

丁苯橡胶拉伸强度测试结果不确定度的 评定及应用分析

诸志刚, 罗吉良, 梁亚平

(广州市华南橡胶轮胎有限公司, 广东 广州 511400)

摘要:对丁苯橡胶拉伸强度测试结果不确定度进行评定。结果表明,重复性试验引入的不确定度分量是拉伸强度测试结果不确定度的主要来源,其次是拉力机、测厚仪和裁刀宽度的最大允许误差引入的分量;用不确定度表示方式能更全面和正确地反映材料的质量。

关键词:丁苯橡胶;拉伸强度;不确定度

中图分类号:TQ333.1;TQ330.37⁺3 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)06-0375-04

丁苯橡胶(SBR)是轮胎生产的主要原材料,拉伸强度是判定 SBR 质量优劣的重要物理性能指标。在 SBR 拉伸强度的测试过程中,需经过取样、炼胶、硫化和试验等多个工序^[1],其测试结果受到人员操作、试验材料、检测设备和环境条件等因素的影响。

本工作通过对 SBR 拉伸强度测试结果不确定度的评定,结合材料进厂质量检测实际情况,进行不确定度评定结果的应用分析。

1 实验

1.1 设备和器具

T10 型电子拉力机,美国孟山都公司产品,力值范围为 20~1 000 N,准确度为 1.0 级,最大允许误差为±1.0%,分辨力为 0.1 N;测厚仪,上海六菱仪器厂产品,测量范围为 0.01~10 mm,最大允许误差为±0.01 mm,分辨力为 0.01 mm;哑铃状裁刀,1 型,狭小平行部分宽度为 6.02 mm,最大允许误差为 0.05 mm。

1.2 测试原理

按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。测试条件为:温度 (23±2)℃,相对湿度 (50±5)%,用恒速移动的拉力试验机将哑铃状标准试样进行

拉伸,并记录试样在不断拉伸过程中和断裂时所需的拉力。

1.3 测试程序

SBR 入库验收的检测流程为:抽样(混样)→混炼→硫化试片→环境调节→裁切哑铃状试样→试样标记和厚度测量→拉伸测试→计算结果→报告结果^[2]。

2 数学模型

拉伸强度的计算公式如下:

$$\sigma = \frac{F}{Wt} \quad (1)$$

式中 σ ——拉伸强度,MPa;

F ——记录的最大力,N;

W ——裁刀狭小平行部分的宽度,mm;

t ——试验长度部分的厚度,mm。

3 不确定度来源及分析

SBR 的拉伸强度测试结果不确定度来源主要包括以下 7 个方面。

(1)拉伸强度测试重复性引入的不确定度,按 A 类方法评定。

(2)拉力机的最大允许误差引入的不确定度,按 B 类方法评定。

(3)拉力机分辨力引入的不确定度,按 B 类方法评定。

(4)裁刀宽度最大允许误差引入的不确定度,按 B 类方法评定。

(5)测厚仪最大允许误差引入的不确定度,按 B 类方法评定。

(6)测厚仪分辨力引入的不确定度,按 B 类方法评定。

(7)测量结果数据修约引入的不确定度,按 B 类方法评定。

4 不确定度评定

4.1 标准不确定度评定

4.1.1 拉伸强度重复性试验

重复性试验采用预评估方法,在相同的试验条件下,取 10 个试样,进行连续独立重复的测试,整个测试过程处于标准控制状态,测试结果见表 1。

表 1 拉伸强度的重复性测试结果 MPa			
项 目	数据	项 目	数据
试样号		6	26.1
1	25.1	7	27.4
2	26.1	8	24.9
3	25.5	9	23.6
4	25.9	10	24.1
5	27.0	平均值	25.6

应用贝塞尔公式计算单次测试标准偏差(S)如下:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (\sigma_i - \bar{\sigma})^2}{10 - 1}} = 1.192 \text{ (MPa)} \quad (2)$$

实际测试是在同一试验条件下独立测试 5 个试样,结果见表 2。拉伸强度测试的平均值为 25.3 MPa,作为最终测试结果,由测试重复性引入的标准不确定度分量(u_A)如下:

$$u_A = \frac{S}{\sqrt{5}} = \frac{1.192}{\sqrt{5}} = 0.533 \text{ (MPa)} \quad (3)$$

相对标准不确定度分量(u_{rA})如下:

$$u_{rA} = \frac{u_A}{\bar{\sigma}} = \frac{0.533}{25.3} = 2.11\% \quad (4)$$

4.1.2 拉力机的最大允许误差

拉力机的最大允许误差为±1.0%,测量值落在该区间内的概率呈均匀分布,区间半宽(a_1)为 1%,包含因子(k_1)取 $\sqrt{3}$,相对标准不确定度分量(u_{rB_1})如下:

表 2 5 个试样的实际测试结果

项 目	t/mm	F/N	σ/MPa
试样号			
1	2.06	297	23.9
2	1.95	331	28.2
3	2.00	295	24.5
4	2.11	325	25.6
5	2.08	306	24.4
平均值	2.04	311	25.3

注:W 为 6.02 mm。

$$u_{rB_1} = \frac{a_1}{k_1} = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.577\% \quad (5)$$

4.1.3 拉力机分辨力

拉力机的分辨力为 0.1 N,服从均匀分布,区间半宽(a_2)为 0.05 N,包含因子(k_2)取 $\sqrt{3}$,标准不确定度分量(u_{B_2})如下:

$$u_{B_2} = \frac{a_2}{k_2} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ (N)} \quad (6)$$

相对标准不确定度分量(u_{rB_2})如下:

$$u_{rB_2} = \frac{u_{B_2}}{F} = \frac{0.029}{311} = 0.009\% \quad (7)$$

4.1.4 裁刀宽度最大允许误差

裁刀宽度最大允许误差为 0.05 mm,服从均匀分布,区间半宽(a_3)为 0.025 mm,包含因子(k_3)取 $\sqrt{3}$,标准不确定度分量(u_{B_3})如下:

$$u_{B_3} = \frac{a_3}{k_3} = \frac{0.025}{\sqrt{3}} = 0.0144 \text{ (mm)} \quad (8)$$

相对标准不确定度分量(u_{rB_3})如下:

$$u_{rB_3} = \frac{u_{B_3}}{W} = \frac{0.0144}{6.02} = 0.240\% \quad (9)$$

4.1.5 测厚仪最大允许误差

测厚仪的最大允许误差为±0.01 mm,测量值落在该区间内的概率呈均匀分布,区间半宽(a_4)为 0.01 mm,包含因子(k_4)为 $\sqrt{3}$,标准不确定度分量(u_{B_4})如下:

$$u_{B_4} = \frac{a_4}{k_4} = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.006 \text{ (mm)} \quad (10)$$

相对标准不确定度分量(u_{rB_4})如下:

$$u_{rB_4} = \frac{u_{B_4}}{t} = \frac{0.006}{2.04} = 0.294\% \quad (11)$$

4.1.6 测厚仪分辨力

测厚仪的分辨力为 0.01 mm,服从均匀分布,区间半宽(a_5)为 0.005 mm,包含因子(k_5)取

$\sqrt{3}$, 标准不确定度分量(u_{B_5})如下:

$$u_{B_5} = \frac{a_5}{k_5} = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.003 \text{ (mm)} \quad (12)$$

相对标准不确定度分量(u_{rB_5})如下:

$$u_{rB_5} = \frac{u_{B_5}}{t} = \frac{0.003}{2.04} = 0.147\% \quad (13)$$

4.1.7 测量结果数据修约

按技术规范要求, 拉伸强度测量数值应修约到 0.1 MPa, 区间内服从均匀分布。根据 JJF 1059—1999 第 5.9 条“对于所引用的已修约的值, 如其修约间隔为 δx , 则因此导致的标准不确定度为 $u(x) = 0.29\delta x$ ”, 则数据修约引入的 B 类标准不确定度分量(u_{B_6})如下:

$$u_{B_6} = 0.1 \times 0.29 = 0.029 \text{ (MPa)} \quad (14)$$

相对标准不确定度分量(u_{rB_6})如下:

$$u_{rB_6} = \frac{u_{B_6}}{\bar{\sigma}} = \frac{0.029}{25.3} = 0.115\% \quad (15)$$

4.2 相对合成标准不确定度

由于输入各分量的互不相关性, 拉伸强度相对合成标准不确定度(u_{cr})可采用平方和开方根方法合成:

$$u_{cr} = (u_{rA}^2 + u_{rB_1}^2 + u_{rB_2}^2 + u_{rB_3}^2 + u_{rB_4}^2 + u_{rB_5}^2 + u_{rB_6}^2)^{1/2} = 2.23\% \quad (16)$$

4.3 相对扩展不确定度

包含因子(k)取 2(其包含概率约为 95%), 则 SBR 拉伸强度的相对扩展不确定度(U_r)如下:

$$U_r = ku_{cr} = 2 \times 2.23\% = 4.46\% \quad (17)$$

4.4 测量结果及其扩展不确定度报告

对于入库批 SBR, 拉伸强度 σ 测试结果为 25.3 MPa, 扩展不确定度(U)如下:

$$U = \sigma U_r = 25.3 \times 4.46\% = 1.2 \text{ (MPa)} \quad (18)$$

5 不确定度的应用

在原材料入库质量控制中, 不确定度评定结果常用于材料的测量结果符合性评价和对存留样品进行再检测(留样再检)。为此, 应用以上评定结果对某批入库的 SBR1502 进行应用分析, 其拉伸强度测试结果见表 3。

应用不确定度后, 完整测试结果(y')用下式表示:

$$y' = y \pm U = 26.5 \pm 1.2 \text{ (MPa)} \quad (19)$$

表 3 某批次 SBR1502 拉伸强度检测结果 MPa

项 目	测试结果					中值
	1	2	3	4	5	
首检	22.6	28.5	27.5	26.5	20.4	26.5
留样再检	27.3	25.4	26.3	24.8	27.0	26.3

式中, y 为首检测试结果。

SBR1502 优等品拉伸强度的技术指标为不小于 25.5 MPa, 因此完整的测试结果(y')覆盖了下规范限, 按照测量不确定度对符合性评价规则, 首检的测试结果既不能判为不合格也不能判为合格^[3]。对于这种质量特征的材料, 企业在决定投入生产前应该慎重处理, 以降低产品的质量风险。不确定度评定应用对生产企业具有重要的警示意义。

留样再检是实验室常用的内部质量监控方法, 传统的方法是对原样复检结果的重复性和相对重复性进行控制^[4], 通过首检和留样再检两次试验结果之差的绝对值和相对差应低于标准中给出的重复性和相对重复性的指标来判定是否符合。但采用同一实验室评定出的不确定度对存留物品进行重复性检测的方法更加清晰和合理, 它根据实验室的检测质量进行内部质量监控, 判据如下:

$$E_n = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{2}U} \quad (20)$$

式中, X_1 为首检结果, X_2 为留样再检结果, 置信概率为 95%。满意的判据 E_n 应在 +1 与 -1 之间^[3]。实验室检测质量高, 不确定度会降低, 则要求两次重复性试验的差值相应减小, 才能获得满意的判据。

将表 3 中两次检测结果代入计算得 E_n 为 0.12, 符合 $-1 < E_n < 1$ 条件, 说明该批次的 SBR1502 质量监控结果满意, 实验室对 SBR1502 的拉伸强度测试的质量得到保证。如果不符合 $-1 < E_n < 1$ 条件, 说明实验室内部检测重复性差, 两次检测存在较大的差异, 应对检测过程中涉及的方法、仪器、操作、样品和环境等因素进行检查, 查找造成差异大的原因并采取纠正措施。

6 结论

(1) 从 SBR 拉伸强度测试结果不确定度的评定结果可以看出: 拉伸强度重复性试验引入的不确定度分量是最重要的不确定度来源; 其次是拉

力机、测厚仪和裁刀宽度的最大允许误差引入的分量;拉力机和测厚仪的分辩力以及数据修约的分量可以忽略不计。

(2)从拉伸强度重复性试验引入的标准不确定度分量计算可以看出,在同一试验条件下独立测试 5 个试样的结果比较少的试样数量(最少 3 个)的检测质量高,能获得较低的不确定度。因此较重要的试验推荐检测 5 个试样。

(3)对于检测结果处在规范测量的不确定区的材料,可预先采取相应的防范措施降低质量风险。

(4)实验室的内部质量监控可以采用不确定

度和原样复检的结果计算 E_n 值,如果符合 $-1 < E_n < 1$ 条件,则检测质量有保证。

参考文献:

- [1] GB/T 12824—2002, 苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)1502[S].
- [2] GB/T 528—2009, 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定[S].
- [3] 施昌彦. 测量不确定度评估[M]. 广州: 广东省科学技术实验室联合会, 2011: 243-247, 253-256.
- [4] GB/T 8656—1998, 乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法[S].

收稿日期: 2012-12-30

硅橡胶身价降低应用拓宽

中图分类号: TQ333.93

文献标志码: D

有机硅产品伴随国防和军工发展需要而诞生,因其高性能和高价格被认为是一种“贵族”产品。但随着我国有机硅单体生产技术获得突破、产能出现过剩,硅氧烷价格达到历史低位,再加上有机硅材料的应用领域逐步扩展,并在部分领域开始替代石油基材料。我国有机硅材料大约 70% 是硅橡胶。以硅橡胶为代表的有机硅正在由“贵族”变为“平民”,成为一种名副其实的高性价比材料。

中国氟硅有机材料工业协会有机硅专委会秘书长杨晓勇介绍,2012 年我国有机硅单体产能约 200 万 t,产量约 130 万 t,单体装置实际利用率约 70%。自 2005 年以来,我国硅氧烷环体(DMC)价格从约 3.4 万元(吨价,下同)的高位一路下跌,2012 年平均价为 1.6 万~1.7 万元,与 2003 年的历史最低价持平。原料充裕,价格低廉,给中国有机硅工业带来了新的发展机遇。

石油和化学工业规划院教授级高级工程师张方介绍,硅橡胶的价格在过去 10 年里下降了大约 1/3。目前硅橡胶生胶价格仅为 1.7 万~1.8 万元,大约比丁苯橡胶的价格低 15%,比顺丁橡胶的价格低 20%。这使硅橡胶大规模替代其他橡胶具备了经济可行性,硅橡胶的消费将出现爆发式增长。

张方表示,在有机硅单体生产技术获得突破

后,普通硅橡胶的成本主要取决于煤价,随着有机硅单体的生产向低煤价地区转移,硅橡胶的成本有望下降,硅橡胶的发展可以兼顾盈利和扩大市场占有率。

据预测,到 2015 年,硅橡胶将占国内橡胶消费总量的 10%~15%,即硅橡胶消费量有望达到 100 万~150 万 t,而到 2020 年,硅橡胶占橡胶消费总量的比例有望达到 20%~33%,即硅橡胶消费量达到 300 万~500 万 t。我国橡胶消费结构将出现天然橡胶、石油基合成橡胶、非石油基合成橡胶三足鼎立的局面。硅橡胶有望在化工新材料领域率先向大宗材料转型,从而成为将战略性新兴产业培育成为新的主导产业的典范。

硅橡胶近期的主要目标市场是密封、减震、绝缘、卫生制品,这些领域的主要替代胶种是乙丙橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶等。但硅橡胶采用过氧化物硫化,而其他主流胶种采用硫黄硫化,两者难以实现共交联,因此难以混炼。

张方建议硅橡胶的改性主要在两个方向:一是通过与乙烯基有机硅单体等少量其他单体共聚引入乙烯基,解决与其他橡胶的共交联问题,实现与其他橡胶的混炼,从而降低整体橡胶混炼体系的综合成本;二是通过与其他单体的较高比例共聚大幅改进硅橡胶的性能,同时保持较低的成本,如腈硅橡胶等。替代工作的重点将是突破硅橡胶与主流胶种的共交联技术。

(摘自《中国化工报》,2013-04-10)