

Доцент В. И. Молчанов, доцент О. В. Карманова,
профессор С. Г. Тихомиров
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии переработки полимеров,
тел. (473) 249-92-37

Моделирование кинетики вулканизации полидиенов

Предложена модель кинетики вулканизации, позволяющая описывать кинетические кривые любой формы и на базе экономного лабораторного эксперимента аналитически оценивать кинетику изотермической вулканизации. При изучении кинетики вулканизации принимали, что отдельные стадии процесса вулканизации значительно различаются по скорости и для определения параметров модели на реометрической кривой выделяли несколько областей. Это позволило описать процесс набором простых сопряженных реакций первого и второго порядка вулканизации.

A model of vulcanization kinetics, which allows describing the kinetic curves of any form and on the basis of economical laboratory experiment analytically evaluate the kinetics of isothermal curing was proposed. In studying the kinetics of vulcanization, we assumed that the individual stages of the vulcanization process differ significantly speed and to determine the parameters on reometric curve isolated several areas. It allows to describe the process of a set of simple coupled first and second order vulcanization reactions.

Ключевые слова: моделирование вулканизации, кинетика вулканизации.

В процессе вулканизации формируются свойства резин, изменения которых с продолжительностью вулканизации неодинаковы, при этом 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 следующими периодами: начальным – индукционным периодом; последующим периодом преобладающего структурирования; плато вулканизации, в котором сохраняются для данных температурных условий уровни свойств; заключительным периодом преобладающей реверсии – деструкции, распада узлов и разрыва цепей пространственной сетки [1].

Процесс вулканизации начинается с формирования комплекса ускорителя вулканизации и активаторов, который взаимодействует с серой с образованием действительного агента вулканизации (ДАВ), представляющего собой полисульфид с цепочкой атомов серы от 2 до 20. Активированный ДАВ подвергается распаду и в ходе реакции с аллильным атомом углерода образует полисульфид, ограниченный с одного конца молекулой каучука и с другой – 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 [1, 2].

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 возникать определенные трудности согласования постулированного кинетического механизма с экспериментальными данными. Традиционные методы, используемые для нахождения коэффициентов в случае жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений, будут неустойчивыми, что потребует создания дополнительных алгоритмов для их стабилизации. В силу названных причин актуально создание более простых математических моделей, позволяю-

щих адекватно описывать сложные физико-химические реакции вулканизации.

Серная вулканизация диеновых каучуков, включая стадию реверсии, была ранее формально описана системой кинетических уравнений [2]. Анализ кинетики вулканизации резиновых смесей в соответствии с этой схемой показал, что при температуре 170 °С кинетическая кривая вулканизации, построенная по результатам реометрических испытаний, имеет максимум, но ассиметричный характер кривой не может быть интерпретирован уравнениями первого или второго порядка, протекающими последовательно. Дробный порядок реакции реверсии, определённый методами формальной кинетики, предполагает параллельное протекание нескольких реакций.

В предлагаемой нами кинетической модели на заключительном этапе кроме реакции распада полисульфидных поперечных связей, протекающей с образованием продуктов модификации каучука серой [2], добавлены параллельно протекающие реакции сшивания макромолекул эластомера лабильными полисульфидными и стабильными моносулфидными поперечными связями.

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.

По данным, полученным при физико-механических испытаниях, определение соотношения лабильных и стабильных поперечных связей не представляется возможным. Совместное протекание диффузии низкомолекулярных компонентов и их реакций в многофазной среде, приводящих к образованию действительного агента вулканизации, может привести к ряду нелинейных эффектов.

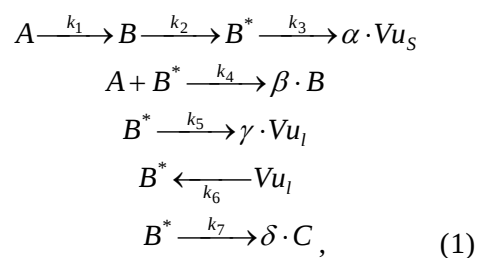
Для решения этой проблемы потребовалось независимым методом установить число формальных механизмов реакций, ответственных за структурирование эластомерной композиции. Были разработаны методика и программное обеспечение для разделения и анализа параллельных процессов образования поперечных связей на основе представления процесса в частотной области, в которой кинетические кривые достаточно просто линеаризуются и могут быть интерпретированы. Для дальнейшего анализа необходимо сформулировать предположения о наборе компонентов, участвующих в реакции, о типе кинетического

закона для каждого из процессов. Данный подход позволяет ограничиться для описания вулканизации исследованных 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 по радикальному механизму. В этом случае для упрощения уравнений химической кинетики целесообразно использовать условия квазиравновесия быстрых стадий.

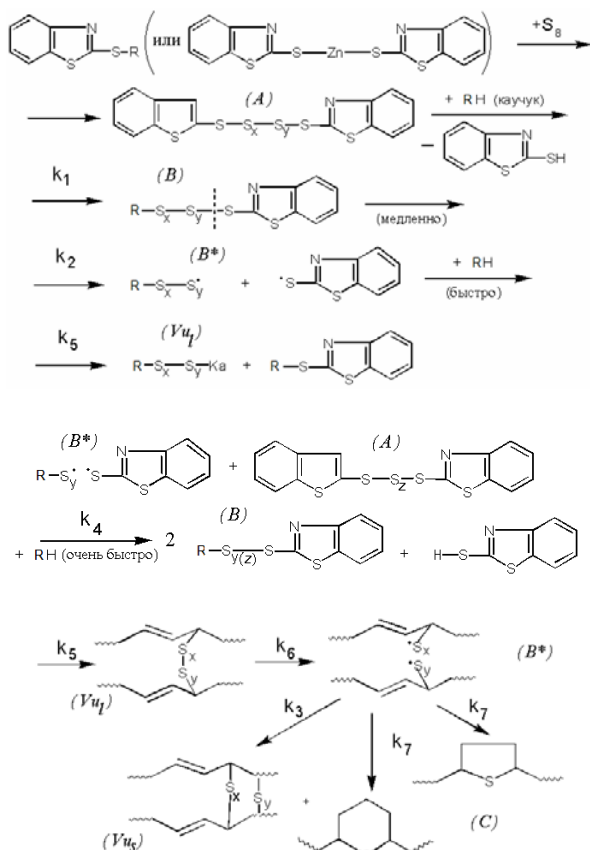
Для определения констант скорости отдельных стадий реометрическая кривая была разделена на несколько областей: в первой области реакции между ускорителем, активатором и серой приводят к образованию активного сульфидирующего комплекса – ДАВ, во второй – ДАВ приводит к формированию поперечных связей между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

В каждой из выбранных областей методами формальной кинетики определялись константы только двух или трех стадий:



где А – ДАВ; В – полисульфидные подвески (предшественники сшивания); В* – активная форма В; Vu_s и Vu_l – стабильные и лабильные узлы вулканизационной сетки; С – внутримолекулярно связанная сера; α , β , γ и δ – стехиометрические коэффициенты; k_1 , k_2 ... k_7 – константы скорости реакций, относящиеся к соответствующим стадиям процесса.

Образование продуктов реакции (при использовании ускорителей класса тиазолов) в соответствии с выбранной схемой (1) можно представить в следующем виде:



Решение обратной кинетической задачи реализовано в виде алгоритма безградиентного поиска с учетом априорной информации, полученной как решением вышеуказанных уравнений, так и использованием полуколичественной информации из других источников [3].

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 «Vulcanization 1.0» в интегрированной среде Borland C++ Builder 6.0 со средним временем расчета реометрической кривой 7,5 минут. При решении прямой задачи кинетики изотермической вулканизации рассматривается процесс, протекающий согласно предложенной схеме (1). Целью решения данной задачи является нахождение концентрации вулканизационных узлов относительно максимальной

плотности поперечного сшивания как функции времени. Задача сводится к решению системы дифференциальных уравнений численным методом Рунге-Кутты. Для решения обратной кинетической задачи применяется метод Нелдера-Мида, модифицированный на случай двухсторонних ограничений, так, что все параметры модели имеют заданную область допустимых значений.

Кинетические кривые образования продуктов реакции вулканизации и поперечных связей приведены на рис. 1.

Варианты этой программы позволяют рассчитывать энергии активации отдельных стадий процесса.

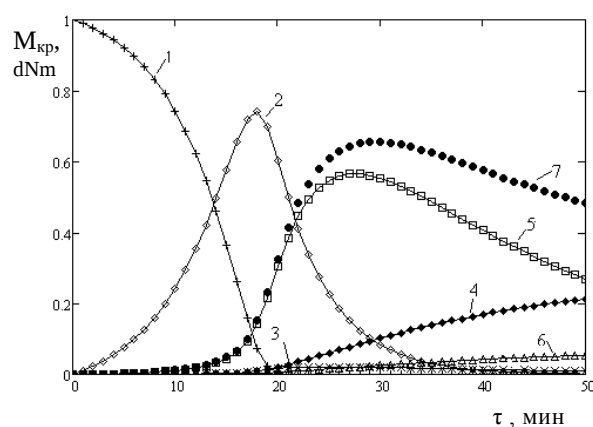


Рис. 1. Кинетические зависимости образования продуктов реакции: 1 – сульфидирующий комплекс (А); 2 – предшественник сшивания(В); 3- активная форма (В*); 4 - ди- и моносulfидные поперечные связи между макромолекулами каучука (VuS); 5 - внутри молекулярно связанная сера(С); 6 - полисульфидные поперечные связи(VuS).

На рис. 2 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 равно 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.

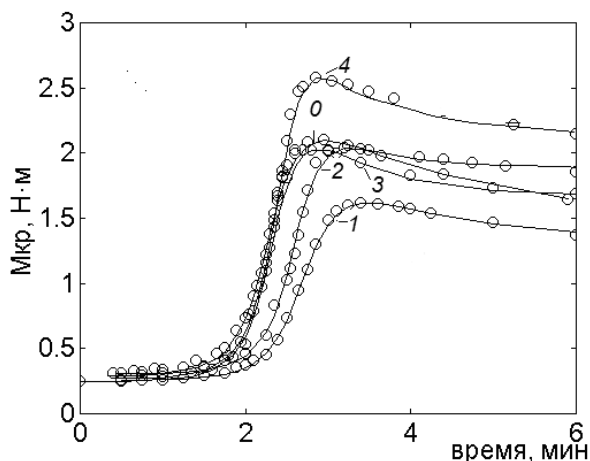


Рис. 2. Кинетика вулканизации при 190 °С резиновых смесей на основе СКИ-3 с различным содержанием вулканизующей группы в мас. ч., соответственно, сера+сульфенамид Ц: 0 – (2,1+1,26); 1 – (1,5+0,89); 2 – (3,0+0,89); 3 – (1,5+1,78); 4 – (3,0+1,78); ○ - экспериментальные данные; — - расчетные данные.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений (рис. 1) 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 приравниваются 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 $k_7=0$, $\alpha=\gamma=1$ (отсутствие образования внутримолекулярно связанной серы) решение системы кинетических уравнений описывает вулканметрическую кривую с очень широким плато вулканизации без реверсии. Условие $k_7=0$, $\alpha>\gamma=1$ описывает вулканметрическую кривую без максимума с монотонно растущим модулем. В общем случае, при $k_i>0$, возможны все три основные формы вулканметрических кривых. Форма кривой зависит от соотношения значений констант скорости отдельных стадий k_i и стехиометрических коэффициентов α , β , γ .

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 оценивать кинетику изотермической вулканизации.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Догадкин, Б. А. Химия эластомеров [Текст] / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева – М.: Химия, 1981. – 376 с.
- 2 Ghosh, P. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations [Text] / P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar // Rubber chemistry and technology. – 2003. – V.76. – P. 592-693.
- 3 Карманова, О. В. Исследование кинетики вулканизации непредельных каучуков с учетом образования металлоорганических комплексов [Текст] / О. В. Карманова, В. И. Молчанов, Ж. С. Шашок // Труды БГТУ. – 2011. – №4. – С. 64-66.

REFERENCES

- 1 Dogadkin, B. A. Chemistry of elastomers [Text] / B. A. Dogadkin, A. A. Dontsov, V. A. Shershnev. – M.: Chemistry, 1981. – 376 p.
- 2 Ghosh, P. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations [Text] / P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar // Rubber chemistry and technology. – 2003. – V.76. – P. 592-693.
- 3 Karmanova O. V. The kinetics of unsaturated rubbers curing with the formation of organometallic complexes [Text] / O. V. Karmanova V. I. Molchanov, Zh. S. Shashok // Proceedings of the BSTU. – 2011. – № 4. – P. 64-66.