса вулканизации наряду с количеством связанной серы и показателями структуры вулканизационной сетки на практике часто используют изменение интегрального показателя – механического сопротивления образца деформациям (рис. 2.1).

В настоящий момент не существует методов определения вулканизационных характеристик резин, которые не требовали бы никаких опытных или экспериментальных исследований. Однако, существуют подходы, которые позволяют по данным экспресс-анализа проводить расчеты и прогнозировать кинетику вулканизации. К таким испытаниям относятся: метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации по ГОСТ 10722-76 на ротационном дисковом вискозиметре Муни и метод

определения вулканизационных характеристик на вулканометре по ГОСТ 12535-84 на реометре Monsanto (рис. 2.1).

Для определения вулканизационных характеристик резин и установления их зависимости от температуры проводят испытания, по указанным выше стандартам, при нескольких постоянных температурах (не менее трех). Один из изотермических режимов испытания принимают за эталон сравнения и называют эквивалентным режимом, а температуру материала при испытании – эквивалентной или базовой температурой вулканизации.

Определение вулканизационных характеристик по данным экспресс-анализа базируется на использовании формального уравнения химической кинетики:

$$\frac{dx}{dt} = K(1-x)^n \quad (2.2)$$

где x – степень вулканизации; t – время; K – константа скорости процесса; n – кажущийся (или эффективный) порядок процесса. Зависимость K от температуры описывается уравнением Аррениуса. Однако, на практике часто эту зависимость преобразуют к следующему виду:

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right), \quad (2.3)$$

где K_0 – константа скорости реакции при температуре T_0 ; T_0 – базовая (или эквивалентная) температура; E – энергия активации процесса вулканизации; R – универсальная газовая постоянная.

В уравнение (2.2) вместо концентрации реагента подставляется значение относительного динамического модуля сдвига. Такая замена правомерна, так как степень вулканизации пропорциональна количеству прореагировавших агентов вулканизации, а модуль сдвига композиции – степени вулканизации.

Совокупность кинетических параметров процесса вулканизации совместно с зависимостью относительного показателя механических свойств

композиции (например, относительного динамического модуля сдвига) от времени для эквивалентного режима вулканизации, составляют обобщенную информацию о вулканизационных свойствах данной резиновой смеси в технологическом диапазоне температур переработки.

В ряде работ предлагается следующая методика определения кинетических характеристик процесса вулканизации и прогнозирования степени вулканизации изделия. В основе расчетов лежит система дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = 0, & t < t_{\text{и}} \\ \frac{dM}{dt} = K(1 - M)^n, & t \geq t_{\text{и}} \end{cases} \quad (2.4)$$

где M – относительный динамический модуль сдвига:

$$M = (F - F_{\text{min}}) / (F_{\text{max}} - F_{\text{min}})$$

F – текущее амплитудное значение усилия или момента сдвига, регистрируемого прибором; F_{min} , F_{max} – минимальное и максимальное его значение за период полной вулканизации образца при данной температуре (рис. 2.1); t – время вулканизации; $t_{\text{и}}$ – продолжительность индукционного периода вулканизации; K – коэффициент скорости процесса при данной температуре; n – эффективный порядок процесса.

Ввиду изотермичности режима вулканизации при испытании система уравнений (2.4) принимает вид:

$$\begin{cases} M = 0, & t < t_{\text{и}} \\ M = 1 - \exp[-K(t - t_{\text{и}})] & \text{при } t \geq t_{\text{и}}, n = 1 \\ M = 1 - [1 - (1 - n)K(t - t_{\text{и}})]^{\frac{1}{1-n}} & \text{при } t \geq t_{\text{и}}, n \neq 1 \end{cases} \quad (2.5)$$

Зависимость коэффициента скорости процесса K от температуры описывается уравнением (2.3), зависимость $t_{\text{и}}$ от температуры:

$$t_{\text{и}}(T) = t_{\text{и}(0)} \exp\left(\frac{E_{\text{и}}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right), \quad (2.6)$$

где $t_{и(0)}$ – продолжительность индукционного периода для эквивалентного режима вулканизации; $E_{и}$ – энергия активации процесса индукционного периода.

Константы K_0 , $t_{и(0)}$, E , $E_{и}$, n , принимающие конкретные числовые значения для данной резиновой смеси, составляют совместно с уравнениями (2.4) обобщенную информацию о кинетических свойствах данной смеси и используются для расчета переменных и постоянных температурно-временных режимов вулканизации. Таким образом, подставляя в уравнения (2.3), (2.6), (2.5) значения температуры и времени, можно определить степень вулканизации резиновой смеси, выраженную через M .

В основу методики НИИРП также положено уравнение (2.2). Однако, при этом устанавливается допущение, что процесс вулканизации описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Решая (2.2) с учетом (2.3), получают следующую интегральную зависимость неизотермической вулканизации резиновой смеси:

$$\ln \frac{1-x}{Q} = -K_0 \int_0^{\tau} \exp\left(-\frac{E}{R} \left[\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_0} \right]\right) dt, \quad (2.7)$$

где Q – коэффициент, характеризующий длительность индукционного периода; K_0 – константа скорости реакции первого порядка при температуре T_0 ; τ – продолжительность процесса вулканизации; $T(t)$ – функция изменения температуры от времени в контролируемой точке.

Степень вулканизации по этой методике предлагается определять как

$$x = \frac{G' - G'_0}{G'_\infty - G'_0},$$

где G'_0 , G'_∞ , G' – минимальное, максимальное и текущее значение вещественной части комплексного динамического модуля сдвига материала при вулканизации:

$$G' = \frac{0,26(1,15M - 0,5)}{\beta_0 - 0,005(1,15M - 0,5)},$$

где M – момент, определяемый с помощью реометра Monsanto; β_0 – угол отклонения ротора.

Определив константы процесса Q , K_0 , E , зная функцию изменения температуры от времени, по уравнению (2.7) можно рассчитать значение степени вулканизации изделия в любой контролируемой точке.

В инженерной практике чаще всего нет необходимости определять степень вулканизации материала в большом числе точек по сечению изделия, достаточно выбрать наиболее ответственные участки, различающиеся глубиной протекания процесса вулканизации. Это приводит к возможности формулировки нестационарных задач теплопроводности с одномерным потоком теплоты, решаемых в ортогональных системах координат, связанных с характерными линиями теплового потока и изотермами для данного изделия.

Наиболее общее уравнение одномерной нестационарной задачи теплопроводности имеет следующий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_V, \quad (2.8)$$

где T – температура; t – время; x – пространственная координата; a – коэффициент температуропроводности; Q_V – мощность распределенного источника теплоты.

Коэффициент температуропроводности связан с теплофизическими характеристиками материала соотношением:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}. \quad (2.9)$$

Ввиду разнообразия применяемых на практике типоразмеров и конструкций изделий, а также температурно-временных режимов их вулканизации наиболее удобными в расчете температурных полей являются численные методы.

Уравнение (2.8) описывает медленное перераспределение температуры в одномерной среде, происходящее неволновым диффузионным образом через хаотическое неупорядоченное движение переносчиков тепла (заметим, что уравнение (2.8) с аналогичным успехом описывает любой медленный диффузионный процесс и в каждом конкретном случае имеет соответствующее название). Характерная особенность решения уравнения (4.8) заключается в том, что всякое неоднородное начальное распределение $T(x, t=0)$, $x \in [0, L]$, не переносится вдоль x в виде волны, а постепенно "размазывается", так что происходит выравнивание распределения $T(x)$.

При численном решении уравнения (2.8) строить непрерывные распределения нет возможности, поэтому приходится использовать конечно-разностную аппроксимацию, т.е. вычислять значения $T(x, t)$ в дискретных пространственно-временных узлах $T = T(x_i, t_j) = T_i^j$ (рис. 2.2). Для аппроксимации первой производной по времени требуется использовать значения T в двух или более различ-

ных моментах времени T и T^{+1} , и, как минимум, три значения T_{i-1} , T_i , T_{i+1} для аппроксимации второй производной по пространственной координате. Соответственно, разностные схемы оказываются двух- (и более) слойными по

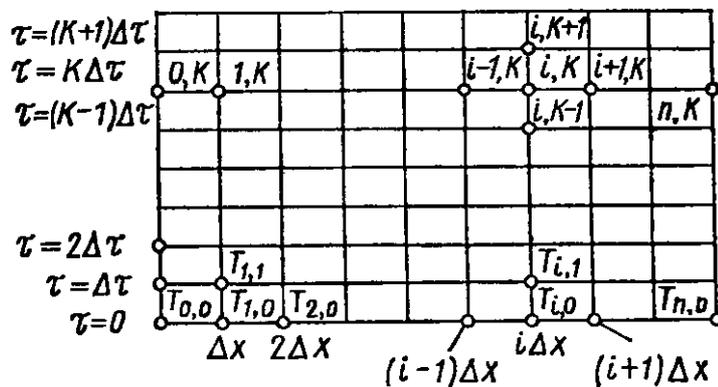


Рис. 2.2. Пространственно-временная сетка численного дифференцирования уравнения (2.8) (к выводу (2.10) и (2.13)).

времени и трех- (и более) слойными по координате. В зависимости от того на каком временном слое аппроксимируется правая часть уравнения (2.8) различают явные и неявные схемы.

Простейшая явная схема имеет вид

$$\frac{T_i^{j+1} - T_i^j}{\tau} = a \frac{T_{i+1}^j - 2T_i^j + T_{i-1}^j}{h^2}, \quad (2.10)$$

$$i = 0, 1, \dots, N; \quad N = L/h; \quad j = 0, 1, \dots$$

где τ и h – шаги по времени и координате. Для удобства мы здесь выбрали однородную пространственно-временную сетку: $\tau = t_{j+1} - t_j = \text{const}$, $h = x_{i+1} - x_i = \text{const}$ для любых i и j .

Если известно распределение T_i на j -м временном слое, то значение T^{j+1} в каждом i -м узле определяется из (2.10) явным образом:

$$T_i^{j+1} = \frac{\tau a}{h^2} T_{i+1}^j + \left(1 - 2 \frac{\tau a}{h^2}\right) T_i^j + \frac{\tau a}{h^2} T_{i-1}^j. \quad (2.11)$$

Значения T в узлах $i = 1$ и $i = N - 1$, примыкающих к граничным, вычисляются с использованием граничных условий в точках $i = 0$ и $i = N$.

Схема (2.10) *условно устойчива*. Иначе говоря, при достаточно больших шагах интегрирования по времени τ , превышающих характерное диффузионное время $t_{diff} \sim h^2/D$, за которое возмущение переносится на расстояние $\sim h$ диффузионным образом, численное решение начинает неограниченно расти, так что спустя конечное число шагов происходит переполнение и остановка расчета. Это явление называется *численной неустойчивостью* и связано с тем, что в схеме учитывается поступление информации в узел i только от соседних узлов $i - 1$ и $i + 1$, в то время как при $\tau > t_{diff}$ информация должна поступать также и от более далеких узлов. Анализ устойчивости схемы (2.10) дает точную границу:

$$\frac{\tau a}{h^2} \leq \frac{1}{2}. \quad (2.12)$$

Таким образом, при расчете температурного поля с помощью *явной схемы* количество узлов в пространственно-временной сетке должно обеспечивать выполнение условия (2.12).

В неявной схеме переменные на $j+1$ -м временном слое задействованы в трех соседних узлах

$$\frac{T_i^{j+1} - T_i^j}{\tau} = a \frac{T_{i+1}^{j+1} - 2T_i^{j+1} + T_{i-1}^{j+1}}{h^2}, \quad (2.13)$$

а потому явно выразить T^{j+1} через T^j нельзя. Система алгебраических уравнений (2.13) относительно неизвестных T^{j+1} решается методом прогонки.

Решение для T_i^{j+1} ищется в виде

$$T_{i+1}^{j+1} = K_{i+1} T_{i+1}^{j+1} + L_{i+1}, \quad (2.14)$$

где K_{i+1} и L_{i+1} – прогоночные коэффициенты. Прогонка начинается с узла $i = 0$. При этом из левого граничного условия определяются коэффициенты K_l и L_l .

Подставляя (2.14) в систему (2.13), получают рекуррентные уравнения для определения K и L :

$$\begin{aligned} K_{i+1} &= \frac{\tau a / h^2}{1 + \tau a (2 - K_i) / h^2}, \\ L_{i+1} &= \frac{T_i^j + \tau a L_i / h^2}{1 + \tau a (2 - K_i) / h^2}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Прогоняя "вперед" по формулам (2.15), начиная с первых K_l и L_l , находят все K и L вплоть до K_N и L_N . Правое граничное условие используют для того, чтобы начать прогонку "назад".

Вычислив T_N^{j+1} , далее по формулам (2.14) прогоняют "назад" от $i=N-1$ до $i = 1$ и находят все T_i^{j+1} .

Понятно, что неявную схему реализовать несколько сложнее, чем явную, однако запас устойчивости при этом, как правило, существенно повышается. В частности схема (2.13) устойчива при любом шаге τ . Это связано с тем фактом, что в уравнениях (2.13) переменные T_i^{j+1} самоцепляются. Если изменить значения T в некотором узле (i, j) , то это приведет к тому, что изменятся значения на всем $j+1$ -м временном слое, а не только в узлах $(i-1, j+1)$ и $(i+1, j+1)$, как в случае явной схемы. Другими словами, информация в каждый узел сетки попадает не только от смежных

узлов, но от всех узлов в целом вне зависимости от величины шага τ , и потому ограничений на шаг интегрирования не возникает.

Таким образом, с помощью уравнений (2.11) или (2.14) можно определить в любой точке изделия изменение температурного поля, которое используется при расчете степени вулканизации эластомерного материала.

Из технологической практики хорошо известно, что размеры формованного резинового изделия всегда меньше, чем форма, в которой оно вулканизовалось. Разность размеров готового изделия и формы, измеренную при комнатной температуре и выраженную в процентах, называют *степенью усадки*. Так как для размеров изделия часто возможны очень малые допуски, то важно знать степень усадки, чтобы учесть ее при конструировании пресс-формы.

Усадку резины при охлаждении, с одной стороны, можно считать положительным фактором, так как при одинаковых значениях теплового расширения резины и материала пресс-формы извлечение вулканизата из формы было бы связано с определенными трудностями. С другой стороны, это обстоятельство затрудняет изготовление изделий точных размеров. Послевулканизационную усадку можно уменьшить нагреванием и вулканизацией изделия при более низких температурах, более высоким наполнением смеси и выбором типа каучука, наполнителя и материала пресс-формы.

Степень усадки определяется главным образом разностью коэффициентов теплового расширения вулканизата и материала пресс-формы, а также температурой вулканизации. Резиновая смесь после вулканизации при охлаждении до комнатной температуры сжимается сильнее, чем форма, так как ее коэффициент расширения на порядок выше. Следовательно, степень усадки будет увеличиваться с ростом разницы между коэффициентами теплового расширения между эластомером и материалом формы. Основная трудность при определении степени усадки заключается в том, что

коэффициент теплового расширения вулканизата меняется в зависимости от состава. В основном справедливо положение, согласно которому коэффициент расширения тем больше, чем выше содержание каучука в смеси. Опыты показали, что ускорители, противостарители, мягчители, смолы, воск, фактис, регенерат и сера влияют на коэффициент расширения так же, как и содержание каучука; поэтому при оценке ожидаемой степени усадки их следует брать в расчет наравне с содержанием каучука.

Меньшее значение для *степени усадки* имеет не зависящее от температуры сокращение объема, связанное с уплотнением упаковки каучука в результате химической реакции между ним и серой. Опыты показали, что при обычной дозировке серы для резиновых смесей оно менее 0,1 %. Так как усадка в наполненных смесях вследствие меньшего содержания каучука снижается, то влияние последнего фактора оказывается в пределах ошибки определения, и поэтому им в большинстве случаев можно пренебречь.

Таким образом, термическая усадка преобладает над химической. Это учитывают на практике, принимая во внимание только разницу между коэффициентами теплового расширения материалов. Продолжительность вулканизации и вальцевания при приготовлении смеси практически не влияет степень усадки.

Предлагается следующая формула для расчета степени послевулканизационной усадки:

$$s = \Delta T(K \cdot \Delta A + \Delta F + \Delta H) , \quad (2.16)$$

где ΔT – разность между температурой вулканизации и комнатной температурой; K – объемное содержание каучука и растворимых в ацетоне веществ; ΔA – разность между коэффициентами теплового расширения каучука и материала пресс-формы; ΔF – разность между коэффициентами теплового расширения наполнителей и материала пресс-формы; ΔH – раз-

ность между коэффициентами теплового расширения растворимых в ацетоне вспомогательных веществ и каучука.

Пренебрегая малыми значениями ΔF и ΔH в (2.16) получают приближенное уравнение:

$$s = \Delta T \cdot \Delta A \cdot K . \quad (2.17)$$

Формула (2.17) справедлива при условии, что наполнители имеют тот же коэффициент расширения, что и материал пресс-формы, а растворимая в ацетоне часть – тот же коэффициент расширения, что и каучук, и поэтому не оказывают влияния на степень усадки.

Анализируя формулы (2.16)-(2.17), можно сделать вывод, что в их основе лежит следующая математическая зависимость:

$$s = (\alpha_p - \alpha_\phi) \cdot \Delta T \cdot 100 , \quad (2.18)$$

где α_p , α_ϕ – коэффициенты линейного расширения резины и материала пресс-формы соответственно, $1/K$.

Точность вычисления степени усадки по составу смеси ограничивается еще тем, что в анизотропных вулканизатах сокращение объема резины при охлаждении происходит не одинаково во всех направлениях. Степень ориентации предсказать нельзя, что затрудняет введение соответствующей поправки.

Еще более затруднено прогнозирование степени усадки резиноармированных изделий. Это связано, во-первых, с анизотропностью таких систем, то есть зависимостью их свойств от координаты и направления измерения. Во-вторых, в образующихся поверхностных слоях на границе раздела фаз резины и арматуры, усадка происходит совсем по другим закономерностям, чем в объеме. В-третьих, в резинокордных композитах в корде вследствие нагрева возникают усадочные напряжения, под действием которых нити укорачиваются. Экспериментально показано, что корду присуща усадка формоизменения: при сокращении длины нити во время

нагрева диаметр ее увеличивается. Усадка формоизменения на порядок выше изотропной усадки вследствие температурного охлаждения или расширения.

В резинокордной системе резина деформируется в направлении нитей совместно с кордом до нарушения прочности связи. Если пренебречь неоднородностью локальных деформаций и втягиванием усаживающихся нитей корда в резину при нагреве, то можно оперировать усредненными макроскопическими деформациями системы. При этом преобладающей будет усадка формоизменения корда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 2.1. Расчет кинетических параметров процесса вулканизации

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью настоящей работы является ознакомление с методикой расчета кинетических параметров вулканизации эластомерных композиций по данным, полученным на реометре Monsanto.

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, на которых базируется расчет кинетических параметров процесса вулканизации; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических задач с использованием вычислительной техники и специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Получить у преподавателя задание; оценить рецепт полимерного материала, установить и оценить ингредиенты, влияющие на кинетику вулканизации материала. 2) Подготовить исходные данные для

расчета. 3) Найти и запустить программу *vul.exe*. 4) Произвести расчет кинетических параметров реакции вулканизации смеси. 5) Занести результаты работы в лабораторный журнал, оценить величину энергии активации и порядка реакции вулканизации.

Пример выполнения работы.

Задание. Определить вулканизационные характеристики резиновой смеси РС-1. Значения момента вращения ротора реометра Monsanto при различных температурах, необходимые для расчета, приведены в табл. 2.1.

Решение. Для определения вулканизационные характеристики воспользуемся методикой НИИРПа; для расчета использовалась программа "Вулкаметрия", разработанная на кафедре ХТПЭ ВолгГТУ.

В результате расчета были получены следующие вулканизационные характеристики: энергия активации процесса $E = 71,8$ кДж/моль; коэффициент индукционного периода $Q = 1,2$; базовая температура $T_0 = 160$ °С; константа скорости при $T_0 - K_0 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; время индукционного периода при $T_0 - t_{и(0)} = 1$ мин.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1) Моделирование процесса вулканизации, как один из этапов проектирования резинотехнического изделия.

2) Особенности использования различных методов расчета кинетических параметров реакции вулканизации материала.

3) Экспериментальные и расчетные методы определения оптимума вулканизации.

4) Особенности влияния различных ингредиентов на кинетику вулканизации композиции.

5) Преимущества и недостатки расчетных и экспериментальных методов определения оптимума вулканизации.

Таблица 2.1.

Данные, полученные на реометре Monsanto
при различных температурах

Время вулканизации, мин.	Момент вращения, фунт·дюйм	Степень вулканизации, %
при температуре – 120 °С		
5	14,4	0
10	15,8	2,6
20	21,6	12,6
30	30,6	30,2
40	35,5	41,1
50	40,6	52,0
60	43,8	60,6
70	45,2	63,9
80	46,3	66,7
90	58,0	100,0
при температуре – 140 °С		
3	14,2	0
5	18,4	7,2
10	31,8	33,0
15	39,2	49,3
20	44,4	62,5
30	50,2	77,2
40	53,0	85,5
50	55,0	91,6
60	56,6	96,0
70	58,0	100,0
при температуре – 160 °С		
1	13,4	0
2	17,0	6,1
5	36,2	43,5
10	48,5	73,4
15	53,0	85,5
20	58,0	100

Работа 2.2. Расчет нестационарного температурного поля в многослойном композите

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью настоящей работы является ознакомление с методикой расчета нестационарного температурного поля в многослойных, в том числе армированных, эластомерных композитах.

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, на которых базируется расчет нестационарного температурного поля; знакомство с численными методами решения дифференциального уравнения теплопроводности, в частности, с конечно-разностными схемами; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических задач с использованием вычислительной техники и специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Получить у преподавателя задание и подготовить исходные данные для расчета. 2) Найти и запустить программу *termo.exe*. 3) Определить или выбрать в моделируемом объекте точки для контроля температуры. 4) Запустить расчет. Определить эпюру изменения температуры по глубине, зависимость изменения температуры в контролируемых точках от времени. 5) Занести результаты работы в лабораторный журнал, построить необходимые графические зависимости.

Пример выполнения работы.

Задание. Рассчитать изменение температурного поля в кассете, предназначенной для испытания резин на стойкость к высокотемпературному старению в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха (рис. 2.3). Кассета изготовлена из алюминия, толщина крышек и изолирующих пластин – 2 мм. Нагреванию подвергаются четыре образца, изготовленных из резиновой смеси РС-1, состав и теплофизические характеристики которой

приведены в примере выполнения лабораторной работы 1.2; толщина резиновых образцов – 2 мм. Определить время прогрева кассеты ($t_{\text{пр}}$), если процесс старения осуществляется при температуре 200 °С.

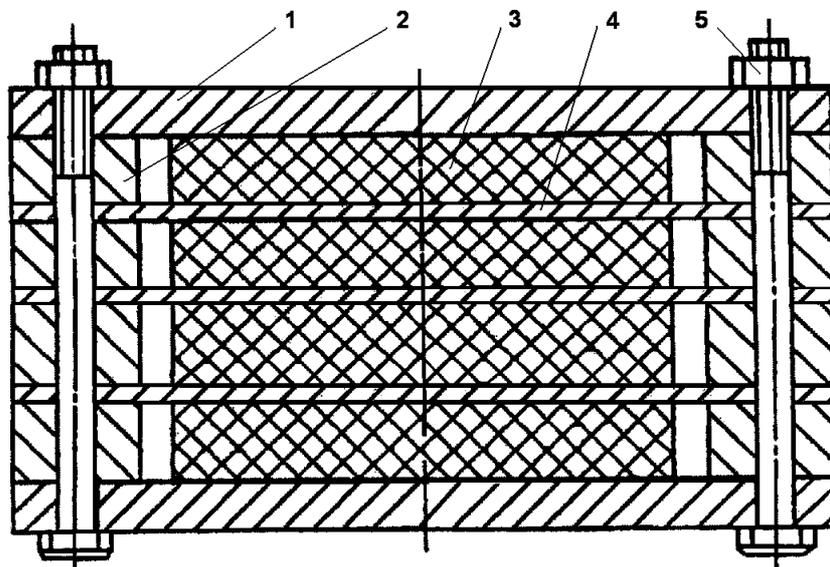


Рис. 4.1. Схема кассеты для старения резин в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха: 1 – крышка; 2 – ограничитель; 3 – образец; 4 – изолирующая пластина; 5 – болт и гайка.

Решение. Определим коэффициент температуропроводности резиновой смеси по формуле (2.9):

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} = \frac{0,253}{1266 \cdot 1568} = 12,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$$

Аналогично, определим коэффициент температуропроводности крышек и изолирующих пластин (теплофизические характеристики для алюминия: $\lambda = 237 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, $\rho = 2689 \text{ кг}/\text{м}^3$, $C_p = 902 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$):

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} = \frac{237}{2689 \cdot 902} = 9,77 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$$

Для определения $t_{\text{пр}}$ необходимо контролировать изменение температуры в наименее прогреваемом слое. Для определения наименее прогрева-

емых точек в кассете построим эпюру изменения температуры по её объёму через 60 секунд после начала нагрева. Результаты расчета представлены на рис. 2.4.

Таблица 2.2.

Результаты расчета для слоя материала на глубине 10 мм

Время, мин.	0	2	4	6	8	10
Температура, °С	25	130	178	193	197	199

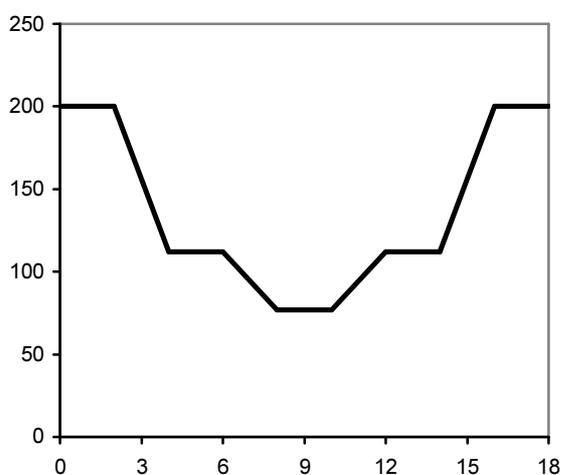


Рис. 2.4. Изменение температуры в кассете по объёму через 1 мин.

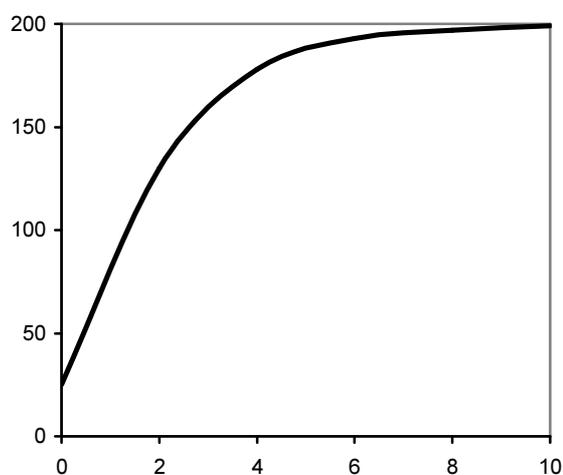


Рис. 2.5. Изменение температуры в центре кассеты.

Как видно из представленных данных, наименее прогреваемыми являются поверхности образцов, прилегающих к центральной изолирующей пластине, поэтому для контроля выберем точку на глубине 9 мм от поверхности кассеты. Результаты расчета в контрольной точке представлены в табл. 2.2. и на рис. 2.5. Как видно из результатов расчета, за $t_{пр}$ можно принять $t = 10$ мин.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1) Моделирование процесса нестационарного прогрева, как один из этапов проектирования резинотехнического изделия.

- 2) Кинетические особенности изменения температуры крупногабаритного резинотехнического изделия в процессе прогрева.
- 3) Определение оптимального времени нагрева.
- 4) Выбор и определение контрольных точек в моделируемом объекте.
- 5) Преимущества и недостатки численных методов решения нестационарной задачи теплопроводности.
- 6) Экспериментальные методы определения нестационарного температурного поля в крупногабаритных резинотехнических изделиях.

Работа 2.3. Расчет нестационарного температурного поля и степени вулканизации

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью настоящей работы является ознакомление с методикой расчета нестационарного температурного поля; моделирование процесса вулканизации резиновой смеси в неизотермическом режиме прогрева.

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, на которых базируется расчет процесса неизотермической вулканизации; знакомство с численными методами решения дифференциального уравнения теплопроводности, в частности, с конечно-разностными схемами; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических задач с использованием вычислительной техники и специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Получить у преподавателя задание и подготовить исходные данные для расчета. 2) Найти и запустить программу *termo.exe*. 3) Определить или выбрать в моделируемом объекте точки для контроля температуры и степени вулканизации. 4) Задаться предполагаемым време-

нем вулканизации и запустить расчет. Определить эпюру изменения температуры и степени вулканизации по глубине, зависимость их изменения от времени, оптимальное время вулканизации изделия. 5) Занести результаты работы в лабораторный журнал, построить необходимые графические зависимости.

Пример выполнения работы.

Задание. Рассчитать изменение температурного поля и степени вулканизации в пластине толщиной 20 мм, изготовленной из резиновой смеси РС-1, состав и теплофизические характеристики которой приведены в примере выполнения лабораторной работы 1.2. Определить оптимальное время вулканизации пластины ($t_{\text{опт}}$), если процесс осуществляется в прессе при температуре 150 °С и степень вулканизации резиновой смеси должна быть не менее 80%.

Решение. Определим коэффициент температуропроводности резиновой смеси по формуле (2.9):

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} = \frac{0,253}{1266 \cdot 1568} = 12,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$$

Вулканизационные характеристики, необходимые для расчета степени вулканизации резиновой смеси (см. пример выполнения лабораторной работы 2.1): $E = 71,8$ кДж/моль; $Q = 1,2$; $T_0 = 160$ °С; $K_0 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Для определения $t_{\text{опт}}$ необходимо контролировать изменение температуры и степени вулканизации в наименее прогреваемом слое. Учитывая, что пластина симметрична, то наименее прогреваемый слой материала будет находиться на глубине 10 мм. Результаты расчета представлены в таблице 2.3. Как видно из результатов расчета, в качестве $t_{\text{опт}}$ можно принять $t = 35$ мин. Графическая зависимость температуры и степени вулканизации пластины на глубине 10 мм в ходе прогрева представлена на рис. 2.6.

Таблица 2.3.

Результаты расчета для слоя материала на глубине 10 мм

Время, мин.	Температура, °С	Степень вулканиза- ции, %	Время, мин.	Температура, °С	Степень вулканиза- ции, %
1:00	22.86	0.00	31:00	149.48	71.57
2:00	38.27	0.00	32:00	149.57	73.87
3:00	56.15	0.00	33:00	149.64	75.98
4:00	71.98	0.00	34:00	149.69	77.93
5:00	85.30	0.00	35:00	149.74	79.73
6:00	96.37	0.00	36:00	149.78	81.38
7:00	105.55	0.00	37:00	149.81	82.91
8:00	113.15	0.00	38:00	149.84	84.30
9:00	119.46	0.00	39:00	149.86	85.59
10:00	124.69	0.00	40:00	149.88	86.77
11:00	129.02	0.00	41:00	149.89	87.86
12:00	132.61	0.00	42:00	149.91	88.86
13:00	135.58	0.00	43:00	149.92	89.77
14:00	138.04	1.75	44:00	149.93	90.61
15:00	140.09	6.56	45:00	149.93	91.38
16:00	141.78	11.58	46:00	149.94	92.09
17:00	143.18	16.69	47:00	149.95	92.74
18:00	144.35	21.82	48:00	149.95	93.34
19:00	145.31	26.88	49:00	149.95	93.89
20:00	146.11	31.82	50:00	149.96	94.39
21:00	146.77	36.59	51:00	149.96	94.85
22:00	147.32	41.15	52:00	149.96	95.28
23:00	147.77	45.48	53:00	149.96	95.67
24:00	148.15	49.57	54:00	149.97	96.02
25:00	148.46	53.42	55:00	149.97	96.35
26:00	148.72	57.02	56:00	149.97	96.65
27:00	148.93	60.38	57:00	149.97	96.93
28:00	149.11	63.50	58:00	149.97	97.18
29:00	149.26	66.40	59:00	149.97	97.41
30:00	149.38	69.09	1:00:00	149.97	97.63

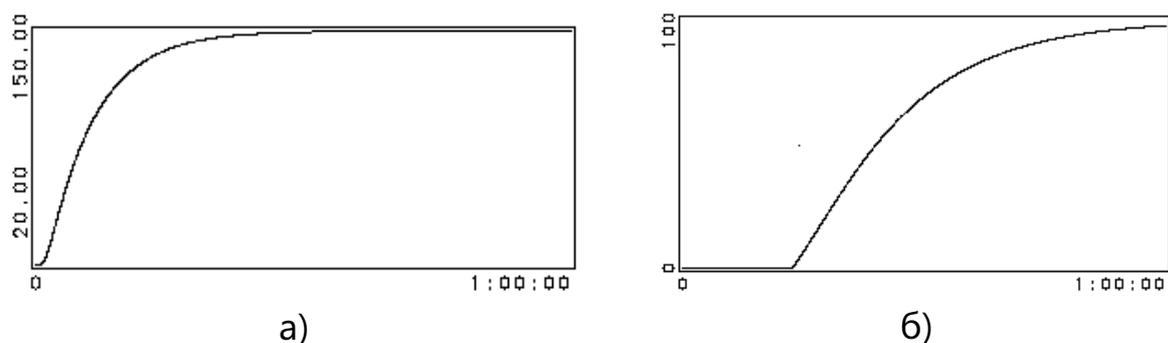


Рис. 2.6 Изменение температуры (а) и степени вулканизации (б) резиновой смеси РС-1.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Моделирование процесса вулканизации, как один из этапов проектирования резиновой смеси или изделия на ее основе.
- 2) Кинетические особенности изменения свойств полимерного материала в результате вулканизации.
- 3) Кинетические особенности изменения температуры и степени вулканизации крупногабаритного резинотехнического изделия в процессе вулканизации.
- 4) Определение оптимального времени вулканизации.
- 5) Выбор и определение контрольных точек в моделируемом объекте.
- 6) Преимущества и недостатки численных методов решения нестационарной задачи теплопроводности.
- 7) Экспериментальные методы определения нестационарного температурного поля и оптимального времени вулканизации крупногабаритных резинотехнических изделий.

Работа 2.4. Расчет термической усадки полимерной композиции

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью настоящей работы является ознакомление с методикой теоретического определения по-

слеувулканизационной усадки резиновой смеси, исследование влияния состава полимерной композиции, температурных режимов ее отверждения на термическую усадку материала.

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, на которых базируется расчет термической усадки полимерного материала; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических задач с использованием специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Получить у преподавателя задание и подготовить исходные данные для расчета. 2) Найти и запустить программу *usadka.exe*. 3) Задаться температурой вулканизации и исследовать влияние материала пресс-формы на термическую усадку полимерной композиции. Результаты расчета занести в лабораторный журнал. 4) Исследовать влияние температуры переработки (отверждения) на термическую усадку полимерной композиции. Результаты расчета занести в лабораторный журнал. 5) Задаться температурой вулканизации и материалом пресс-формы, оценить влияние характерных добавок (наполнителя, пластификатора) на послеувулканизационную усадку композиции. Результаты расчета занести в лабораторный журнал. 6) Построить необходимые графические зависимости.

Пример выполнения работы.

Задание. Определить степень усадки эластомерной композиции, изготовленной из резиновой смеси РС-1, условия вулканизации приведены в примере лабораторной работы 2.3. Определить зависимость степени послеувулканизационной усадки резины РС-1 от температуры. Коэффициент линейного расширения стали – $12 \cdot 10^{-6}$ 1/К.

Решение. Определим степень послеувулканизационной усадки резиновой смеси по формуле (2.18). Коэффициент линейного расширения резины РС-1 – $202,3 \cdot 10^{-6}$ 1/К (см. пример лабораторной работы 1.2). Тогда

$$s = (\alpha_p - \alpha_\phi) \cdot \Delta T \cdot 100 = (209,1 - 12,0) \cdot 10^{-6} \cdot (150 - 25) \cdot 100 \approx 2,5 \%$$

и зависимость степени усадки резиновой смеси РС-1 от температуры представлена на рис. 2.7.

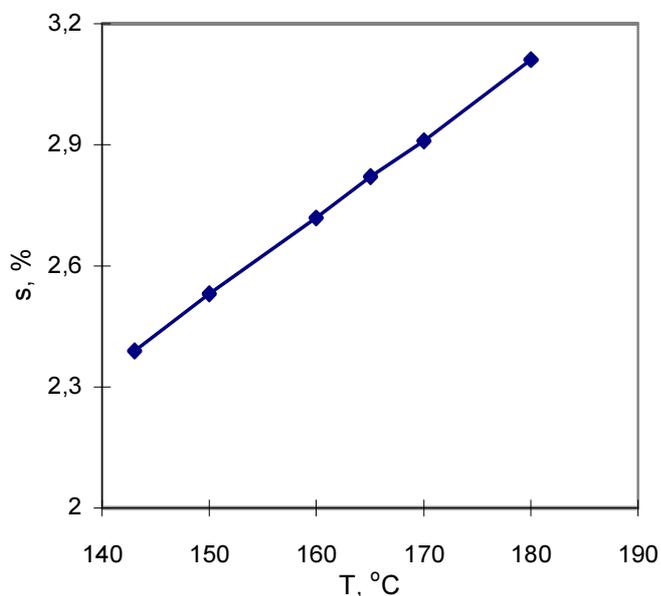


Рис. 2.7. Зависимость степени послевулканизационной усадки резиновой смеси РС-1 от температуры.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Моделирование процесса вулканизации, как один из этапов проектирования резиновой смеси или изделия на ее основе.
- 2) Особенности изменения свойств полимерного материала в результате структурирования.
- 3) Основные факторы, влияющие на степень послевулканизационной усадки полимерных композитов.
- 4) Экспериментальные методы определения коэффициента теплового расширения материала.
- 5) Экспериментальные методы определения степени послевулканизационной усадки полимерной композиции.

6) Преимущества и недостатки экспериментальных и теоретических методов определения термической усадки полимеров.

7) Проектирование оснастки, анализ размеров изделия и пресс-формы в технологической практике (по ГОСТ, справочным материалам).

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Техническая физика и химия эластомеров / И.П. Петрюк, А.Н. Гайдадин, В.Ф. Каблов, А.М. Огрель / ВолгГТУ.– Волгоград, 2001.– 88 с.

2. Красовский В.Н., Воскресенский А.М., Харчевников В.М. Примеры и задачи по технологии переработки эластомеров.– Л.: Химия, 1984.– 240с.

3. Гофманн В. Вулканизация и вулканизирующие агенты.– Л.: Химия, 1968.– 464 с.

4. Лукомская А. И., Баденков П. Ф., Кеперша Л. М. Расчеты и прогнозирование режимов вулканизации резиновых изделий.– М.: Химия, 1978.– 280 с.

5. Шеин В.С., Шутилин Ю.Ф. Гриб А.П. Основные процессы резинового производства.– Л.: Химия, 1988.– 160 с.

6. Лабораторный практикум по технологии резины / Н.Д. Захаров, О.А. Захаркин, Г.И. Кострыкина [и др.]– М.: Химия, 1988.– 256 с.

7. Бухина М.Ф. Техническая физика эластомеров.– М.: Химия, 1984.– 224 с.

8. Юдаев Б.Н. Техническая термодинамика. Теплопередача.– М.: Высшая школа, 1988.– 479 с.

9. Методика М 405 346-76. Резины. Метод определения степени вулканизации в резино-технических изделиях посредством автоматического вычислительного устройства АБУ-2 конструкции НИИРП.– М.: НИИРП, 1976.– 20 с.

10. Уплотнения и уплотнительная техника / Л.А Кондаков, А.И. Голубев, В.В. Гордеев и др.– М.: Машиностроение, 1994.– 448 с.

11. Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине.– М.: Химия, 1989.– 398 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ И СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Описание поведения и прогнозирование состояния сложных технических объектов часто затруднено отсутствием достаточного количества математических моделей. В ряде случаев простым выходом из ситуации является использование регрессионных закономерностей, получаемых в ходе планирования эксперимента. К сожалению, регрессионные закономерности не дают представлений о типе протекающих в системе процессов и не могут быть использованы вне области планирования эксперимента. При этом их достоинством является способность описания любого объекта при полном соблюдении алгоритма активного эксперимента.

Процессы, протекающие в многофазных и многокомпонентных системах, как правило, не удается описать линейными регрессионными закономерностями. Для повышения точности описания необходимо использовать математические модели более высокого порядка. Подобная стратегия приводит к необходимости использования ортогонального композиционного планирования эксперимента. Получаемая в результате математическая модель второго порядка позволяет описать достаточно сложные изменения функции отклика. В этом случае задачей исследователя является точное выполнение алгоритма получения, верная оценка адекватности и получении навыков работы с регрессионной моделью.

Планирование эксперимента – это оптимальное (наиболее эффективное) управление ходом эксперимента с целью получения максимально возможной информации на основе минимально допустимого количества опытных данных. Под экспериментом понимают совокупность операций

совершаемых над объектом исследования с целью получения информации о его свойствах. Эксперимент, в котором исследователь по своему усмотрению может изменять условия его проведения, называется активным экспериментом. В противном случае эксперимент является пассивным.

Перед проведением планирования активного эксперимента необходимо собрать дополнительную информацию об исследуемом объекте. Для получения дополнительной информации можно использовать результаты пассивного эксперимента, осуществлявшегося в предыдущих исследованиях или описанного в литературе. Планирование эксперимента позволяет варьировать все факторы и получать одновременно оценки их влияния. При этом удастся избежать корреляции между коэффициентами уравнения регрессии. В случае статистического подхода математическая модель объекта или процесса представляется в виде полинома, то есть отрезка ряда Тейлора, в который разлагается неизвестная функция:

$$y(x_1, \dots, x_k) = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{\substack{i,j,u=1 \\ i \neq j \neq u}}^k b_{iju} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_u + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot x_i^2 + \dots \quad (3.1)$$

где b_0 – свободный член; b_i – линейные эффекты; b_{ij} – эффекты парного взаимодействия; b_{ii} – квадратичные эффекты; b_{iju} – эффекты тройного взаимодействия.

Объект исследования схематически можно представить в виде системы «черный ящик» (рис. 3.1).

Суть системы «черный ящик» состоит в изучении зависимости отклика системы Y на изменение входных измеряемых и управляемых параметров $X(x_1, x_2, \dots, x_n)$ при действии случайных факторов $W(w_1, w_2, \dots, w_k)$, которые называют «шумом» объекта. Комплекс параметров X называют основным, он определяет условия эксперимента. Выходным параметром Y может являться любые технологические или технические показатели исследуемого процесса. Случайным будет считаться любой фактор, не вошедший в основной комплекс входных параметров.

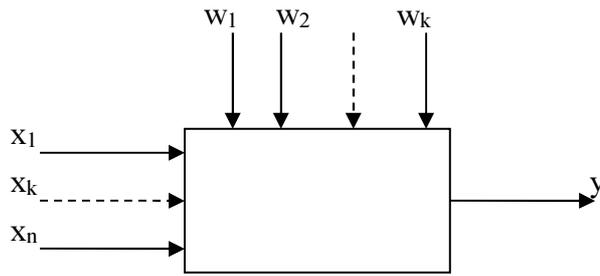


Рис. 3.1. Система «Черный ящик».

При описании области, близкой к экстремуму, чаще других применяют полиномы второго порядка, что связано в первую очередь с тем, что полиномы второго порядка легко поддаются систематизации и исследованию на экстремум. При этом число опытов N должно быть не меньше числа определяемых коэффициентов в уравнении регрессии второго порядка для k факторов:

$$y(x_1, \dots, x_k) = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot x_i^2. \quad (3.2)$$

Для описания поверхности отклика полиномами второго порядка независимые факторы должны принимать не менее трех разных значений.

С целью сокращения числа опытов используют композиционные (последовательные) планы. Композиционный план состоит из экспериментов полного факторного эксперимента (ПФЭ) 2^k ($k \leq 5$), к которым добавляют эксперимент в центре плана и в $2k$ звездных точках, расположенных на осях фиктивного пространства, координаты которых: $(\pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$, ..., $(0, \dots, 0, \pm\alpha)$, где α – расстояние от центра плана до звездной точки – «звездного плеча». Общее количество опытов рассчитывается по формуле:

$$N = N_0 + 2k + n_0, \quad (3.3)$$

где n_0 – количество опытов в центре плана, k – число факторов, N_0 – число

опытов полного факторного эксперимента 2^k .

Композиционные планы легко приводятся к ортогональным, выбором звездного плеча α . Длина «звездного плеча» α рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sqrt{N_0 N} - N_0}{2}} \quad (3.4)$$

Значение «звездного плеча» зависит от числа полных повторений эксперимента в центре плана.

Для двухфакторного эксперимента уравнение регрессии (3.2) примет следующий вид:

$$y(x_1, x_2) = b_0 + (b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2) + (b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2) + (b_{11} \cdot x_1^2 \cdot x_2^2). \quad (3.5)$$

На рис. 3.2 представлен композиционный ортогональный план при $k=2$: точки 1-4 образуют ПФЭ 2^2 , точка 5 – центр плана, точки 6-8 – звездные точки с координатами $(\pm\alpha, 0)$ и $(0, \pm\alpha)$ (табл. 3.1).

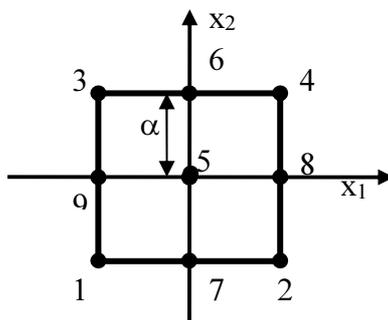


Рис. 3.2. Композиционный ортогональный план второго порядка для $k=2$

Для того, чтобы матрица планирования обладала свойством ортогональности, необходимо ввести столбцы с скорректированными значениями уровня x'_i , которые вычисляются по формуле:

$$(x'_i)^2 = x_i^2 - \frac{\sum x_i^2}{N} \quad (3.6)$$

Матрица расчетов коэффициентов уравнения представлена в табл. 3.2, в которой столбцы 2-7 представляют собой ортогональную матрицу пла-

нирования, столбец 8 – значения отклика системы; первые четыре опыта – это матрица полного факторного эксперимента 2^2 .

Экспериментальные данные должны быть однородными и нормально распределенными.

Таблица 3.1

Композиционный план второго порядка для двух факторов

Номер опыта	Факторы в натуральном масштабе		Факторы в условных единицах		y
	z_1	z_2	x_1	x_2	
1	z_1^{\min}	z_2^{\min}	-1	-1	y_1
2	z_1^{\max}	z_2^{\min}	+1	-1	y_2
3	z_1^{\min}	z_2^{\max}	-1	+1	y_3
4	z_1^{\max}	z_2^{\max}	+1	+1	y_4
5	z_1^0	z_2^0	0	0	y_5
6	$z_1^{+\alpha}$	z_2^0	+1	0	y_6
7	$z_1^{-\alpha}$	z_2^0	-1	0	y_7
8	z_1^0	$z_2^{+\alpha}$	0	+1	y_8
9	z_1^0	$z_2^{-\alpha}$	0	-1	y_9

Таблица 3.2

Матрица расчета коэффициентов двухфакторной модели

Номер опыта	x_0	x_1	x_2	$(x_1')^2$	$(x_2')^2$	x_1x_2	y
1	2	3	4	5	6	7	8
1	+1	-1	-1	+0,33	+0,33	+1	y_1
2	+1	+1	-1	+0,33	+0,33	-1	y_2
3	+1	-1	+1	+0,33	+0,33	-1	y_3
4	+1	+1	+1	+0,33	+0,33	+1	y_4
5	+1	0	0	-0,67	-0,67	0	y_5
6	+1	+1	0	+0,33	-0,67	0	y_6
7	+1	-1	0	+0,33	-0,67	0	y_7
8	+1	0	+1	-0,67	+0,33	0	y_8
9	+1	0	-1	-0,67	+0,33	0	y_9
Σ	9	6	6	2	2	4	

В соответствии с данными табл. 3.2 рассчитывают коэффициенты уравнения регрессии. Величины коэффициентов уравнения регрессии характеризуют вклад каждого фактора в значение функции отклика.

Коэффициенты рассчитываются по следующим формулам:

$$b_1 = \frac{\sum(x_1 y)}{6} \quad b_2 = \frac{\sum(x_2 y)}{6} \quad b_{11} = \frac{\sum((x_1')^2 y)}{2} \quad b_{22} = \frac{\sum((x_2')^2 y)}{2}$$

$$b_{12} = \frac{\sum(x_1 x_2 y)}{4} \quad b_0 = \frac{\sum(x_0 y)}{9} - 0,67b_{11} - 0,67b_{22} \quad (3.7)$$

Вследствие того, что матрица планирования является диагональной, коэффициенты регрессии некоррелированы между собой, следовательно, значимость для каждого коэффициента в отдельности можно проверять по критерию Стьюдента. Исключение из уравнения регрессии незначимого коэффициента не скажется на остальных коэффициентах. Диагональные элементы ковариационной матрицы равны между собой, поэтому все коэффициенты уравнений определяются с одинаковой точностью:

$$s_{b_j} = \frac{s_{воспр}}{\sqrt{N}} \quad (3.8)$$

Если параллельные опыты проводились в центре плана, то дисперсия воспроизводимости $s_{воспр}$ определяется по следующей формуле:

$$s_{воспр}^2 = \frac{\sum_{u=1}^{NN} (y_u^0 - \bar{y}^0)^2}{NN - 1}, \quad (3.9)$$

где NN – количество параллельных опытов; \bar{y}^0 – среднее значение величины y , полученных при параллельных опытах; y_u^0 – значения, полученные при постановке каждого из дополнительных опытов в центре плана.

Расчетное значение критерия Стьюдента определяется по формуле:

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} \quad (3.10)$$

Если полученное расчетное значение доверительного интервала

меньше табличного, то данные коэффициенты исключаются из уравнения регрессии.

После этого необходимо проверить адекватность полученного уравнения регрессии, используя критерий Фишера:

$$F = \frac{s_{осм}^2}{s_{воспр}^2}, \quad (3.11)$$

где остаточная дисперсия рассчитывается по формуле:

$$s_{осм}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - yr_i)^2}{N - L}, \quad (3.12)$$

где L – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии.

Если расчетное значение критерия Фишера меньше табличного, то полученное уравнение регрессии адекватно описывает эксперимент.

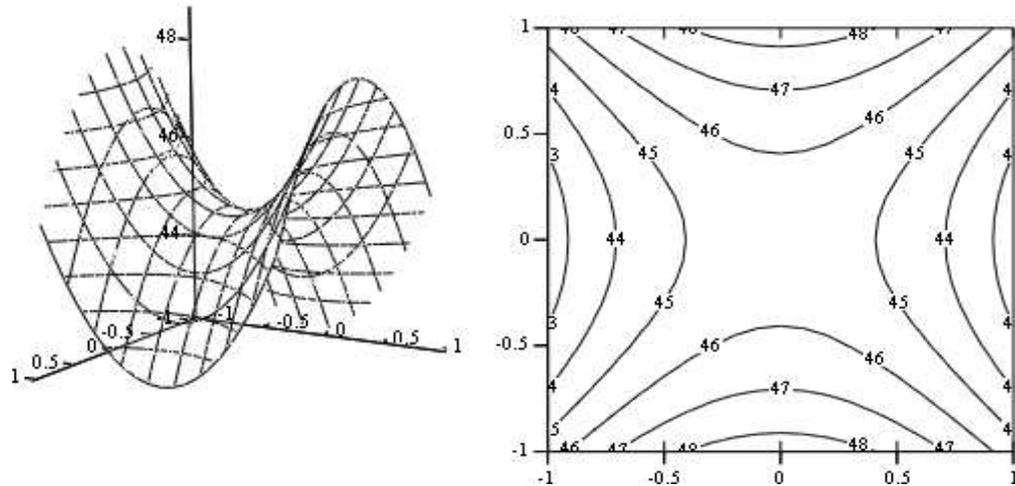
Линии поверхности, в которой функция отклика системы принимает одинаковые значения, называют линиями равного уровня (рис. 3.3).

Использование уравнения регрессии второго порядка позволяет определить координаты точки оптимума функции отклика. Для определения координат точек экстремуму проводят вычисления первой производной по каждому из значений факторов. Корни полученной системы уравнений представляют собой координаты точек экстремума исследуемой функции:

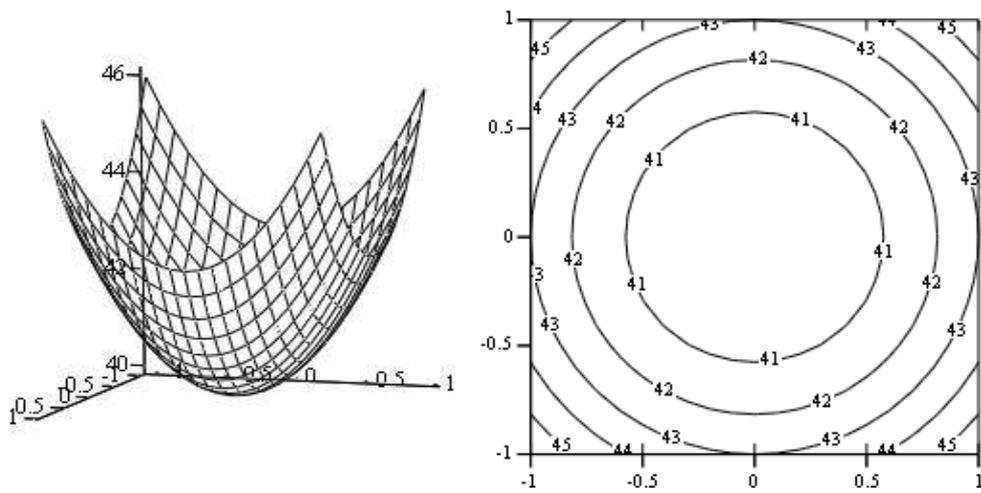
$$\begin{cases} \frac{dY(x_1, x_2)}{dx_1} = 0 \\ \frac{dY(x_1, x_2)}{dx_2} = 0 \end{cases} \quad (3.13)$$

Изменения деформационно-прочностных свойств эластомерных материалов в различных температурно-временных режимах и средах старения позволяют судить о работоспособности деталей из них при эксплуатации.

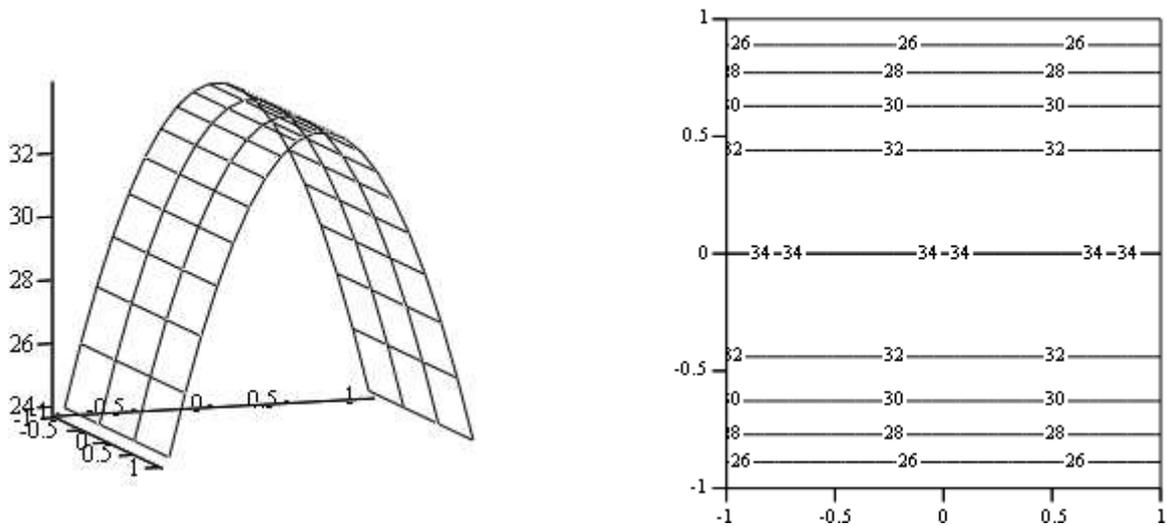
Наиболее широко для прогнозирования изменения исследуемых показателей применяется метод температурно-временной суперпозиции.



а) гиперболический параболоид – «седло»



б) эллиптический параболоид



в) «гребень»

Рис. 3.3. Виды поверхности отклика и линии равного уровня для двухфакторного эксперимента при ортогональном планировании

Сущность этой методики заключается в следующем: проводятся испытания материала при нескольких температурах, затем устанавливается закономерность кинетических параметров процесса от температуры и проводится прогноз для требуемой температуры, которая, как правило, ниже. Такие испытания в резиновой промышленности позволяют относительно быстро оценить работоспособность изделия в условиях различного старения (термического, термоокислительного, под действием агрессивных сред и других).

Для прогнозирования изменения свойств полимерных материалов, деталей и узлов из них при старении в условиях хранения и эксплуатации разработан ряд стандартов (ГОСТ 9.707-81, ГОСТ 9.713-86 и др.). Они предусматривают проведение ускоренных испытаний для установления гарантийных и предельных сроков хранения резиновых изделий или сохраняемость их физико-механических показателей при старении.

Сущность методики, используемой в стандартах, заключается в проведении ускоренных испытаний материалов, деталей и узлов на стойкость к старению; установлении кинетики изменения исследуемого показателя, получение графического изображения динамики изменения свойства при температуре прогноза и расчета показателя в течение заданного времени хранения материала или продолжительности его хранения до достижения заданного значения показателя.

В зависимости от характера изменения свойств материала рекомендуется использовать:

1) уравнение первого порядка

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} + (X_0 - X_{\text{пр}})\exp(-k\tau) , \quad (3.14)$$

где X – значение показателя в момент времени τ ; $X_{\text{пр}}$, X_0 – соответственно предельное и исходное значения показателя; k – константа скорости процесса;

2) уравнение n -ного порядка

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} + \left[\pm (1-n)k\tau + (X_0 - X_{\text{пр}})^{1-n} \right]^{\frac{1}{1-n}}, \quad (3.15)$$

где n – кажущийся порядок реакции;

3) для обратимых процессов первого порядка и в случае, если предельное значение показателя зависит от температуры используется уравнение (1) при

$$k = k_1 + k_2 \quad (3.16)$$

$$X_{\text{пр}} = X_0 \frac{k_2}{k_1 - k_2}, \quad (3.17)$$

где k_1, k_2 – константы скорости прямой и обратной стадий процесса;

4) в случае двух не конкурирующих процессов первого порядка уравнение

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} \pm \gamma_1 \exp(-k_1\tau) \pm \gamma_2 \exp(-k_2\tau), \quad (3.18)$$

где γ_1, γ_2 – коэффициенты. Знаки при коэффициентах γ_1 и γ_2 должны совпадать.

5) при получении кинетических кривых, имеющих экстремум

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} + \gamma_1 \exp(-k_1\tau) - \gamma_2 \exp(-k_2\tau), \quad (3.19)$$

6) уравнение Ерофеева-Колмогорова, описывающее S-образные кинетические кривые

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} + (X_0 - X_{\text{пр}}) \exp(-k\tau^\lambda), \quad (3.20)$$

где λ – коэффициент;

7) уравнение автокаталитических превращений вида

$$X(\tau) = \left(X_0 + \frac{k_1}{k_2} \right) \left\{ 1 + \frac{k_1}{k_2 X_0} \exp[(k_2 X_0 + k_1)\tau] \right\} \quad (3.21)$$

8) экспоненциальный полином

$$X(\tau) = X_{\text{пр}} + \sum_{i=1}^n \gamma_i \exp(-k_i \tau) \quad (3.22)$$

Зная динамику изменения свойств при нескольких температурах можно рассчитать эффективную энергию активации процесса (E). Найденные кинетические параметры, принимающие конкретные численные значения для данного материала, составляют обобщенную информацию о поведении полимерного материала при различных температурных режимах эксплуатации.

По значению E вычисляют продолжительность хранения изделия до изменения показателя на 50% при эквивалентной температуре прогноза ($T_э$) по формуле:

$$t_{is} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n t_{ij} \exp\left(\frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_э} - \frac{1}{T_j} \right]\right), \quad (3.23)$$

где n – количество температур; t_{ij} – время изменения показателя на 50 % при температуре T_j .

Эквивалентную температуру можно рассчитать по формуле:

$$T_э = -\frac{E}{R} \left\{ \ln \left[\frac{1}{\tau_0} \sum_{j=1}^n \Delta\tau_j \exp\left(-\frac{E}{RT_j}\right) \right] \right\}^{-1}, \quad (3.24)$$

где E – коэффициент, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная ($R=8,319$ Дж/(моль·К)); τ_0 – среднестатистическое количество часов заданной продолжительности хранения (эксплуатации); $\Delta\tau_j$ – продолжительность существования интервала температуры (не более 5 °С) со средней температурой T_j , час.; n – количество интервалов температуры со средней температурой T_j .

Значение коэффициента E определяется при обработке кинетических кривых изменения свойства, полученных в результате старения при различных температурах.

В результате испытаний получают, выраженную таблично, зависимость изменения показателя от времени и температуры старения. В зависимости от характера изменения свойств выбирается математическое

уравнение, и полученные данные обрабатываются методом наименьших квадратов для получения необходимых коэффициентов.

Для различных значений показателя X_i (при $i \geq 4$) определяют продолжительность испытаний до достижения заданных значений показателя (X_1, X_2, \dots, X_m) при каждой температуре T_j (T_1, T_2, \dots, T_n), полученные по математическому уравнению.

Данные о зависимости продолжительности испытаний до достижения каждого значения показателя X_1, X_2, \dots, X_m при каждой температуре T_1, T_2, \dots, T_n , полученные по уравнению, обрабатывают методом наименьших квадратов и вычисляют тангенс угла наклона прямой $\ln(t) = f\left(\frac{1}{T}\right)$:

$$\operatorname{tg} \alpha_i = \frac{n \sum_{j=1}^n \ln(t_j) \frac{1}{T_j} - \sum_{j=1}^n \frac{1}{T_j} \sum_{j=1}^n \ln(t_j)}{n \sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{T_j}\right)^2 - \left(\sum_{j=1}^n \frac{1}{T_j}\right)^2} \quad (3.25)$$

Энергию активации определяют как

$$E_i = R \operatorname{tg} \alpha_i \quad (3.26)$$

$$E = \frac{\sum_{i=1}^m E_i}{m} \quad (3.27)$$

Зная E , по (3.23) можно рассчитать продолжительность хранения изделия до заданного изменения показателя и построить кривую прогноза изменения показателя при T_3 .

Полимерные материалы эксплуатируются и перерабатываются в широком диапазоне температур. При изменении температуры полимеров в них могут происходить различные физические переходы и химические превращения. Эти процессы сопровождаются тепловыми эффектами, а при прохождении химических реакций и некоторых физических процессов изменением массы образцов, что позволяет применять для исследования ряда свойств полимеров термический анализ.

Сущность термического анализа заключается в изучении физических и химических превращений, происходящих в индивидуальных веществах и системах при изменении температуры. При изучении свойств полимеров широко используется динамический термогравиметрический анализ, являющийся разновидностью термического анализа.

Метод динамической термогравиметрии заключается в регистрации массы образца в зависимости от температуры, при нагревании его с определенной скоростью. Наиболее широко метод динамической термогравиметрии применяется для изучения термостойкости полимеров.

Термостойкость полимеров – способность полимеров сохранять неизменным химическое строение при повышении температуры. Изменение химического строения полимеров при нагревании может быть связано с их деструкцией, так и со структурированием, причем оба этих процесса, как правило, сосуществуют. Процесс, проходящий с большей скоростью, определяет характер химических превращений.

Динамический термогравиметрический анализ позволяет определить не только температуры начала и определенной степени деструкции, максимальной скорости и окончания физико-химических процессов в условиях испытания полимерных образцов, но и дает возможность рассчитать кинетические параметры разложения полимеров – эффективные значения порядка, константы скорости и энергии активации.

Величина эффективной энергии активации термического разложения (E) является одним из важнейших показателей, характеризующих устойчивость полимеров к действию высоких температур и используемым при изучении механизмов термической деструкции, старения и стабилизации полимерных материалов. Кинетические параметры термической деструкции полимеров могут быть использованы для расчета ряда характеристик процесса горения, например, критического теплоотвода от накаливаемого тела, скорости линейного пиролиза и других.

Для определения величины эффективной энергии активации процесса разложения органических полимеров можно использовать данные динамической термогравиметрии (ТГ). В ряде методик для определения кинетических параметров предлагается брать несколько ТГ–кривых снятых при разных скоростях нагрева, что в несколько раз увеличивает время проведения эксперимента. Поэтому наибольший интерес представляют методы, основанные на обработке одной ТГ–кривой.

При обработке результатов дифференциально-термического анализа (ДТА) делают следующие допущения:

1) химическую реакцию разложения схематически изображают



2) расчеты кинетических параметров по ТГ–кривой основаны на формальном кинетическом уравнении:

$$-\frac{dW}{dt} = kW^n \quad (3.28)$$

где W – масса образца, вступившая в реакцию; k – константа скорости реакции; n – порядок реакции; t – время;

это уравнение очень хорошо описывает кинетику термического разложения твердых веществ;

3) зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса.

Тогда из (3.28) получают дифференциальное уравнение:

$$-\frac{dW}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n \quad (3.29)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – температура

Часто уравнение (3.29) преобразуют в:

$$-\frac{dW}{dT} = A_r \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n \quad (3.30)$$

где $A_T = A/\beta$; β – скорость нагрева образца.

Из (3.30) получают интегральную форму:

$$\int \frac{dW}{W^n} = -A_T \int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (3.31)$$

Так как аналитически невозможно решить правую часть уравнения (3.31), то на практике применяют различные приближенные методы. Как следствие, в настоящее время существует большое количество методик для идентификации коэффициентов в уравнении (3.30).

Для обработки результатов термического анализа полимерных материалов наиболее часто используют следующие методы:

– Фримена и Кэррола

$$\Delta \ln(R_T) = n \cdot \Delta \ln(W) - \frac{E}{R} \Delta \frac{1}{T} \quad (3.32)$$

где $R_T = dW/dT$ – скорость потери массы образца;

– Райха и Фюосса

$$\ln(R_T) = \ln(A_T) + \frac{E}{R} \left[\left(\frac{W_m}{R_m \cdot T_m} \right) \ln(W) - \frac{1}{T} \right] \quad (3.33)$$

где W_m , R_m , T_m – параметры (масса, скорость потери массы, температура) соответствующие точке перегиба на ТГ–кривой

и кажущийся порядок реакции

$$n = \frac{E}{R} \left(\frac{W_m}{R_m \cdot T_m} \right) \quad (3.34)$$

– Вахуски и Воборила

$$\frac{\left(\frac{d^2 \alpha}{dt^2} \right) T^2}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)} = \frac{E}{R} - n \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) T^2}{(1 - \alpha) \left(\frac{dT}{dt} \right)} \quad (3.35)$$

где α – степень превращения;

– Коутса и Редферна

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (3.36)$$

или для $n = 1$

$$\ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (3.37)$$

При использовании любого из методов в результате расчета получают значения эффективных энергии активации, предэкспоненты, порядка реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 3.1. Использование метода композиционного планирования эксперимента при прогнозировании свойств резин

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью лабораторной работы является ознакомление студентов с методами композиционного планирования при изучении технологических процессов.

При выполнении работы студенты должны освоить принципы постановки эксперимента, определения исследуемых факторов и области планирования эксперимента, составления матриц планирования активного эксперимента, расчетов коэффициентов регрессии, научиться работать с полученными математическими моделями.

Перед студентами стоит задача изучения методов композиционного планирования при математическом моделировании технологических процессов. В ходе лабораторной работы студентам необходимо приобрести навыки составления матриц ортогонального планирования эксперимента, расчета коэффициентов регрессии, использования статистических крите-

рий для оценки значимости коэффициентов и адекватности полученной математической модели, исследований поверхности отклика, решения задач поиска оптимума полученной зависимости.

Ход работы. 1) Подготовить экспериментальные данные и получить допуск у преподавателя. 2) Определить область планирования эксперимента, число действующих факторов, функцию отклика.. 3) Провести проверку экспериментальных данных на однородность и нормальность. 4) Запустить программу «композиционное планирование». 5) Провести расчет матрицы ортогонального планирования эксперимента, занести матрицу в протокол. Необходимо обратить внимание, что матрица заполняется в строгом соответствии с планом эксперимента. 6) Получить уравнение регрессии. Провести сравнение экспериментальных и расчетных значений. Занести результаты в протокол. 7) Провести оценку значимости коэффициентов регрессии и оценку адекватности полученного уравнения. Результаты занести в протокол. 8) Провести анализ типа поверхности отклика, построить линии равного уровня. Результаты занести в протокол. Схематично изобразить в протоколе полученную поверхность, линии равного уровня. 9) Рассчитать значения выходного параметра в 4 точках. Занести результаты в протокол. 10) Рассчитать координаты точки экстремума. Произвести расчет функции отклика в данной точке. 11) Написать выводы о проделанной работе. 12) Подготовиться к отчету лабораторной работы.

Пример выполнения работы.

Задание. Получить модель зависимости изменения твердости эластомерной композиции на основе каучука СКЭПТ-40 в ходе старения от температуры (x_1) и времени (x_2) старения. При исследовании влияния факторов были выбраны их предельные изменения: температура менялась в интервале 130-250 °С, время старения – 2-12 час.

Решение. Определим интервалы варьирования влияющих факторов:

$$z_1^0 = \frac{130+250}{2} = 190, \quad z_2^0 = \frac{2+12}{2} = 7,$$

$$\Delta z_1 = \frac{250-130}{2} = 60, \quad \Delta z_2 = \frac{12-2}{2} = 5$$

Матрица ортогонального планирования для 2-х факторов представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Матрица ортогонального планирования и результаты испытаний

Номер опыта	Факторы в натуральном масштабе		Факторы в безразмерной системе координат			выходной параметр
	z_1	z_2	x_0	x_1	x_2	
1	130	2	0	-1	-1	37
2	250	2	0	+1	-1	46
3	130	12	0	-1	+1	49
4	250	12	0	+1	+1	59
5	190	7	0	0	0	53
6	250	7	0	+1	0	53
7	130	7	0	-1	0	47
8	190	12	0	0	+1	54
9	190	2	0	0	-1	41

Проверим экспериментальные данные на нормальность распределения и однородность.

Рассчитаем линейные коэффициенты регрессии по формулам (3.7):

$$b_1 = \frac{1}{6}(-1 \cdot 37 + 1 \cdot 46 - 1 \cdot 49 + 1 \cdot 59 + 0 \cdot 53 + 1 \cdot 53 - 1 \cdot 47 + 0 \cdot 54 + 0 \cdot 41) = 4.16$$

$$b_2 = \frac{1}{6}(-1 \cdot 37 - 1 \cdot 46 + 1 \cdot 49 + 1 \cdot 59 + 0 \cdot 53 + 0 \cdot 53 + 0 \cdot 47 + 1 \cdot 54 - 1 \cdot 41) = 6.33$$

Рассчитаем коэффициенты b_{11} , b_{22} и коэффициент парного взаимодействия b_{12} . Для этого составим дополнительную таблицу (табл. 3.4). Значения x' (столбцы 5 и 6) рассчитываются по формуле (3.6):

$$(x_1')^2 = x_1^2 - \frac{\sum x_1^2}{N} = (-1)^2 - \frac{6}{9} = 0,33$$

Таблица 3.4

Расширенная матрица ортогонального планирования

Номер опыта	x_0	x_1	x_2	$(x_1')^2$	$(x_2')^2$	x_1x_2	y
1	2	3	4	5	6	7	8
1	+1	-1	-1	+0,33	+0,33	+1	37
2	+1	+1	-1	+0,33	+0,33	-1	46
3	+1	-1	+1	+0,33	+0,33	-1	49
4	+1	+1	+1	+0,33	+0,33	+1	59
5	+1	0	0	-0,67	-0,67	0	53
6	+1	+1	0	+0,33	-0,67	0	53
7	+1	-1	0	+0,33	-0,67	0	47
8	+1	0	+1	-0,67	+0,33	0	54
9	+1	0	-1	-0,67	+0,33	0	41
Σ	9	6	6	2	2	4	

Коэффициенты рассчитаем по формулам (3.7):

$$b_{11} = \frac{\sum((x_1')^2 y)}{2} = (0,33 \cdot 37 + 0,33 \cdot 46 + 0,33 \cdot 49 + 0,33 \cdot 59 - 0,67 \cdot 53 + 0,33 \cdot 53 + 0,33 \cdot 47 - 0,67 \cdot 54 - 0,67 \cdot 41) / 2 = -1,565$$

$$b_{22} = \frac{\sum((x_2')^2 y)}{2} = (0,33 \cdot 37 + 0,33 \cdot 46 + 0,33 \cdot 49 + 0,33 \cdot 59 - 0,67 \cdot 53 - 0,67 \cdot 53 - 0,67 \cdot 47 + 0,33 \cdot 54 + 0,33 \cdot 41) / 2 = -4,065$$

$$b_{12} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^9 x_1 x_2 y_i = \frac{1}{4} (1 \cdot 37 - 1 \cdot 46 - 1 \cdot 49 + 1 \cdot 59 + 0 \cdot 53 + 0 \cdot 53 + 0 \cdot 47 + 0 \cdot 54 + 0 \cdot 41) = 0,25$$

$$b_0 = \frac{\sum(x_0 y)}{9} - 0,67 b_{11} - 0,67 b_{22} = (37 + 46 + 49 + 59 + 53 + 53 + 47 + 54 + 41) / 9 - 0,67 \cdot (-1,565) - 0,67 \cdot (-4,065) = 52,55$$

В результате расчета было получено следующее уравнение регрессии:

$$y(x_1, x_2) = 52,55 + 4,16 \cdot x_1 + 6,33 \cdot x_2 - 1,565 \cdot x_1^2 - 4,065 \cdot x_2^2 + 0,25 \cdot x_1 \cdot x_2$$

После этого проверяется значимость коэффициентов с помощью критерия Стьюдента (3.8)-(3.10) и адекватность полученной регрессии (3.11)-

(3.12). На рис. 3.4 изображена полученная поверхность и линии уровня, построенные по уравнению регрессии.

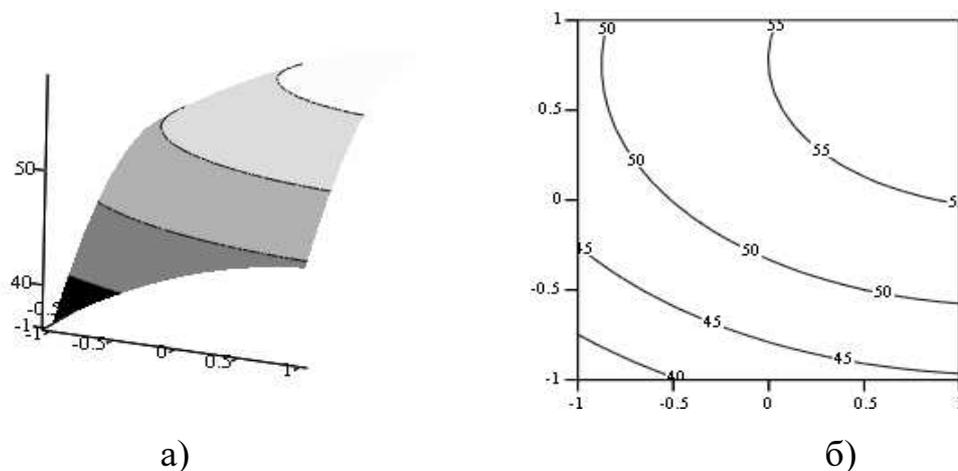


Рис. 3.4. Тип поверхности (а) и линии равного уровня (б).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Цель планирования эксперимента.
- 2) Терминология активного эксперимента.
- 3) Порядок выборов действующих факторов, области определения эксперимента.
- 4) Вид уравнения регрессии при композиционном планировании эксперимента.
- 5) Написать уравнение (3.2) для четырех факторов.
- 6) Построение матрицы ортогонального планирования. Ее назначение. Порядок расчет коэффициентов математической модели.
- 7) Определение значимости коэффициентов регрессии.
- 8) Анализ способов оценки адекватности полученного уравнения регрессии.
- 9) Построение линий равного уровня функции отклика.
- 10) Определение типа поверхности функции отклика при ортогональном планировании двухфакторного эксперимента.

11) Преимущества и недостатки композиционного планирования эксперимента.

Работа 3.2. Прогнозирование изменения свойств резин при термическом старении

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью настоящей работы является ознакомление с методикой прогнозирования изменения физико-механических показателей эластомерных композиций при старении; изучение использования принципа температурно-временной суперпозиции для оценки работоспособности резин и сохранения их качества после хранения или в ходе эксплуатации; прогнозирование изменений показателей композиции после хранения или эксплуатации с помощью автоматизированных интерактивных (диалоговых) программных средств

Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, положенными в основу прогнозирования изменения показателей резин в ходе старения в различных температурно-временных режимах; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических задач с использованием специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Подготовить экспериментальные данные и получить допуск на проведение лабораторной работы у преподавателя. 2) Найти и запустить программу "ПРОГНОЗ-Расчет. ГОСТ 9.713-86". 3) Определить продолжительность хранения до достижения заданного значения показателя и значение показателя, которого достигнет исследуемое свойство в течение заданной продолжительности хранения при заданной температуре прогноза. 4) Занести экспериментальные данные и результаты расчета в

протокол лабораторной работы, построить необходимые графические зависимости.

Пример выполнения работы.

Задание. Определить какой уровень прочностных показателей сохранится в изделиях, изготовленных на основе резиновой смеси РП-1, после 5 лет хранения на складе при среднегодовой температуре 20 °С. Условная прочность при растяжении резины марки РП-1 составляет 14 МПа. Значения ускоренных испытаний на климатическое старение при различных температурах, необходимые для расчета, приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5.

Данные ускоренных испытаний на климатическое старение резины РП-1 при различных температурах

Температура, °С	Время старения, сут.	Условная прочность при растяжении, МПа
85	1	11,8
	3	10,5
	5	9,8
	7	9,2
100	1	9,5
	3	7,0
	5	6,0
	7	5,2
125	1	7,5
	3	6,0
	5	4,3
	7	2,2
150	1	5,0
	3	3,0
	5	2,0
	7	1,4

Решение. Для прогнозирования воспользуемся ГОСТ 9.707-81; для расчета использовалась программа "ПРОГНОЗ-Расчет", разработанная на кафедре ХТПЭ ВолгГТУ.

В результате расчета было получено, что через 5 лет хранения на складе при среднегодовой температуре 20 °С условная прочность эластомерной матрицы изделия, изготовленного из резины РП-1, будет не ниже 10,2 МПа.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Прогнозирование свойств резин, как один из этапов конструирования изделия или детали на ее основе.
- 2) Работоспособность материала, гарантированное время эксплуатации изделия.
- 3) Кинетические особенности изменения свойств полимерного материала в результате старения.
- 4) Выбор температур старения и температуры прогноза работоспособности композиции. Понятие эквивалентной температуры.
- 5) Сущность температурно-временной суперпозиции.
- 6) Преимущества и недостатки метода температурно-временной суперпозиции.

Работа 3.3. Расчет кинетических параметров деструкции полимеров по данным ТГА

Цель работы и задачи лабораторной работы. Целью лабораторной работы является ознакомление с методами расчета основных кинетических параметров термодеструкции полимеров и композиций на их основе по данным динамического термогравиметрического анализа.

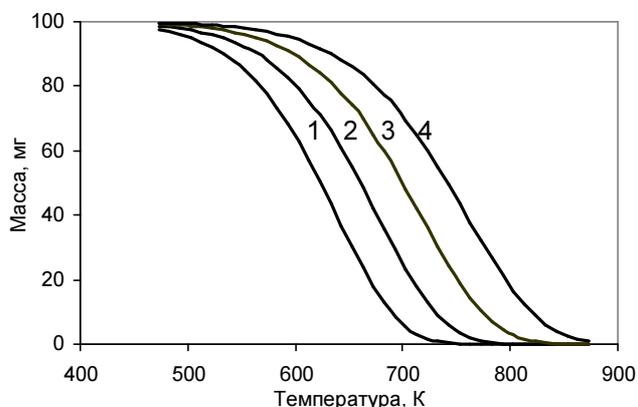
Задачей студента является овладение теоретическими подходами и основными математическими закономерностями, на которых базируется расчет основных кинетических параметров термической деструкции поли-

меров и материалов на их основе; приобретение навыков использования теоретических основ для решения реальных технологических задач с использованием специализированного программного обеспечения.

Ход работы. 1) Подготовить протокол и получить допуск на проведение лабораторной работы у преподавателя. 2) Получить у преподавателя задание и подготовить исходные данные для расчета. 3) Провести линеаризацию исходных данных и вычислить основные кинетические параметры термического разложения в соответствии с методами Фримена–Кэрролла, Райха–Фуосса, Вахуски–Воборила, Коутса–Редферна. 4) Занести экспериментальные данные и результаты расчета в протокол лабораторной работы, построить необходимые графические зависимости. 5) Сравнить результаты расчета кинетических параметров, полученных с помощью разных методов.

Пример выполнения работы.

Задание. Исследуется устойчивость полимерных композиций к воздействию высоких температур. Результаты ДТА четырех исследуемых образцов приведены на рис. 3.5. Определить кинетические параметры термической деструкции исследуемых образцов.



Решение. Составим таблицу исходных данных (табл. 3.6). Результаты линеаризации ис-

Рис. 3.5. Результаты термогравиметрического анализа исследуемых материалов

ходных данных с помощью разных методов приведены на рис. 3.6. При линеаризации данных с помощью метода Фримена–Кэрролла расчетные точки для всех образцов укладываются на прямые линии, угол наклона которых близок друг к другу (рис. 3.6,а). На рис. 3.6,б приведены уравнения

Таблица 3.6

Результаты термогравиметрического анализа

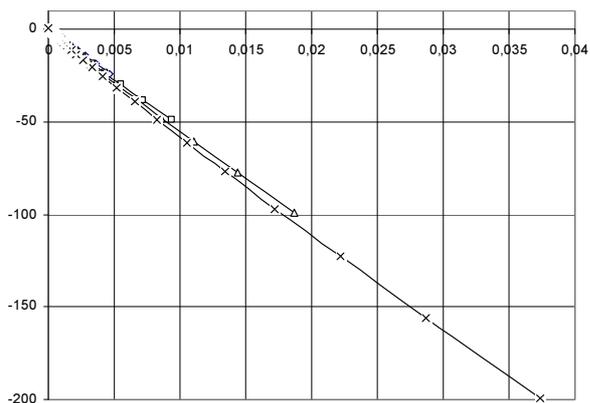
Температура, К	Масса образца, мг			
	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4
493	96,0	98,0		
503	94,9	97,4	98,7	
513	93,6	96,7	98,3	
523	92,0	95,9	97,9	
533	90,0	94,9	97,4	98,7
543	87,7	93,6	96,8	98,4
553	84,9	92,1	96,0	98,0
563	81,6	90,6	95,1	97,5
573	77,8	88,2	93,9	96,9
583	73,5	85,7	92,6	96,2
593	68,5	82,8	91,0	95,4
603	63,0	79,4	89,1	94,4
613	56,9	75,5	86,9	93,2
623	50,5	71,0	84,3	91,8
633	43,7	66,1	81,3	90,2
643	36,8	60,7	77,9	88,3
653	30,1	54,8	74,0	86,0
663	23,6	48,6	69,7	83,5
673	17,8	42,2	64,9	80,6
683	12,7	35,7	59,7	77,3
693	8,6	29,3	54,1	73,6
703	5,4	23,3	48,3	69,5
713	3,1	17,8	42,2	65,0
723	1,7	13,0	36,1	60,0
733	0,8	9,0	30,0	54,8
743		5,9	24,3	49,3
753		3,6	19,0	43,6
763		2,0	14,3	37,8
773		1,1	10,3	32,0
783		0,5	7,0	26,5
793			4,5	21,3
803			2,7	16,6
813			1,5	12,4
823			0,8	8,9
833				6,1
843				4,0
853				2,4

регрессии, построенные с помощью метода наименьших квадратов, для которых тангенс угла наклона соответствует $-\frac{E}{R}$, а отсекаемый участок на оси ординат – эффективному порядку реакции (процесса) n . Вычисленные E и n по этому методу приведены в табл. 3.7.

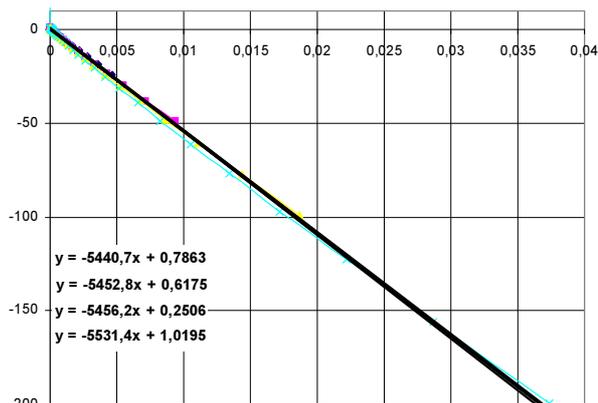
При линейаризации данных с помощью метода Райха-Фуосса расчетные точки для всех образцов укладываются на ломаную линию, точка излома которой соответствует точке перегиба на ТГ–кривой (рис. 3.6,в). На рис. 3.6,г приведены линейные уравнения регрессии для начальных участков ТГ–кривых до точки перегиба, соответствующей максимальной скорости разложения исследуемых полимерных материалов. Тангенс угла наклона этих прямых соответствует $\frac{E}{R}$, а отсекаемый участок на оси ординат – логарифму эффективной предэкспоненты в уравнении Аррениуса. Зная E , эффективный порядок реакции (процесса) можно вычислить с помощью уравнения (3.34). Результаты расчета E и n по методу Райха-Фуосса приведены в табл. 3.7.

При линейаризации данных с помощью метода Вахуски-Воборила расчетные точки для всех образцов укладываются на прямые линии (рис. 3.6,д), пересекающие ось абсцисс в точке соответствующей точке перегиба на ТГ–кривой. Тангенс угла наклона линейных уравнений регрессий соответствует эффективному порядку реакции (процесса) n , а отсекаемый участок на оси ординат $\frac{E}{R}$. Результаты расчета E и n по методу Вахуски-Воборила приведены в табл. 3.7.

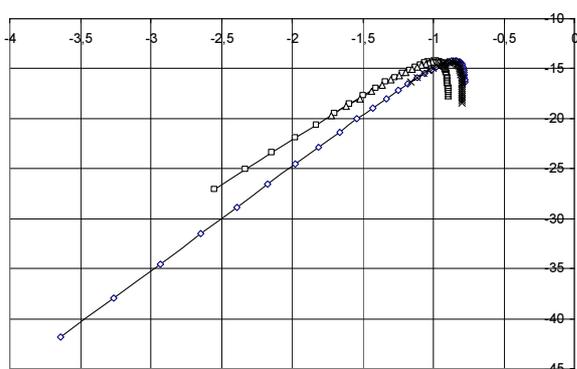
При линейаризации данных с помощью метода Коутса-Редферна необходим подбор n таким образом, чтобы расчетные точки укладывались на линию близкую к прямолинейной зависимости. На рис. 3.6,е представлены



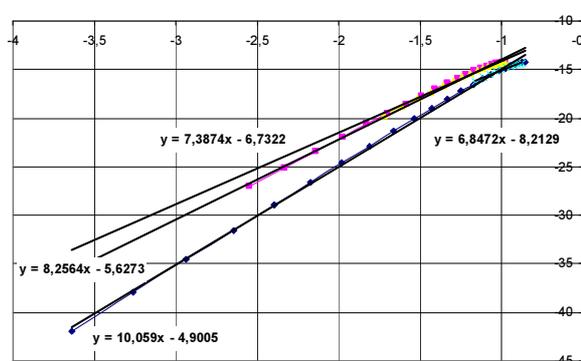
а)



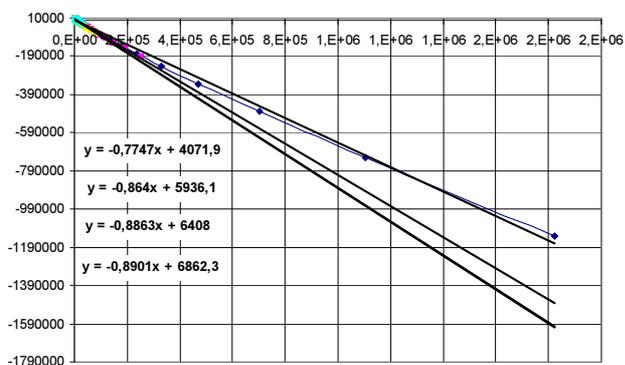
б)



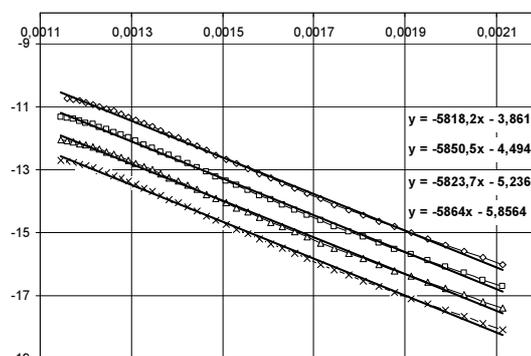
в)



г)



д)



е)

Рис. 3.6. Линеаризация данных динамической термогравиметрии исследуемых образцов (1 – \diamond , 2 – \square , 3 – Δ , 4 – \times) с помощью различных методов (а, б – Фримена-Кэрролла; в, г – Райха-Фуосса; д – Вахуски-Воборила; е – Коутса-Редферна)

результаты линеаризации с помощью этого метода. Тангенс угла наклона линейных уравнений регрессий соответствует $-\frac{E}{R}$. Результаты расчета E и n по методу Коутса-Редферна приведены в табл. 3.7.

Анализ результатов линеаризации (рис. 3.6) и данных табл. 3.7 позволяет сделать вывод, что наиболее приемлемыми для определения основных кинетических параметров термической деструкции исследуемых полимеров являются методы Райха-Фуосса и Вахуски-Воборила. Однако, метод Райха-Фуосса позволяет обрабатывать только начальный участок термогравиметрической кривой до точки перегиба, поэтому для определения E и n примем результаты расчета полученные с помощью метода Вахуски-Воборила.

Таблица 3.7

Кинетические параметры деструкции исследуемых полимеров

N	Метод расчета							
	Фримена – Кэррола		Райха – Фуосса		Вахуски – Воборила		Коутса – Редферна	
	Е, кДж/моль	n	Е, кДж/моль	n	Е, кДж/моль	n	Е, кДж/моль	n
1	45,2	0,79	83,6	0,84	47,3	0,88	48,4	0,95
2	45,3	0,62	68,6	0,80	49,4	0,86	48,6	0,91
3	45,4	0,25	61,4	0,72	53,3	0,89	48,4	0,81
4	46,0	1,02	56,9	0,59	57,1	0,89	48,7	0,65

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Термический анализ и его назначение.
- 2) Виды термического анализа и их особенности.
- 3) Термический анализ полимеров и материалов на их основе.
- 4) Факторы, влияющие на характер термогравиметрических кривых.

- 5) Методы определения основных кинетических параметров по данным изотермической термогравиметрии.
- 6) Методы определения основных кинетических параметров по данным неизотермической термогравиметрии.
- 7) Основные кинетические параметры термодеструкции полимеров и материалов на их основе.
- 8) Факторы, влияющие на термическую устойчивость полимерных композиций.
- 9) Области применения термического анализа в химической технологии.
- 10) Прогнозирование (моделирование) поведения полимерных материалов в технологических и эксплуатационных ситуациях по данным термического анализа.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин.– М: Химия, 1985.– 240 с.
2. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.– М.: Высшая школа, 1969.– 432 с.
3. Уэндландт У. Термические методы анализа.– М.: Мир, 1978.– 528 с.
4. Мадорский С.Л. Термическое разложение органических полимеров.– М.: Мир, 1967.– 328 с.
5. Павлова С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений.– М.: Химия, 1983.– 144 с.
6. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях.– М.: Химия, 1986.– 264 с.

7. ГОСТ 9.707-81. Полимерные материалы. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение.– М.: Изд-во стандартов, 1982.– 56 с.
8. ГОСТ 9.713-86. Резины. Метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении.– М.: Изд-во стандартов, 1987.– 8 с.
9. ГОСТ 24026-80. Исследовательские испытания. Планирование эксперимента. Термины и определения.– М.: Изд-во стандартов, 1981.– 14 с.
10. Ахназарова, С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров.– М.: Высшая школа, 1978.– 213 с.
11. Монтгомери, Д.К. Планирование эксперимента и анализ данных: пер. с англ. / Д.К. Монтгомери.– Л.: Судостроение, 1980.– 384 с.
12. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер [и др.]– М.: Наука, 1976.– 280 с.

Иван Павлович Петрюк
Алексей Николаевич Гайдадин

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛАСТОМЕРОВ**
Учебное пособие

Редактор *Л. Н. Рыжих*

Темплан выпуска электронных изданий 2010 г., поз. № .

На магнитоносителе. Уч.-изд. л. 6,0.

Подписано на «Выпуск в свет» г. Заказ №

Волгоградский государственный технический университет.
400131, г. Волгоград, пр. им. В. И. Ленина, 28.

РИО РПК «Политехник»
Волгоградского государственного технического университета.
400131, г. Волгоград, ул. Советская, 35.