

УДК 541.64:678.028

**О ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЦЕССА
ПОДВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

A. И. Леонов, A. И. Шварц

Подвулканизация резиновых смесей («скорчинг») ограничивает возможности их переработки и требует детального учета при интенсивном ведении процессов. Явление подвулканизации по своей природе близко к явлению вулканизации и представляет собой, по сути дела, первый этап вулканизации, в котором происходит образование редких поперечных спицок, возникающих в результате взаимодействия каучука с серой [1]. При этом реологическое поведение перерабатываемой смеси зависит от степени протекания реакции (определяемой, например, по количеству присоединенной серы) и от тепловой истории процесса [2—4]. В литературе описаны различные методы оценки смесей к подвулканизации и целый ряд приборов [5, 6].

При оценке временной прочности ряда материалов в условиях простейших прочностных испытаний при переменных нагрузках часто используется критерий Бейли [7]

$$\int_0^{t^*} \frac{dt}{\tau(\sigma(t))} = 1 \quad (1)$$

Здесь $\tau(\sigma)$ — функция долговечности, определяемая обычно экспериментально при фиксированном постоянном напряжении σ , t^* — время до разрушения при произвольно заданном процессе нагружения $\sigma(t)$. Применимость соотношения (1) к материалам различного типа ограничивается двумя существенными условиями: отсутствием у материала «памяти» к накоплению повреждений и независимостью накопления повреждений.

Оба эти условия в сочетании с дискретностью во времени образования повреждений в материале являются весьма общими. В свете этого возникает вопрос о применимости соотношения типа (1) к различным по своей природе кинетическим процессам, в основе которых лежит некоторый вероятностный процесс пуссоновского типа.

Так, например, соотношение (1) использовалось в работе [8] при оценке теплового старения полимерных материалов.

С целью вывода соотношения типа (1) рассмотрим достаточно общую физическую ситуацию. Допустим, что физическая система описывается дискретным набором состояний $0, 1, 2, \dots, n$; $\xi(t)$ — марковский чисто разрывной случайный процесс, принимающий последовательно значения $0, 1, \dots, n, \dots$ в некоторые дискретные моменты времени и характеризующий собой изменение состояния системы за время от 0 до t . При этом вероятность изменения некоторого состояния x в промежутке времени $(t, t + \Delta t)$ равна

$$q(x, t, t + \Delta t) = K(\theta)\Delta t + O(\Delta t) \quad (2)$$

Здесь $K(\theta) > 0$, где $\theta > 0$ — некоторый внешний параметр, причем, вообще говоря, $\theta = \theta(t)$. Из марковости процесса $\xi(t)$ следует статистическая независимость процесса изменения состояния системы в непересекающиеся временные интервалы. Можно предполагать также, что вероятность более одного изменения $\xi(t)$ за промежуток времени Δt есть $O(\Delta t)$.

Применительно к процессу вулканизации условие марковости, по-видимому, может нарушаться лишь на последних этапах реакции, когда образуется достаточно густая сетка и вероятности образования новых химических спицок начинают сущ-

ственno зависеть от истории процесса. На первых же этапах проведения реакции (подвулканизация) можно считать эти вероятности независимыми, и условие марковости выполненным.

Из сделанных выше предположений нетрудно вывести, используя уравнение Колмогорова — Феллера, формулу для вероятности n -кратного изменения состояния системы $P_n(t)$ в промежутке времени $(0, t)$ [9]

$$P_n(t) = \frac{\lambda_t^n e^{-\lambda_t}}{n!}, \quad \lambda_t = \int_0^t K(\theta(t')) dt' \quad (3)$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots)$$

Распределение (3) по числу состояний системы есть распределение Пуассона. Величина λ_t , как это легко видеть, равна среднему числу изменений состояний системы в промежутке времени $(0, t)$. Действительно,

$$\langle n_t \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n \lambda_t^n}{n!} e^{-\lambda_t} = \lambda_t \quad (4)$$

Предположим теперь, что состояние системы становится в каком-то смысле критическим, когда среднее число изменений состояния системы в интервале $(0, t^*)$ равно N . При заданной функции $\theta(t)$, характеризующей собой изменение внешнего параметра во времени, это число будет достигаться за различные промежутки времени t^* , зависящие от $\theta(t)$. Тогда из (3) и (4) следует

$$\langle n_{t^*} \rangle = \lambda_{t^*} = \int_0^{t^*} K(\theta(t)) dt = N \quad (5)$$

Из (5) нетрудно вывести соотношение типа (1). Действительно, пусть $\theta(t) = \text{const}$. Определим величину $\tau = t^*|_{\theta=\text{const}}$. Из (5) следует

$$\tau(\theta) = \frac{N}{K(\theta)} \Big|_{\theta=\text{const}} \quad (6)$$

Тогда из (5) и (6) имеем в случае процесса, для которого $\theta = \theta(t)$

$$\int_0^{t^*} \frac{dt}{\tau(\theta(t))} = \frac{1}{N} \int_0^{t^*} K(\theta(t)) dt = 1 \quad (7)$$

Таким образом, применимость критерия Бейли к рассматриваемой достаточно общей физической ситуации доказана. Заметим еще, что время достижения системой критического числа состояний N характеризуется максимумом вероятности $P_N(t)$. Действительно,

$$\frac{dP_N(t)}{dt} = (N - \lambda_t) K(\theta(t)) \frac{\lambda_t^{N-1} e^{-\lambda_t}}{N!} \quad (8)$$

Из (8) следует, что максимум величины $P_N(t)$ достигается в момент времени t^* , когда реализуется (5).

Рассмотрим теперь смысл соотношения (7) в случае химической реакции. Пусть $\alpha(t)$ — степень протекания химической реакции ($0 \leq \alpha \leq 1$), причем в начальный момент времени $\alpha(0) = 0$. Введем величину $\beta = 1 - \alpha$. Очевидно, что $\beta(0) = 1$, $d\beta/dt < 0$. Далее, рассмотрим кинетическое уравнение прямой реакции достаточно общего типа

$$\frac{d\beta}{dt} = -K(T)f(\beta) \quad (9)$$

В (9) величина $K(T)$ — константа химической реакции, T — абсолютная температура, причем обычно для $K(T)$ выполняется соотношение аррениусовского типа

$$K(T) = K_0 e^{-\frac{U}{RT}}, \quad (10)$$

где U — энергия активации, R — газовая постоянная.

Относительно величины $f(\beta)$ предположим $f(0) = 0$, $f(\beta) > 0$, если $\beta > 0$. Эти свойства $f(\beta)$ обычно выполняются на практике; кроме того, обычно $f(\beta)$ имеет при $\beta = 0$ нуль порядка не ниже первого.

Интегрируя соотношение (9) с учетом начального условия $\beta(0) = 1$, имеем

$$\Phi(\beta) = \int_{\beta}^1 \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t K(T(t')) dt' \quad (11)$$

Из (11) и свойств $f(\beta)$ следует, что $\beta(\infty) = 0$. Если теперь предположить, что фактически начало реакции характеризуется достижением величиной β некоторого критического значения β^* ($0 < \beta^* < 1$) за время t^* , зависящее от $T(t)$, то из (11) следует равенство

$$\Phi(\beta^*) = \int_{\beta^*}^1 \frac{dx}{f(x)} = \int_0^{t^*} K(T(t)) dt \quad (12)$$

Если сопоставить левую часть (12) с величиной N из (5), то приходим к соотношению типа Бейли (7). Естественно, что можно это сделать и непосредственно из (12) совершенно аналогично выводу формулы (7) из (5).

Применимально к рассматриваемому процессу подвулканизации резиновой смеси соотношение (7) имеет следующий смысл. Если $\tau(T)$ есть кривая, характеризующая подвулканизацию (время достижения «скорчинга» в условиях постоянной температуры), а t^* — время достижения подвулканизации при заданном процессе изменения $T(t)$, то

$$I(t^*) = \int_0^{t^*} \frac{dt}{\tau(T(t))} = 1 \quad (13)$$

Из изложенного выше следует, что соотношение типа Бейли инвариантно по отношению к детальному механизму кинетического процесса и выполняется в тех случаях, когда справедливы достаточно общие предположения, сформулированные выше.

В случае явления «скорчинга», детальный механизм которого до сих пор не выяснен, представляет интерес экспериментально проверить применимость соотношения (13) к различным резиновым смесям, так как это соотношение представляется весьма удобным для анализа технологичности их переработки.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на резиновых смесях на основе НК, СКН-40 и комбинации наирита Б и СКН-18. Приведем состав резиновых смесей и их основные показатели.

Резиновая смесь 1 (удельный вес 1,4; пластичность 0,3—0,4) на основе НК содержит в качестве вулканизующего агента серу и наполнители — сажу ТМ-15 и окись цинка.

Резиновая смесь 2 (удельный вес 1,27; пластичность 0,15—0,32) на основе СКН-40, вулканизующий агент — сера, наполнитель — сажа ТМ-15.

Резиновая смесь 3 (удельный вес 1,24; пластичность 0,23—0,40) на основе СКН-18 и наирита содержит в качестве вулканизующих агентов жженую магнезию и окись цинка и наполнена сажей ТМ-15.

Исследование проводили на усовершенствованном вискозиметре Муни, работающем при постоянных скоростях вращения ротора 2 об/мин в интервале температур от 100 до 150° при толщине слоя резиновой смеси в зазоре 6,3 мм и диаметре ротора 36,1 мм. С целью устранения пристенного скольжения на поверхности ротора и камере вискозиметра были нанесены рифления. Температуру резиновой смеси в камере измеряли с помощью хромель-копелевой термопары в комплекте с самопищущим потенциометром. Для повышения точности измерения температуры резиновой смеси термопара была изготовлена из проволоки сечением 0,1 мм и теплоизолирована от корпуса. Температурный режим вискозиметра поддерживали

с помощью термостата, обеспечивающего в заданном интервале температур точность $\pm 0,5^\circ$ [5].

Оценка склонности резиновых смесей к подвулканизации с помощью ротационного вискозиметра Муни и его модификаций стандартизирована в отечественной и зарубежной резиновой промышленности. Время подвулканизации характеризуется по принятым стандартам величиной T_s , т. е. временем, при котором вязкость образца, нагреваемого при определенной температуре, превышает минимальную на пять условных единиц [5, 6].

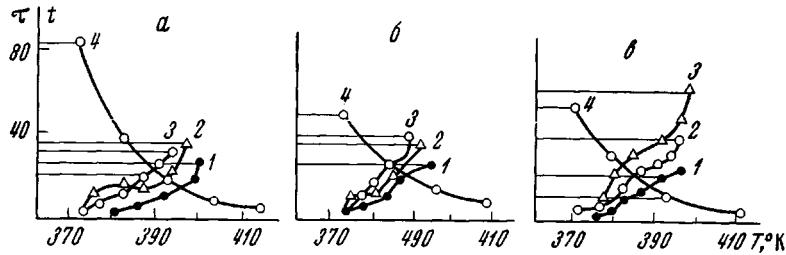


Рис. 1. Зависимость τ от T для резиновых смесей 1—3 (a—c) соответственно:

1—3 — кривые различных температурно-временных режимов $T(t)$; 4 — зависимость τ от T при $T = \text{const}$

Для записи результатов измерений был применен самописец модели БВ-662, предназначенный для измерения и записи изменения длин, регистрируемых при помощи дифференциального индуктивного датчика, допускающего погрешность измерения $\pm 0,5\text{--}4 \mu\text{m}$ [10].

В связи с возможностью возникновения пристенного скольжения особое внимание обращали на состояние образца после испытания. Во всех опытах наблюдали хорошую адгезию исследуемой резиновой смеси к измерительным поверхностям.

Таблица 1
«Тепловая история» резиновых смесей

Стадия переработки	Резиновые смеси, N					
	1		2		3	
	Δt , сек.	T , °C	Δt , сек.	T , °C	Δt , сек.	T , °C
Резиноносмеситель:						
1 стадия	60	115—120	30—40	140	60	110—120
2 стадия	—	—	60	90—100	30—50	115—120
Вальцы	30—40	90—100	90—120	100	—	—

При испытаниях учитывали тепловую историю резиновых смесей на всех стадиях изготовления и переработки образцов, которая отражена в табл. 1 (Δt — время, проведенное на определенной стадии переработки).

Необходимо отметить, что образцы к испытаниям приготавливали на холодных лабораторных вальцах.

Методика эксперимента

Образцы материала закладывали в прогретый до заданной температуры прибор, запрессовывали под давлением $1,5 \text{ кГ/см}^2$ и выдерживали в течение 1 мин. Далее включали электродвигатель привода и систему измерения.

Первоначально для каждой резиновой смеси, подвергаемой испытаниям, было определено время подвулканизации τ при постоянной температуре T в диапазоне 100—150° с интервалом в 10° (рис. 1). Затем для тех же резиновых смесей было определено время подвулканизации при температурно-временном режиме испытания, примерно соответствующем режиму переработки на литьевых машинах, при доведении образцов до подвулканизации при максимальной температуре выбранного режима. Испытания проводили для каждой резиновой смеси на трех различных режимах переработки (рис. 1).

На рис. 2 приведена схема графического вычисления соотношения (13), которое производили в следующей последовательности. Первоначально строили зависимость τ от T при постоянной температуре процесса (рис. 2, а). Затем в том же масштабе строили зависимость времени подвулканизации при выбранном температурно-временном режиме $T(t)$ от температуры (рис. 2, б). Отдельные точки кривых с этого рисунка сносили на график а и строили зависимость $\tau(T(t))$ от $t(\tau)$, после чего строили зависимость $1/\tau(T(t))$ от $t(\tau)$, площадь под которой должна, согласно (13), быть равной единице. Результаты построений для различных температурно-временных режимов сведены в табл. 2, где $I(t^*)$ соответствует интегралу в левой части формулы (13).

Как видно из табл. 2, экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с соотношением (13). В таблице приведены среднеарифметические значения, вычисленные по трем измерениям. Погрешность при этом складывается из возможной нестабильности материала, которая в процессе эксперимента была исключена, так как испытания проводили из одной закладки: ошибки прибора (2%) и погрешности графического вычисления (3—4%). Среднеквадратичное отклонение 4%.

Таблица 2
Значения $I(t^*)$ для различных температурно-временных режимов

Режим	Резиновая смесь		
	1	2	3
1	1,02	1,03	1,12
2	1,03	0,98	1,02
3	0,98	0,97	0,98

активации соответственно равны $U_1 = 19,9$, $U_2 = 16,8$ и $U_3 = 19,1$ ккал/моль. Полученные результаты достаточно хорошо сопоставимы со значениями энергии активации реакции вулканизации, известными из литературы [11].

Выводы

1. Для описания явлений, связанных с подвулканизацией («скорчинтом»), в работе введен критерий, аналогичный критерию Бейли, обычно используемому при рассмотрении временной зависимости прочности.

2. Показана возможность применения критерия Бейли к различным кинетическим процессам, статистическое поведение которых описывается пуассоновским случайным процессом.

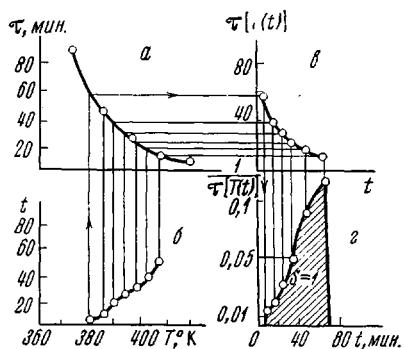


Рис. 2. Схема графического вычисления $I(t^*)$. Объяснения см. в тексте

3. Экспериментально показана хорошая применимость введенного критерия к описанию явления подвулканизации для различных резиновых смесей при разнообразных температурно-временных условиях.

Институт проблем механики
АН СССР
Завод «Каучук»

Поступила в редакцию
7 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, А. В. Добромусылова, О. Н. Беляцкая, Т. А. Гуль-Назарова, Высокомолек. соед., 3, 497, 1961.
2. Rubber chem. and Technol., 7, 641, 1934.
3. Rubber and Plast, Weekly, 143, 697, 1962.
4. А. А. Гринберг, Л. К. Золотаревская, Замедлители подвулканизации, ЦНИИТЭНефтехим, 1970.
5. М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Механические испытания каучука и резины, изд-во «Химия», 1968.
6. Д. Л. Федюкин, Н. В. Захаренко, Ж. С. Судальницкая, Приборы и методы оценки пласто-эластических, вулканизационных и технологических характеристик резиновых смесей, ЦНИИТЭНефтехим, 1968.
7. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, изд-во «Химия», 1964.
8. Б. Д. Гойхман, А. Д. Мещенский, Л. В. Селезнева, Каучук и резина, 1968, № 4, 49.
9. Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, Гостехиздат, 1954.
10. А. И. Шварц, Ю. С. Кангаров, Сб. Автоматизация и КИП, ЦНИИТЭНефтехим, 1970, вып. 8, стр. 16.
11. Г. Аллигер, И. Светун, Вулканизация эластомеров, изд-во «Химия», 1967.

ON THE TIME-TEMPERATURE DEPENDENCE OF PREVULCANIZATION OF RUBBER MIXES

A. I. Leonov, A. I. Schvarts

Summary

For description of the phenomena involved in prevulcanization of rubber mixes a criterion is suggested similar to the Bailey criterion generally used in considering the time dependence of strength. The possibility has been demonstrated of applying the Bailey criterion to various kinetic processes whose statistical behavior is described by the Poisson random process. The applicability of the criterion suggested to description of prevulcanization for various rubber mixes under different time-temperature conditions has been proved experimentally. Using the new criterion it is possible to optimize the processes of injection moulding of rubber articles.
