

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-1-53-62

УДК 678.742.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СШИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НА РОТОРНЫХ И БЕЗРОТОРНЫХ ВУЛКАМЕТРАХ И РОТАЦИОННОМ ВИСКОЗИМЕТРЕ СИСТЕМЫ ПЛОСКОСТЬ–ПЛОСКОСТЬ

И. Н. ПЯТИН¹, Л. В. АРСЕНЬЕВА², Р. Ю. БЕЛКИН³, Ю. В. КУРБАТОВА³, Д. С. РЕЗНИЧЕНКО³,
В. В. БИТТ¹, Ю. А. НАУМОВА⁴, Т. Ф. ОРЕШЕНКОВА¹, В. В. КОВРИГА¹⁺

¹ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Очаковское шоссе, 18, 119530, г. Москва, Россия

²ООО «РТИ КАУЧУК», ул. Генерала Дорохова, 6, строение 32, 121352, г. Москва, Россия

³НИИЭМИ, Перовский проезд, 2, 111024, г. Москва, Россия

⁴Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), ул. Малая Пироговская, 1, строение 5, 119435, г. Москва, Россия

Изучена кинетика сшивания полиэтилена на роторном и безроторном вулкахметрах и ротационном вискозиметре системы «плоскость–плоскость» при различных температурах. Показано существенное различие в величинах сдвигового крутящего момента при переходе от одного метода к другому, при этом определяемые параметры кинетики сшивания меняются незначительно. Показана возможность оценки полноты сшивания, скорости сшивания при использовании методов по ГОСТ 12535 и ГОСТ Р 54547. Получено математическое выражение, позволяющее рассчитывать показатель скорости сшивания в широком интервале температур. Определены константы скорости и порядок реакции сшивания полиэтилена перекисями при различных температурах. На основании зависимости константы скорости от температуры рассчитано значение энергии активации. На основании численных значений константы скорости реакции k , а также t_{10} , t_{50} , t_{90} (времени достижения определенной доли сшивания 10%, 50%, 90% соответственно) рассчитаны значения температурного коэффициента скорости реакции и установлено изменение данного показателя в диапазоне температур 185–215 °С. Установлено существование эффекта оптимума вулканизации для сшитого полиэтилена, аналогичного по сути оптимуму вулканизации каучука. Предложены диаграммы различных степеней превращения в зависимости от температуры и времени.

Ключевые слова: вулкахметры, ротационный вискозиметр, сдвиговой крутящий момент, кинетика сшивания полиэтилена пероксидами, оптимум вулканизации при пероксидном сшивании.

KINETIC RESEARCH OF CROSSLINKING OF POLYETHYLENE FOR ROTARY AND ROTORLESS CURE METERS AND A ROTATIONAL VISCOMETER OF THE “PLANE–PLANE” SYSTEM

I. N. PYATIN¹, L. V. ARSENYEVA², R. YU. BELKIN³, YU. V. KURBATOVA³, D. S. REZNICHENKO³,
V. V. BITT¹, YU. A. NAUMOVA⁴, T. F. ORESHENKOVA¹, V. V. KOVRIGA¹⁺

¹«POLYPLASTIC group», Ochakovskoe shosse, 18, 119530, Moscow, Russia

²«RTI RUBBER», General Dorokhov St., 6, building 32, 121352, Moscow, Russia

³NIEMI, Perovsky driveway, 2, 111024, Moscow, Russia

⁴Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M. V. Lomonosov), Malaya Pirogovskaya St., 1, building 5, 119435, Moscow, Russia

The kinetics of crosslinking of polyethylene for rotary and rotorless cure meters and a rotational viscometer of the “plane–plane” system at different temperatures was studied. A significant difference shear torque values in differ-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: kovriga@polyplastic.ru

ent methods is shown, while the determined parameters of the crosslinking kinetics change slightly. The possibility determination of the degree of completion of crosslinking, the rate of crosslinking using methods according to GOST 12535 and GOST R 54547 is shown. A mathematical expression is obtained that allows calculating the rate of crosslinking in a wide range of temperatures. The rate constants and the reaction order of crosslinking polyethylene with peroxides at different temperatures are determined. Based on the dependence of the rate constant on temperature the activation energy is calculated. Based on the values of the reaction rate constant k and t_{10} , t_{50} , t_{90} , the values of the temperature coefficient of the reaction rate were calculated and its change in the temperature range 185–215 °C. The existence of an optimum vulcanization effect for crosslinked polyethylene has been established, which is essentially similar to the optimum vulcanization of rubber. Diagrams of different degrees of transformation depending on temperature and time are proposed.

Keywords: rotor cure meters, rotary viscometer, shear torque, kinetics of the crosslinking of polyethylene with peroxides, vulcanization optimum with peroxide crosslinking.

Введение

При исследовании процессов сшивания эластомеров широко используется метод исследования кинетики вулканизации (сшивания) на вулкаметрах различных типов. Испытания регламентируются действующими международными стандартами [1, 2].

Цель работы — оценка возможности использования виброреометрических испытаний для оценки кинетики сшивания полиэтилена.

Методика и объекты эксперимента

Испытания на роторном вулкаметре проводили по методике ГОСТ 12535. Технически возможно проводить на данном приборе эксперимент при температуре не выше 195 °C.

Испытания на безроторных вулкаметрах проводили по методике ГОСТ Р 54547 в диапазоне температур 165–215 °C.

Испытания на ротационном вискозиметре также были проведены в диапазоне 165–215 °C по методике, максимально приближенной к испытаниям по ГОСТ Р 54547.

На рис. 1, 2 и 3 приведены схемы рабочих зон устройств для измерения крутящего момента.

Испытательная камера (рис. 1) представляет собой две цилиндрические полуформы 1 и 2 с калиброванными датчиками температуры 8, изготовленными из стали. Полуформы закреплены в двух плоскопараллельных обогреваемых плитах: подвижной верхней 3 и неподвижной нижней 4, в которых расположены нагревательные элементы 7. Нижняя полуформа 2 в центре имеет отверстие для ввода стержня ротора. Верхняя плита 1 соединена со штоком 9 устройства для закрытия испытательной камеры.

На рис. 2 представлено устройство испытательной камеры безроторного вулкаметра сдвигового типа.

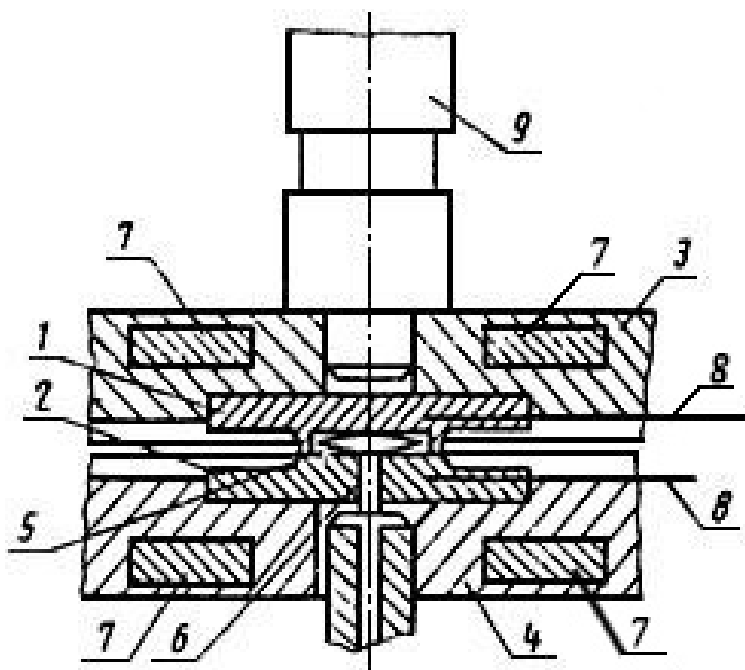


Рисунок 1 — Испытательная камера роторного вулкаметра: 1 — верхняя полуформа; 2 — нижняя полуформа; 3 — верхняя плита; 4 — нижняя плита; 5 — ротор; 6 — уплотнение; 7 — нагревательные элементы; 8 — калиброванные температурные датчики; 9 — шток
Fig. 1 — Test chamber of rotor cure meter: 1 — upper half mold; 2 — bottom half mold; 3 — upper plate; 4 — bottom plate; 5 — rotor; 6 — sealing; 7 — heating set; 8 — calibrated temperature detector; 9 — rod

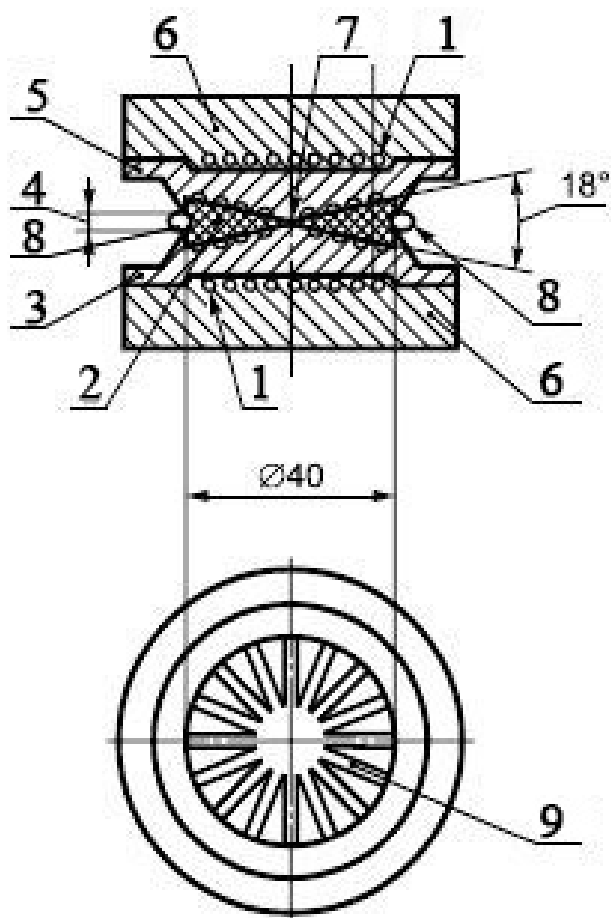


Рисунок 2 — Испытательная камера безроторного вулканетра: 1 – нагреватель, 2 – образец для испытания, 3 – нижняя полуформа, 4 – зазор, 5 – верхняя полуформа, 6 – температурный датчик, 7 – зазор, равный 0,5 мм, 8 – излишки образца, 9 – канавки
 Fig. 2 — Test chamber of rotorless cure meter: 1 – heater, 2 – test sample, 3 – bottom half mold, 4 – spacing gap, 5 – upper half mold, 6 – temperature detector, 7 – spacing gap 0.5 mm, 8 – excess test sample, 9 – grooves

На рис. 3 показана принципиальная схема ротационного вискозиметра «AR2000ex» («TA Instruments», США), рабочая ячейка которого размещена в нагревательной камере.

Во всех трёх случаях измеряется синусоидально-изменяющийся сдвиговой крутящий момент, вызванный деформацией кручения вследствие колебаний подвижного элемента системы с определённой частотой и амплитудой. Крутящий момент возрастет до максимального или постоянного значения по мере протекания реакции сшивания.

Образец испытуемой смеси помещали в нагретую камеру прибора, подвижная часть которого колеблется с небольшой угловой амплитудой. Это вызывает в образце деформацию кручения и синусоидально изменяющийся сдвиговой крутящий момент. Испытание считали завершённым, когда зарегистрированный крутящий момент возрастал до максимального или постоянного значения. Кривая, представляющая крутящий момент, измеренный при максимальной деформации в одном направлении колебательного цикла, автоматически записывается как функция времени.

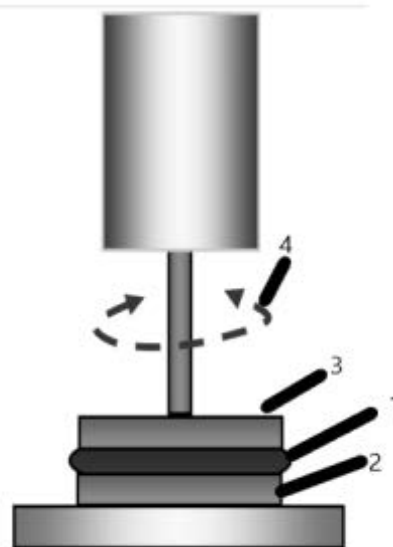


Рисунок 3 — Принципиальная схема рабочей ячейки ротационного вискозиметра. 1 – образец, 2 – нижняя плита, 3 – верхняя подвижная плита, 4 – привод с измерителем момента
 Fig. 3 — Basic scheme of the working cell of the rotary viscometer. 1 – test sample, 2 – bottom plate, 3 – movable upper plate, 4 – drive and meter of torque. Operating cell is located in the heating chamber

В ходе измерений определяли следующие показатели:

- минимальный сдвиговой крутящий момент (M_{min}), дН·м;
- время начала сшивания (t_n), мин — время увеличения момента на 1 дН·м;
- максимальный сдвиговой крутящий момент M_{max} , дН·м;
- время достижения 10% сшивания (t_{10}), мин, определяли по шкале времени от начала сшивания до достижения момента $M_{min} + 0,1 \Delta M$, где $\Delta M = M_{max} - M_{min}$;
- время достижения 50% сшивания (t_{50}), мин, определяли по шкале времени от начала сшивания до достижения момента $M_{min} + 0,5 \Delta M$;
- оптимальное время сшивания, т. е. время достижения 90% сшивания (t_{90}) определяли по шкале времени от начала сшивания до достижения момента $M_{min} + 0,9 \Delta M$;
- показатель скорости сшивания (R_v) рассчитывали по формуле: $R_v = 100 / (t_{90} - t_n)$.

В качестве образцов для испытания использовали порошок полиэтилена высокой плотности марки *Lupolen 5261Z-Q456* («LyondellBasell», Германия), смешанный с ди-трет-бутилпероксидом *Trigonox B* («AkzoNobel Polymer Chemistry», США) и стабилизаторами. Процентное содержание пероксида не превышало 0,5 мас.%

Результаты и обсуждение

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости сдвигового крутящего момента от времени, полученные при разных температурах на роторном, безроторном вулканетрах и ротационном вискозиметре.

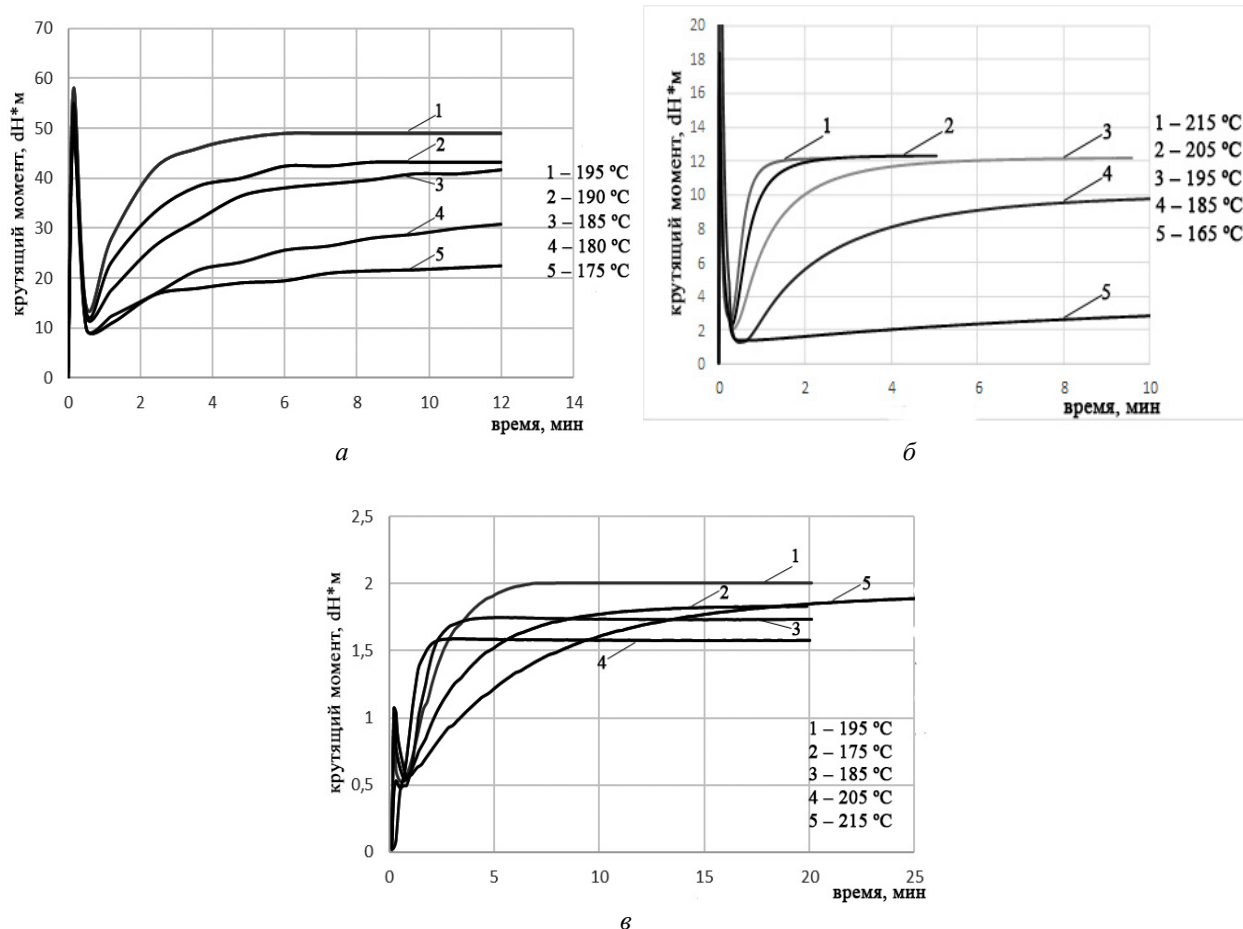


Рисунок 4 — Изменение крутящего момента во времени при различных температурах. Измерения выполнены на: а – роторном вулканометре, б – безроторном вулканометре, в – ротационном вискозиметре
 Fig. 4 — Torque changes over time at different temperatures. Measurements were performed on: а – rotor cure meter, б – rotorless cure meter, в – rotational viscometer

В табл. 1. приведены полученные значения минимального и максимального сдвиговых крутящих моментов

На рис. 5, 6, 7 приведены температурные зависимости параметров сшивания.

Зависимость показателя скорости сшивания от температуры описывается уравнением Аррениуса. Логарифм показателя скорости линейно зависит от обратной температуры

$$\ln R_v = \ln A - E_a/R \cdot 1/T, \quad (1)$$

где R_v , мин^{-1} — показатель скорости или частотный фактор; A — предэкспоненциальный множитель или частотный фактор; E_a , Дж/моль — энергия активации; R , Дж·Моль $^{-1}$ ·°К $^{-1}$ — универсальная газовая постоянная; T , °К — температура.

Определены параметры этого уравнения: $\ln A = 27,8$; $E_a/R = 11386$. Полученное математическое выражение позволяет рассчитывать зависимость показателя скорости сшивания в широком интервале температур.

Как видно из представленных данных (рис. 5–7), исследования, проведенные на всех трёх приборах, дают близкие результаты кинетических показателей.

Сопоставительный анализ вулканизационных

характеристик, определяемых по реограммам, полученным на реометрах роторного и безроторного типов, демонстрирует существенное различие в величинах крутящего момента, который является мерой сопротивления материала сдвиговым деформациям вследствие образования пространственных сетчатых структур при химическом взаимодействии полиэтилена и пероксида. В то же время вулканизационные показатели, отражающие кинетику процесса (t_1 , и t_{90}), имеют достаточно близкий диапазон значений при одинаковых температурах.

Результаты, представленные на рис. 4, обработали, следуя методике, изложенной в работах [3, 4]. Кинетику реакции сшивания полиэтилена можно описать с помощью выражения

$$\frac{dM}{dt} = k \cdot (M_{\max} - M)^n, \quad (2)$$

где t , с — продолжительность процесса; M , дН·м — значение сдвигового крутящего момента в момент времени t ; k , с $^{-1}$ — константа скорости реакции сшивания $k = k_1(M_{\max} - M_{\min})^{n-1}$; n — порядок реакции.

С целью поиска аналогий между реограммами, полученными по разным методикам при одинаковой

Таблица 1 — Параметры процесса пероксидного сшивания
Table 1 — Parameters of the peroxide crosslinking process

Показатель		Температура, °C							
		165	175	180	185	190	195	205	215
M_{\min} , дН·м	роторный вулкахетр	–	9	9	12	12	13	–	–
	безроторный вулкахетр	–	–	–	1,2	–	2,0	2,2	2,5
	ротационный вискозиметр	0,61	0,57	–	0,54	–	0,49	0,50	0,52
M_{\max} , дН·м	роторный вулкахетр	–	22,5	30,8	41,6	43,2	49,0	–	–
	безроторный вулкахетр	–	–	–	10,8	–	12,2	12,3	12,1
	ротационный вискозиметр	1,6	1,9	–	1,8	–	1,9	1,8	1,6
ΔM , дН·м	роторный вулкахетр	–	13,5	21,8	29,6	31,2	36	–	–
	безроторный вулкахетр	–	–	–	9,6	–	10,2	10,1	9,6
	ротационный вискозиметр	0,99	1,33	–	1,26	–	1,41	1,3	1,08

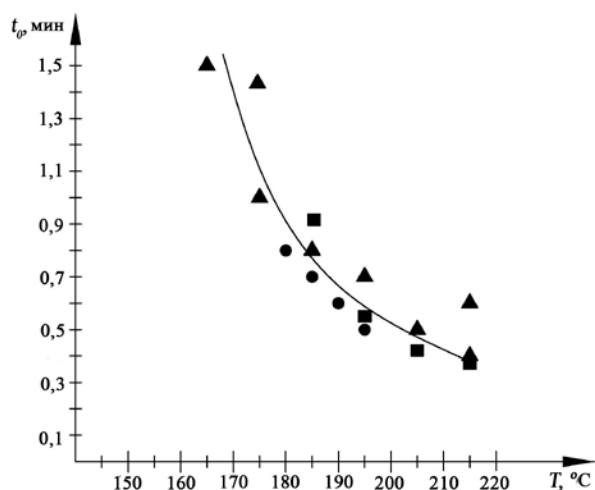


Рисунок 5 — Зависимость времени начала сшивания (t_1) от температуры; ● — роторный вулкахетр; ■ — безроторный вулкахетр; ▲ — ротационный вискозиметр

Fig. 5 — Dependence of the start time of the crosslinking (t_1) on temperature: ● — rotor cure meter; ■ — rotorless cure meter; ▲ — rotational viscometer

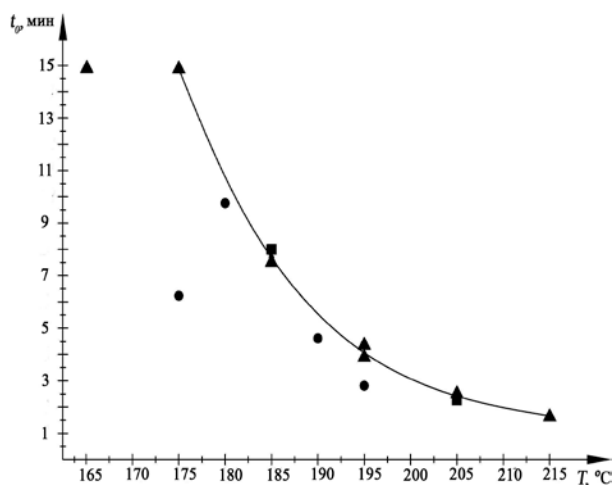


Рисунок 6 — Зависимость оптимального времени сшивания (t_{90}) от температуры; ● — роторный вулкахетр; ■ — безроторный вулкахетр; ▲ — ротационный вискозиметр

Fig. 6 — Dependence of the optimal time of the crosslinking (t_{90}) on temperature: ● — rotor cure meter; ■ — rotorless cure meter; ▲ — rotational viscometer

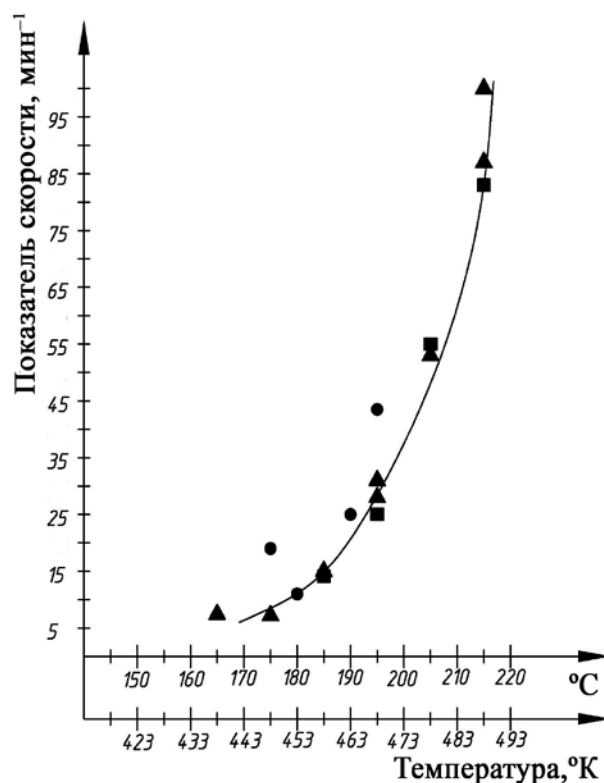


Рисунок 7 — Зависимость показателя скорости сшивания от температуры; ● — роторный вулкахетр; ■ — безроторный вулкахетр; ▲ — ротационный вискозиметр

Fig. 7 — Dependence of the crosslinking rate on temperature: ● — rotor cure meter; ■ — rotorless cure meter; ▲ — rotational viscometer

температуре вместо величин крутящего момента использовали безразмерную величину β , характеризующую степень завершенности процесса:

$$\beta = \frac{(M - M_{\min})}{(M_{\max} - M_{\min})}. \quad (3)$$

Как было отмечено в работе [5], такое преобразование позволяет минимизировать погрешность при описании обобщенной кривой набора реограмм, получаемых при повторных испытаниях одной полимерной композиции.

Процесс сшивания может быть описан с помощью дифференциального уравнения необратимых процессов произвольного порядка, которое применительно к анализу реограмм выглядит следующим образом [6]:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)^n. \quad (4)$$

Эти уравнения применили в ограниченном диапазоне степеней превращения ($\beta \in [0,5; 0,9]$). Ограничение обусловлено тем, что уравнение (4) не описывает поведение интегральной кинетической кривой с точкой перегиба, каковой является реограмма [4].

При определении кинетических параметров сшивания целесообразно идти по пути описания исходной кинетической кривой с помощью эмпирической модели, а потом на основе этого получать дифференциальное уравнение. В связи с этим расчет k и n проводили в предположении, что в главном периоде ($\beta \in [0,5; 0,9]$) применимо уравнение кинетики (4). Представляя данные по кинетике сшивания в координатах $(1 - \beta) \in [0,1; 0,5]$ – $(d\beta/dt)$, рассчитывали значения порядка реакции (как угловой коэффициент прямой) и $\ln k$ (как проекция прямой на ось ординат) по уравнению

$$\ln(d\beta/dt) = a + b \ln(1 - \beta), \quad (5)$$

где $a = \ln k$, $b = n$.

Далее на основании зависимости константы скорости от температуры с помощью уравнения Аррениуса определяли кажущуюся энергию активации процесса сшивания E_a :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (6)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Для реометра безроторного типа расчет E_a по результатам определения константы скорости в зависимости от температуры проводили в диапазоне температур 185–215 °С. Наибольшее отклонение в показателе порядка реакции при анализе реограмм, полученных с использованием роторного реометра, наблюдали при температуре 175 °С (448 К), в связи с этим расчет E_a (табл. 2) осуществляли при температурах процесса 180–195 °С.

В целом, независимо от конструкции реометра, результаты определения параметров, отвечающих за макрокинетику процесса сшивания, а именно: кон-

станта скорости и порядок реакции имеют близкий диапазон значений при одной температуре испытания. Более чувствительным показателем, зависящим от конструкции прибора, является кажущаяся энергия активации процесса сшивания.

С использованием программного продукта *Table Curve 2D* в зависимости от типа реометрической кривой результаты были аппроксимированы с применением моделей, отражающих зависимость крутящего момента M от времени t . Это четырех и пятипараметрические уравнения (7) и (8):

$$M = a + b \times \left(1 - \exp\left(-\frac{t - d \times \ln(1 - \sqrt{2}/2) - c}{d} \right) \right)^2 \quad (7)$$

$$M = a + b \left(1 - \left(1 + \exp\left(\frac{t + d \times \ln(2^{1/e} - 1) - c}{d} \right) \right)^{-e} \right). \quad (8)$$

Уравнение (7) целесообразно использовать для реограмм, полученных на роторном реометре, которые характеризуются постоянно возрастающим крутящим моментом с течением процесса (диапазон температур 165–175 °С). Модель (8) хорошо себя зарекомендовала для всех трех типов кинетических кривых, полученных на безроторном реометре.

На рис. 8 в качестве примера приведены результаты аппроксимации кинетических кривых сшивания полиэтилена при температурах 185 °С и 195 °С, полученные с помощью уравнения (8) в интегральной и дифференциальной формах при переходе к безразмерной величине β .

Для количественной оценки влияния температуры на скорость протекания процесса сшивания в работе использовали такой показатель как температурный коэффициент скорости реакции. Согласно уравнению Вант-Гоффа

$$K = \frac{k_{T+5}}{k_{T-5}}, \quad (6)$$

где k — константы скорости реакции при температурах $T+5$ и $T-5$, K — температурный коэффициент скорости реакции (показывает, во сколько раз изменится скорость реакции при изменении температуры на 10 градусов).

На основании численных значений констант скорости реакции k рассчитывали значения температурного коэффициента скорости сшивания в изучаемом диапазоне температур 185–215 °С (табл. 3, 4).

Параметры t_{10} , t_{50} и t_{90} для определения температурного коэффициента выбраны с позиции описания основных периодов процесса сшивания полиэтилена по аналогии с процессами вулканизации эластомерных материалов. Температура t_{10} дает представление о величине индукционного периода, t_{50} показывает время, соответствующее максимальной скорости сшивания в главном периоде, t_{90} характеризует

Таблица 2 — Показатели, характеризующие процесс сшивания полиэтилена
 Table 2 — Indicators of the polyethylene crosslinking

Показатель	Температура процесса сшивания, °К							
	438	448	453	458	463	468	478	488
k^* , с ⁻¹	–	0,46 ± 0,01	0,27 ± 0,0001	0,41 ± 0,002	0,63 ± 0,003	0,91 ± 0,004	–	–
Относительная ошибка, %	–	3,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	–	–
k^{**} , с ⁻¹	–	–	–	0,45 ± 0,004	–	1,00 ± 0,003	2,34 ± 0,017	4,18 ± 0,13
Относит. ошибка, %	–	–	–	<1,0	–	<1,0	<1,0	3,02
k^{***} , с ⁻¹	0,08 ± 0,001	0,17 ± 0,0001	–	0,35 ± 0,0004	–	0,76 ± 0,0016	1,48 ± 0,02	2,36 ± 0,57
Относительная ошибка, %	1,6	<1,0	–	<1,0	–	<1,0	1,0	23,2
n^*	–	1,20 ± 0,027	1,0 ± 0,001	1,0 ± 0,003	1,05 ± 0,004	1,02 ± 0,004	–	–
Относительная ошибка, %	–	2,3	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	–	–
n^{**}	–	–	–	1,06 ± 0,007	–	1,04 ± 0,006	0,96 ± 0,017	0,97 ± 0,13
Относительная ошибка, %	–	–	–	<1,0	–	<1,0	<1,0	2,98
n^{***}	0,70 ± 0,01	0,99 ± 0,0006	–	1,01 ± 0,0009	–	1,01 ± 0,002	1,02 ± 0,01	0,85 ± 0,18
Относительная ошибка, %	17,6	<1,0	–	<1,0	–	<1,0	1,2	7,2
E_a^* ,* кДж/моль	142,9 ± 5,68							
E_a^{**} ,** кДж/моль	126,5 ± 41,2							
E_a^{***} ,*** кДж/моль	127,96 ± 10,9							

* данные получены на роторном вулканетре;

** данные получены на безроторном вулканетре;

*** данные получены на ротационном вискозиметре

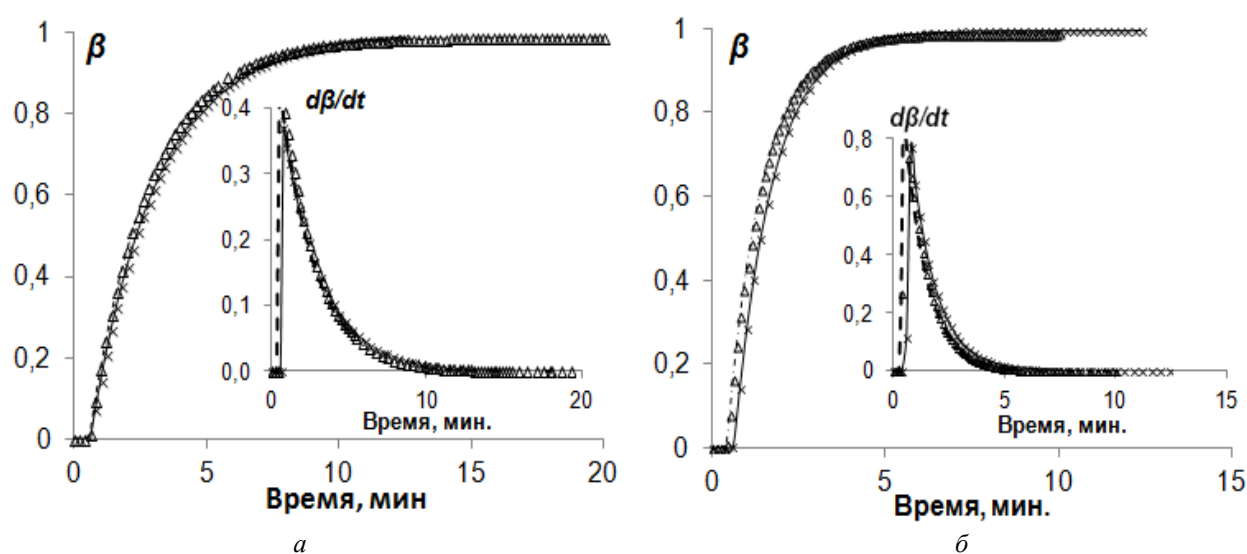


Рисунок 8 — Зависимость степени завершенности (β) и скорости ($d\beta/dt$) процесса сшивания полиэтилена от продолжительности и температуры процесса; \triangle \triangle – реометр безроторного типа, \times \times – реометр роторного типа. Испытания провели при температуре: 185 °C (а); 195 °C (б)

Fig. 8 — Dependence of the degree of completion (β) and the rate ($d\beta/dt$) of the polyethylene crosslinking on the time and the temperature of process \triangle \triangle – rotorless cure meter, \times \times – rotor cure meter. The tests were carried out at temperature: 185 °C (a); 195 °C (b)

Таблица 3 — Определение температурного коэффициента скорости реакции K (реометр безроторного типа)Table 3 — Determination of the temperature coefficient of the reaction rate K (rotorless cure meter)

Параметры процесса сшивания	Температурный интервал, °С			Диапазон изменения значений K
	185–195	195–205	205–215	
t_{10} , мин	1,62	1,25	1,13	1,1–1,6
t_{50} , мин	1,89	1,61	1,26	1,3–1,9
t_{90} , мин	2,17	2,12	1,57	1,6–2,2
k , с ⁻¹	2,22	2,33	1,79	1,8–2,3

Таблица 4 — Определение температурного коэффициента скорости реакции K (реометр роторного типа)Table 4 — Determination of the temperature coefficient of the reaction rate K (rotor cure meter)

Параметры процесса сшивания	Температурный интервал, °С		Диапазон изменения значений K
	180–190	185–195	
t_{10} , мин	1,25	1,29	1,2–1,3
t_{50} , мин	1,88	1,71	1,7–1,9
t_{90} , мин	2,11	2,03	2,0–2,1
k , с ⁻¹	2,36	2,25	2,3–2,4

оптимальную продолжительность сшивания. Данные, представленные в табл. 3, 4, свидетельствуют о том, что температурный коэффициент скорости реакции K не является постоянной величиной, а зависит от температуры. Наибольшее влияние на скорость процесса пероксидного сшивания полиэтилена оказывает повышение температуры в интервале 180–195 °С.

Изученные диапазоны температур кинетики процесса сшивания для реометров роторного и безроторного типов отличаются, что сказывается на диапазоне изменения значений K (табл. 3, 4). Однако, если сопоставлять численные значения температурного коэффициента скорости реакции, полученные для двух типов реометров в одном и том же температурном интервале, например, 185–195 °С, то они находятся на одном уровне в пределах ошибки эксперимента.

На основании исследования кинетики сшивания полиэтилена построили контурные графики, представляющие собой набор изолиний, отвечающих определенным значениям показателя степени завершенности процесса и отражающих зависимость β от температуры и продолжительности процесса. Для их построения выбрали уравнение, представляющее собой полином второй степени

$$z = a + bx + c \ln y + dx^2 + e(\ln y)^2 + fx \ln y, \quad (9)$$

где x , °С — температура; y , мин — время сшивания.

Данное уравнение выбрано с учетом высоких значений критериев его адекватности (табл. 5) и наличия параметра f , учитывающего взаимное влияние двух изучаемых факторов.

Таблица 5 — Критерии адекватности уравнения
Table 5 — Criteria for the adequacy of the equation

Коэффициент детерминации	Скорректированный коэффициент детерминации	Стандартная ошибка	Критерий Фишера
0,94928	0,94886	0,06229	2706,293

В качестве примера на рис. 9 приведены контурные графики, полученные по результатам изучения кинетики сшивания полиэтилена на безроторном и роторном вулкахметрах, а также ротационном вискозиметре. Они представляют собой своеобразные номограммы, позволяющие наглядно проследить тенденции изменения степени сшивания полиэтилена в зависимости от температуры процесса с течением времени. С практической точки зрения эти графики являются эффективным инструментом для технолога при организации технологического процесса получения изделий на основе сшитого полиэтилена, поскольку позволяют обоснованно выбрать такие важные параметры процесса, как его температура и продолжительность.

Выводы

Показано, что параметры, характеризующие кинетику пероксидного сшивания полиэтилена, определенные тремя различными методами (с использованием роторного и безроторного вулкахметров, а также ротационно вискозиметра), изменяются незначительно.

Использование вулкахметров для определения кинетики сшивания полиэтилена позволяет получить технологически важную информацию о зависимости степени превращения от температуры и времени.

При пероксидном сшивании полиэтилена фиксируется оптимум сшивания, аналогичный по сути оптимуму вулканизации каучуков.

Обозначения

A , с⁻¹ — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса; E_a , кДж/моль — энергия активации; f — параметр, учитывающий взаимное влияние двух изучаемых факторов в полиноме; K — температурный коэффициент скорости реакции в уравнении Вант-Гоффа; k — константа скорости реакции сшивания; M , дН·м — сдвиговой крутящий момент; M_{max} , дН·м — максимальный крутящий момент; M_{min} , дН·м — минимальный крутящий момент; n — порядок реакции; R , кДж·Моль⁻¹·°К⁻¹ — универсальная газовая постоянная; R_v , мин⁻¹ — показатель скорости сшивания; T , °К — абсолютная температура; t_1 , мин — время начала сшивания (время увеличения момента на 1 дН·м); t_{10} , мин — время достижения 10% сшивания; t_{50} , мин — время достижения 50% сшивания; t_{90} , мин — оптимальное время сшивания, т. е. время достижения 90% сшивания; β — степень завершенности процесса сшивания; ΔM , дН·м — разность $M_{max} - M_{min}$.

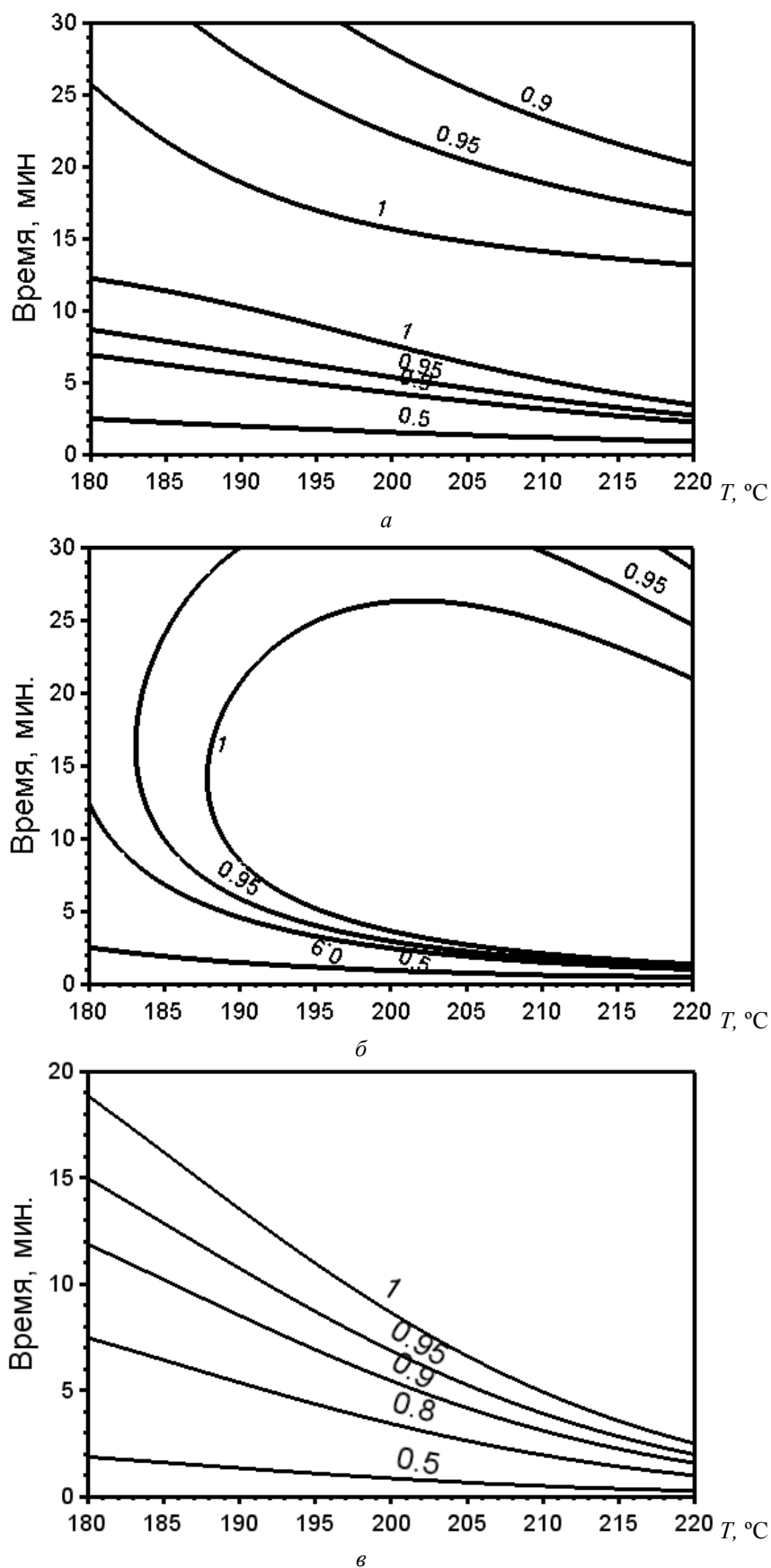


Рисунок 9 — Зависимость степени завершенности процесса сшивания (β) от температуры и продолжительности реакции (a — ротационный вискозиметр, $б$ — роторный вулканетр, $в$ — безроторный вулканетр)

Fig. 9 — Dependence of the degree of the polyethylene crosslinking completion (β) on the temperature and the time of the process (a — rotational viscometer, $б$ — rotor cure meter, $в$ — rotorless cure meter)

Литература

- ГОСТ 12535-84. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканметре. Введ. 1984-02-06. М.: Издательство стандартов, 1984. 16 с.
- ГОСТ Р 54547-2011. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. Введ. 2019-07-01. М.: Стандартинформ, 2018. 19 с.
- Пятин И. Н., Битт В. В., Наумова Ю. А., Орешенкова Т. Ф., Коврига В. В. Исследование кинетики перекисного сшивания полиэтилена на ротационном вискозиметре // *Пластмассы*. 2018. № 11–12. С. 32–35.
- Агаянц И. М. Азы статистики в мире химии. Обработка экспериментальных данных. Санкт-Петербург: НОТ, 2015. 618 с.
- Агаянц И. М., Кузнецов А. С., Овсянников Н. Я. Модификация осей координат при количественной интерпретации реометрических кривых // *Тонкие химические технологии*. 2015. Т. 10, № 2. С. 67–70.
- Кашкинова Ю. В. Количественная интерпретация кинетических кривых процесса вулканизации в системе организации рабочего места технолога-резинщика: дис. канд. тех. наук: 05.17.06. М., 2005. 175 с.
- ГОСТ R 54547-2011. Smesi rezinovyе. Opredelenie vulkanizatsionnykh kharakteristik s ispol'zovaniem bezrotornykh reometrov [State Standard R 54547-2011. Rubber compounds. Measurement of vulcanization characteristics using rotorless cure meters]. Moscow: Standartinform Publ., 2018. 19 p.
- Pyatin I. N., Bitt V. V., Naumova Yu. A., Oreshenkova T. F., Kovriga V. V. Issledovanie kinetiki perekisnogo sshivaniya polietilena na rotatsionnom viskozimetre [The study of the kinetics of peroxide crosslinking of polyethylene with a rotational viscometer]. *Plasticheskie Massy* [Plastics], 2018, no. 11–12, pp. 32–35.
- Agayants I. M. *Azy statistiki v mire khimii. Obrabotka eksperimental'nykh dannykh* [The basics of statistics in the world of chemistry. Experimental Data Processing]. Saint-Petersburg: NOT Publ., 2015. 618 p.
- Agayants I. M., Kuznetsov A. S., Ovsyannikov N. Ya. Modifikatsiya osey koordinat pri kolichestvennoy interpretatsii reometricheskikh krivykh [Modification of axes in rheometer curves quantitative interpretation]. *Tonkie khimicheskie tekhnologii* [Fine Chemical Technologies], 2015, vol. 10, no. 2, pp. 67–70.
- Kashkinova Yu. V. Kolichestvennaya interpretatsiya kineticheskikh krivykh protsessa vulkanizatsii v sisteme organizatsii rabocheho mesta tekhnologa-rezinshchika. Diss. kand. tekhn. nauk [Quantitative interpretation of the kinetic curves of the vulcanization in the system of the organization of technologist-rubber workers workplace. Cand. eng. sci. diss]. Moscow, 2005. 175 p.

References

- ГОСТ 12535-84. Metod opredeleniya vulkanizatsionnykh kharakteristik na vulkametre [State Standard 12535-84. Raw rubber. Method for determination of curing characteristics by curimeter]. Moscow: Izdatel'stvo standartov Publ., 1984. 16 p.

Поступила в редакцию 22.02.2019

© И. Н. Пятин, Л. В. Арсеньева, Р. Ю. Белкин, Ю. В. Курбатова, Д. С. Резниченко, В. В. Битт, Ю. А. Наумова, Т. Ф. Орешенкова, В. В. Коврига, 2019