

УДК 678.032.6

Рой И.В.

**МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
СТРУКТУРИРОВАНИЯ И ВУЛКАНИЗАЦИИ ОЛИГБУТАДИЕНОВ**

Одесский национальный политехнический университет,

Одесса, Шевченко 1, 65000

Roy I.V.

**MATHEMATICAL ANALYSIS OF OXIDATIVE STRUCTURING AND
VULCANIZATION OF THE POLYBUTADIENE OLIGOMERS**

Odessa National Polytechnic University,

Odessa, Shevchenko 1, 65000

Аннотация. На основе изучения кинетики процессов термоокислительного структурирования и серной вулканизации олигобутадиена определена возможность их математического описания с помощью полинома четвертой степени. А также корреляции содержания гель-фракции в отвержденной полимерной пленке и прочностных свойств серных вулканизатов. Предложена расчетная методика определения зависимости предела прочности при разрыве эбонитовых вулканизатов из композиций с различным содержанием серы при заданной продолжительности вулканизации по значениям содержания гель-фракции и времени термоокислительного структурирования. Установлена линейная зависимость коэффициентов в расчетном уравнении от содержания серы в эбонитовой композиции. Аналитическая зависимость временного сопротивления разрыву эбонитов от продолжительности термоокислительного структурирования подтверждена экспериментально.

Ключевые слова: олигобутадиен, вулканизация, окислительное структурирование, каучук, корреляция, гель-фракция, прочность

Abstract. On the basis of studying the kinetics of the thermooxidative structuring and sulfur vulcanization of polybutadiene oligomer was defined possibility of their mathematical description by means of a polynomial of the fourth degree. Also was defined the correlation between the content of the gel-fraction in the polymer film and the strength properties of the sulfur vulkanizates. We offered the calculation method for determining the dependence of strength limit of the hard rubber vulkanizates from the compositions with different sulfur contents by setting the values of a gel-fraction and time of the thermooxidizing structuring. There was calculated the linear relationship between the coefficients in the equation and the sulfur content in the hard rubber composition. Analytical dependence strength limit of the hard rubber from duration thermooxidizing structuring was confirmed experimentally.

Key words: polybutadiene oligomer , vulcanization, oxidative structuring, rubber , correlation, gel fraction , strength

Вступление.

Олигобутадиены (ОБ) используют в качестве связующего для тонкослойных лакокрасочных покрытий в процессе их термоокислительного структурирования (ТОС) кислородом воздуха, а также для получения эбонитовых вулканизатов и покрытий в процессе серной вулканизации (СВ).

При этом зависимости содержания гель-фракции в пленках и предела прочности вулканизата от продолжительности структурирования кислородом воздуха и серой соответственно представляют аналогичные S-образные кривые (рис.1, 2).

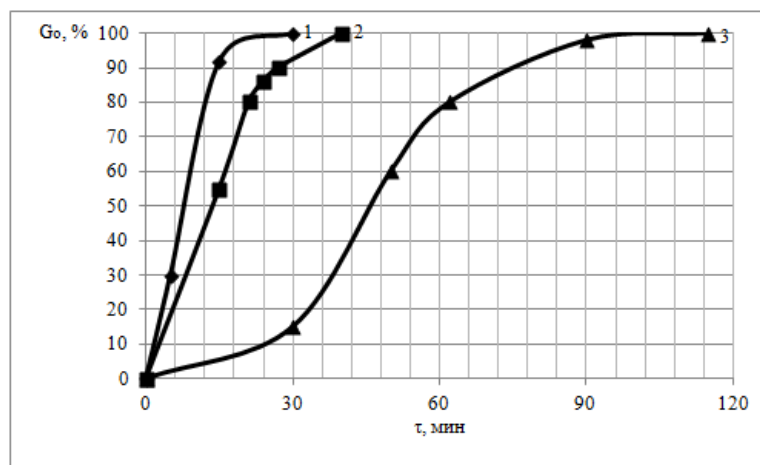


Рис. 1 – Зависимость содержания гель-фракции от продолжительности t окислительного структурирования ОБ при различных температурах, °С. 1-175; 2-150; 3-125.

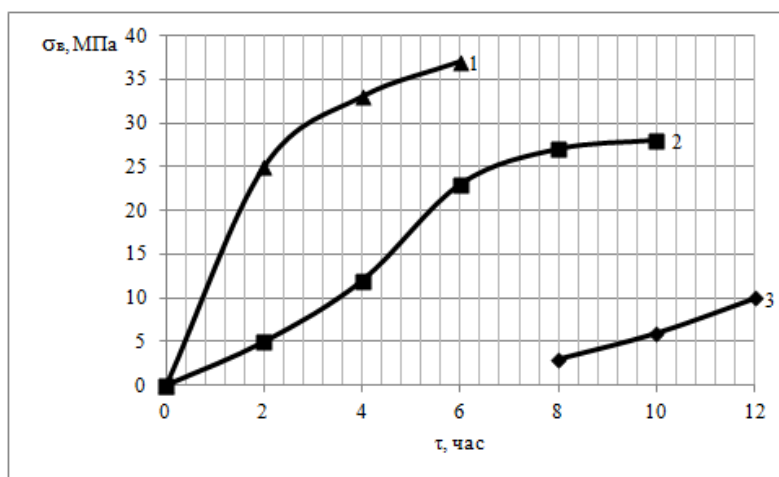


Рис. 1 – Зависимость предела прочности вулканизата при разрыве σ_b от продолжительности t серной вулканизации б ОБ при различных температурах, °С. 1-175; 2-150; 3-125.

Обзор литературы. Предпосылками для установления корреляционной зависимости явилось то, что структурирующие агенты: кислород (O_{16}), сера (S_{32}), селен (Se_{79}) и теллур (Te_{128}) находятся в одной подгруппе (VI-a) Периодической системы элементов Д.И.Менделеева и аналогичны по конфигурации строения атомов, имеют на внешнем энергетическом уровне 6 валентных электронов, вследствие чего, принимая на этот уровень отсутствующие 2 электрона, проявляют отрицательную степень окисления (-2).

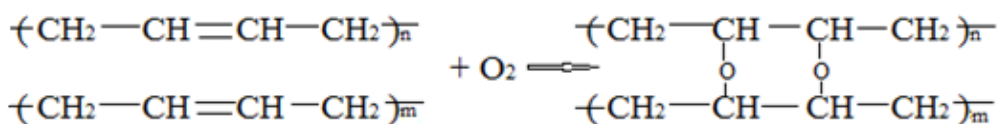
Селен и теллур также могут быть использованы для вулканизации, но они не получили практического применения из-за меньшей, чем у серы вулканизационной активности и токсичности. Конфигурации элементов приведены ниже.

Таблица 1

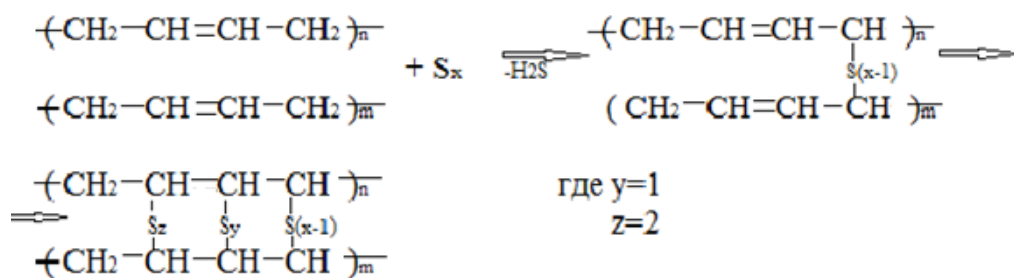
Электронные конфигурации элементов

Элемент	Энергетический уровень				
	1	2	3	4	5
Кислород	s^2	s^2p^4			
Сера	s^2	s^2p^6	s^2p^4		
Селен	s^2	s^2p^6	$s^2p^6d^{10}$	s^2p^4	
Теллур	s^2	s^2p^6	$s^2p^6d^{10}$	$s^2p^6d^{10}$	s^2p^4

Оба процесса протекают по радикальному механизму. В ходе реакции окислительного структурирования молекулы каучука "сшиваются" кислородом воздуха. Схематически это выглядит следующим образом:



При вулканизации молекулы аналогично связываются серой:



Входные данные и методы. В связи с этим авторами выдвинуто предположение о возможности корреляции процессов ТОС кислородом воздуха и СВ эбонитовых смесей.

Для математического анализа этих процессов были выбраны результаты ТОС и СВ эбонитов на основе 1,4-цис ОБ марки СКДНН со следующими

характеристиками: молекулярная масса $\overline{M}_n=2130$ г/моль; вязкость=1,2Па·с (при 20°С); микроструктура звеньев: 1,4-цис=75%; 1,4-транс=22,5%; 1,2-звенья=2,5%.

Процесс окислительного структурирования ОБ удовлетворительно описывается полиномом 4-ой степени:

$$G_0 = a_0 + a_1 \cdot \tau_0 + a_2 \cdot \tau_0^2 + a_3 \cdot \tau_0^3 + a_4 \cdot \tau_0^4, \quad (1)$$

где τ_0 – продолжительность окислительного структурирования ОБ при 150 °С, мин; G_0 – степень структурирования ОБ, оцениваемая по содержанию гель-фракции, %; a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 – коэффициенты уравнения.

Таблица 2

Расчетные значения коэффициентов в уравнении (1)

Процесс	Коэффициент				
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
Окислительное структурирование	2,239	-5,78	0,553	-0,012	$8,063 \cdot 10^{-9}$

Процесс серной вулканизации ОБ также можно описать полиномом 4-ой степени:

$$\sigma_B = b_0 + b_1 \cdot \tau_B + b_2 \cdot \tau_B^2 + b_3 \cdot \tau_B^3 + b_4 \cdot \tau_B^4 \quad (2)$$

где τ_B – продолжительность серной вулканизации ОБ при 150 °С, мин; σ_B – предел прочности эбонитового вулканизата, МПа; b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – коэффициенты уравнения, которые зависят от содержания серы в смеси.

Таблица 3

Расчетные значения коэффициентов в уравнении (2)

Процесс	Коэффициент				
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
Серная вулканизация 30 м.ч. серы на 100 м.ч. ОБ (23% масс.)	$-3,968 \cdot 10^{-3}$	-0,284	1,134	-0,126	$3,906 \cdot 10^{-3}$

Серная вулканизация 50 м.ч. серы на 100 м.ч. ОБ (33,3% масс.)	0,031	13,499	3,642	-1,282	0,091
---	-------	--------	-------	--------	-------

Экспериментальные и расчетные значения доли содержания гель-фракции (G_0) в отвержденной пленке ОБ при различной продолжительности процессов (τ_0) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные данные скорости процесса (v_0) окислительного структурирования ОБ при 150 °С

τ_0 , мин	доля гель-фр. $G_{0(эксп)}$	доля гель-фр. $G_{0(расч)}$	$v_0 = G_{0(расч)}/\tau_0$
20	0,08	0,247	0,01235
25	0,50	0,474	0,01896
30	0,68	0,678	0,0226
40	0,90	0,943	0,0236
50	0,95	0,997	0,0199
60	0,95	0,992	0,0165

Обобщенные данные рассчитанных по уравнению (2) и экспериментальных значений при серной вулканизации (табл. 5) показывают практически их полное совпадение. В таблице приведены также значения скорости вулканизации v_B , показывающей средний прирост прочности вулканизата за 1 минуту вулканизации.

Таблица 5

Расчетные и экспериментальные данные процесса вулканизации ОБ

Содерж. серы в смеси	τ_B , ч (мин)	$\sigma_{эксп}$, МПа	$\sigma_{расч}$, МПа	$\sigma_{эксп} - \sigma_{расч}$, МПа	$v_B = \sigma_{расч}/\tau_B$, МПа
30 масс.ч. серы на 100 м.ч. ОБ (23% масс.)	2(120)	3	3,019	-0,019	0,0251
	4(240)	10	9,940	0,060	0,0414
	6(360)	17	16,962	0,038	0,0471
	8(480)	22	21,787	0,213	0,0453
	10(600)	24	23,616	0,384	0,0394
50 масс.ч. серы	0,5(30)	8	7,536	0,464	0,251

на 100 м.ч.ОБ (33,3% масс.)	1(60)	15	15,981	-0,981	0,266
	2(120)	34	32,797	1,203	0,273
	3(180)	45	46,063	-1,063	0,256
	4(240)	54	53,547	0,453	0,223
	4,5(270)	55	55,201	-0,201	0,204

Разница между расчетными и экспериментальными данными при серной вулканизации не превышает 1%, что подтверждает адекватность предложенной модели.

Для оценки соответствия расчетных значений прочности эбонита (σ_B) по содержанию гель-фракции (G_0) в отвержденной пленке олигобутадиена предложена формула:

$$\sigma_B = K \cdot G_0 \cdot \frac{\tau_B}{\tau_0} \quad (3)$$

где σ_B – предел прочности вулканизата, МПа; G_0 – доля гель-фракции; τ_B – продолжительность вулканизации, мин; τ_0 – продолжительность окислительного структурирования, мин; K – коэффициент пропорциональности ($K = v_B/v_0$).

Согласно экспериментальным данным время начала окислительного структурирования ОБ при 150 °С составляет $\tau_0^{\text{нач}} = 20$ мин, а время достижения максимальной степени структурирования $\tau_0^{\text{max}} = 60$ мин. Для смесей с содержанием серы 30 масс. ч. время начала вулканизации при 150 °С $\tau_B^{\text{нач}} = 120$ мин, а время достижения максимальных значений прочности $\tau_B^{\text{max}} = 600$ мин, соответственно для смесей с содержанием серы 50 масс. ч. $\tau_B^{\text{нач}} = 0$ мин, а время достижения максимальных значений прочности $\tau_B^{\text{max}} = 240$ мин.

Предположив прямую линейную зависимость (рис.2) между τ_B и τ_0 , получим показатели углов $Z = \text{tga}$ наклона прямых зависимостей времени вулканизации (τ_B), эквивалентных времени окислительного структурирования (τ_0). Для смесей с содержанием серы 30 масс.ч. и 50 масс.ч. тангенс угла наклона (Z) прямых к оси абсцисс:

$$Z_{(S=30)} = \operatorname{tg} \alpha_1 \cdot \frac{600 - 120}{60 - 20} = 12$$

$$Z_{(S=50)} = \operatorname{tg} \alpha_2 \cdot \frac{240 - 0}{60 - 20} = 6$$

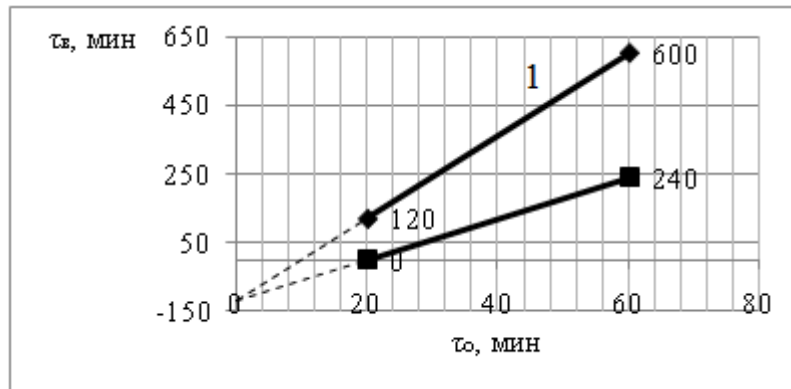


Рис.3. Зависимости между τ_v и τ_o при различном содержании серы: 1-смесь с 30 масс.ч. серы; 2-смесь с 50 масс.ч. серы.

Линейные зависимости продолжительностей вулканизации τ_v от времени окислительного структурирования τ_o , полученные в виде исходящих из общей точки лучей, описаны формулой:

$$\tau_v = Z \cdot \tau_o - b, \text{ мин,} \quad (4)$$

где $b=120$

Безразмерный параметр Z определен как функция содержания серы в смеси:

$$Z = 0,3 \cdot (70 - S), \quad (5)$$

где S - содержание серы, масс. ч./100 масс. ч. ОБ

Формула (5) справедлива для $10 \leq S \leq 50$.

Из формул (4) и (5) получено выражение для расчета времени окислительного структурирования:

$$\tau_o = \frac{\tau_v + 120}{Z} = \frac{\tau_v + 120}{0,3(70 - S)}, \quad (6)$$

где S - содержание серы, масс. ч./100 масс. ч. ОБ

Таблица 6

Расчетные значения коэффициента K для смесей с содержанием 30 масс. ч. серы на 100 масс. ч. ОБ

τ_0 , мин	G_0^*	v_0	τ_B , мин	σ_B , МПа	v_B	$K = v_B/v_0$
20	0,25	0,0125	120	3,02	0,025	2,0
30	0,68	0,023	240	9,94	0,041	1,78
40	0,94	0,0238	360	16,96	0,047	2,0
50	0,99	0,02	480	21,79	0,045	2,25
60	0,99	0,0165	600	23,61	0,039	2,36

Среднее значение $K = 2,078$

Таблица 7

Расчетные значения коэффициента K для смесей с содержанием 50 масс.ч. серы на 100 масс. ч. ОБ

τ_0 , мин	G_0^*	v_0	τ_B , мин	σ_B , МПа	v_B	$K = v_B/v_0$
20	0,25	0,0125	120	7,53	0,251	0,1
30	0,68	0,023	240	15,98	0,260	11,3
40	0,94	0,0238	360	32,8	0,273	11,6
50	0,99	0,02	480	46,06	0,256	11,8
60	0,99	0,0165	600	53,55	0,223	13,5

Среднее значение $K = 13,86$

В таблицах 6 и 7 приведены результаты вычислений скоростей вулканизации v_B и окислительного структурирования v_0 , найдены отношения этих скоростей K для смесей с содержанием серы 30 и 50 массовых частей соответственно. Зависимость $K = f(S)$ является линейной для смесей с различным содержанием серы и представлена выражением:

$$K = 0,587 \cdot S - 15,525, \quad (7)$$

где S – содержание серы, масс. ч/100масс.ч. ОБ

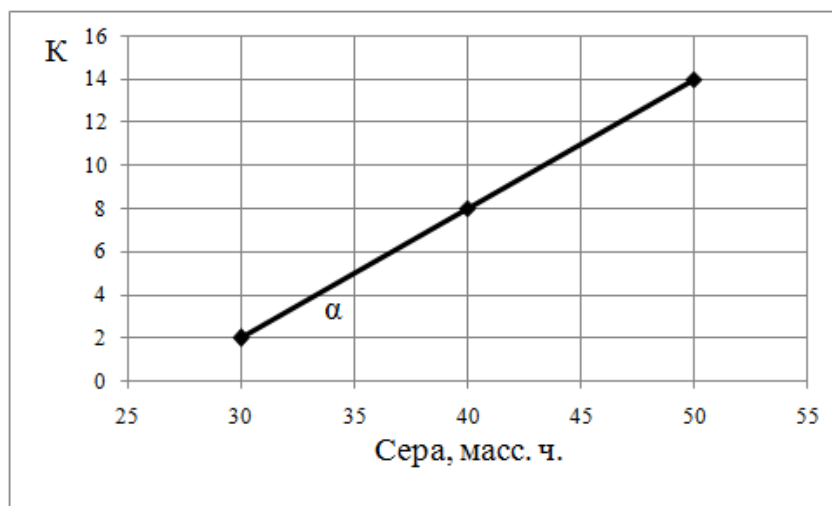


Рис.4. Зависимость K от содержания серы в смеси (масс. ч./100 масс. ч. ОБ)

Результаты. Обсуждение и анализ. Таким образом, установлен алгоритм расчета прочности вулканизата на основе ОБ по данным процесса его окислительного структурирования:

1. Задавая продолжительность вулканизации ОБ (τ_B) и содержание серы в смеси (S), определяем эквивалентное время окислительного структурирования по уравнению (6).

2. Для значений τ_0 по уравнению (1) определяем содержание гелевой фракции (G_0) в отвержденной пленке ОБ.

3. Расчет коэффициента K по уравнению (7).

где S – содержание серы в смеси, масс. ч./100 масс. ч. ОБ

4. Предел прочности вулканизата (σ_B) определяем из формулы (3).

Проверка адекватности предложенной модели проводилась путем расчета по предложенному алгоритму. Результаты расчетов приведены в таблице 5.

Таблица 8

**Расчетные значения предела прочности вулканизатов при разрыве
по данным процесса окислительного структурирования**

Значение содержания серы (<i>S</i>) в смеси, м.ч./100 м.ч. ОБ	Заданное время вулканизации τ_B , мин	$\tau_0 = \frac{\tau_B + 120}{0,3 \cdot (70 - S)}$, мин, эквивалентное τ_B	Расчет доли гелевой фракции (G_0) по уравнению (1)	$K = 0,587 \cdot S - 15,525$ (по ур. 7)	$\sigma_B = K \cdot G_0 \cdot \frac{\tau_B}{\tau_0}$, МПа, (по ур. 3)
30	120	20	0,08	2,136	1,02
	180	25	0,50		7,69
	240	30	0,68		11,62
	360	40	0,90		17,30
	480	50	0,95		19,48
	600	60	0,95		21,36
35	60	17,1	0,12	5,02	2,1
	120	22,6	0,37		9,86
	180	28,6	0,585		18,5
	240	34,3	0,82		28,8
	360	45,7	0,99		39,1
40	60	20,0	0,08	8,023	1,93
	90	23,3	0,45*		13,9
	120	26,6	0,62*		22,44
	180	33,3	0,78*		33,83
	240	40	0,9		43,32
45	30	20	0,247	10,906	4,04
	60	24	0,428		11,7
	120	32	0,845		34,8
	180	40	0,935		45,9
	240	48	0,999		54,42
50	30	25	0,5	13,91	8,35
	60	30	0,68		18,9
	120	40	0,90		37,56
	180	50	0,95		47,57
	240	60	0,95		52,8

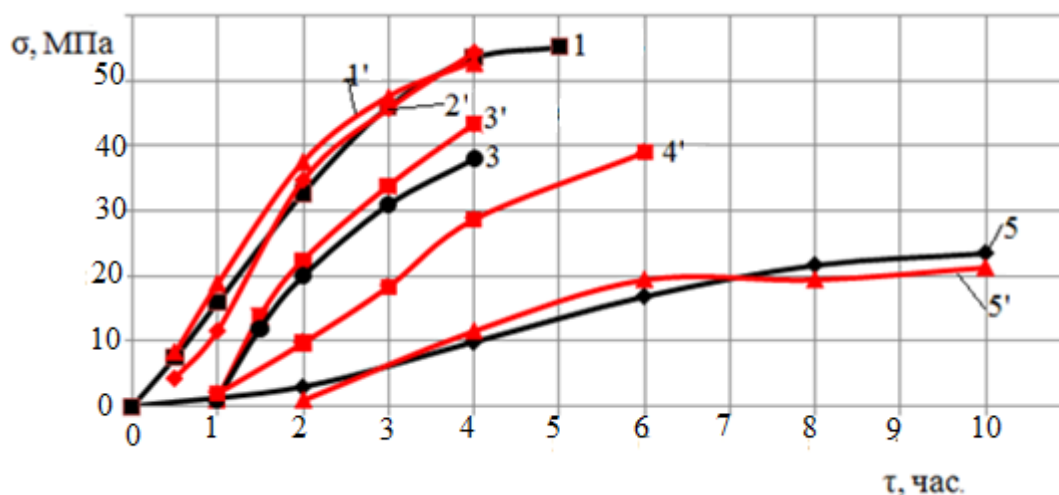


Рис. 4. Рассчитанные по формуле (3) (1', 2', 3', 4', 5') и экспериментальные (1, 3, 5) значения прочности вулканизата (σ_v) от времени вулканизации (τ_v). Содержание серы (масс. ч.) 1, 1' – 50; 2, 2' – 45; 3, 3' – 40; 4' – 35; 5, 5' – 30.

Результаты расчетов, приведенные в таблице 8 и на рис.5 показывают, что при помощи формулы (3) можно на основании простых линейных зависимостей установить корреляцию между процессами окислительного структурирования и серной вулканизации олигобутадиена. Таким образом, предложенный метод позволяет достаточно быстро оценивать скорость вулканизации и прочность при разрыве эбонитовых вулканизатов на основе олигобутадиенов по результатам его окислительного структурирования без применения разрывных машин и длительной вулканизации (6-8 часов).

Заключение и выводы. Определены факторы, которые влияют в большей мере на протекание процессов окислительного структурирования и вулканизации.

Показана возможность математического описания этих процессов с помощью полинома 4-ой степени. Установлена возможность определения предела прочности серных вулканизатов по содержанию гель-фракции в структурированных кислородом воздуха пленках олигобутадиенов.

Предложенные аналитические зависимости предела прочности от продолжительности термоокислительного структурирования подтверждены экспериментально.

Литература:

1. Пушкарев Ю.Н. Эбонитовые композиции и покрытия на основе олигобутадиенов.– Харьков: Бурун Книга,2012- 172 с.
2. Могилевич Н.Н. Жидкие углеводородные каучуки.– М: Химия, 1983-200с.
3. Багажков С.Г., Суханова Н.А. Практикум по технологии лакокрасочных покрытий.– М: Химия, 1982-240с., ил.
4. Долбин И.В. и др. Структурная стабилизация полимеров- фрактальные модели.–"Академия естествознания", 2007.

Научный руководитель: к.т.н.,доц. Пушкарёв Ю.Н.

Рецензент: к.т.н., доц., Хомяк Ю.М.

Статья отправлена: 03.12.2015 г.

© Рой И.В.