

УДК 678.028.2:51.001.57(045)

**О. В. Карманова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);**В. И. Молчанов**, кандидат химических наук, доцент (ВГУИТ);**В. В. Мозгалёв**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Д. О. Паршута**, магистрант (ВГУИТ)

## РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

В ходе исследования кинетики вулканизации двухфазных эластомерных композитов была разработана новая кинетическая модель, позволившая объяснить неоднородность формирующейся в этом процессе сетки вулканизационных связей. В численных экспериментах показано, что средняя степень сшивания всей системы возрастает медленнее, чем при вулканизации в отсутствие диффузии вулканизирующих веществ, а скорость вулканизации и общая степень сшивания композита в целом снижается.

During research of kinetics of curing of two-phase elastomeric composites the new kinetic model, allowed to explain heterogeneity of the grid which was formed in this process of vulkanization communications was developed. In numerical experiments it is shown that average extent of sewing together of all system increases more slowly, than when curing in lack of diffusion of vulcanizing substances, and the speed of curing and the general extent of sewing together of a composite as a whole decreases.

**Введение.** Порошок вулканизированной резины, полученный измельчением вышедших из эксплуатации резиновых изделий, содержит каучуковый полимер, не претерпевший существенных структурных изменений, и может быть использован для частичной замены каучука в составе резиновых смесей. Такие резиновые смеси представляют собой двухфазные системы, в большинстве которых частицы измельченного вулканизата (ИВ) являются дисперсной фазой, а свойства изготовленных из них резиновых изделий в значительной мере определяются степенью сшивания фаз при вулканизации. Анализ закономерностей вулканизации наполненных ИВ резиновых смесей показывает [1], что, вследствие различного содержания вулканизирующих веществ в каждой фазе, процесс вулканизации в дисперсной фазе и дисперсной среде протекает с разной скоростью.

**Основная часть.** В производственных условиях часто используют феноменологический подход для исследования кинетики вулканизации. С этой целью реакцию вулканизации подразделяют условно на три периода, в каждом из которых кинетические уравнения отличны от используемых в смежных областях. Число параметров в этих уравнениях не превышает 4, а порядок реакции, как правило, дробный. Зависимость скорости реакции от температуры удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса.

Более детальный кинетический подход к описанию процесса вулканизации требует знания последовательности химических реакций, приводящих к образованию поперечных связей между молекулами каучука, поэтому для модели должна быть выбрана максимально

точная схема основных реакций. Сложная система реакций приведет к системе нелинейных дифференциальных уравнений, которые, как правило, с трудом поддаются решению. Соответствующие допущения и упрощения делаются для облегчения достижения численного решения в большинстве практических случаев. Первоначальную оценку кинетических параметров часто можно получить через подпрограммы нелинейной аппроксимации реометрической кривой.

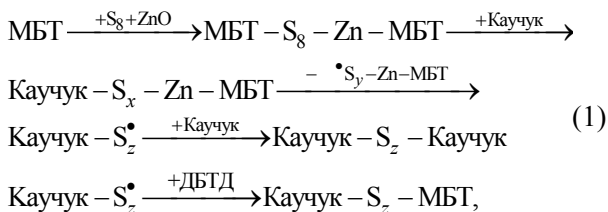
Важными преимуществами кинетического подхода, по сравнению с феноменологическим, являются следующие: кинетический подход основан на понимании механизма реакций и включает в себе определенный физический смысл; такой подход позволяет создать имитационную модель процесса в целом, не разбивая его на отдельные временные периоды; дает возможность создать обобщенную модель неизотермической вулканизации, разрабатываемую для производственных условий.

В процессе вулканизации смесей полимеров, вследствие различающихся концентраций в отдельных фазах, происходит межфазный массоперенос низкомолекулярных соединений. Диффузия компонентов вулканизирующей группы приводит к формированию неоднородной сетки поперечных связей в различных фазах. Кинетика сшивания каждой из фаз может быть рассчитана при совместном решении систем уравнений для нескольких образцов с разным соотношением полимерных фаз и вулканизирующей группы. Решение обратной кинетической задачи в значительной степени основано на методах, прошедших проверку в ходе вычислительного эксперимента.

Предварительное исследование различных моделей кинетики вулканизации при помощи ЭВМ позволяет эффективно спланировать лабораторный эксперимент для создания адекватного описания процесса вулканизации, учесть возможность образования наполнителем взаимопроникающих сетчатых структур выше порога перколяции и обеспечить уверенное выделение класса моделей, соответствующих процессам, протекающим в нелинейной динамической системе химической природы.

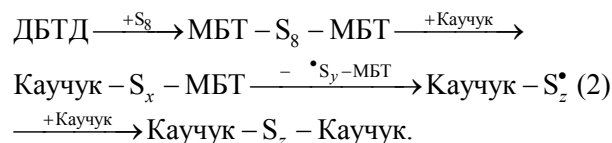
Существующие методы измерения кинетики вулканизации резин основаны на предположении о пропорциональности концентрации поперечных связей модулю сдвига. Поэтому при анализе кинетики вулканизации единичного образца можно получить информацию только об усредненной плотности поперечных связей. Кинетика сшивания каждой из фаз может быть рассчитана только в ходе совместного решения систем уравнений для образцов с разным соотношением фаз. С целью упрощения модели в работе использовались ИВ и исходная резиновая смесь, изготовленные по одному рецепту. Реакционная способность каучука в каждой фазе одинакова, что позволяет объяснить различия в скорости сшивания фаз при вулканизации различными в исходных концентрациях вулканизирующих веществ.

Сложная форма зависимости изменения концентрации поперечных связей от времени предполагает ингибирующее влияние промежуточных веществ. Наиболее вероятные механизмы реакций определялись по методике систематического кинетического анализа, исходя из общей схемы возможных химических реакций, происходящих при вулканизации [2, 3], с учетом концентрации эластичного наполнителя и вулканизирующих агентов. Для фазы резиновой смеси выбрана следующая схема реакций [4]:

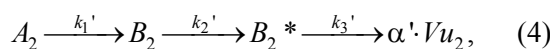
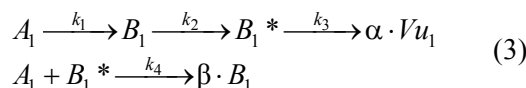


где МБТ – меркаптобензтиазол (продукт восстановления ДБТД); S<sub>8</sub> – молекула серы; ZnO – оксид цинка; МБТ – S<sub>8</sub> – Zn – МБТ – активный сульфорирующий агент; Каучук – S<sub>x</sub> – МБТ – продукт взаимодействия сульфорирующего агента с каучуком; Каучук – S<sub>z</sub><sup>•</sup> – пертильный радикал; ДБТД – дибензтиазолдисульфид; Каучук – S<sub>z</sub> – Каучук – тетра-функциональный узел вулканизационной сетки.

Для фазы эластичного наполнителя принята схема реакций:



В связи с этим была исследована модель серной вулканизации на основе схемы химических реакций, протекающих в параллельно в двух фазах:



где A<sub>i</sub> – вулканизирующий агент (МБТ – S<sub>8</sub> – МБТ или МБТ – S<sub>8</sub> – Zn – МБТ); B<sub>i</sub> – продукт его взаимодействия с каучуком (Каучук – S<sub>x</sub> – МБТ); B<sub>i</sub><sup>\*</sup> – пертильный радикал (Каучук – S<sub>z</sub><sup>•</sup>); Vu<sub>i</sub> – тетра-функциональный узел вулканизационной сетки (Каучук – S<sub>z</sub> – Каучук); α, β – стехиометрические коэффициенты. Индексы 1 и 2 соответствуют компонентам дисперсионной среды и дисперсной фазы. Диффузия молекул вулканизирующего агента в двухкомпонентной системе с химическими превращениями зависит от разности концентраций и скорости химических реакций:

$$\begin{cases} \frac{d[A_1]}{d\tau} = -D \cdot F \cdot ([A_1] - [A_2]) - \sum_{i=1,4} k_i [A_1], \\ \frac{d[A_2]}{d\tau} = D \cdot F \cdot ([A_1] - [A_2]) - \sum_{i=1,4} k_i' [A_2], \end{cases} \quad (5)$$

где D – коэффициент массопередачи; F – площадь раздела фаз, пропорциональна массовой доле ИВ; [A<sub>1</sub>] и [A<sub>2</sub>] – концентрация вулканизирующего агента в резиновой смеси и частицах вулканизата соответственно; k<sub>i</sub> и k<sub>i</sub>' – константа скорости реакции с участием вулканизирующего агента в фазах резиновой смеси и вулканизата.

В модели принято допущение, что для концентраций низкомолекулярных веществ, не превышающих нескольких процентов, равновесные концентрации компонентов в фазах не зависят от степени сшивания фаз, а скорость диффузии макромолекул эластомера пренебрежимо мала.

При исследовании вулканизации наиболее часто используются: дифференциальная сканирующая калориметрия, химический анализ и реометрия. Дифференциальная сканирующая калориметрия позволяет исследовать отдельные

компоненты вулканизирующей группы и их взаимодействие в бинарных и тернарных системах, но интерпретация данных, полученных при исследовании более сложных систем, затруднительна из-за возрастания размерности системы уравнений. Использование реометра с колеблющимся диском (кюрометра) основано на том, что концентрация вулканизационных связей пропорциональна модулю сдвига вулканизуемого образца. Степень отверждения может быть определена следующим образом:

$$X = (G'_t - G'_0) / (G'_\infty - G'_0), \quad (6)$$

где  $X$  – степень вулканизации;  $G'_t$  – модуль сдвига в момент времени  $t$ ;  $G'_0$  – модуль сдвига в момент времени 0;  $G'_\infty$  – модуль сдвига в конце реакции вулканизации.

Предполагалось, что механическое поведение системы описывается с помощью простых моделей, состоящих из двух компонентов с различными модулями упругости, например: модуль сдвига  $G$ , определяющий величину крутящего момента при испытаниях на реометре, подчиняется уравнению Takayanagi [5]:

$$G = \left( \frac{\varphi}{(1-\lambda) \cdot G_1 + \lambda \cdot G_2} + \frac{(1-\varphi)}{G_2} \right)^{-1}, \quad (7)$$

где  $G_1$  и  $G_2$  – модули упругости компонентов – дисперсной среды и фазы соответственно;  $\lambda$  и  $\varphi$  – эмпирические параметры, отражающие характер смешения композиции, произведение которых равно объемной доле диспергированной фазы.

Исследования исходной и наполненной технической углеродом П-234 композиций на основе каучука СКС-30АРК, наполненных 0–50 мас. ч. измельченного вулканизата с размером частиц 0,25–0,50 мм, проводили на реометре Monsanto-100S. Кинетическая кривая для исходной резиновой смеси адекватно описывается уравнениями Корана [3, 4], но описание кинетики вулканизации наполненной крошкой композиции только уравнениями Корана не приводит к соответствию с экспериментальными данными.

В ходе вычислительного эксперимента был исследован ряд моделей. На рис. 1 представлены результаты моделирования для двух моделей с разными значениями коэффициента массопереноса между фазами.

Анализируя кинетические кривые для композиции Км, модель (б), учитывающая диффузию вулканизирующих веществ, позволяет описать возрастание крутящего момента после достижения технического оптимума вулканизации.

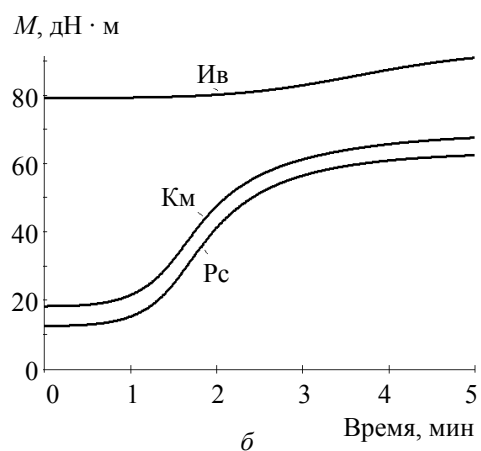
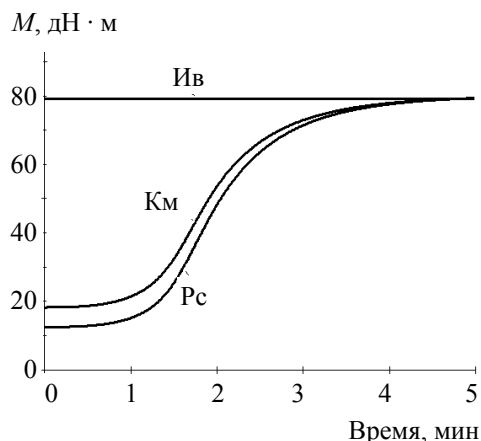


Рис. 1. Кинетика структурирования для моделей композита, наполненного

20 мас. ч. измельченного вулканизата:

а – в отсутствие массопереноса ( $D = 0$ );

б – в условиях массопереноса ( $D = 1$ );

Ив, Pc – степень структурирования измельченного вулканизата и резиновой смеси;

Км – средняя степень сшивания композита, в относительных единицах, приведенных к реометрической кривой для резиновой смеси

Для определения констант скорости отдельных стадий вулканизации реометрическая кривая была разделена на три области: индукционный период, формирование сетки поперечных связей между молекулами каучука, область реверсии вулканизационной сетки. В каждой из выбранных областей методом Корана [6] определили константы первой и второй стадий  $k_1$ ,  $k_2$  и отношение констант скоростей четвертой и третьей стадий  $k_4/k_3$  (таблица).

Полученные значения констант использовали в качестве начального приближения при последующем определении кинетических параметров реакций. Интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений проводили методом Рунге – Кутты 5-го порядка. Решение обратной кинетической задачи проводилось методом Пауэлла для минимизируемого функционала  $\Phi(k)$ :

$$\Phi(k) = \sum_{i=1}^N w_i \sum_j \left[ y_{ij}(k, t_j) - x_{ij}(t_j) \right]^2, \quad (8)$$

где  $k$  – константы отдельных стадий реакции,  $N$  – число экспериментов, проведенных при различных концентрациях измельченного вулканизата;  $w_i$  – весовые коэффициенты;  $y_{ij}(k, t_j)$  – рассчитанные значения модуля сдвига;  $x_{ij}(t_j)$  – экспериментальные значения.

#### Эффективные значения констант скорости вулканизации наполненных ИВ резиновых смесей при 463 К

Содержание ИВ, мас. ч.	$k_1/k_1'$	$k_2/k_2'$	$k_3/k_3'$	$k_4/k_4'$
0,0	0,21/–	2,49/–	20,9/–	249/–
5,0	0,12/0,12	2,6/1,9	20,3/17,3	350/358
10,0	0,12/0,16	2,7/ 2,3	20,8/15,3	379/392
20,0	0,12/0,08	2,7/2,4	20,0/17,8	320/350
50,0	0,07/0,10	3,1/3,0	20,3/19,6	369/477

Средние относительные отклонения между моделью и экспериментальными значениями не превышают 2%.

Приведенное на рис. 2 решение системы уравнений (1)–(4) для смеси, содержащей 20 мас. ч. измельченного вулканизата, адекватно описывает экспериментальные данные (критерий Фишера,  $F = 235,3$ ).

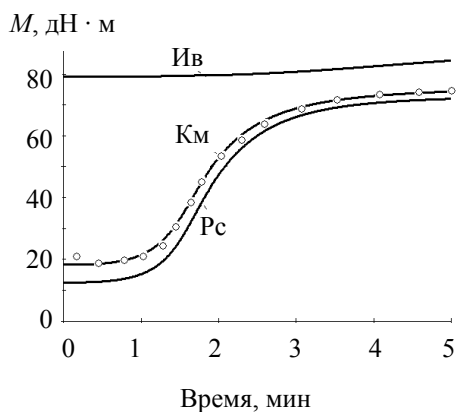


Рис. 2. Кинетика серной вулканизации при 463 К композиции из СКС-30АРКП, наполненной 20 мас. ч. ИВ:

○ – экспериментальные значения; ИВ, Рс – степень структурирования измельченного вулканизата и резиновой смеси; Км – средняя степень сшивания композита

**Заключение.** Исследования модели показали, что при исходном градиенте концентрации вулканизирующих агентов между фазами и близких константах скорости степень вулканизации фазы резиновой смеси, вулканизирующейся быстрее, к концу процесса оказывается ниже, чем в отсутствие диффузии. Проведенный качественный анализ модели позволил выявить механизм ускорения процесса вулканизации резиновых смесей в присутствии ИВ. При этом среднее значение модуля сдвига всей системы возрастает медленнее, чем при вулканизации в отсутствие массопереноса, а скорость вулканизации и общая степень сшивания композита в целом снижается.

Установлено, что формирование в ходе вулканизации неоднородной структуры химической пространственной сетки вблизи частиц влияет на прочность композиций, содержащих порошок вулканизата. Скорость сшивания ИВ меньше, но степень сшивания в конце процесса вулканизации оказывается выше. При этом средняя степень сшивания всей системы (Км) возрастает медленнее, чем при вулканизации в отсутствие диффузии вулканизирующих веществ.

#### Литература

1. Зачесова, Г. Н. Дисперсионный порошок регенерат и свойства резиновых смесей с его применением / Г. Н. Зачесова, И. К. Алексеева, Н. Л. Сахновский // Труды Международной конференции по каучуку и резине. – М., 1984. – С. 84.
2. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model / P. Ghosh [et al.] // Rubber Chemistry and Technology. – 2003. – Vol. 76, No. 3. – P. 592–693.
3. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
4. Coran, A. Y. Vulcanization. Part III–VI / A. Y. Coran // Rubber Chemistry and Technology. – 1964. – Vol. 37. – P. 689;
5. Coran, A. Y. Vulcanization. Part VII / A. Y. Coran // Rubber Chemistry and Technology. – 1965. – Vol. 38. – P. 1.
6. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 304 с.

Поступила 05.03.2013