

УДК 678.051

В. И. Молчанов, кандидат химических наук, доцент (ВГУИТ);
О. В. Карманова, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);
С. Г. Тихомиров, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);
Ю. В. Пятаков, кандидат физико-математических наук, доцент (ВГУИТ);
А. В. Касперович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ МАССИВНЫХ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Рассмотрена важная для технологии переработки полимеров проблема вулканизации массивных изделий. Показано, что в процессе структурирования составных эластомерных материалов распределение температур по всему сечению неодинаково, что приводит к различию в структуре и свойствах таких образцов. Рассчитаны температурные поля в срезах изделия и установлены зависимости изменения структурных параметров. Определены кинетические характеристики процесса вулканизации и выработаны рекомендации по созданию и корректировке режимов вулканизации массивных эластомерных изделий.

The problem of vulcanization of massive products is considered important for technology of processing of polymers. It is shown, that during structurization compound rubber materials distribution of temperatures on all section is unequal, that results in distinction in structure and properties of such samples. Temperature fields in cuts of a product are designed and dependences of change of structural parameters are established. Kinetic characteristics of process of vulcanization are determined and recommendations on creation and updating of modes of vulcanization massive elastomer products are produced.

Введение. Современное представление о химической реакции как о динамической системе с нестационарным и нелинейным поведением позволяет разрабатывать специальные методы управления процессом вулканизации, учитывающие неидеальность реакционной среды. С точки зрения теплового воздействия на объект вулканизация заключается в нагреве изделия до требуемой температуры и выдержке его при этой температуре в течение заданного времени [1]. Одним из наиболее существенных факторов, обуславливающих продолжительность вулканизации и определяющих качество изделия, является скорость вулканизации [2–4], которая характеризуется числом образованных в единицу времени поперечных связей между макромолекулами.

При вулканизации температура на поверхности и в центре толстостенных изделий неодинакова. Процесс проходит при непрерывном возрастании температуры во внутренних слоях, так как их прогрев ввиду малой теплопроводности резиновой смеси, протекает медленно. Если продолжительность процесса будет определяться условиями, необходимыми для обеспечения заданной степени структурирования в центре изделия, то поверхностные слои, особенно при эффективной теплопередаче, окажутся сильно перевулканизованными. При этом возникает опасность скорчинга, что приводит к потере необходимых технологических и эксплуатационных свойств. Скорость изменения температуры внутри заготовки резиновой смеси в условиях нестационарного тепло-

вого процесса зависит от теплофизических характеристик формы и размера вулканизуемой заготовки, условий теплообмена и вида теплоносителя. На скорость изменения температуры может оказать влияние тепловой эффект вулканизации, обусловленный природой и содержанием вулканизирующего агента [4, 5].

Для уменьшения неоднородности свойств при вулканизации толстостенных изделий их не рекомендуется вулканизовать при очень высокой температуре. При определении продолжительности вулканизации таких изделий необходимо учитывать, что структурирование особенно в их центре продолжается некоторое время и после окончания нагревания за счет поглощенного тепла. Поэтому не обязательно в процессе нагревания добиваться полной вулканизации заготовки по всей толщине. Для уменьшения неоднородности прогревания следует проводить ступенчатый нагрев или предварительно прогреть резиновую смесь.

Степень вулканизации резин в изделиях зависит как от их вулканизационных характеристик, так и от температуры теплоносителя, его теплового сопротивления, продолжительности вулканизации, общей толщины изделия, его конфигурации, расстояния, на котором находится резиновая смесь от обогреваемой поверхности изделия, теплофизических характеристик резин [6].

Для вулканизации толстостенных изделий целесообразно применение теплоносителей с относительно невысокими параметрами с точки зрения равномерности температурных полей и

степени вулканизации. Однако такой процесс длителен, что экономически невыгодно. Идеальный вариант – резины с достаточно большим индукционным периодом, высокой скоростью последующей вулканизации и малой склонностью к реверсии. В таком процессе плохо прогреваемые участки изделия будут свулканизованы за счет высокой скорости процесса до оптимума, а поверхностные слои – не перевулканизованы вследствие большого плато вулканизации.

Таким образом, выбор режима вулканизации толстостенных изделий является важной технологической задачей, при этом необходимо учитывать, что образовавшаяся при вулканизации полисульфидная сетка, а точнее, ее густота, определяет свойства изделия.

Основная часть. В процессе структурирования массивных эластомерных изделий температура по всему сечению неодинакова, и, следовательно, степень вулканизации различна. В связи с этим возникает необходимость исследования процесса вулканизации таких образцов и оценки распределения температурных полей по всему сечению. Результаты эксперимента позволяют разработать рекомендации по созданию и корректировке режимов вулканизации.

Целью исследования является установление закономерностей изменения скорости структурирования шинных протекторных смесей в зависимости от изменения температуры вулканизации и концентрации компонентов.

Вследствие плохого диспергирования компонентов распределение содержания свободной серы в образце – ассиметричное и близкое к логарифмическому нормальному случайному распределению.

Объектами исследований служили опытные образцы, полученные дублированием и последующей вулканизацией резиновых смесей разных составов, а также срезы автомобильной покрышки в радиальном направлении.

Процесс образования пространственной сетки вулканизатов изучали методом равновесного набухания в метаксилоле. Степень сшивания оценивали по геометрическим размерам, найденным с помощью оптического микроскопа: измеряли диагонали исходных образцов; диагонали образцов, набухших в растворителе в течение 1 ч; диагонали высушенных в течение 1 ч образцов.

Равновесную степень набухания $[q_{\text{рав}}]$ находили из соотношения

$$q_{\text{рав}} = \frac{2}{\frac{L_{\text{сух.м}}^3}{L_{\text{наб.м}}^3} + \frac{L_{\text{сух.б}}^3}{L_{\text{наб.б}}^3}},$$

где $L_{\text{сух.м}}$, $L_{\text{сух.б}}$ – длины диагоналей (меньшей и большей) сухого образца, мм; $L_{\text{наб.м}}$, $L_{\text{наб.б}}$ – длины меньшей и большей диагоналей набухшего образца, мм.

Для определения концентрации поперечных связей использовали методику Шварца, основанную на набухании образцов по массе. Равновесную степень набухания ($Q_{\text{рав}}$), характеризующую предельное увеличение объема полимера при ограниченном набухании и содержании в образце свыше 5% растворимых ингредиентов определяли по формуле

$$Q_{\text{рав}} = \frac{\rho_{\text{к}}}{\rho_{\text{р}}} \cdot \frac{P_{\text{н}} - P_{\text{с}}}{P_{\text{с}} \cdot F},$$

где $\rho_{\text{к}}$, $\rho_{\text{р}}$ – плотности каучука и растворителя соответственно, г/см³; $P_{\text{с}}$, $P_{\text{н}}$ – вес сухого и набухшего образца соответственно, г; F – относительное содержание углеводорода каучука в образце.

Молекулярная масса участка цепи полимера ($M_{\text{с}}$) между узлами пространственной сетки данного вулканизата определяется как

$$M_{\text{с}} = \frac{\rho_{\text{к}} \cdot V_{\text{р}} \cdot (V_2^{1/3} - 1/2 \cdot V_2)}{\mu \cdot V_2 + V_2^2 + \ln(1 - V_2)},$$

где $V_{\text{р}}$ – молекулярный объем растворителя; V_2 – объемная доля полимера в состоянии равновесия, т. е.

$$V_2 = \frac{1}{[1 + Q_{\text{рав}}]}.$$

Эффективную концентрацию поперечных связей в вулканизате $n_{\text{эф}}$ определяли из соотношения

$$n_{\text{эф}} = \frac{\rho_{\text{к}} \cdot N_{\text{а}}}{2 \cdot M_{\text{с}}},$$

где $N_{\text{а}} = 6,023 \cdot 10^{23}$.

Анализ экспериментальных зависимостей, представленных на рис. 1, показал, что наблюдается изменение степени вулканизации при переходе от внешнего слоя к внутреннему: приблизительно на расстоянии 10 мм от греющей поверхности концентрация поперечных связей снижается. Практически не изменяющаяся степень вулканизации вблизи внешнего слоя свидетельствует об изотермическом режиме вулканизации на поверхности; на остальных участках вулканизация протекает в условиях переменных температур.

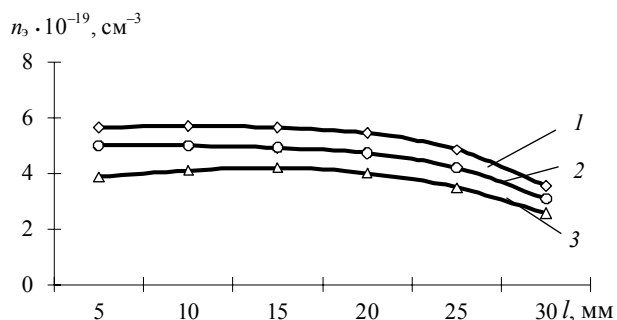


Рис. 1. Зависимости концентрации поперечных связей от расстояния до греющей поверхности: 1 – 145°C; 2 – 155°C; 3 – 165°C

Известно [7–8], что градиенты температуры и времени вулканизации в резине можно оценить при совместном рассмотрении внутреннего тепловыделения в процессе реакции, теплопроводности через поверхность форма – резина, массу резины, теплопередачу путем конвекции от формы (или резины) в окружающее пространство.

К факторам, затрудняющим решение данной проблемы, относятся: установление зависимости тепловых свойств резины от температуры; присутствие внутреннего тепловыделения в результате вулканизации; наличие теплопередачи путем конвекции со стороны формы (или резины).

Неравномерная степень вулканизации по всему сечению протектора может привести к некоторой реверсии свойств резины. Поэтому дальнейшие исследования велись в направлении подбора условий вулканизации, обеспечивающих постоянство физико-механических свойств.

Определить градиент температуры во время вулканизации, а также градиент степени вулканизации (степень вулканизации в этом случае должна рассматриваться как мера теплового эффекта эластомера, выделенного до определенного момента времени) можно с помощью таких параметров как температура формы, толщина образца и др.

В случае направленной теплопередачи через резиновый образец толщиной L общее уравнение нестационарной теплопроводности, принимая во внимание внутреннее тепловыделение от реакций вулканизации, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho \cdot c} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{1}{\rho \cdot c} \cdot \frac{dQ}{dt}$$

Начальные условия:

$t = 0$; $0 < x < L$; $T = T_0$ (резиновый массив).

Граничные условия:

1) для резинового массива:

$t > 0$; $x < 0$ и $x > L$; $T = T_\phi$ (поверхность формы),

$0 < x < L$; $T = T_{xt}$ (резиновый массив);

2) для случая, когда имеет место охлаждение резины после выгрузки из формы:

$t > 0$; $x < 0$ и $x > L$; $T = T_{\text{возд}}$ (воздушное пространство).

$$\frac{1}{Q_\infty} \cdot \frac{dQ_t}{dt} = K_0 \cdot \left[\frac{Q_\infty - Q_t}{Q_\infty} \right]^n \cdot \exp \frac{E}{RT},$$

где Q_t – тепло реакции вулканизации, выделенное за время t ; Q_t – тепловая эффективность реакции вулканизации единицы массива резины; E – энергия активации; K_0 – константа скорости реакции; n – порядок реакции; λ – теплопроводность; ρ – плотность; c – теплоемкость резинового образца.

Результаты получены с помощью численного метода конечных разностей. Согласно предложенной модели образец разделен на n конечных одинаковых слоев толщиной Δx . Тепловой баланс поверхности

$$T_{i+1, n} = \frac{1}{M} [T_{i, n-1} + (M-2)T_{i, n} + T_{i, n+1}] + \frac{1}{\rho \cdot c} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta t} \Delta t.$$

С использованием пакета прикладных программ Mathcad рассчитаны температурные поля в срезе изделия (рис. 2).

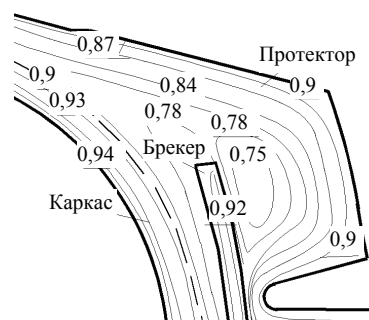


Рис. 2. Расчетная степень вулканизации резины в наименее прогреваемой зоне покрышки 9.00/20

Установлено, что степень вулканизации по срезу изделия неодинакова. Вблизи греющей поверхности количество поперечных связей выше. Концентрация поперечных связей снижается при удалении от поверхности пресс-формы. Резкое падение n_3 вблизи металлической поверхности свидетельствует о том, что при вулканизации внешний слой, вулканизируемый в практически изотермическом режиме, подвергается реверсии. Анализ данных рис. 3 показал, что максимальной эффективной концентрации поперечных связей n_3 соответствует минимальное содержанию свободной серы. Это подтверждает вывод о том, что при повышении температуры структурирование протекает более интенсивно.

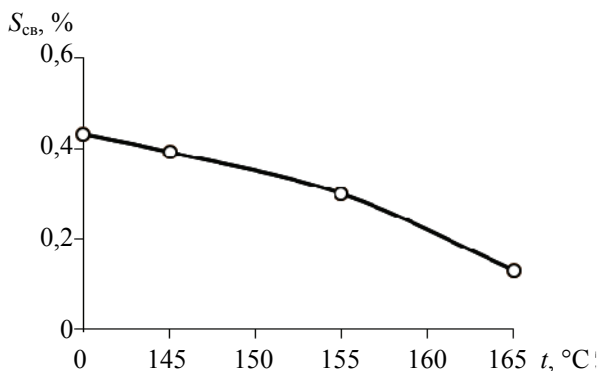


Рис. 3. Содержание свободной серы в вулканизатах

Увеличение количества поперечных связей в процессе вулканизации происходит вплоть до оптимума, далее наблюдается их снижение: значение n , в конце вулканизации ниже, чем в начале, т. е. происходит деструкция образовавшихся поперечных связей. Следует отметить, что в оптимуме вулканизации и на последующем за ним плато при всех изучаемых температурах степень сшивания практически не изменяется.

Для установления влияния условий вулканизации (изотермический, неизотермический режим) на свойства резин исследовали кинетику процесса с помощью реометра «Монсанто». По данным реокинетических испытаний строили логарифмическую зависимость динамического модуля R от времени (рис. 4). Константу K_2 определяли графически, константу K_1 , рассчитывали по формуле

$$K_2 \cdot t_{dis} = -\ln(z / (1 - z)),$$

где $z = K_1 / K_2$.

Зависимости изменения констант скорости вулканизации протекторной резины представлены на рис. 4. Установлено, что при вулканизации в стационарном режиме влияние температуры в меньшей степени сказывается на изменении вулканизационных свойств.

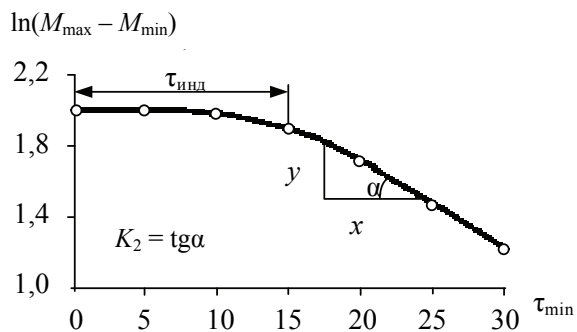


Рис. 4. Логарифмическая зависимость динамического модуля от продолжительности вулканизации

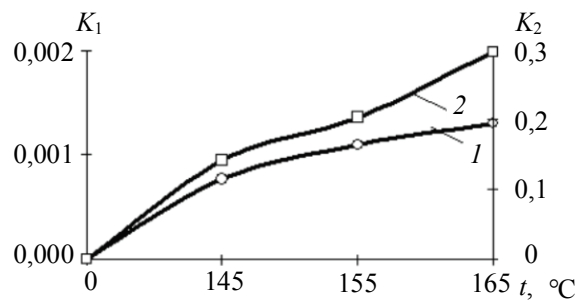


Рис. 5. Зависимости изменения констант скорости вулканизации от температуры:

1 – константа скорости в индукционном периоде вулканизации, K_1 ; 2 – константа скорости в главном периоде вулканизации, K_2

Результаты измерения температуры в центральном сечении протектора в ходе поствулканизации позволили получить зависимость температуры в центре от времени процесса (рис. 6).

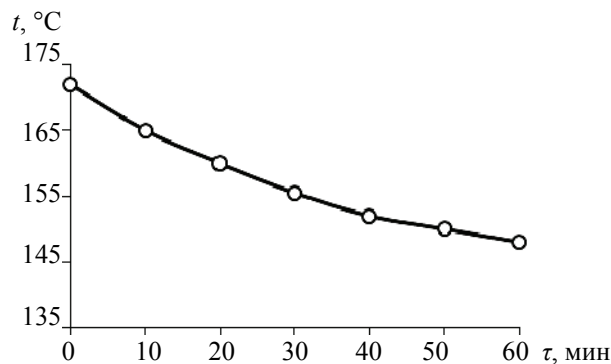


Рис. 6. Зависимость температуры от времени поствулканизации

Моделирование неизотермической вулканизации осуществлялось в пакете «физического моделирования» MVStudio. Модель включала в себя таймер, задающий время моделирования; блоки интерполяции, меняющие значение температуры в заданные моменты времени; блок генератора импульсов; сумматор; блок, решающий систему дифференциально-алгебраических уравнений. Установлена удовлетворительная сходимость результатов разработанных расчетных методов определения кинетики неизотермической вулканизации резин и эксперимента.

Заключение. Таким образом, установлено что степень сшивания массивных образцов неодинакова по сечению изделия, что подтверждается расчетами температурных полей. По мере увеличения температуры различия в степени вулканизации более заметны, что свидетельствует о неравномерности вулканизации при высоких температурах. Калибровочная зависимость

«температура – время вулканизации» позволяет рассчитывать для каждой температуры пресс-формы требуемое время вулканизации. Кинетические характеристики вулканизации и данные по степени сшивания позволяют определить температуру и степень вулканизации в любой точке изделия. Использование модели неизотермической вулканизации для реальных систем позволит разработать более оптимальный алгоритм управления вулканизацией.

Литература

1. Лукомская А. И. Технология вулканизации шин и резиновых технических изделий. М.: Высшая школа, 1971. 205 с.
2. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Л.: Химия, 1968. 464 с.
3. Кузьминский А. С., Кирпичев В. П., Кавун С. М. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976. 368 с.

4. Гончарова Л. Г., Шварц А. Г. Влияние вулканизирующих систем на устойчивость резин к высоким температурам вулканизации. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1972. 58 с.

5. Лукомская А. И., Евстратов В. Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М.: Химия, 1975. 360 с.

6. Беляева В. А. Теплофизические и вулканизационные характеристики резиновых смесей и их использование в расчетах режимов вулканизации. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1972. 220 с.

7. Влияние температуры вулканизации на теплофизические свойства резин на основе стереорегулярных каучуков / М. А. Поляк [и др.] // Каучук и резина. 1970. № 7. С. 42.

8. Власко А. В., Сахаров М. Э., Порицкая З. А. Влияние неизотермической вулканизации на механические свойства резиновых и резинокордных образцов // Каучук и резина. 1998. № 6. С. 6–8.

Поступила 05.03.2014