

В. І. ОВЧАРОВ, д-р техн. наук, проф.

Л. О. СОКОЛОВА, канд. техн. наук, доц.

О. А. ПАНФІЛОВА, магістр

ТРАНСФЕР МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ВУЛКАНІЗАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Резюме. У статті схарактеризовано методики та стандарти визначення основних реокінетичних параметрів процесу вулканізації еластомерних композицій, зокрема міжнародний стандарт ASTM DIN 53529, що успішно впроваджується для розв'язання проблем шинного виробництва на ТОВ "РОСАВА ТАЙЕРС" (м. Біла Церква). На підставі експериментальних даних отриманих на віброреометрі безроторного типу марки MDR 3000 Professional компанії MonTech Werkstoffprufmaschinen GmbH встановлено співвідношення та рівень лінійного кореляційного зв'язку між характеристиками ізотерм зшивання модельних ненаповнених і наповнених еластомерних композицій на основі нестереорегулярного за будовою бутадієн- α -метилстирольного каучуку (за наявності технологічних активних добавок), розрахованих у відповідності до стандарту ASTM DIN 53529 і за відомими методиками. Показано особливості використання окремих параметрів, отриманих із допомогою аналітичного забезпечення MonControl.

Ключові слова: вулканізація, вулканетрія, еластомерні композиції, характеристики ізотерм зшивання, кореляційний зв'язок.

ВСТУП

Вулканізація — це технологічний процес, під час якого гумова суміш у результаті утворення вулканізаційної сітки перетворюється на гуму — носій цінних фізико-механічних і експлуатаційних властивостей [1].

Вивчення кінетики вулканізації постає основою під час розроблення механізму хімічних процесів, які протікають при утворенні вулканізаційних зшивок в еластомерах, а також є дуже важливим для керування технологічними процесами виготовлення гумових виробів.

Для оцінки кінетики вулканізації існують різні хімічні та фізичні методи [2; 3]. Хімічні методи дають змогу оцінити кінетику вулканізації за витратою агента вулканізації або окремих компонентів вулканізуювальної групи, зміною числа вулканізаційних зшивок. Фізичні методи засновані на визначенні фізико-механічних властивостей зразків, виготовлених протягом різного часу вулканізації. Важливу увагу приділяють приладам, за допомогою яких можуть бути розв'язані і виробничі, і наукові проблеми. Зокрема, це: вулканетрія, що слугує для аналізу перебігу процесу вулканізації гумових сумішей, здатних до зшивання; вулканетри — прилади для реєстрування перебігу процесу вулканізації за допомогою періодично-механічної деформації, результатом якої стає можливою експериментально-кінетична оцінка ізотерм зшивання.

Ці прилади базуються на статичній теорії еластичності гуми, згідно з якою модуль зсуву тривимірного полімеру пропорційний щільності зшивок [5].

Придбання та ефективне використання сучасних віброреометрів (вулканетрів) безроторного типу, наприклад, MDR 3000 Professional виробництва компанії MonTech Werkstoffprufmaschinen GmbH тощо, підприємством ТОВ "РОСАВА ТАЙЕРС" (м. Біла Церква) відповідно до міжнародного стандарту ASTM DIN 53529 [6–8] дає змогу досліджувати каучуки та сировину, еластомерні композиції та їх властивості не лише в умовах лабораторії, а й безпосередньо на виробництві [9]. У зв'язку з широким імпортозаміщенням компонентів гумових сумішей в Україні, одночасне використання каучуків та інгредієнтів різних виробників віброреометр цього типу дозволяє чітко визначити функціональність дії і якість кожного з інгредієнтів загалом.

Перехід на міжнародні стандарти для оцінювання якості сировини і матеріалів гумових виробництв потребує не лише нових приладів, а й освоєння відповідної методичної бази.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

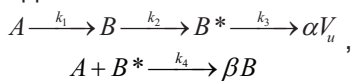
Нині існує широкий перелік методик і стандартів для визначення кінетичних характеристик процесу вулканізації гумових сумішей. Однак

наскільки вони співпадають за рівнем значення одного й того ж кінетичного параметра, отриманого за різними методиками? У чому полягають особливості використання міжнародного стандарту ASTM DIN 53529, який вперше впроваджується на вітчизняних виробництвах, відносно раніше відомих стандартів і методик вулканетрії? Відповідь на ці запитання можуть дати лише експериментальні дослідження на сучасному обладнанні та статистична обробка масивів отриманих даних.

Метою пропонованої увазі читачів статті стало встановлення співвідношень та рівня кореляційного зв'язку між характеристиками ізотерм зшивання еластомерних композицій, розрахованих за різними методиками, зокрема ASTM DIN 53529.

АНАЛІЗ ВИКОРИСТАНИХ ПУБЛІКАЦІЙ

Процес сірчаної вулканізації дієнових каучуків із позиції, яку розвинув А. У. Coran [3; 10; 11], теорії індукційного періоду охоплює чотири основні стадії



де A — концентрація прискорювача або продуктів його взаємодії з сіркою, стеаринової кислотою і оксидом цинку;

B та B^* — концентрація попередника зшивання і його активної форми відповідно;

V_u — концентрація поперечних зв'язків (вулканізаційних зшивок);

α, β — стехіометричні коефіцієнти;

k_1, k_2, k_3, k_4 — константи швидкості відповідної реакції.

Вуглеводень каучуку в цій моделі не включено, оскільки його концентрація практично є постійною в ході процесу.

Можна побачити, що при $k_4 \gg k_3$ зшивання повинно бути повністю уповільненим до кінцевого вичерпання продукту A . Передбачається, що й утворення зшивок із $B^*(k_3)$ та інгібування (k_4) перебігають набагато швидше, ніж перетворення B у $B^*(k_2)$, а отже, реакція, що характеризується k_2 , повинна бути лімітуючою стадією в головному періоді.

Для розрахунку констант k_1 та k_2 вулканетричні криві варто перебудувати в координатах $\ln(M_{HF,HT} - M_p)$ від часу реакції t (рис. 1). Константу k_2 визначають як тангенс кута нахилу прямолінійної частини кривої. Відповідно до літературних даних [11], константа швидкості вулканізації k_2 , знайдена за цією методикою, гарно корелює з її значеннями, отриманими за іншими незалежними методиками: за кількістю зв'язаної сірки, ступенем набря-

кання вулканізаторів. Константу k_1 розраховують за формулою:

$$k_1 = k_2 \cdot Z. \quad (1)$$

Значення обирають відповідно до часу повної витрати прискорювача t_{dis} [10].

Константу швидкості вулканізації k_2 розраховують за формулою:

$$k_2 = \frac{\Delta y}{\Delta x}. \quad (2)$$

У праці [12] показано, що значення крутих моментів, які відповідають ступеню вулканізації 50 і 90 %, знаходяться на ділянці вулканізаційної кривої, яка добре описується рівнянням реакції першого порядку. Показник реакції вулканізації в головному періоді k_2 можливо визначити за формулою:

$$k'_2 = \frac{1.608}{t_{90} - t_{50}}. \quad (3)$$

Ступінь залежності швидкості від зворотної величини абсолютної температури визначається величиною E — енергією активації, яку зазвичай виражають у кДж/моль. Величина енергії активації E , у певному сенсі, є ефективною (уявною, умовною) енергією активації, що відображає вплив певної лімітуючої реакції в сукупності реакцій, які перебігають при вулканізації, або певною середньою енергією активації сукупності близьких за швидкістю реакцій.

Після відповідних перетворень і переходу до десяткових логарифмів отримуємо вираз у загальному вигляді:

$$\lg k = \frac{-E}{2.30RT} + C. \quad (4)$$

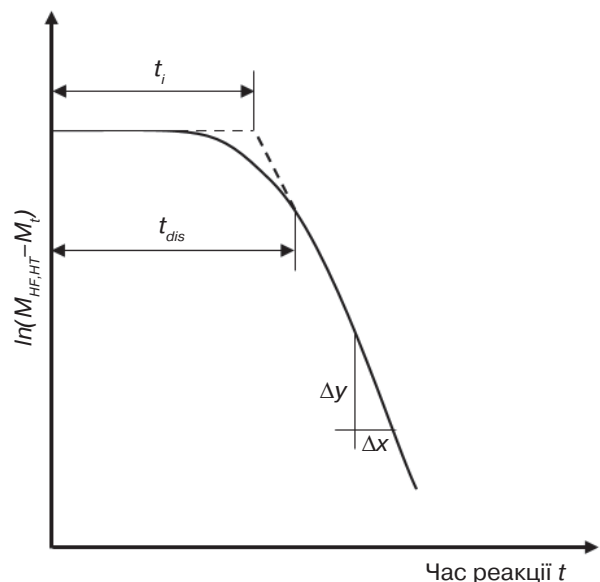


Рис. 1. Загальний вигляд вулканетричної кривої: t_i — індукційний період зшивання; t_{dis} — час повної витрати прискорювача [3; 11]

де R — універсальна газова стала, 8,3144 Дж/(моль·К);
 T — абсолютна температура процесу вулканізації, К.

Отже, залежність lg_k від зворотної величини абсолютної температури описується прямою лінією, з нахилу якої отримуємо значення E . Коли відомі швидкості реакції при двох температурах, значення E можливо розрахувати за наступною формулою:

$$E = \frac{4.576T_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (5)$$

де T_1 і T_2 — абсолютні температури процесу вулканізації, К.

Значення енергії активації процесу вулканізації гумових сумішей зазвичай знаходяться в інтервалі від 80 до 150 кДж/моль і залежить від типу вулканізуючої системи та полімеру. Варто зауважити, що енергія активації процесу підвулканізації і вулканізації часто мають ідентичні значення [4].

Показник швидкості вулканізації пропорційний середній крутизні ізотерми зшивання на стадії активного утворення вулканізаційних зшивок, а крутий момент вулкаметра пропорційний модулю зсуву еластомерної композиції при температурі випробувань. Відповідно до [4], показник швидкості вулканізації R_V розраховують за формулою:

$$R_V = \frac{100}{t_{c90} - t_s}, \quad (6)$$

де t_{c90} — оптимальний час вулканізації;
 t_s — час початку вулканізації [6].

Автори праці [12] показник швидкості вулканізації за даними віброреометрії оцінювали шляхом ділення приросту крутного моменту на різницю за формулою:

$$V = \frac{M_{tc90} - M_{ts}}{t_{c90} - t_s}, \quad (7)$$

де M_{tc90} — крутий момент на вулкаметричній кривій, що відповідає часу t_{c90} ;
 M_{ts} — крутий момент на вулкаметричній кривій, що відповідає часу t_s [4].

Показник швидкості V дозволяє враховувати відносну щільність вулканізаційних зшивок еластомерних композицій з однаковим значенням характеристики $t_{c90} - t_s$ і є більш об'єктивним.

Швидкість хімічної реакції зазвичай зростає з підвищенням температури. Як підтверджує досвід, при підвищенні температури на 10 градусів швидкість реакції підвищується в 2–4 рази [15].

З появою останніми роками віброреометрів безротного типу компанії Alpha Technologies (RPA-2000) і компанії MonTech Werkstoffpruf-

maschinen GmbH (MDR 3000) відповідно до міжнародного стандарту ASTM DIN 53529 [6–8] аналіз хімічного процесу вулканізації еластомерів проводиться з використанням наступних характеристик – індукційного періоду, змінної реакції обміну, порядку реакції, константи швидкості реакції обміну, енергії активації та часу обміну за ізотермами зшивання без або з реверсією (рис. 2). Зупинимося на особливостях визначення характеристик за цим міжнародним стандартом.

Ізотермою зшивання є часова функція періодичної сили зсуву. Ізотерма зшивання може показати максимум, плато або постійно зростаюче збільшення сили зсуву чи крутного моменту протягом більш тривалого часу випробувань. З кривої сили зсуву або крутного моменту F залежно від часу t (рис. 2) можуть бути взяті:

$$x = \frac{F_t - F_a}{F_{\max} - F_a}. \quad (8)$$

Змінна реакція обміну x є прямо порційною відносною щільності вулканізаційних зшивок і визначається за допомогою рівняння:

$$x = \frac{c_t}{c_{\max}} = \frac{F_t - F_a}{F_{\max} - F_a}, \quad (9)$$

де c_t — концентрація вулканізаційних зшивок відносно часу t ;

c_{\max} — максимальна концентрація вулканізаційних зшивок відносно часу $t_{F_{\max}}$.

У процесі зшивання реакції обміну можуть бути представлені за законом швидкості реакції:

$$\frac{dx}{dt} = k^{(n)} \cdot (1-x)^n \quad t > t_i, \quad (10)$$

де $\frac{dx}{dt}$ — швидкість реакції обміну;

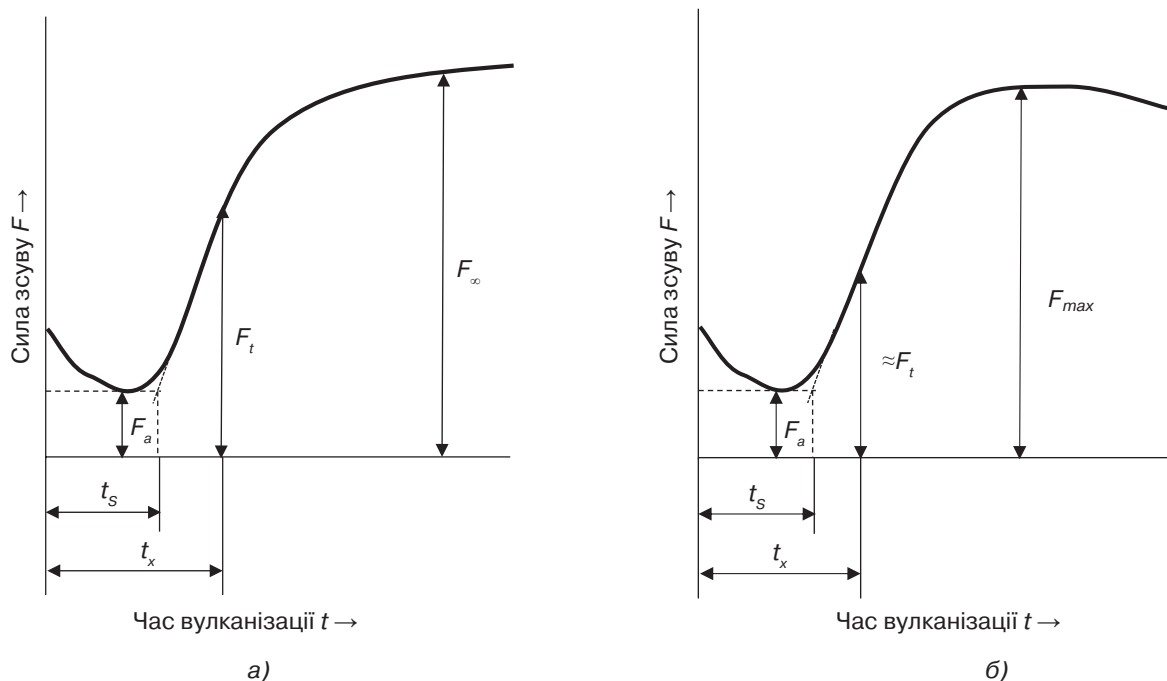
$k^{(n)}$ — константа швидкості реакції обміну n -го порядку;

n — порядок реакції відносно до часу, тобто n вказує згідно з яким часовим законом протікає реакція зшивання.

Індукційний період t_i є часом від початку експерименту ($t=0$) до початку зшивання, тобто часом підготовки, що передує реакції зшивання. Якщо $n=1$, то t_i є точкою перетину прямої реакції обміну з віссю часу (рис. 3).

Визначення часу реакції обміну (часу вулканізації) t_x . Графічно t_x визначається шляхом зчитування часу t при реакції обміну (рис. 4).

Енергія активації E_A є характерною для хімічних реакцій константою, яка визначає витрату енергії для активації реакції, і тим самим залежність константи швидкості від температури. За умови, що порядок реакції n та кінцева концентрація поперечних зв'язків c_{∞} не залежить від температури, для залежності константи



- F_{max} — максимальна сила зсуву або крутний момент;
- F_a — мінімальна сила зсуву або крутний момент;
- F_t — проміжне значення сили зсуву або крутний момент;
- x — змінна реакція обміну;
- t_x — часові значення реакції обміну;
- t_s — час підвулканізації (початку вулканізації).

Рис. 2. Ізотерма зшивання гумової суміші без а) або з б) реверсією [7]

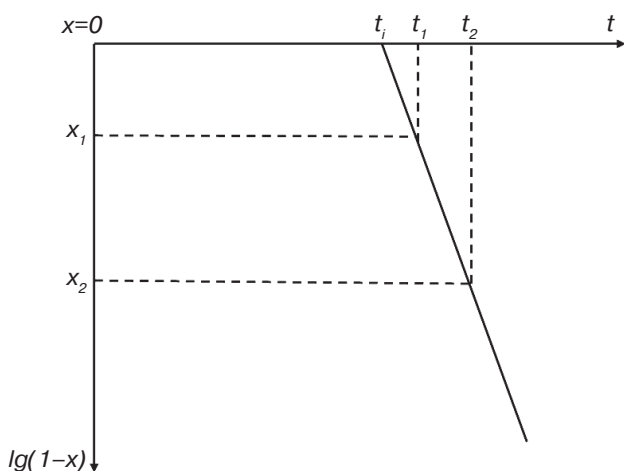


Рис. 3. Визначення індукційного періоду t_i

швидкості реакції обміну $k^{(n)}$ діє закон Ареніуса та Вант Гоффа:

$$k^{(n)} = k_0^{(n)} \cdot \exp \frac{-E_A}{R \cdot T}, \quad (11)$$

де E_A — енергія активації (Дж/моль);

R — універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль·К;
 $k_0^{(n)}$ — похідна коефіцієнта частоти $k_0^{(n)}$ та c_∞^{n-1}
 T — термодинамічна температура (К).

Значення E_A вираховується за нахилом спадаючої прямої наступним чином:

$$E_A = 19.1 \frac{\lg k_2^{(n)} - \lg k_1^{(n)}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (12)$$

або для $\frac{1}{t_x}$ та $\frac{1}{t_i}$

$$E_A = 19.1 \frac{\lg \frac{1}{t_1} - \lg \frac{1}{t_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad t = (t_x \text{ або } t_1), \quad (13)$$

де $k_1^{(n)}, k_2^{(n)}$ — константи швидкості реакції обміну при двох не дуже близьких один до одного значеннях температури;

t_1, t_2 — час зшивання, індукційний період або час реакції обміну при двох не дуже близьких один до одного значеннях температури.

У роботі було визначено реометричні параметри модельних ненаповнених і наповнених

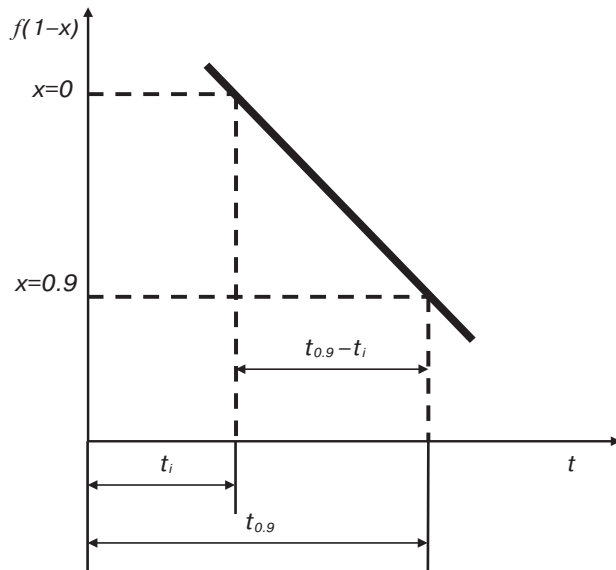


Рис. 4. Визначення часу реакції обміну (часу вулканізації t_x). Приклад визначення $t_{0,9}$

гумових сумішей на основі синтетичного нестереорегулярного за будовою бутадієн- α -метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК за наявності технологічних добавок (різного впливу на кінетику сірчаної вулканізації) у рівномасовому дозуванні 1,5 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучукової основи. Дослідження кінетики сірчаної вулканізації виконано на реометрі MDR 3000 Professional виробництва компанії MonTech Werkstoffprufmaschinen GmbH, Deutschland відповідно до міжнародного стандарту ASTM DIN 53529 за умов $T = 155\text{ }^\circ\text{C}$, $165\text{ }^\circ\text{C}$; $D = 50\text{ дН}\cdot\text{м}$, $100\text{ дН}\cdot\text{м}$; $t = 60\text{ хв}$. За отриманими ізотермами вулканізації здійснено розрахунок параметрів вулканізації з допомогою аналітичного забезпечення MonControl реометра за DIN 53529, за використовуваним тривалий час ГОСТ 12535-84 та раніше наведеними нами методиками.

Для кількісного оцінювання тісноти зв'язку між двома реокінетичними характеристиками в роботі було використано вибіркового коефіцієнт лінійної кореляції – коефіцієнт кореляції Пірсона r , розрахований за формулою:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(z_i - \bar{z})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}}, \quad (14)$$

де y_i, z_i – кожне поточне значення функції в області експерименту;

\bar{y}, \bar{z} – середнє значення функції відгуку в області дослідження [23; 24].

Значущість отриманих коефіцієнтів кореляції перевірялася з використанням розподілу Стюдента [17].

Для об'єму вибірки $N = 7$ число ступенів свободи $f = 5$, довіреної вірогідності $q = 0,05$ значимими коефіцієнтами кореляції за умови виконання співвідношення між розрахованими (t_p) та табличними (t_T) рівнем критерію Стюдента $t_p > t_T$. У цьому випадку значення параметра t_T дорівнює 2,57.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Згідно з даними у **табл. 1**, середній рівень показника умовна константа швидкості вулканізації k' , розрахованого за методикою [12] з використанням часу досягнення 50 і 90 % ступеня зшивання, поступається в 1,2 раза середньому рівню показника k'' , розрахованого з використанням часу досягнення 25 і 75 % ступеня зшивання за DIN 53529. Він поступається в 1,15 раза середньому рівню параметра k'' , розрахованого за тангенсом кута прямої, побудованої в напівлогарифмічній системі координат $\ln(M_{HF,HR} - M_0)/t$ [3]. Відповідно, рівень розрахованих значимих коефіцієнтів парної лінійної кореляції (**табл. 1**) свідчить про високу позитивну кореляцію між умовними константами швидкості вулканізації k', k'', k''' і можливість отримання достовірних даних характеристики процесу вулканізації еластомерних композицій із використанням більш простих розрахунків, зокрема аналітичного забезпечення реометра згідно з DIN 53529 (k'').

Ще більш висока позитивна кореляція притаманна показникам швидкості вулканізації, розрахованим за різними методиками (**табл. 1**). І все ж, автори цієї статті надають перевагу параметру V_C , у якому на відміну від показника швидкості вулканізації R_V [4] враховується приріст крутного моменту в основному періоді вулканізації еластомерної композиції, а не в окремій його точці за показником V_{max} (DIN 53529). Крім того, підхід до визначення параметра V_{max} у координатах "швидкість вулканізації-час" у точці екстремуму ізотерми вулканізації характеризується в 2,5 раза вищим рівнем його (V_{max}) середнього значення (**табл. 1**) у порівнянні з рівнем більш об'єктивного параметра V_C .

Аналіз рівня коефіцієнтів парної кореляції за показниками характеристик індукційного періоду вулканізації $t_b, t_{dis}, t_{S1}, t_{S2}$ (**табл. 1**) показав наявність тісного лінійного зв'язку та більш чутливе оцінювання показників часу початку вулканізації за стандартом DIN 53529 відносно параметрів, що розраховані за реокінетичною кривою в системі координат $\ln(M_{max} - M_0)/t$.

У порівнянні з характеристиками процесу ізотермічної вулканізації при температурі $165\text{ }^\circ\text{C}$

Таблиця 1

Кінетичні характеристики сірчаної вулканізації ненаповнених еластомерних композицій із СКМС-30 АРК при 165 °С, розраховані за різними методиками, та кореляційний зв'язок між ними *

Показник	Шифр еластомерної композиції							Середнє значення показника
	1	2	3	4	5	6	7	
Умовна константа швидкості вулканізації, k								
$k' = 1,608/t_{90}-t_{50}$, хв ⁻¹ [12]	0,263	0,378	0,069	0,072	0,171	0,285	0,313	0,222
$k'' = 1.1/t_{0,75}-t_{0,25}$, хв ⁻¹ [7]	0,346	0,344	0,127	0,124	0,254	0,325	0,320	0,263
$k''' = \Delta y/\Delta x$, хв ⁻¹ [3]	0,310	0,400	0,180	0,170	0,340	0,330	0,370	0,300
Швидкість вулканізації								
R_v , хв ⁻¹ [4]	9,190	10,410	3,480	3,420	9,490	8,800	10,180	7,853
V_{max} , дН·м/хв [7]	6,800	7,140	4,340	4,310	6,560	6,610	7,810	6,224
$VC = M_{t_{C90}}-M_{t_{S}}/t_{C90}-t_{S}$, дН·м/хв [14]	2,960	3,290	0,980	0,960	2,960	2,560	3,390	2,443
Параметри індукційного періоду вулканізації								
t_i , хв [3]	8,300	9,000	8,000	8,300	8,400	7,800	6,500	8,021
t_{dis} , хв [3]	9,000	10,00	9,000	9,000	9,500	9,000	7,300	8,971
t_{S1} , хв [7]	5,340	5,350	5,140	5,170	5,220	4,290	3,810	4,903
t_{S2} , хв [7]	6,520	6,820	6,480	6,550	6,230	5,650	4,890	6,163

Примітка: *коєфіцієнт лінійної кореляції Пірсона [16] / критерій Стюдента t_p [17]

$r_{k',k''} = 0,944 / 6,398$; $r_{k',k'''} = 0,923 / 5,364$; $r_{k'',k'''} = 0,914 / 5,037$;

$r_{R_v, V_{max}} = 0,977 / 10,425$; $r_{R_v, VC} = 0,994 / 20,320$; $r_{V_{max}, VC} = 0,985 / 12,764$;

$r_{t_i, t_{dis}} = 0,974 / 9,614$; $r_{t_i, t_{S1}} = 0,906 / 4,786$; $r_{t_i, t_{S2}} = 0,934 / 5,846$; $r_{t_{dis}, t_{S1}} = 0,965 / 8,228$; $r_{t_{dis}, t_{S2}} = 0,855 / 3,686$.

ненаповнених модельних еластомерних композицій на основі синтетичного каучуку марки СКМС-30 АРК, кінетика вулканізації наповнених 40,0 мас.ч. (на 100 мас.ч. каучукової основи) технічного вуглецю марки N 330 має суттєві відмінності, пов'язані зі значним (у 3–4 рази) зменшенням тривалості параметрів індукційного періоду, з 2–3-разовим підвищенням рівня показників швидкості та умовної константи швидкості вулканізації (табл. 1, 2). Тобто посилюючий наповнювач N 330 окрім позитивного впливу на формування фізико-механічних властивостей еластомерних композицій та підвищення їх відносного ступеня зшивання за показником $M_{t_{C90}}-M_{t_{S}}$ суттєво пришвидшує і поглиблює процес сірчаної вулканізації, можливо, впливаючи на її хімізм.

Підтвердженням останньої гіпотези є зміна (відсутність) кореляційного зв'язку між більшістю показників параметрів індукційного періоду вулканізації, показниками швидкості і умовної константи швидкості вулканізації в основному періоді процесу зшивання наповнених гумових сумішей (табл. 2) у порівнянні з ненаповненими (табл. 1). Відсутність значимого кореляційного зв'язку між показниками V_{max} (DIN 53529) та показниками R_v та VC підтверджує певну неко-

ректність його використання для оцінювання основної стадії процесу вулканізації в часових межах $t_{C90}-t_S$. Відсутність лінійного кореляційного зв'язку між показниками індукційного періоду вулканізації t_i , t_{dis} та t_{S1} , t_{S2} (DIN 53529), вірогідно, свідчить про їх визначення на часових проміжках, що відрізняються за хімізмом процесу.

У табл. 3 наведені результати оцінювання кінетичних характеристик вулканізації модельних наповнених еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК при 155 °С. Варто зазначити, що рівень лінійних кореляційних зв'язків між наведеними реокінетичними параметрами близький до залежностей, визначених при 165 °С (табл. 2).

Маючи реокінетичні характеристики наповнених еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК при двох температурах процесу сірчаної вулканізації, нами було здійснено розрахунок параметра ефективна енергія активації E за умовними константами швидкості в основному періоді вулканізації E_1 та E_2 і показниками тривалість індукційного періоду (t_i) E_3 , час повної витрати прискорювача (t_{dis}) E_4 , час реакції обміну ($t_{0,9}$) E_5 (табл. 4). Встановлено, що незалежно від методики розрахунку реокінетичної характеристики на стадії основного періоду

Таблиця 2

Кінетичні характеристики сірчаної вулканізації наповнених еластомерних композицій із СКМС-30 АРК при 165 °С, розраховані за різними методиками, та кореляційний зв'язок між ними*

Показник	Шифр еластомерної композиції							Середнє значення показника
	1	2	3	4	5	6	7	
Умовна константа швидкості вулканізації, k								
$k' = 1,608/t_{90}-t_{50}$, хв ⁻¹ [12]	0,487	0,681	0,662	0,605	0,540	0,341	0,541	0,551
$k'' = 1.1/t_{0.75}-t_{0.25}$, хв ⁻¹ [7]	0,671	0,701	0,615	0,683	0,539	0,556	0,556	0,617
$k''' = \Delta y/\Delta x$, хв ⁻¹ [3]	0,560	0,675	0,745	0,452	0,480	0,310	0,650	0,573
Швидкість вулканізації								
R_V , хв ⁻¹ [4]	18,90	22,57	21,55	20,36	19,76	14,88	19,64	19,66
V_{max} , дН·м/хв [7]	20,66	19,17	17,64	17,23	21,02	22,10	20,95	19,82
$VC = M_{tc90}-M_{ts}/t_{c90}-t_s$, дН·м/хв [14]	10,21	12,06	10,71	10,30	10,74	8,26	11,19	10,50
Параметри індукційного періоду вулканізації								
t_i , хв [3]	2,30	2,00	3,46	2,69	2,04	1,67	1,48	2,234
t_{dis} , хв [3]	3,00	2,50	4,60	3,46	2,40	2,22	2,40	2,940
t_{S1} , хв [7]	1,10	1,06	1,19	1,19	1,18	1,14	1,12	1,140
t_{S2} , хв [7]	1,31	1,27	1,44	1,45	1,40	1,35	1,35	1,367

Примітка: *коefficient лінійної кореляції Пірсона [16] / критерій Стюдента t_p [17]

$r_{k',k''} = 0,529 / 1,394$; $r_{k',k'''} = 0,639 / 1,858$; $r_{k'',k'''} = 0,298 / 0,701$;

$r_{R_V,V_{max}} = -0,710 / 2,254$; $r_{R_V,VC} = 0,919 / 5,212$; $r_{V_{max},VC} = -0,406 / 0,993$;

$r_{t_i,t_{dis}} = 0,966 / 8,355$; $r_{t_i,t_{S1}} = 0,535 / 1,416$; $r_{t_i,t_{S2}} = 0,614 / 1,739$; $r_{t_{dis},t_{S1}} = 0,607 / 1,708$; $r_{t_{dis},t_{S2}} = 0,612 / 1,730$.

Таблиця 3

Кінетичні характеристики сірчаної вулканізації наповнених еластомерних композицій із СКМС-30 АРК при 155 °С, розраховані за різними методиками, та кореляційний зв'язок між ними*

Показник	Шифр еластомерної композиції							Середнє значення показника
	1	2	3	4	5	6	7	
Умовна константа швидкості вулканізації, k								
$k' = 1,608/t_{90}-t_{50}$, хв ⁻¹ [12]	0,156	0,378	0,296	0,294	0,194	0,132	0,231	0,240
$k'' = 1.1/t_{0.75}-t_{0.25}$, хв ⁻¹ [7]	0,304	0,303	0,334	0,332	0,297	0,239	0,301	0,302
$k''' = \Delta y/\Delta x$, хв ⁻¹ [3]	0,205	0,405	0,405	0,239	0,234	0,150	0,310	0,272
Швидкість вулканізації								
R_V , хв ⁻¹ [4]	6,84	11,30	10,79	10,32	8,28	6,26	9,07	8,978
V_{max} , дН·м/хв [7]	10,73	8,96	10,16	9,30	12,02	12,85	11,50	10,789
$VC = M_{tc90}-M_{ts}/t_{c90}-t_s$, дН·м/хв [14]	3,73	5,70	5,38	5,08	4,62	3,66	5,14	4,757
Параметри індукційного періоду вулканізації								
t_i , хв [3]	5,00	4,00	3,84	4,23	2,40	3,33	3,70	3,786
t_{dis} , хв [3]	6,00	6,50	5,38	6,34	4,44	4,44	5,00	5,443
t_{S1} , хв [7]	1,79	1,92	1,68	1,83	1,81	1,60	1,71	1,763
t_{S2} , хв [7]	2,36	2,52	2,15	2,39	2,28	2,08	2,22	2,286

Примітка: *коefficient лінійної кореляції Пірсона [16] / критерій Стюдента t_p [17]

$r_{k',k''} = 0,626 / 1,795$; $r_{k',k'''} = 0,853 / 3,655$; $r_{k'',k'''} = 0,598 / 1,671$;

$r_{R_V,V_{max}} = -0,815 / 3,145$; $r_{R_V,VC} = 0,970 / 8,922$; $r_{V_{max},VC} = -0,688 / 2,12$;

$r_{t_i,t_{dis}} = 0,769 / 2,690$; $r_{t_i,t_{S1}} = 0,205 / 0,468$; $r_{t_i,t_{S2}} = 0,769 / 2,690$; $r_{t_{dis},t_{S1}} = 0,395 / 0,961$; $r_{t_{dis},t_{S2}} = 0,812 / 3,111$.

Таблиця 4

Ефективна енергія активації різних стадій процесу прискореної сірчаної вулканізації наповнених еластомерних композицій із СКМС-30 АРК та кореляційний зв'язок між ними*

Показник	Шифр еластомерної композиції							Середнє значення показника
	1	2	3	4	5	6	7	
E_1 , кДж/моль [4]	156,64	79,63	95,00	99,33	111,99	113,16	115,41	110,17
E_2 , кДж/моль [7]	156,27	79,43	94,78	99,09	111,72	112,88	115,13	109,90
E_3 (за t_i), кДж/моль [7]	120,75	148,58	24,36	94,17	95,66	107,79	114,13	100,80
E_4 (за t_{dis}), кДж/моль [7]	107,79	148,58	24,36	94,17	95,66	107,79	114,13	98,93
E_5 (за t_{C90}), кДж/моль [7]	146,76	104,78	98,02	98,87	124,43	125,18	111,74	115,68

Примітка: * коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона [16] / критерій Стьюдента t_p [17]
 $r_{E1,E2} = 1,00 / (-\infty)$; $r_{E3,E4} = 0,99 / 17,45$; $r_{E3,E5} = 0,38 / 0,91$; $r_{E4,E5} = 0,28 / 0,66$; $r_{E1,E5} = 0,88 / 4,23$; $r_{E2,E5} = 0,88 / 4,23$.

зшивання показників k' , k'' , t_{C90} параметри E_1 , E_2 , E_5 мають високий рівень позитивної лінійної кореляції та близькі за значеннями показники. На стадії індукційного періоду зшивання за характеристиками t_i , t_{dis} параметри E_3 , E_4 між собою також близькі за рівнем показників і між ними спостерігається високий ступінь кореляції. Однак лінійна кореляція не спостерігається між параметрами E_5 , з одного боку, і параметрами E_3 , E_4 — з іншого. Це свідчить про те, що хімізм утворення попередника зшивання і його активної форми на початку сірчаної вулканізації полідієну відрізняється від хімізму процесу зшивання в головному періоді процесу вулканізації. Виходячи з рівня показника середнє значення показника E (табл. 4), формування попередника зшивання каучукової основи гумової суміші на стадії індукційного періоду загалом відбувається за меншого на 12 % рівня ефективної енергії активації, ніж процес утворення вулканізаційних зшивок.

ВИСНОВКИ

У зв'язку з трансфером методик визначення вулканізаційних характеристик еластомерних композицій нами схарактеризовано методики і стандарти визначення основних реокінетичних параметрів процесу вулканізації, зокрема міжнародний стандарт ASTM DIN 53529, що успішно впроваджується на виробництві ТОВ "РОСАВА ТАЙЕРС" (м. Біла Церква).

На підставі експериментальних даних, отриманих на віброреометрі безротного типу марки MDR 3000 Professional компанії MonTech Werkstoffprufmaschinen GmbH, встановлено співвідношення та рівень кореляційного зв'язку між характеристиками ізоترم зшивання модельних наповнених і ненаповнених еластомерних композицій на основі нестерео-

регулярного за будовою синтетичного бутадієн- α -метилстирольного каучуку (за наявності технологічних активних добавок), розрахованих відповідно до стандарту ASTM DIN 53529 та за відомими методиками.

Показано особливості використання окремих параметрів, які визначені за допомогою аналітичного забезпечення MonControl реометра. Встановлено, що рівень значимих коефіцієнтів парної лінійної кореляції свідчить про високу позитивну кореляцію між умовними константами швидкості вулканізації, характеристиками індукційного періоду і можливість отримання достовірних параметрів процесу вулканізації ненаповнених еластомерних композицій із використанням аналітичного забезпечення реометра. Однак визначення параметра максимальна швидкість вулканізації V_{max} в координатах "швидкість вулканізації — час" в точці екстремума ізотерми вулканізації за ASTM DIN 53529 характеризується в 2,5 раза вищим рівнем в порівнянні з рівнем більш об'єктивного параметра V_C , що враховує приріст крутного моменту в основному періоді вулканізації, а не в окремій його точці.

Також варто зазначити, що відсутність значимого кореляційного зв'язку між показниками V_{max} (ASTM DIN 53529) та показником R_V (ГОСТ 12535-84) і V_C у наповнених 40,0 мас.ч. технічного вуглецю марки N 330 еластомерних композицій підтверджує певну некоректність його використання для оцінювання основної стадії процесу вулканізації в часових межах $t_{C90}-t_S$.

Відсутність значимого кореляційного зв'язку між показниками параметрів індукційного періоду, показниками швидкості, умовної константи швидкості, ефективної енергії активації вулканізації в основному періоді зшивання та рівень їх значень наповнених гумових сумішей у

порівнянні з ненаповненими свідчить про вплив технічного вуглецю на хімізм процесу зшивання, менше на 12 % значення енергії активації формування попередника зшивання на стадії індукційного періоду, ніж рівень параметра при утворенні вулканізаційних зшивок.

Результати роботи можуть бути використані в науковій і виробничій діяльності, пов'язаній з еластомерними матеріалами і виробами з них, при освоєнні трансферних інноваційних методик і приладів.

ПОДЯКА

Автори щиро вдячні співробітникам рецептурно-технологічного відділу ТОВ "РОСАВА ТАЙЕРС" за допомогу у виконанні експериментальних досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизующие системы для эластомеров / Г. А. Блох. — Л. : Химия, 1978. — 240 с.
2. Гофманн В. Вулканизация и вулканизующие агенты / В. Гофманн. — Л. : Химия, 1968. — 464 с.
3. Кузьминский А. С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А. С. Кузьминский, С. М. Кавун, В. П. Кирпичев. — М. : Химия, 1976. — 368 с.
4. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров, М. В. Бурмистр, А. Г. Смирнов и др.; под ред. В. И. Овчарова. — М. : САНТ-ТМ, 2001. — 400 с.
5. Теплофизические и вулканизационные характеристики резиновых смесей и их использование в расчетах режимов вулканизации / В. А. Беляева, Г. С. Конгаров, И. П. Пятецкая и др. — М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1972. — 81 с.
6. Testing of rubber and elastomers; measurement of vulcanization characteristics (curometry); general working principles: DIN 53529-1. — Deutsches Institut fur Normung E. V. (DIN), Germany, 1983. — 6 p.
7. Testing of rubber and elastomers; measurement of vulcanization characteristics (curometry); evaluation of cross-linking isotherms in terms of reaction kinetics: DIN 53529-2. — Deutsches Institut fur Normung E. V. (DIN), Germany, 1983. — 6 p.
8. Testing of rubbers; curometry; types of application of rotorless curemets: DIN 53529-1. — Deutsches Institut fur Normung E. V. (DIN), Germany, 1983. — 6 p.
9. Moving Die Rheometer [Electronic resource] // MonTech Rubber Testing Solutions. — Access mode: <https://www.rubber-testing.com/products/moving-die-rheometer>.
10. Coran A. Y. Rubb / A. Y. Coran // Chem. Technol. — 1964. — Vol. 37. — No. 3. — P. 679–697.
11. Методика определения содержания серы и сульфенамидного ускорителя в резиновой смеси / А. С. Седов, В. И. Скок, Л. Н. Кривунченко и др. // Каучук и резина. — 1981. — № 10. — С. 11–14.
12. Седов А. С. Метод расчета соотношения констант реакции вулканизации в индукционном и главном периодах по вулканметрической кривой / А. С. Седов, В. И. Скок, В. Ф. Евстратов // Каучук и резина. — 1981. — № 2. — С. 10–12.

13. Джув А. Е. Скорость вулканизации / А. Е. Джув // Вулканизация эластомеров: под ред. Г. Аллигера, И. Съетуна; пер. с англ. А. А. Донцова. — М. : Химия, 1967. — 428 с.
14. Современные тенденции использования активированных вулканизующих систем, содержащих тиурам замедленного действия (PETD) / Е. Мигнанелли, Г. Алари // Международная конференция по каучуку и резине. — Киев, 1978. — С. 16.
15. Панченков Г. М. Химическая кинетика и катализ / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев; изд. 2-е, перераб и доп. — М. : Химия, 1974. — 592 с.
16. Батунер Л. М. Математические методы в химической технике / Л. М. Батунер, М. Е. Позин. — Л. : Химия, 1971. — 824 с.
17. Бондарь А. Г. Планирование эксперимента в химической технологии / А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха. — Киев : Вища школа, 1976. — 184 с.

REFERENCES

1. Blokh, H. A. (1978). Orhanycheskye uskorytely vulkanyzatsyy y vulkanyzuiushchye systemi dlia elastomerov [Organic vulcanization accelerators and vulcanizing systems for elastomers]. Lenynhrad, 240 p. [in Russ.].
2. Hofmann, V. (1968). Vulkanyzatsiya y vulkanyzuiushchye ahenti [Vulcanization and vulcanizing agents]. Lenynhrad, 464 p. [in Russ.].
3. Kuzmysnyskiy, A. S., Kavun, S. M., & Kyrpychev, V. P. (1976). Fyzyko-khymicheskyye osnovy polucheniya, pererabotky i prymeneniya elastomerov [Physical and chemical bases for the production, processing and use of elastomers]. Moscow, 368 p. [in Russ.].
4. Ovcharov, V. I., Burmystr, M. V., & Smyrnov, A. H. et al.; Ovcharov, V. I. (Ed.). (2001). Svoystva rezynovykh smesei y rezyn: otsenka, rehulyrovanye, stabylyzatsiya [Properties of rubber compounds and rubbers: assessment, regulation, stabilization]. Moscow, 400 p. [in Russ.].
5. Beliaeva V. A., Konharov H. S., & Piatetskaia Y. P. et al. (1972). Teplofizicheskye i vulkanizatsyonnye kharakterystiki rezynovykh smesei y ikh ispolzovanie v raschetakh rezhyrov vulkanizatsii [Thermophysical and vulcanization characteristics of rubber compounds and their use in calculations of vulcanization modes]. Moscow, 81 p. [in Russ.].
6. (1983). Testing of rubber and elastomers; measurement of vulcanization characteristics (curometry); general working principles: DIN 53529-1. Edition, Deutsches Institut fur Normung E. V. (DIN), Germany, 6 p.
7. (1983). Testing of rubber and elastomers; measurement of vulcanization characteristics (curometry); evaluation of cross-linking isotherms in terms of reaction kinetics: DIN 53529-2. Edition, Deutsches Institut fur Normung E. V. (DIN), Germany, 6 p.
8. (1983). Testing of rubbers; curometry; types of application of rotorless curemets: DIN 53529-1. Edition, Deutsches Institut fur Normung E. V. (DIN), Germany, 6 p.
9. Moving Die Rheometer. MonTech Rubber Testing Solutions. Retrieved from: <https://www.rubber-testing.com/products/moving-die-rheometer>.
10. Coran, A. Y. (1964). Rubb. Chem. Technol. 37 (3), 679–697.
11. Sedov, A. S., Skok V. Y., & Kryvunchenko, L. N. et al. (1981). Metodika opredeleniya soderzhanyi seri i sulfenamydnogo uskoryteliya v rezynovoi smesi [Method for determining the content of sulfur and sulfenamide accelerator in rubber compound]. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber]. 10, 11–14. [in Russ.].

12. Sedov, A. S., Skok, V. Y., & Evstratov, V. F. (1981). Metod rascheta sootnosheniya konstant reaktsyy vulkanyzatsyy v induktsyonnom i glavnom peryodakh po vulkametrycheskoi kryvoi [Method for calculating the ratio of vulcanization reaction constants in the induction and main periods according to the volcanic curve]. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber]. 2, 10–12. [in Russ.].
13. Dzhuv, A. E.; Allyhera H., & Setuna Y. (Eds.) (1967). Skorost vulkanyzatsyy [Vulcanization speed]. *Vulkanyzatsiya elastomerov* [Vulcanization of elastomers]. Moscow, 428 p. [in Russ.].
14. Myhnanelly, E., & Alary, H. (1978). Sovremennye tendentsyy yspolzovaniya aktyvyrovannikh vulkanyzuiushchyykh system, sodержashchyykh tyuram zamedennoho deistviya (PETD) [Current trends in the use of activated vulcanizing systems containing delayed action thiuram (PETD)]. *Mezhdunarodnaia konferentsiya po kauchuku i rezynе* [International conference on rubber and rubber]. Kiev, P. 16. [in Russ.].
15. Panchenkov, H. M., & Lebedev, V. P. (1974). Khymycheskaia kynetyka i kataliz [Chemical kinetics and catalysis]. 2nd ed. Moscow, 592 p. [in Russ.].
16. Batuner, L. M., & Pozyn, M. E. (1971). Matematycheskye metody v khymycheskoi tekhnike [Mathematical Methods in Chemical Engineering]. Leningrad, 824 p. [in Russ.].
17. Bondar, A. G., & Statyuha, G. A. (1976). Planirovaniye eksperimenta v himicheskoy tehnologii [Planning of experiment in chemical technology]. Kiev, 184 p. [in Russ.].

V. I. OVCHAROV, D. Sc. in Engineering, Professor

L. O. SOKOLOVA, PhD in Engineering, Associate Professor

O. A. PANFILOVA, Master Student

TRANSFER OF METHODS FOR DETERMINING THE VULCANIZATION CHARACTERISTICS OF ELASTOMER COMPOSITIONS

Abstract. *Methods and standards of main rheokinetic parameters of elastomeric compounds vulcanization process are characterized in the paper, including international standard ASTM DIN 53529, which is successfully applied for solving tire production problems at "Rosava Tires", Bila Tserkva. According to the experimental data taken by the vibrorheometer of rotorlesstype MDR 3000 Professional of the company MonTech Werkstoffprufmaschinen GmbH, a correlation was established between the characteristics of the isotherms of the elastomeric compositions based on non-stereoregular butadiene- α -methylstyrene rubber (at presence technological active additives), according to the ASTM DIN 53529 standard and according to other methods. The features of the selection of four parameters are shown, which are taken into account with the help of MonControl analytical security.*

Keywords: *vulcanization, vulcametry, elastomeric compositions, characteristics of crosslinking isotherms, correlation.*

ІНФОРМАЦІЯ ПРО АВТОРІВ

Овчаров Валерій Іванович — д-р техн. наук, проф., ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", просп. Ю. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Україна, 49005; +38 (050) 975-47-17; dekanat_tvms@ukr.net; ResearcherID: DLR-8310-2022

Соколова Ліна Олександрівна — канд. техн. наук, доц., ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", просп. Ю. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Україна, 49005; +38 (099) 724-59-21; sokolovalina18@gmail.com; ResearcherID: GQY-1704-2022

Панфілова Олександра Андріївна — магістр, ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", просп. Ю. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Україна, 49005; +38 (095) 087-09-71; olexandra.panfilova@gmail.com; ResearcherID: HGA-3551-2022

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ovcharov V. I. — D. Sc. in Engineering, Professor, Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Juria Haharina Ave, Dnipro, Ukraine, 49005; +38 (050) 975-47-17; dekanat_tvms@ukr.net; ResearcherID: DLR-8310-2022

Sokolova L. A. — PhD in Engineering, Associate Professor, Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Juria Haharina Ave, Dnipro, Ukraine, 49005; +38 (099) 724-59-21; sokolovalina18@gmail.com; ResearcherID: GQY-1704-2022

Panfilova O. A. — Master Student, Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Juria Haharina Ave, Dnipro, Ukraine, 49005; +38 (095) 087-09-71; olexandra.panfilova@gmail.com; ResearcherID: HGA-3551-2022

