

УДК 678.4.026

О. В. Карманова, кандидат технических наук, доцент (ВГТА);
В. И. Молчанов, кандидат технических наук, доцент (ВГТА);
Ж. С. Шашок, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

В статье приведены результаты исследований по разработке метода изучения динамики реакции вулканизации многокомпонентных эластомерных композиций. Степень структурирования микрообластей образцов определялась по равновесному набуханию и количеству свободной серы. В ходе проведения исследований было определено изменение концентрации макрорадикалов активной формы сульфидирующего комплекса. Предлагаемый метод изучения динамики реакции вулканизации многокомпонентных эластомерных композиций основывается на том, что стадии химической реакции вулканизации резко различаются по скорости. Анализ данных показал, что процесс вулканизации протекает с разной скоростью в различных макрообластях образца. Распределение степени вулканизации в образце в областях больших, чем 1 мм^3 , описывается логарифмическим нормальным распределением. Выявлено, что резиновые смеси, содержащие плохо диспергированные вулканизирующие вещества, имеют большую склонность к порообразованию по сравнению со смесями с хорошим распределением ингредиентов.

In article results of researches on working out of a method of studying of dynamics of reaction of vulcanization multicomponent of elastomeric compositions are resulted. Degree of structurization of microareas of samples it was defined on equilibrium swelling (micromethod) and quantity of free sulfur. During carrying out of researches change of concentration of macroradicals of the active form of sulphide complex has been defined. Along with slowly proceeding stages of formation of the valid agent of vulcanization extremely fast stages take place. The analysis of the data has shown that vulcanization process proceeds with various speed in various macroareas of the sample. Distribution of degree of vulcanization in the sample in areas big, than 1 mm^3 is described by logarithmic normal distribution. It is revealed that the rubber mixes containing badly dispersed of curing agents, have the big propensity to pore formation in comparison with mixes with good distribution of components.

Введение. Интерес к исследованиям свойств неоднородных, неупорядоченных материалов обусловлен как широким применением этих материалов в различных областях, так и недостаточностью понимания процессов, приводящих к формированию неоднородной структуры. Описание явлений переноса в случайно неоднородных средах, исследование диффузии и реакций низкомолекулярных веществ связаны с теорией перколяции и фрактальными представлениями. Согласно современным представлениям, перколяционные кластеры на пороге протекания являются случайными статистическими фракталами [1].

Структурные свойства реакционных полимерных и олигомерных композиций целесообразно описывать на основе рассмотрения их как открытой нелинейной системы. Свойства материала при этом подходе определяются процессами структурообразования в микрообъеме материала при обмене энергией и веществом с соседними областями и внешней средой. При определенном характере взаимодействия возможно образование устойчивых стохастических фрактальных структур на разных масштабных уровнях. Неоднородная структура вулканизатов, сформировавшаяся перед дости-

жением ими оптимальной концентрации поперечных связей, представляет собой один из таких случаев.

Основная часть. Образцы резиновых смесей были приготовлены смешением на вальцах и сразу свулканизованы в прессе по сокращенным режимам. О степени структурирования микрообластей образцов судили по равновесному набуханию, полученному микрометодом, и количеству свободной серы, найденному с помощью обработки реагентами тонких пластин вулканизатов. На фотографии были выявлены контуры областей с неоднородным содержанием серы: светлые области имеют меньшую относительную концентрацию серы, темные – большую, оттенки серого симбатно соответствуют концентрациям свободной серы (рис. 1, а).

Построение гистограммы для изображения позволило классифицировать частотное распределение различающихся по содержанию свободной серы областей в образце как асимметричное (рис. 1, б). Данная закономерность имеет иную природу, чем описанная ранее [2] неоднородность вулканизационной сетки, являясь следствием созданного в эксперименте неудовлетворительного диспергирования компонентов вулканизирующей группы.

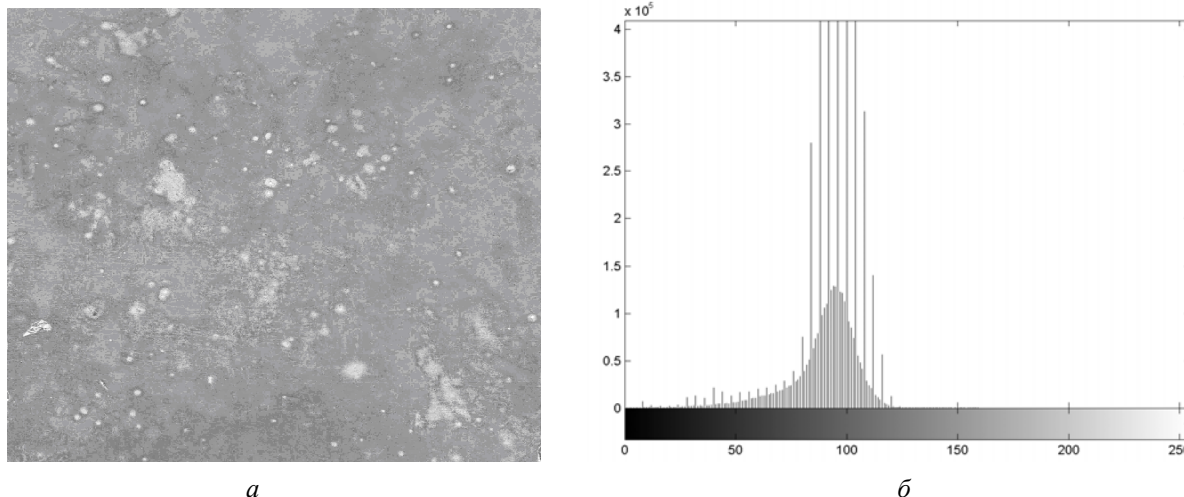


Рис. 1. Исходное изображение поверхности пластины вулканизата (а); частотное распределение областей с различными степенями вулканизации (б)

Определяющей причиной хаотического поведения резиновых смесей при вулканизации являются неустойчивость данной рецептуры по отношению к малым отклонениям в концентрации действительного агента вулканизации (ДАВ), вызванного синергизмом действия ускорителей и активаторов вулканизации, более низкая скорость диффузии ДАВ по сравнению с его реакционной способностью.

Другими причинами являются локальное повышение температуры в микрообластях вследствие экзотермического характера реакции вулканизации и предыстория изготовления образца. В результате формируется перколяционный кластер сшитого эластомера (рис. 2).

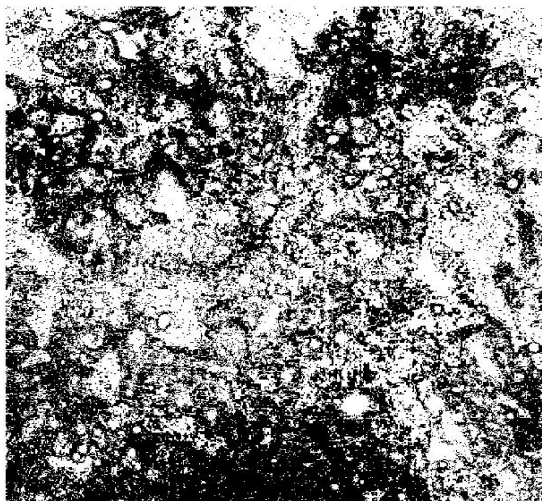
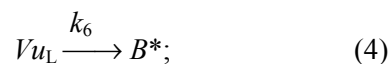
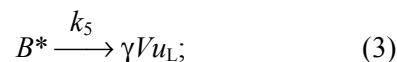
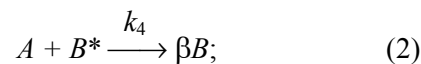
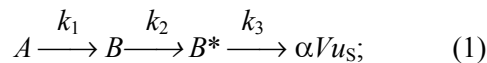


Рис. 2. Сформировавшийся перколяционный кластер с высокой степенью вулканизации

Разработка метода изучения динамики реакции вулканизации многокомпонентных эластомерных композиций основывается на том, что стадии химической реакции вулканизации резко

различаются по скорости. Наряду с медленно протекающими стадиями образования действительного агента вулканизации (ДАВ) имеют место чрезвычайно быстрые стадии. В подобных случаях для упрощения описания системы уравнений химической кинетики обычно используются условия квазиравновесия быстрых стадий.

Ранее [3] было показано, что в случае натурального каучука серная вулканизация может быть описана системой кинетических уравнений:



здесь A – сульфидирующий комплекс; B – предшественник сшивания; B^* – активная форма B ; Vu_S – ди- и моносulfидные поперечные связи между макромолекулами каучука; Vu_L – полисulfидные поперечные связи; C – внутримолекулярносвязанная сера; α , β и γ – стехиометрические коэффициенты.

Углеводород каучука в этой модели не представлен, поскольку его концентрация практически постоянна в ходе процесса.

Модель включала в себя блоки интерполяции, меняющие значение температуры по заданному ступенчатому закону; блок, решающий систему дифференциально-алгебраических уравнений. Решение системы уравнений 1–5 при пульсации температуры ± 3 К, что состав-

ляет 0,7% от максимальной величины (430 К), монотонное и без явных пульсаций медленных стадий реакции: 1–3, 5–7.

Моделирование кинетики вулканизации представлено на рис. 3.

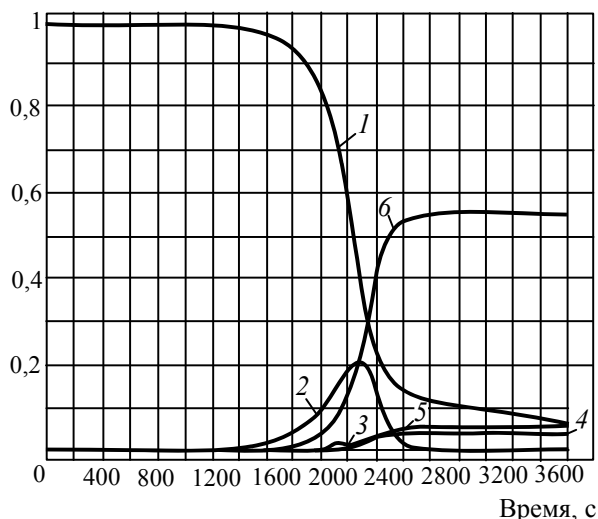


Рис. 3. Моделирование кинетики вулканизации:

- 1 – сульфидирующий комплекс;
2 – предшественник сшивания;
3 – активная форма B ; 4 – ди- и моносulfидные поперечные связи между макромолекулами каучука; 5 – внутримолекулярносвязанная сера; 6 – полисульфидные поперечные связи

Построение фазовых диаграмм для $B - B^*$ и $V_{US} - B^*$ (рис. 4) показало, что велики только относительные колебания концентрации макро-радикалов, участвующих в быстрых стадиях.

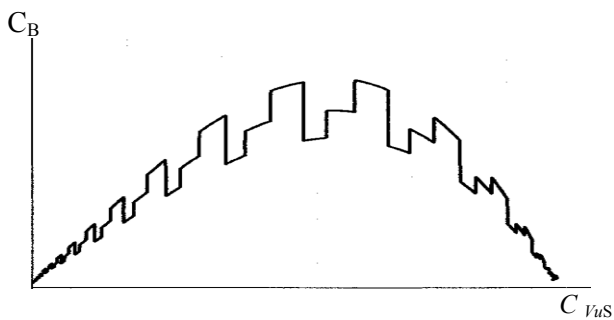


Рис. 4. Фазовая диаграмма, показывающая изменение концентрации B^* относительно концентрации V_{US}

Изменение концентрации макро-радикалов более чем на порядок выше по сравнению с колебаниями температуры на входе компьютерной модели.

Данное поведение неадиабатической, находящейся в полном тепловом равновесии с окружающей средой, модели соответствует промышленным режимам вулканизации. В случае адиабатических и «слабо открытых» систем экзотермические реакции приводят к тепловому взрыву, хорошо известному по такому явлению, как «горение» эбонита.

При определенных условиях, а именно локальных колебаниях концентрации вулканизирующих агентов, возможно резкое ускорение вулканизации в этих областях, вызванное как плохим отводом тепла, так и высокой концентрацией вулканизирующих веществ. В соседних «микробластях» размером от 1 до 5 мм³ образуются поры.

Закключение. Таким образом, установлено, что процесс вулканизации протекает с различной скоростью в различных макрообластях образца. Распределение степени вулканизации в образце в областях больших, чем 1 мм³, описывается логарифмическим нормальным распределением. Резиновые смеси, содержащие плохо диспергированные вулканизирующие вещества, имеют большую склонность к порообразованию по сравнению со смесями с хорошим распределением ингредиентов.

Литература

1. Бенькович, Е. С. Практическое моделирование динамических систем / Е. С. Бенькович, Ю. Б. Колесов, Ю. Б. Сениченков. – СПб.: БХВ-Петербург, 2002. – 464 с.
2. Мак-Келви, Д. М. Переработка полимеров / Д. М. Мак-Келви. – М.: Химия, 1965. – 442 с.
3. Донцов, А. А. Коллоидно-химические особенности вулканизации эластомеров / А. А. Донцов., В. А. Шершнеф // Материалы и технология резинового производства: материалы Междунар. конф. по каучуку и резине. – М., 1984. – 285 с. – (Препринт / НИИШП).

Поступила 25.02.2011