

Н. Т. МИНАЕВ, А. И. ЛУКОМСКАЯ,
член-корреспондент АН СССР В. Ф. ЕВСТРАТОВ

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВУЛКАНИЗАТА В ПРОЦЕССЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Известные попытки количественного описания кинетики вулканизации (^{1, 2}) построены на упрощающих допущениях о характере и порядке протекающих при вулканизации реакций без учета всей специфики процесса как совокупности ряда одновременно происходящих элементарных химических реакций. Вследствие этого не удается достичь удовлетворительного совпадения расчетов по предлагаемым аналитическим формулам с экспериментальными данными, что не позволяет с достоверностью рассчитывать степень вулканизации резин в изделиях, в частности, в неизотермических условиях, характерных для технической вулканизации большинства резиновых изделий.

Количественное согласие расчетных данных с экспериментальными можно получить, используя концепцию о вулканизации как сложной химической реакции, формирование всех физических свойств конечного продукта которой (вулканизата) происходит в результате совокупности элементарных химических реакций, протекающих одновременно; при этом всю совокупность элементарных химических процессов можно разбить на три группы: 1) реакции, приводящие к улучшению физического свойства (эффективная константа скорости k_1); 2) реакции, приводящие к ухудшению физического свойства (эффективная константа скорости k_2); 3) реакции, не влияющие на физическое свойство.

Представление процесса вулканизации как результата двух сложных кинетических процессов, протекающих в противоположных направлениях с константами скоростей k_1 и k_2 , соответствует следующей стехиометрической схеме:



где Ка — каучук; А — вулканизующий агент; Vu — вулканизат; Р — совокупность побочных продуктов вулканизации. Все физические свойства вулканизата формируются по аналогичным схемам, различающимся лишь значениями констант скоростей k_1 и k_2 . Зная температурные зависимости эффективных констант скоростей по свойству M , нетрудно получить формулу, описывающую кинетику формирования этого свойства в процессе неизотермической вулканизации.

Она имеет вид

$$\theta(t) = \psi \left[-1 + \exp \left(- \int_{t_0}^t k_2 d\tau \right) \right] +$$
$$+ \exp \left(- \int_{t_0}^t k_2 d\tau \right) \int_{t_0}^t k_1 \exp \left[\int_{t_0}^{\tau} (k_2 - k_1) d\tau_1 \right] d\tau, \quad (2)$$

где $\theta = (M - M_0) / |M_\infty - M_0|$ — величина физического свойства в относительных единицах; M — значение физического свойства в момент времени t ; M_0 — величина физического свойства невулканизованной смеси; M_∞ — предельное значение физического свойства вулканизата в случае отсутствия реверсии (достигаемое в процессе низкотемпературной вулканизации); $\psi = M_0 / |M_\infty - M_0|$; $k_1 = k_1(T)$ и $k_2 = k_2(T)$ — известные функции температуры T ; $T = T(\tau)$ — известные функции времени.

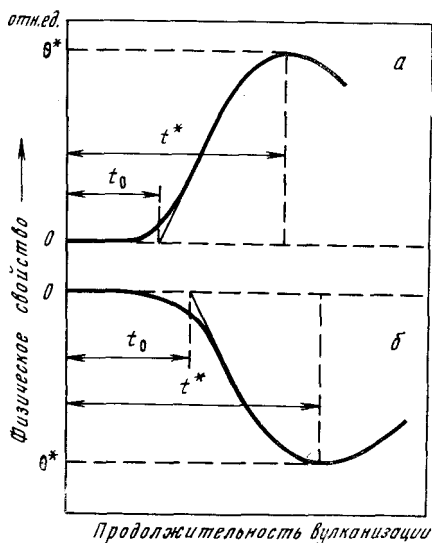


Рис. 1

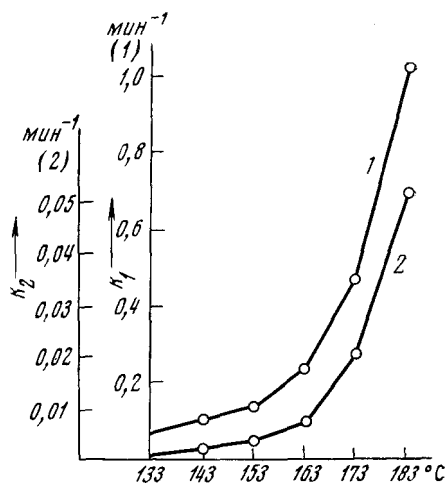


Рис. 2

Рис. 1. Характерные кинетические кривые формирования физических свойств вулканизата в процессе изотермической вулканизации при наличии реверсии: t_0 — продолжительность индукционного периода вулканизации; θ^* — экстремальное значение физического свойства при выбранной температуре испытания; t^* — время достижения экстремального значения θ^* . *a* — кинетическая кривая формирования свойства, возрастающего при вулканизации (на примере динамического модуля); *б* — кинетическая кривая формирования свойства, убывающего при вулканизации (на примере равновесного набухания)

Рис. 2. Температурные зависимости эффективных констант скоростей (1, 2) для процесса формирования динамического модуля при вулканизации резины на основе 100% СКИ-3

В частном случае изотермической вулканизации из (2) легко получить формулу

$$\theta_{T=\text{const}} = \frac{1}{\omega - 1} \exp[-k_1(t - t_0)] - \frac{\Omega}{\omega - 1} \exp[-k_1\omega(t - t_0)] - \psi, \quad (3)$$

где для удобства введены следующие обозначения

$$\omega = k_2 / k_1, \quad (4)$$

$$\Omega = 1 - (\omega - 1)\psi. \quad (5)$$

Формула (3) удобна для обработки результатов изотермических экспериментов ⁽³⁾ с целью определения температурных зависимостей эффективных констант скоростей k_1 и k_2 . Действительно, поскольку координаты экстремальной точки функции (3) определяются соотношениями (рис. 1)

$$t^* = t_0 + \frac{\ln(\omega\Omega)}{k_1(\omega - 1)}; \quad (6)$$

$$\theta^* = \omega^{-\omega/(\omega-1)} \Omega^{-1/(\omega-1)} - \psi, \quad (7)$$

то, подставляя в них найденные из изотермического эксперимента значения t_0 , t^* и θ^* , при учете (4) и (5) можно вычислить значения констант скоростей при температуре испытания.

Для расчета кинетики неизотермической вулканизации по формуле (2) составлена программа на АЛГОЛе, в которой предусмотрен предварительный расчет температурных зависимостей констант скоростей k_1 и k_2 по результатам изотермических экспериментов в соответствии с формулами (3)–(7).

На рис. 2 приведены результаты определения температурных зависимостей констант скоростей k_1 и k_2 посредством вулканметрических измерений динамического модуля в процессе изотермической вулканизации и последующей обработки вулканметрических кривых по формулам (3)–(7), в которых было принято $\psi = 0$ и $\Omega = 1$, поскольку для динамического модуля исследованной резины оказалось $\psi \ll 1$.

Результаты расчета изменения динамического модуля той же резины в процессе неизотермической вулканизации приведены на рис. 3 в сравнении с экспериментальным определением динамического модуля на вулканметре фирмы «Карл Франк». Использованный при расчете температурный режим вулканизации (рис. 3б) соответствует реальному изменению температуры в зоне протектор — брекер при вулканизации на заводе шины, брекер которой изготавливается из исследуемой резины.

Удовлетворительное совпадение расчетных данных с экспериментальными открывает возможность расчета физических свойств резин вулканизуемого изделия по предлагаемому методу, что открывает широкие перспективы в области проектирования тепловых режимов вулканизации.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности
Москва

Поступило
24 VII 1972

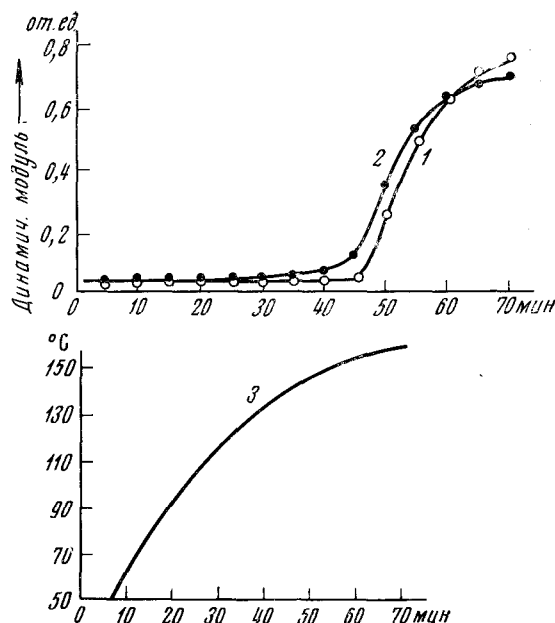


Рис. 3. Кинетика формирования динамического модуля брекерной резины в процессе неизотермической вулканизации по температурному режиму, изображенному на кривой 3. 1 — расчет по формуле (2) на ЭЦВМ «Минск-22»; 2 — экспериментальная кривая, полученная на вулканметре фирмы «Карл Франк» с задатчиком температур

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Лукомская, П. Ф. Баденков, Л. М. Кеperша, Тепловые основы вулканизации резиновых изделий, М., 1972, гл. IV. ² А. И. Лукомская, Н. Т. Минаяев и др., Оценка степени вулканизации резин в изделиях, тематический обзор, сер. Производство шин, М., 1972. ³ М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Механические испытания каучука и резины, М., 1968.