

Реометрические исследования процессов вулканизации и порообразования вспененных эластомерных материалов

Шуваева А.В. (к.т.н., нач. лаб.)¹⁾, Горденко Д.Р. (рук. тех. отд.)¹⁾,
Лясова Л.Р. (проф., д.т.н., зав. каф.)²⁾, Наумова Ю.А. (проф., д.т.н.)²⁾

¹⁾ ООО «Русская теплоизоляционная компания», Москва, avshuvaeva@gmail.com

²⁾ ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (Институт тонких химических технологий), Москва, luslr@mail.ru

Изучены кинетические кривые, описывающие процессы вулканизации и порообразования вспененных резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Кривые получены с использованием вибрационного реометра D-MDR 3000 компании «Mon Tech», оснащенного аналитическим программным обеспечением MonControl, который позволяет одновременно с измерением величины крутящего момента и $tg\delta$ определять давление в камере. Резины отличались разным содержанием стеариновой кислоты. Представлены результаты количественной интерпретации кинетических кривых процессов вулканизации и порообразования в эластомерных материалах. Предложены математические модели для аппроксимации кривых вулканизации и порообразования, которые отличает высокая адекватность. Установлена связь параметров моделей с вулканизационными характеристиками и параметрами порообразования. Показано влияние содержания стеариновой кислоты на протекание процессов формирования пористой структуры вспененных резин на основе смесей бутадиен-нитрильных каучуков, содержащих 27–30 % (мас.) нитрила акриловой кислоты, и поливинилхлорида.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильные каучуки, вибрационная реометрия, кинетика вулканизации, вулканизационные характеристики, вспененные резины, порообразование, математические модели

Производство неформовых пористых резиновых изделий непрерывным способом широко применяется в резиновой промышленности. Формирование пористой структуры резин происходит в результате совокупности физико-химических процессов, сопровождающих образование сетчатой структуры вулканизатов и термическое разложение порообразователей с выделением газообразных продуктов.

Формирование пористой структуры вулканизатов имеет ряд специфических особенностей. Прежде всего, характер образующихся пор и свойства пористых резин зависят от соотношения скоростей вулканизации и порообразования [1, 2]. Следует учитывать, если скорость порообразования отстает от скорости вулканизации, то получают резины с мелкими порами и с повышенными показателями плотности, жесткости и остаточной деформации, а поверхность изделия отличает наличие толстой наружной пленки. В случае отставания скорости вулканизации формируется неравномерная пористая структура, из-за тонкой наружной пленки наблюдается деформированность поверхности за

счет ее частичной недовулканизации, увеличивается остаточная деформация. Поэтому при выборе рецептуры резин и технологических параметров производства стремятся, чтобы порообразование происходило в начальный период вулканизации, а вулканизация завершалась после образования пор так быстро, чтобы стенки не успели осесть.

Необходимо отметить, что в последнее время работы, посвященные изучению порообразования в эластомерных материалах, практически отсутствуют. А математического описания кинетики порообразования, за исключением [3], и сравнения с кинетикой вулканизации резиновых смесей в отечественной литературе нет совсем. Ранее [4] нами была опробована процедура аппроксимации кинетических кривых при описании процессов вулканизации монолитных резин. Такой анализ реометрических кривых позволяет эффективно решать задачи, связанные с моделированием технологического процесса вулканизации, а также осуществлять контроль и управление технологическими процессами смешения и вулканизации.

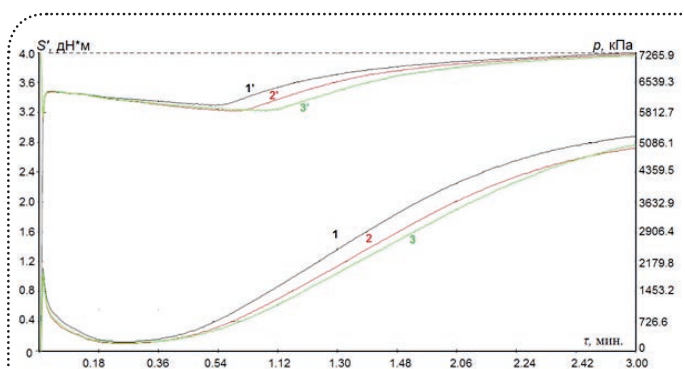


Рис. 1. Кинетические кривые вулканизации и порообразования для пористых эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука (содержание стеариновой кислоты на 100 мас.ч. каучука, мас.ч.: 1, 1' – 1,0; 2, 2' – 0,75; 3, 3' – 0,5)

Поскольку получение вспененных резин сопровождается протеканием двух процессов – это образование вулканизационной сетки и разложение порофора, то описание кинетики формирования таких материалов проводится с использованием сразу двух кинетических кривых – вулканизации и порообразования. При этом механизм изменения вязкоупругих, упругих и высокоэластичных свойств эластомерной матрицы отличается от монолитных материалов. В связи с этим, были проведены реометрические исследования процессов вулканизации и порообразования с позиции поиска математических моделей, которые бы с высокой адекватностью описывали указанные процессы, а их параметры можно было интерпретировать на основе физико-химических представлений [5].

В настоящее время для эффективного контроля и управления технологическими процессами переработки эластомерных материалов в резиновой промышленности широко применяются различные анализаторы технологических процессов. В данной работе при решении задач, связанных с разработкой рецептур пористых теплоизоляционных эластомерных материалов и контролем качества выпускаемой продукции, исследование процессов вулканизации и порообразования проводили с использованием безроторного реометра D-MDR 3000 компании «Mon Tech», оснащенного аналитическим программным обеспечением MonControl [6].

В качестве объектов исследования выступали вспененные эластомерные материалы на основе смесей отечественного бутадиен-нитрильного каучука (содержание связанного нитрила акриловой кислоты 27–30 % (мас.)) и поливинилхлорида. Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков востребованы различными отраслями современной промышленности благодаря оптимальному сочетанию технических характеристик, обеспечивающих работоспособность изделий на их основе в достаточно широком диапазоне температур и сред [6], обширному ассортименту различных марок каучуков, выпускаемых отечественными предприятиями, и привлекательным экономическим показателям.

В качестве примера на рис. 1 приведены реограммы, описывающие кинетику протекания процессов вулканизации и порообразования в эластомерных материалах, отличающиеся содержанием стеариновой кислоты. Относясь к поверхностно-активным веществам, стеариновая кислота

Таблица 1. Количественные характеристики процессов вулканизации и порообразования

Показатель	Содержание стеариновой кислоты, мас.ч		
	0,5	0,75	1,0
<i>Вулканизационные характеристики</i>			
S'_{min} , дН·м	0,12	0,13	0,12
S'_{max} , дН·м	3,35	3,17	3,34
$\Delta S'$, дН·м	3,23	3,14	3,22
t_{C10} , мин	1,06	0,97	0,95
t_{C50} , мин	2,00	1,80	1,69
t_{C90} , мин	3,71	3,21	3,17
R_v , мин ⁻¹	37,74	44,64	45,05
<i>Параметры процесса порообразования</i>			
p_{min} , кПа	5840,605	5809,621	5985,529
p_{max} , кПа	7250,407	7265,901	7278,899
Δp , кПа	1409,802	1456,280	1293,370
t_{P10} , мин	1,28	1,10	1,00
t_{P50} , мин	1,81	1,64	1,43
t_{P90} , мин	2,80	2,51	2,42
$\Delta p(t_{C10})$, %	2,90	0,57	0
$\Delta p(t_{C20})$, %	4,35	14,97	20,05
$\Delta p(t_{C30})$, %	24,89	34,44	38,63
$\Delta p(t_{C50})$, %	60,44	64,56	63,39
$\Delta p(t_{C90})$, %	79,49	80,77	78,04
R_p , кПа/мин	65,79	70,92	70,42

Примечание. S'_{min} – минимальный, S'_{max} – максимальный крутящий моменты, $\Delta S'$ – приращение крутящего момента, t_{C10} , t_{C50} и t_{C90} – время достижения степени завершенности процесса на 10, 50 и 90 %, R_v – скорость процесса вулканизации; p_{min} – минимальное, p_{max} – максимальное давление в камере, Δp – приращение давления, t_{P10} , t_{P50} и t_{P90} – время достижения степени завершенности процесса порообразования на 10, 50 и 90 %, R_p – скорость процесса порообразования; $\Delta p(t_{C10,20,30,50,90})$ – изменение давления в камере при определенной степени завершенности процесса вулканизации (10, 20, 30, 50 и 90 %).

благодаря своему дифильному характеру, обусловленному химическим строением, является в эластомерных материалах компонентом полифункционального действия. Она активирует протекание процессов вулканизации, выполняет функции мягчителя и диспергирующего агента [7, 8] и, как показано в ряде работ [9, 10], активирует процесс разложения порофоров. В состав вулканизирующей группы исследуемых материалов наряду со стеариновой кислотой входили смеси ускорителей, относящихся к классам тиурамов, тиазолов и дитиокарбаматов и активатор процесса – оксид цинка. В качестве порофора использовали азодикарбонамид (АДК). Испытания резиновых смесей проводили при температуре 160 °С в течение 6 мин. Для большей наглядности представления графического материала на рис. 1 приведены данные, охватывающие временной интервал, ограниченный тремя минутами.

Реометры для контроля процессов смешения и вулканизации дают возможность описывать кинетику вулканизации как зависимости составляющих комплексной функции отклика крутящего момента (S^*) эластичного S' и вязкостного S''

Таблица 2. Критерии качества моделей 8013/8092*

Коэффициент детерминации	Скорректированный коэффициент детерминации	Стандартная ошибка	Критерий Фишера
№1			
0,9998943	0,9998792	0,0113723	91417
0,9998328	0,9998018	0,0145555	41851
№1'			
0,97960135	0,9758925	63,17003	368
0,99955355	0,9994295	10,29716	10635

* реограммы вулканизации и порообразования первой смеси (рис. 1, кр. 1 и 1')

Таблица 3. Параметры модели 8092 при описании реограмм вулканизации и порообразования*

Параметр	Ошибка	t-критерий	95 % доверительные пределы	
$a = 0,121073$	0,023001	-0,481509	0,0581912	0,136041
$a = 5995,530$	4,307613	1391,845157	5986,513544	6004,545417
$b = 3,21543$	0,022634	145,595970	3,149065	3,341792
$b = 1301,125$	13,268544	98,060844	1273,353198	1328,895959
$c = 1,68371$	0,008097	204,23988	1,637128	1,670300
$c = 1,3922$	0,009521	146,224171	1,372248845	1,412104
$d = 0,28900$	0,013159	21,963065	0,262050	0,315959
$d = 0,001408$	4,164049	0,000338	-8,714046	8,716862
$e = 0,32119$	0,020152	15,971770	0,280588	0,363148
$e = 0,002103$	6,220173	0,000338	-13,016869	13,021075

Амплитуда и мода кривой скорости вулканизации: $A = 1,762$ дН·м/мин, $M_0 = 1,394$ мин
 Амплитуда и мода кривой скорости порообразования: $A = 1914,525$ кПа, $M_0 = 0,937$ мин
 * первая смесь (рис. 1, кр. 1 и 1')

крутящих моментов, а также тангенса фазового угла $\text{tg}\delta$ от продолжительности вулканизации [2, 4]. В представленной работе исследование кинетики процесса вулканизации проводилось на основании анализа зависимостей крутящего момента S' от времени согласно ГОСТ Р 54547-2011.

Сопоставление кинетических кривых процесса вулканизации осуществляли путем определения комплекса вулканизационных характеристик, таких как минимальное (S'_{min}), максимальное (S'_{max}) значения и приращение ($\Delta S'$) крутящего момента, время достижения степени завершенности процесса на 10, 50 и 90 % - $t_{c(10)}$, $t_{c(50)}$ и $t_{c(90)}$ и скорости процесса (табл. 1).

Реометр D-MDR 3000 позволяет одновременно с измерением величины крутящего момента определять давление в камере (рис. 1). Описание кинетики порообразования проводили путем анализа изменения давления в камере от продолжительности процесса с использованием таких показателей, как минимальное (P_{min}), максимальное значение (P_{max}) и приращение (ΔP) давления, время достижения степени завершенности процесса порообразования на 10, 50 и 90% - $t_{p(10)}$, $t_{p(50)}$, $t_{p(90)}$, скорости процесса по аналогии с вулканизационными характеристиками. Для контроля согласованности процессов вулканизации и порообразования фиксировали степень завершенности процесса порообразования $\Delta p(t_{c(10,20...90)})$, выраженную в процентах и отвечающую временам $t_{c(10)}$, $t_{c(20)}$, $t_{c(30)}$, $t_{c(50)}$ и $t_{c(90)}$ (табл. 1).

Анализируя влияние содержания стеариновой кислоты на характер реометрических кривых (рис. 1, табл. 1), можно отметить закономерное активирующее действие кислоты, которое приводит как к повышению скорости процесса вул-

канизации, так и порообразования. Из данных рис. 1 видно ярко выраженное влияние стеариновой кислоты на начало процесса порообразования. Таким образом, при построении рецептур вспененных эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков выбор дозировки стеариновой кислоты позволяет управлять процессом разложения порофора и является эффективным инструментом для решения задач по обеспечению согласованности протекания процессов порообразования и вулканизации.

Для количественной интерпретации кинетических кривых вулканизации и порообразования нами были выбраны две математические модели [5].

Зависимость крутящего момента S' и давления в камере p от времени t можно характеризовать четырехпараметрической моделью (8013 по каталогу программы Table Curve 2D):

$$\begin{aligned} S' &= a + b / (1 + (c/t)^d), \\ p &= a + b / (1 + (c/t)^d) \end{aligned} \quad (1)$$

и пятипараметрической моделью (8092 по каталогу программы Table Curve 2D):

$$\begin{aligned} S' &= a + b (1 - (1 + \exp((t + d \cdot \ln(2^{1/e} - 1) - c)/d))^{-e}), \\ p &= a + b (1 - (1 + \exp((t + d \cdot \ln(2^{1/e} - 1) - c)/d))^{-e}). \end{aligned} \quad (2)$$

Были рассчитаны критерии качества моделей (1) и (2), в качестве примера в табл. 2 приведены их численные значения для кривых вулканизации и порообразования первой смеси.

Таблица 4. Параметры модели 8092 при описании реограмм вулканизации и порообразования

Номера реограмм*	Параметры модели 8092			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1	0,12	3,22	1,69	0,29
	0,12	3,23	1,69	0,28
2	0,13	3,18	1,77	0,17
	0,13	3,14	1,80	0,18
3	0,11	3,39	2,20	0,17
	0,12	3,22	2,00	0,18
1'	5995,53	1301,13	1,39	0,12
	5985,53	1293,37	1,43	0,13
2'	5805,18	1566,09	1,53	0,12
	5809,62	1456,28	1,64	0,11
3'	5829,91	1550,44	1,73	0,13
	5840,61	1409,80	1,81	0,13

* номера реограмм рис. 1

Было установлено, что для описания процесса порообразования во всех трех смесях наиболее целесообразно применение модели (2), которая отличается более высокой адекватностью согласно таким показателям, как коэффициент детерминации, стандартная ошибка и критерий Фишера.

В табл. 3 представлены значения параметров модели 8092 при описании процессов вулканизации и порообразования для первой резиновой смеси (рис. 1, кр. 1 и 1'), содержащей 1 мас.ч. стеариновой кислоты на 100 мас.ч. каучука, абсолютные ошибки их определения, значения критерия Стьюдента, характеризующие значимость коэффициентов и вычисляемые как отношение значения соответствующего параметра к ошибке, и доверительные пределы для параметров [5].

При интерпретации кинетических кривых выбор моделей (1) и (2) был сделан по причине их высокой адекватности, но, самое главное, как было показано в работах [4, 5], параметры изученных моделей имеют физический смысл и связаны с вулканизационными характеристиками.

В модели 8013 (1) параметр *a* численно равен минимальному крутящему моменту S'_{min} . Параметр *b* соответствует приращению крутящего момента $\Delta S'$. Параметр *c* равен медиане $Md = t_{c(50)}$, т.е. времени, когда процесс вулканизации прошел на 50 %. Для того, чтобы получить представление о сущности параметра *d*, целесообразно найти выражение для степени вулканизации $\beta = (S'-a)/b$, пользуясь моделью (1):

$$\beta = 1 / (1 + (c/t)^d). \quad (3)$$

Используя в выражении (3) вместо β 0,9 и 0,1, получим:

$$d = \ln 9 / (\ln(t_{90}) - \ln(t_{50})) = \ln 9 / (\ln(t_{50}) - \ln(t_{10})). \quad (4)$$

Отсюда

$$t_{c(90)} \cdot t_{c(10)} = t_{c(50)}^2, \quad t_{c(90)} - t_{c(10)} = t_{c(50)}(9^{1/d} - 9^{-1/d}). \quad (5)$$

В модели 8092 (2) все параметры положительные. В этом случае вводится допущение, что при $t = 0$ крутящий момент $S'_{min} = a$. С учетом приведенного выше анализа воспроизводимости реометрических кривых указанное допущение оправдано.

При таком предположении $b = \Delta S' = S'_{max} - S'_{min}$; $c = t_{c(50)}$.

$$\beta = (M-a)/b = 1 - (1 + \exp((t + d \ln(2^{1/e} - 1) - c)/d))^e. \quad (6)$$

Выражение для параметров *d* и *e*:

$$d = (t_{c(90)} - t_{c(50)}) / (\ln(10^{1/e} - 1) - \ln(2^{1/e} - 1)). \quad (7)$$

Согласно экспериментальным данным по определению вулканизационных характеристик, параметров порообразования и результатов аппроксимации реограмм с помощью уравнений (1) и (2) в табл. 4 в качестве примера приведены значения параметров модели (2). В первой строке расположены значения параметров, которые методом наименьших квадратов рассчитаны с использованием программы Table Curve 2D, а во второй строке – определенные как $S'_{min} = a$, $b = \Delta S' = S'_{max} - S'_{min}$; $c = t_{c(50)}$ и согласно выражению (7).

Расхождение параметров уравнения (2), рассчитанных на основании экспериментально определенных вулканизационных характеристик и параметров порообразования, составляет не более 10 % по сравнению с рассчитанной величиной параметра, что можно считать приемлемым с учетом воспроизводимости реограмм.

Таким образом, в работе показана возможность интерпретации кинетических кривых процессов вулканизации и порообразования вспененных материалов с использованием моделей (1) и (2). Анализ результатов определения

параметров данных моделей при описании кинетики порообразования и их сопоставление с предложенными параметрами порообразования, показал, что приведенные выше соотношения применимы и при интерпретации реограмм

процессов порообразования в резиновых смесях. Полученные результаты могут быть полезны при выборе технологических параметров процессов вулканизации вспененных эластомерных материалов.

Библиографический список

Ru

1. Клочков В.И., Рыжков В.Л. Производство пористых изделий из эластомеров. Л.: Химия, 1984. –96 с.
2. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Методы оценки регулирования пластозластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия, 2000. –240 с.
3. Дворников Д.Е., Воскресенский А.М., Клочков В.И., Сиротинкин Н.В. Моделирование вулканизации пористых резиновых изделий // Каучук и резина. 2009. № 4. С. 35.
4. Агаянц И.М., Наумова Ю.А., Кузнецов А.С. Анализ корреляционных соотношений в области реометрических исследований резин // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. №1. С. 15.
5. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии. М.: Из-во МИТХТ, 2012. – 441 с.
6. MonControl. Программное обеспечение для анализа. Инструкция. MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH, 2005. – 91с.
7. Технология резины: рецептуростроение и испытания / Под ред. Дж.С. Дика: Пер.с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. –620 с.
8. Буканов А.М., Ковалева А.Н., Ситникова Д.В. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного и эмульсионного бутадиен-стирольного каучуков в смесях с высокодисперсным кремнекислотным наполнителем // Каучук и резина. 2013. № 2. С. 14.
9. Панов Ю.Т. Влияние компонентов вспенивающихся композиций на разложение азодикарбонамида // Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии. 2008. № 3. С. 26.
10. Марков А.В., Тахсин А. Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 79.

References

En

1. Klochkov V.I., Ryzhkov V.L. Proizvodstvo poristyh izdelij iz jelastomerov. L.: Himija, 1984. –96 s.
2. Novakov I.A., Novopol'ceva O.M., Krakshin M.A. Metody ocenki regulirovanija plastojelasticheskikh i vulkanizacionnyh svoystv jelastomerov i kompozicij na ih osnove. M.: Himija, 2000. –240 s.
3. Dvornikov D.E., Voskresenskij A.M., Klochkov V.I., Sirotkin N.V. Modelirovanie vulkanizacii poristyh rezinovyh izdelij // Kauchuk i rezina. 2009. № 4. S. 35.
4. Agajanc I.M., Naumova Ju.A., Kuznecov A.S. Analiz korreljacionnyh sootnoshenij v oblasti reometricheskikh issledovanij rezin // Vestnik MITHT. 2013. T. 8. №1. S. 15.
5. Agajanc I.M. Azy statistiki v mire himii. M.: Iz-vo MITHT, 2012. – 441 s.
6. MonControl. Programmnoe obespechenie dlja analiza. Instrukcija. MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH, 2005. – 91s.
7. Tehnologija reziny: recepturostroenie i ispytaniya / Pod red. Dzh.S. Dika: Per.s angl. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii, 2010. –620 s.
8. Bukanov A.M., Kovaleva A.N., Sitnikova D.V. Vlijanie tehnologicheskikh dobavok na svoystva rezin na osnove rastvornogo i jemul'sionnogo butadien-stirol'nogo kauchukov v smesjah s vysokodispersnym kremnekislottym napolnitelem // Kauchuk i rezina. 2013. № 2. S. 14.
9. Panov Ju.T. Vlijanie komponentov vspenivajushhihsja kompozicij na razlozhenie azodikarbonamida // Polimernye materialy. Izdelija, oborudovanie, tehnologii. 2008. № 3. S. 26.
10. Markov A.V., Tahsin A. Saki. Vlijanie tehnologicheskikh dobavok na vspenivanie zhestkih polivinilchloridnyh kompozicij azodikarbonamidom // Vestnik MITHT. 2014. T. 9. № 3. S. 79.

KAUCHUK I REZINA / SPONGE RUBBERS

Rheometric Study of Vulcanization and Pore Formation of Foaming Elastomer Materials

Shuvaeva A.V. (Ph.D. [Techn.], Chief of Lab.), Gordenko D.R. (Chief of Techn.Dep.), Lyusova L.R. (Prof., D. Sc. [Techn.], Chief of Chair), Naumova Yu.A. (Prof., D. Sc. [Techn.])

Kinetic curves describing the processes of vulcanization and pore formation of foaming rubbers based on the butadiene-acrylonitrile rubbers are studied. Kinetic curves are obtained by vibration rheometer D-MDR 3000 (company «Mon Tech») with software MonControl, and provides the possibility to measure the pressure in the chamber at the same time as the torsional moment and tgδ. The investigated materials differ in stearic acid amount. The quantitative interpretation of the results of vulcanization and foaming processes in elastomer materials are presented. To approximate the curves of vulcanization and pore formation high adequacy mathematical models have been proposed. It is established that parameters of proposed models are related to vulcanization and foaming parameters. The effect of stearic acid on the formation of porous structure in foamed materials based on mixtures butadiene-acrylonitrile rubber containing acrylonitrile 27–30 %, and polyvinyl chloride is shown.

Key words: butadiene-acrylonitrile rubbers, vibrational rheometry, kinetics of vulcanization, vulcanization parameters, foamed rubber, pore formation, mathematical models

Поступила в редакцию 18.05.2017