

УДК 678.4.028

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

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ

Показан новый подход к описанию кинетики вулканизации, который позволяет провести корректировку предложенной ранее формальной кинетической схемы вулканизации, применить математическую модель к кинетическим кривым любой формы и на базе экономного лабораторного эксперимента аналитически оценить кинетику изотермической вулканизации. Методика изучения кинетики вулканизации основывается на том, что отдельные стадии процесса вулканизации значительно различаются по скорости. Для определения констант скорости отдельных стадий реометрическая кривая была разделена на несколько областей. Это позволило ограничиться для описания вулканизации исследованных резин определенным набором достаточно простых сопряженных реакций первого и второго порядка. Разработано программное обеспечение для решения прямой и обратной задач кинетики изотермической вулканизации.

A new approach to the description of the kinetics of curing was proposed. This allowed for a formal adjustment of the previously proposed kinetic scheme of vulcanization, to apply a mathematical model for the kinetic curves of any shape and analytically evaluate the kinetics of isothermal cure on the basis of economical laboratory experiment. The individual stages of the vulcanization process significantly differ in speed. To determine the rate constants for individual stages of rheometric curve in some areas has been divided. To describe the vulcanization using a specific set of ordinary coupled reactions of the first and second order. Software for solving direct and inverse problems of the kinetics of isothermal cure has been developed.

Введение. Вулканизация каучука, являющаяся сложным химическим процессом с большим количеством реагентов, характеризуется определенными закономерностями протекания, или кинетикой, и заключается в образовании единой пространственной сетки из макромолекул каучука. В процессе вулканизации формируются свойства резин, изменение которых с продолжительностью вулканизации неодинаковы, т. е. кинетические кривые не совпадают между собой: по одним свойствам они проходят через максимум, по другим – через минимум; в большинстве случаев кинетические кривые «свойство – продолжительность процесса» характеризуются начальным (индукционным) периодом, последующим периодом преобладающего структурирования, плато вулканизации (в котором сохраняются для данных температурных условий уровни свойств) и заключительным периодом преобладающей реверсии (деструкции, распада узлов и разрыва цепей пространственной сетки). Существующие расчетные аналитические и инженерные методы описания кинетики вулканизации применимы, в основном, к частным видам кинетических кривых.

Основная часть. Процесс вулканизации начинается с формирования супрамолекулярного комплекса ускорителя вулканизации и активаторов, который взаимодействует с молекулой серы S_8 с образованием сульфурлирующего агента вулканизации. Сульфурлирующий агент

является полисульфидом с цепочкой атомов серы от 2 до 20. Активированный сульфурлирующий агент подвергается распаду и в ходе реакции с аллильным атомом углерода образует полисульфид, ограниченный с одного конца молекулой каучука и с другого фрагментом молекулы ускорителя вулканизации. При распаде образуется пертильный радикал, вступающий в реакцию с аллильным атомом углерода другой молекулы каучука, формируя поперечную химическую связь. Полисульфидные связи могут в дальнейшем подвергаться реакциям распада, приводящим к уменьшению их сульфидности или полному разрушению.

В производственных рецептурах широко применяются комбинации активаторов и ускорителей серной вулканизации, и в большинстве случаев взаимная активация компонентов увеличивает число сопряженных химических реакций, приводящих к сшиванию макромолекул, что неизбежно отражается на скорости вулканизации, склонности к подвулканизации и реверсии свойств резин.

При традиционном математическом моделировании физико-химических процессов вулканизации могут возникнуть определенные трудности согласования постулированного кинетического механизма с экспериментальными данными. Во-первых, механизм реакции включает много стадий. Во-вторых, уравнения для описания кинетики отдельных стадий нелинейны вследствие бинарных реакций и экспоненци-

альной зависимости скорости от температуры. Традиционные методы, используемые для нахождения коэффициентов в случае жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений, будут неустойчивыми, что потребует создания дополнительных алгоритмов для их стабилизации или применения Байесовских процедур. В силу названных причин актуально создание более простых математических моделей, позволяющих адекватно описывать сложные физико-химические реакции вулканизации.

При феноменологическом анализе кинетики вулканизации смесей очевидно протекание процесса по сложному механизму. При температуре 443 К кинетическая кривая вулканизации, построенная по результатам реометрических испытаний, имеет максимум, но асимметричный характер кривой не может быть интерпретирован уравнениями реакций первого или второго порядка, протекающими последовательно. Дробный порядок реакции реверсии, определенный методами формальной кинетики, предполагает параллельное протекание нескольких реакций, в которых задействованы различные активные центры макромолекул. В предлагаемой нами кинетической модели на заключительном этапе, кроме реакции распада полисульфидных поперечных связей, протекающей с образованием продуктов модификации каучука серой, добавлены параллельно протекающие реакции сшивания макромолекул эластомера лабильными полисульфидными и стабильными моноссульфидными поперечными связями. Серная вулканизация диеновых каучуков, включая стадию реверсии, была ранее формально описана системой кинетических уравнений [1].

По полученным в ходе реометрических испытаний данным можно рассчитать несколько альтернативных вариантов модели, но традиционные методики анализа процессов во временной области не позволяют четко разделять процессы с синергическим взаимодействием.

Для решения этой проблемы потребовалось независимым методом установить число формальных механизмов реакций, ответственных за структурирование эластомерной композиции. Были разработаны методика и программное обеспечение для разделения и анализа параллельных процессов образования поперечных связей на основе представления процесса в частотной области, в которой кинетические кривые достаточно просто линейризуются и могут быть интерпретированы. Для дальнейшего анализа необходимо сформулировать предположения о наборе компонент, участвующих в реакции, о типе кинетического закона для каждого из процессов. Данный подход позволяет ограничиться для описания вулканизации ис-

следованных резин определенным набором достаточно простых сопряженных реакций первого и второго порядка.

Разработка методики изучения кинетики реакции вулканизации многокомпонентных эластомерных композиций основывается на том, что отдельные стадии процесса вулканизации значительно различаются по скорости. Наряду с медленно протекающими стадиями образования действительного агента вулканизации имеют место чрезвычайно быстрые стадии, протекающие преимущественно по радикальному механизму. В подобных случаях для решения уравнений химической кинетики обычно используются условия квазиравновесия быстрых стадий.

Для определения констант скорости отдельных стадий реометрическая кривая была разделена на несколько областей: в первой области реакции между ускорителем, активатором и серой приводят к образованию активного сульфидирующего комплекса, являющегося действительным агентом вулканизации (ДАВ), во второй – ДАВ приводит к формированию поперечных связей между молекулами каучука, в третьей области преобладают реакции деградации вулканизационной сетки.

В каждой из выбранных областей методами формальной кинетики определялись константы отдельных стадий и скорость образования узлов вулканизационной сетки. В первой области методом Корана [1] определили константы k_1 , k_2 и отношение k_4/k_3 . Эффективное значение константы k_3' нами получено путем численного решения уравнения во второй области в интервале от $t = \tau_{dis}$, соответствующего полному расходу ДАВ, до времени достижения степени вулканизации, равной 95% (τ_{95}):

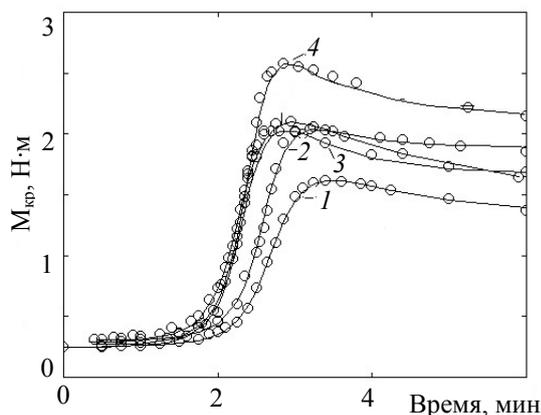
$$C_{Vu} = \frac{C_B}{C_B + 1} \cdot \frac{k_3' \cdot e^{k_2(t-\tau_{dis})} - k_2 \cdot e^{k_3'(t-\tau_{dis})}}{k_2 - k_3'} - \left(1 - \frac{C_B}{C_B + 1}\right) \cdot e^{k_3'(t-\tau_{dis})},$$

где C_{Vu} – концентрация узлов вулканизационной сетки относительно максимальной плотности поперечного сшивания; C_B – относительная концентрация пертильных подвесок; k_3' – эффективная оценка констант k_3 и k_5 . На стадии реверсии вулканизации по известной методике определяется константа распада узлов k_6 .

На основании оригинальных алгоритмов, прошедших тестирование на экспериментальных и имитированных данных, полученных на основе известной модели с добавлением случайной ошибки для решения прямой и обратной задач кинетики изотермической вулканизации, разработан проблемно-ориентированный

программный продукт на языке C++. Решение обратной кинетической задачи реализовано в виде алгоритма безградиентного поиска с учетом априорной информации, полученной решением вышеуказанных уравнений. Варианты этой программы позволяют рассчитывать энергии активации отдельных стадий процесса.

Для примера на рисунке приведены данные исследования кинетики вулканизации синтетического полиизопрена серой в присутствии сульфенамида Ц, стеарина и цинковых белил. Дозировки ускорителей, серы и стеариновой кислоты варьировали в соответствии с планом эксперимента – симплекса в трехмерном пространстве, который является частью композиционного трехуровневого плана второго порядка. Содержание ускорителя, серы и стеарина в центре плана – 1,26; 2,10; 1,41 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука или 6,9; 3,4; 3,5 ммоль на 1 моль двойных связей, соответственно.



Кинетика вулканизации при 190°C резиновых смесей на основе СКИ-3 с различным содержанием вулканизирующей группы, мас. ч., соответственно сера + сульфенамид Ц:
 0 – 2,1 + 1,26; 1 – 1,5 + 0,89; 2 – 3,0 + 0,89;
 3 – 1,5 + 1,78; 4 – 3,0 + 1,78;
 ○ – экспериментальные данные,
 — — расчетные данные

Сравнение экспериментальных и расчетных значений (рисунок) показало хорошую сходимость результатов. Поскольку с понижением температуры наблюдается изменение формы реометрической кривой в сторону увеличения плато вулканизации, то возможна температура, при которой реверсия практически не обнаруживается. Исключая из рассмотрения некоторые константы, которые в этом случае

приравняются к нулю, и упрощая модель исключением стехиометрических коэффициентов, можно получить граничные стационарные состояния. В трех случаях: $k_5 = 0$ (отсутствие полисульфидных связей в вулканизате); $k_6 = 0$ (необратимость образования полисульфидных связей в вулканизате) и $k_7 = 0$, $\alpha = \gamma = 1$ (отсутствии образования внутри молекулярно связанной серы) – решение системы кинетических уравнений описывает вулкаметрическую кривую с очень широким плато вулканизации без реверсии. Условие $k_7 = 0$, $\alpha > \gamma = 1$ описывает вулкаметрическую кривую без максимума с монотонно растущим модулем. В общем случае, при $k_i > 0$, возможны все три основные формы вулкаметрических кривых. Форма кривой зависит от соотношения значений констант скорости отдельных стадий k_i и стехиометрических коэффициентов α , β , γ .

Для данного подхода к определению вклада каждой реакции в формирование вулканизационной сетки поперечных связей сложным является вопрос о существовании параллельных процессов структурирования – деструкции и их взаимосвязи. Ответить на этот вопрос удастся только после тщательно выполненных опытов по плану эксперимента, составленному в соответствии с предполагаемыми кинетическими моделями. По полученным данным рассчитывается несколько альтернативных вариантов модели, и независимым методом выбирается адекватный формальный механизм реакций, ответственный за структурирование эластомерной композиции.

Заключение. Предложенный подход к описанию кинетики вулканизации как одновременно протекающих процессов структурирования и деструкции позволяет провести корректировку предложенной ранее формальной кинетической схемы вулканизации, применить математическую модель к кинетическим кривым любой формы и на базе экономного лабораторного эксперимента аналитически оценить кинетику изотермической вулканизации.

Литература

1. Карманова, О. В. Исследование кинетики вулканизации непредельных каучуков с учетом образования металлоорганических комплексов / О. В. Карманова, В. И. Молчанов, Ж. С. Шашок // Труды БГТУ. – 2011. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 64–66.

Поступила 20.03.2012

УДК 678.029.46

В. А. Седых, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
В. Н. Щербаков, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
Г. В. Проскурин, магистрант (ВГУИТ);
Е. П. Усс, ассистент (БГТУ)

СВОЙСТВА ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПВХ

Установлена зависимость термической усадки пленок ПВХ от температуры. Разработана методика определения скорости усадки пленок ПВХ в широком интервале температур. Показано влияние содержания пластификатора и термообработки на физико-механические показатели пленок ПВХ. Установлено влияние продолжительности смешения компонентов смеси на физико-механические показатели пленок ПВХ. Получены линейные уравнения регрессии кинетики роста температуры по ходу смешения ингредиентов в высокооборотном смесителе и последующей кинетики охлаждения смеси при перемешивании.

Dependence of thermal treatment of tapes of PVC is set on a temperature. The technique of definition of PVC tapes treatment speed in a wide interval of temperatures is developed. Influence of maintenance of plasticizer and heat treatment is shown on the physicochemical parameters of tapes of PVC. Influence of duration of mixing of components of mixture is set on physicochemical parameters of tapes of PVC. The linear equations of regress kinetic growth of temperature on a course of mixture of components in high-speed amalgamator and by the subsequent kinetics of coolings of a mix are received at hashing.

Введение. Термоусадочные пленки ПВХ широко используются для упаковки различной продукции. Данные пленки обладают высокими прочностными показателями, прозрачны, проницаемы для света. Поэтому представляет практический интерес изучение свойств этих пленок и областей их применения.

Цель исследования – изучение термической усадки, упруго-прочностных показателей пленок ПВХ производства ООО «Дон-Полимер» (г. Воронеж) и влияние на них режима приготовления смесей.

Основная часть. 1. *Изучение термоусадочных свойств пленки.* Практический интерес представляет определение скорости термической усадки ПВХ пленок при различных температурах.

Определение максимальной усадки ПЭ пленок изложено в ГОСТ 25951–83. Методики по определению кинетики термической усадки ПЭ, ПВХ пленок отсутствуют. Поэтому на первом этапе работы решались следующие задачи: отработка методики оценки скорости усадки пленок разной природы; нахождение температуры мгновенной усадки; установление минимальной температурной границы проявления термоусадки.

С целью проведения испытаний вырубались образцы вдоль и поперек направления вытяжки рукава пленки. Баню заполняли теплоагентом (вода – для ПВХ, полиорганосилоксан – для ПЭ), который нагревали до требуемой температуры. Исследуемые образцы выдерживали в теплоагенте, при различной продолжительности погружения, затем их извлекали и охлаждали, удаляли излишки теплоагента с поверхности пленок при помощи фильтровальной бума-

ги, определяли размеры и рассчитывали усадку. По кинетике термической усадки пленок ПВХ в интервале температур 60–100°C в горячей воде и пленки ПЭ в интервале температур 130–145°C в полиорганосилоксане установлены зависимости степени усадки пленок от температуры и времени термообработки.

Показано, что кинетика усадки пленок описывалась ломаной линией, условно разделяемой на две зоны термической усадки: I – быстрой; II – медленной. Введено допущение: граница между I и II зоной термической усадки – это продолжительность, обеспечивающая 90%-ную усадку пленки от максимального значения. Отсюда термоусадка описывалась двумя линейными уравнениями:

$$y_1 = c_1 \cdot x - I \text{ зона}, y_2 = c_2 \cdot x + d_2 - II \text{ зона}.$$

Оценку скорости усадки пленок в I и II зоне при различных температурах приводили по коэффициентам c_1 и c_2 (табл. 1–2). Снижение температуры термоусадки пленок меняло вид ломаной линии. Скорость в I зоне быстрой усадки уменьшалась (прямая становится более пологой). С ростом температуры скорость термоусадки возрастала. Установлено, что максимальная скорость быстрой термоусадки (табл. 1) зависела от суммарного содержания пластификаторов в рецептурах. Так, например, для рецептуры ГУ-В, ДП-1 максимальная скорость быстрой термоусадки начиналась с 80°C. Замедление термоусадки в I зоне для рецептуры ДПК-120 вдоль вытяжки рукава по сравнению с рецептурой ДПК-90 объяснялась улетучиванием пластификаторов из горячего рукава последней рецептуры в процессе экструзии.