

## АНАЛИЗ МАКРОКИНЕТИКИ ВСПЕНИВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<sup>1,2</sup>Феклисов П.Д.\*, <sup>1,2</sup>Шуваева А.В., <sup>1</sup>Крупкин Е.А., <sup>1</sup>Наумова Ю.А., <sup>1</sup>Марков А.В.

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет

<sup>2</sup>ООО «Русская теплоизоляционная компания»

\*feklisov.pavel@yandex.ru

*На основании количественного анализа кинетики порообразования в эластомерном материале на основе бутадиен-нитрильного каучука с использованием безроторного реометра D-MDR 3000 и прибора ИИРТ-2 определены макрокинетические параметры процесса вспенивания эластомерных материалов порофором в изотермических условиях. Для композиций, отличающихся содержанием оксида цинка как активатора процессов вулканизации и порообразования, проведен расчет значений константы скорости ( $k$ ) и порядки реакций ( $n$ ) и установлен экстремальный характер зависимости энергии активации процесса порообразования от концентрации активатора в вулканизатах.*

**Ключевые слова:** вспененные эластомерные материалы, кинетика порообразования, макрокинетика, энергия активации, безроторный реометр MDR-3000, капиллярный вискозиметр ИИРТ.

## ANALYSIS OF FOAMING MACROKINETICS OF ELASTOMERIC MATERIALS

<sup>1,2</sup>Feklisov P.D.\*, <sup>1,2</sup>Shuvaeva A.V., <sup>1</sup>Krupkin E.A., <sup>1</sup>Naumova Yu. A., <sup>1</sup>Markov A.V.

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University

<sup>2</sup>LLC «Russian Thermal Insulation Company»

*Macrokinetic parameters of the process of foaming vulcanizates with azodicarbonamide under isothermal conditions in elastomeric materials based on nitrile rubber were determined with use of a melt flow indexer and a moving die rheometer. For compositions differing in the content of zinc oxide as an activator of vulcanization and pore formation processes, the values of the rate constant ( $k$ ) and reaction orders ( $n$ ) were calculated, and the extremal nature of the dependence of the activation energy of the pore formation process on the concentration of the activator was established.*

**Keywords:** foamed elastomeric materials, kinetics of foaming, macrokinetics, energy of activation, moving die rheometer MDR-3000, melt flow indexer.

Газонаполненные полимерные материалы широко используются для производства тепло- и шумоизоляционных материалов и конструкций на их основе. Процесс получения вспененных эластомерных материалов с требуемым комплексом свойств сопряжен с определенными трудностями, обусловленными особенностями процесса порообразования в вулканизирующихся полимерных материалах [1].

Структура пор эластомерного материала определяет его тепло- и шумоизоляционные свойства и регулируется взаимным влиянием процессов порообразования и формирования трехмерных сетчатых структур, протекающих одновременно при переходе от резиновой смеси к вспененному вулканизату [1, 2]. При низкой скорости вулканизации резиновых смесей структура пор становится неоднородной, появляются открытые поры, увеличивается остаточная деформация. При низкой скорости разложения порофора процесс вулканизации затрудняет процесс вспенивания и приводит к образованию неоднородных по размеру и структуре пор, увеличению плотности и жесткости материала. Таким образом, разработка вспененных эластомерных материалов и изделий на их основе требует принципиально иных подходов к составлению рецептур и выбору технологических параметров. Изучение, анализ и интерпретация обобщенных данных по кинетике процессов вулканизации и разложения порофоров, их совместный вклад в формирование структуры вспененных резин в связи с вышесказанным представляет актуальную задачу.

В ранее выполненной работе [3] процесс формирования вспененных эластомерных материалов рассматривали согласно принятым в технологической практике подходам к количественной оценке параметров процесса вулканизации. Математическое моделирование процесса порообразования проводили по результатам аппроксимации кинетических кривых, отражающих зависимость давления в испытательной камере от продолжительности процесса. Было предложено и обосновано применение математических моделей группы «transition functions», параметры которых имеют физический смысл и связаны с определяемыми параметрами порообразования. В работе [4] изучена кинетика процесса формирования вспененных полимерных материалов на основе поливинилхлорида с использованием капиллярного вискозиметра [4]. В продолжение этих исследований представляет интерес апробация методики исследования процесса порообразования применительно к эластомерным материалам с использованием прибора ИИРТ-2 и дальнейшей математической обработки результатов эксперимента.

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования изучали эластомерные материалы на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука (содержание нитрила акриловой кислоты 27–30 % масс.) с поливинилхлоридом. Были изготовлены три резиновые смеси, идентичные по составу и включающие компоненты: вулканизирующую группу (сера, ускорители вулканизации классов тиурамов и тиокарбаматов, антискорчинги, вторичные активаторы), наполнители (минеральные наполнители, техуглерод), мягчители (парафины), технологические добавки, порофор (азодикарбонамид). Отличием трех исследуемых материалов являлось различное количество активатора вулканизации и термического разложения порофора оксида цинка (БЦ-ОМ, ООО «БелХим», Россия).

Резиновая смесь 1 была изготовлена в тангенциальном лабораторном резиносмесителе с объемом камеры 2,5 литра. Содержание оксида цинка составило 1 массовую часть на 100 массовых частей каучука. В смесь 2 и смесь 3 был введен дополнительный оксид цинка до содержания в 2 и 2,5 масс. ч., соответственно. Дополнительные навески оксида цинка вводились на лабораторных резиносмесительных вальцах.

Исследование кинетики процессов вулканизации, газообразования и вспенивания эластомерного материала проводилось на приборах D-MDR 3000 («MonTech», Германия) и ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73).

Образец для безроторного реометра D-MDR 3000 представлял собой навеску резиновой смеси цилиндрической формы и массой  $7,0 \pm 0,5$  г. Для изготовления образцов использовался пневматический объемный вырубной пресс R-VS 3000 («MonTech», Германия). Испытания проводились при различных температурах (140–170 °C), частота колебания полуформы составляла 1,67 Гц, амплитуда колебаний –  $0,5^\circ$  ( $8,7 \cdot 10^3$  рад).

В качестве примера на *рис. 1* представлен график, отражающий зависимость давления в камере реометра от времени, при постоянной температуре испытания для образца 1.

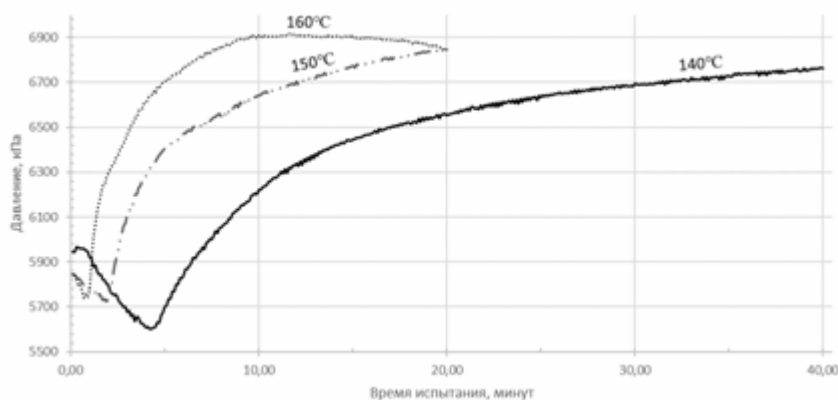


Рис. 1. Графическое представление результатов испытания резиновой смеси 1 на безроторном реометре при трех температурах

Образцы для ИИРТ-2 представляли собой навески резиновой смеси цилиндрической формы массой от 0,23 до 0,56 грамм. Навеска резиновой смеси помещалась в предварительно разогретый и обработанный инертной по отношению к объекту исследования силоксановой антиадгезионной жидкостью канал прибора между двумя фторопластовыми прокладками. Температуры испытания составляли от 150 до 170 °C. В разогретом канале прибора резиновая смесь подвергалась разогреву с дальнейшим разложением порофора и началом вулканизации. Совокупность этих процессов приводит к образованию вспененного материала, аналогично формовому способу производства вспененных эластомерных изделий. Наличие штока с грузом

не позволяет материалу неконтролируемо расширяться, а по изменению положения штока возможно отслеживать процесс увеличения объема исследуемой навески. Кратность вспенивания ( $K$ ) исследуемого образца рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{V_p + V_g}{V_p},$$

где  $V_p$  – объем исследуемого образца до вспенивания,  $V_g$  – объем исследуемого образца после вспенивания.

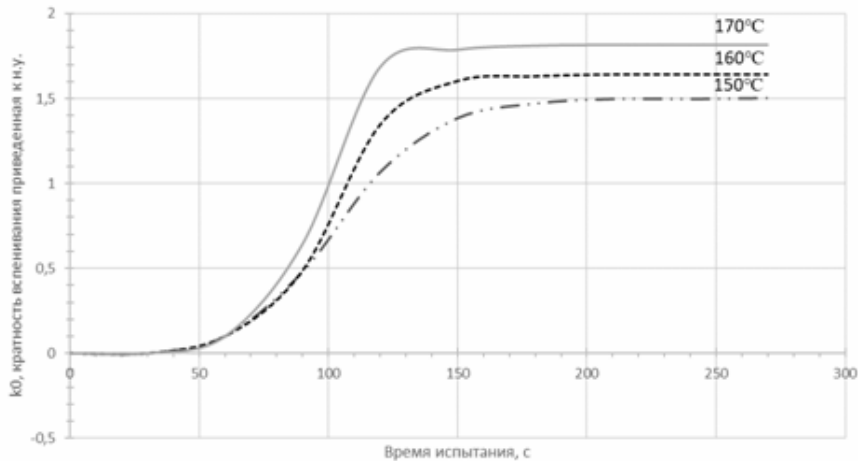


Рис. 2. Графическое представление результатов испытания резиновой смеси 1 на ИИРТ-2 при трех температурах

Сопоставление зависимостей, проведенных на *рис. 1* и *2* указывает на симбатное изменение давлений в безроторном реометр MDR-3000, кратности вспенивания капиллярных образцов в вискозиметре ИИРТ. Обе методики позволяют комплексно оценить макрокинетические параметры процесса вспенивания вулканизатов, необходимые для оптимизации процессов вулканизации: индукционные периоды и скорости их вспенивания.

Математическая обработка результатов проводилась при помощи программного обеспечения Excel («Microsoft», США), TableCurve 2D («Systat Software Inc», США).

Исследование кинетики процесса порообразования и вспенивания эластомерного материала было основано на определении кинетических параметров: константы скорости, порядка реакции и энергии активации процесса разложения порофора. В качестве основных источников данных для расчётов были использованы данные по изменению во времени давления внутри испытательной камеры и кратности вспенивания, полученные на приборах MDR-3000 и ИИРТ-2.

Используя подходы [5] к описанию кинетики необратимых химических реакций произвольных порядков, процесс газовыделения при разложении порофора в эластомерном материале по данным реограмм (MDR-3000) можно описать с помощью выражения:

$$\frac{dP}{dt} = k \cdot (P_{\max} - P)^n, \quad (1)$$

где  $P(t)$  – значение давления в камере реометра;  $t$  – продолжительность процесса;  $k$  – константа скорости превращения;  $P_{\max}$  – максимальное давление в камере;  $n$  – порядок реакции.

Реакция термического разложения порофора описывается уравнением кинетики реакции  $n$ -ого порядка [6]. Процесс порообразования в резинах представляет собой совокупность процессов разложения порофора и образования поперечных связей в полимере. Реакции вулканизации принято считать реакциями первого порядка [7].

При логарифмировании (1) получается следующее выражение:

$$\ln\left(\frac{dP}{dt}\right) = \ln k + n \ln(P_{\max} - P) \quad (2)$$

Для удобства расчета кинетических параметров реакции разложения порофора был произведен переход от величины давления в камере к безразмерной величине – степени завершенности процесса газообразования:

$$\beta = \frac{(P - P_{\min})}{(P_{\max} - P_{\min})} \in [0;1], \quad (3)$$

где  $P$  – значение давления в определенный момент времени  $t$ .

Переход к величине степени завершенности процесса необходим для минимизации погрешности при описании обобщенных кривых. Дальнейший анализ данных проводился с использованием программного обеспечения Table Curve 2D.

Аппроксимацию интегральных кинетических кривых проводили с применением математических моделей, отражающих зависимость  $\beta$  от времени  $t$ . Как было установлено в работах [8] высокую адекватность и соответствие графической форме исходных изотерм демонстрируют модели «transition functions», отражающие, как быстро с течением времени процесса меняются показатели вспененного вулканизата. В качестве примера «transition functions» ниже приведены четырех- (4) и пятипараметрическая (5) модели, параметры которых имеют физический смысл и связаны с определяемыми параметрами порообразования [3]:

$$\beta = a \frac{b}{1 + \left(\frac{c}{t}\right)^d}, \quad (4)$$

$$\beta = a + b \left\{ 1 - \left[ 1 + \exp\left(\frac{t + d \cdot \ln(2^{1/e} - 1) - c}{d}\right) \right]^{-e} \right\}. \quad (5)$$

Согласно алгоритму, предложенному в работе [6], была рассмотрена зависимость степени незавершенности процесса от времени протекания процесса порообразования. При  $\beta$ , принимающей значения [0,5; 1,0], полученный график описывается выражением (6):

$$\ln\left(\frac{d\beta}{dt}\right) = a + b \cdot \ln(1 - \beta). \quad (6)$$

С помощью (6) можно определить порядок реакции  $n = b$  и  $\ln K = a$ . Далее на основании экспериментальных данных были построены зависимости  $K = f(t)$ . Зависимость коэффициента  $K$  от времени хорошо описывается уравнением (7):

$$\ln K = a + \frac{b}{t}. \quad (7)$$

Параметр  $b$  данного уравнения в дальнейшем используется для расчёта энергии активации реакции по уравнению Аррениуса. Аналогичная процедура была проведена для кинетических зависимостей кратности вспенивания от продолжительности процесса. Результаты этих расчётов приведены в табл. 1 и табл. 2. и на рис. 3 и рис. 4.

Таблица 1

Результаты расчетов энергии активации по данным, полученным на безроторном реометре MonTech MDR-3000

Номер образца	Температура, К	k		$E_a$ , кДж/моль
1	413	0,1564	0,74719	76,7
	423	0,2768	1,29635	
	433	0,4490	1,13946	
2	413	0,1003	0,83800	189,9
	423	0,2418	0,96909	
	433	0,9451	1,28341	
	443	5,3399	1,21424	
3	413	0,1054	0,91830	130,2
	423	0,8113	1,15168	
	433	2,8386	1,15518	
	443	5,9892	1,13599	

Результаты расчетов энергии активации по экспериментальным данным, полученным на ИИРТ-2

Номер образца	Температура, К	k	n	$E_a$ , кДж/моль
1	423	0,0437	1,00000	36,2
	433	0,0679	1,00000	
	443	0,0746	1,01047	
2	423	0,0242	0,44000	52,5
	433	0,0655	1,02700	
	443	0,0746	1,01047	
3	423	0,0311	0,56250	32,5
	433	0,0490	0,59000	
	443	0,0512	0,50000	

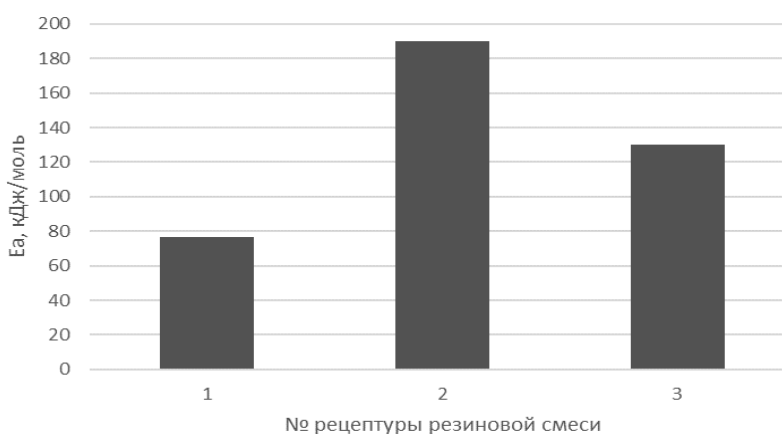


Рис. 3. Результаты расчетов энергии активации по экспериментальным данным, полученным на безроторном реометре MonTech MDR-3000.

1 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 1 м.ч.; 2 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 2 м.ч.; 3 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 2,5 м.ч.

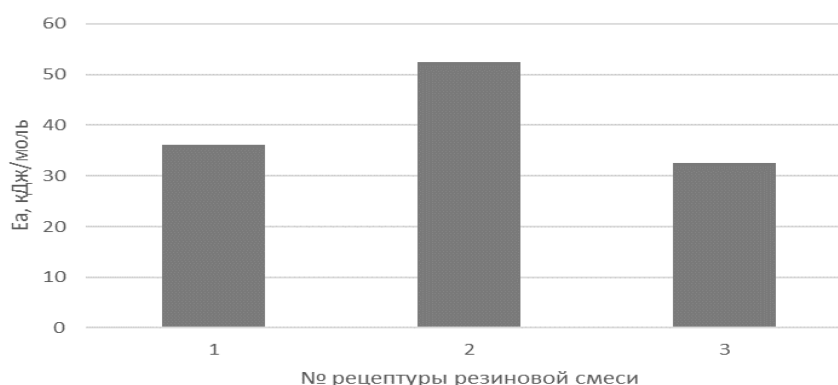


Рис. 4. Результаты расчетов энергии активации по экспериментальным данным, полученным на ИИРТ-2. 1 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 1 м.ч.; 2 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 2 м.ч.; 3 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 2,5 м.ч.

Отметим, что энергия активации процесса разложения азодикарбонамида, рассчитанная в [4], составила  $117 \pm 3$  кДж/моль, там же показано, что энергия активации процесса вспенивания полимерных расплавов снижается с ростом их вязкостей.

Таким образом, на основании аппроксимации экспериментальных данных кинетики порообразования был установлен экстремальный характер зависимости энергии активации процесса порообразования в эластомерном материале с ростом концентрации оксида цинка в композиции. Данный характер изменения  $E_a$  наблюдался при использовании как реометра MDR-3000, так и капиллярного вискозиметра ИИРТ-2. Авторами [4, 9, 10] отмечалось, что введение активаторов процесса разложения азодикарбонамида, в частности оксида цинка, в полимерные композиции закономерно снижает температуру разложения порофора и энергию активации процесса. Полученные в работе результаты могут быть обусловлены как расходом оксида цинка одновременно с разложением азодикарбонамида на физико-химические превращения, сопровождающие процесс вулканизации бутадиен-нитрильного каучука серосодержащими вулканизирующими системами, так и изменением вязкости и реологического поведения эластомерного материала в процессе превращения резиновой смеси в резину.

### **Библиография**

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 и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия, 2000. 240 с.
3. Шуваева А.В. Реометрические исследования процессов вулканизации и порообразования вспененных эластомерных материалов // Каучук и резина. 2017. Т. 76, № 3. С. 166–171.
4. Марков А. В., Саки Т. А., Токарева Е. В. Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций // Пластические массы. 2020. № 9–10. С. 35–39.
5. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций: Учеб. пособие. М.: Изд-в МГУ, 1995. 351 с.
6. Reyes-Labarta J.A., Marcilla A. Kinetic study of the decompositions involved in the thermal degradation of commercial azodicarbonamide // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. P. 339–346.
7. Пятин И.Н. Исследование кинетики перекисного сшивания полиэтилена на ротационном вискозиметре // Пластические массы. 2018. № 11–12. С. 32–35.
8. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии: Обработка экспериментальных данных. СПб.: НОТ, 2015. 618 с.
9. Han C.D., Yoo H.. Control of the bubble growth in structural foam processing, 37th Annu. Techn. Conf. Soc. Plast. Eng, New Orleans, 1979. Greenwich, Conn. New Orleans, 1978. P. 470–472.
10. Reyes-Labarta J.A., Olaya M.M., Marcilla A. DSC study of transitions involved in thermal treatment of foamable mixtures of PE and EVA copolymer with azodicarbonamide // Journal of applied polymer science. 2006. V. 102, N 3. P. 2015–2025.
11. Heideman G. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies // Journal of applied polymer science. 2005. V. 95, N 6. P. 1388–1404.