

## МОДИФИКАЦИЯ ОСЕЙ КООРДИНАТ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕОМЕТРИЧЕСКИХ КРИВЫХ

**И.М. Агаянц<sup>1</sup>, профессор, А.С. Кузнецов<sup>2,\*</sup>, аспирант,  
Н.Я. Овсянников<sup>2</sup>, доцент**

<sup>1</sup>Кафедра химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

<sup>2</sup>Кафедра информационных технологий,  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*Автор для переписки, e-mail: andrei1989@yandex.ru

*Приведены некоторые приемы количественной интерпретации реометрических кривых, широко используемых для анализа процесса структурирования эластомерных систем. С этой целью используются модели, нелинейные относительно параметров, значения которых можно связать с вулканизационными характеристиками. На большом массиве данных показана целесообразность использования обобщенных координат при графической интерпретации реограмм (изотерм поперечного сшивания). Разработанные подходы могут быть использованы при анализе и контроле процессов смешения и вулканизации.*

**Ключевые слова:** реограмма, изотерма поперечного сшивания, модель, вулканизационные характеристики.

## MODIFICATION OF AXES IN RHEOMETER CURVES QUANTITATIVE INTERPRETATION

**I.M. Agayants, A.S. Kuznetsov\*, N.Ya. Ovsyannikov**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,  
Moscow, 119571 Russia*

\*Corresponding author e-mail: andrei1989@yandex.ru

*Some widely used for structuring process analysis means of quantitive interpretation of rheometric curves is observed. For this purpose the non-linear models, having the correlation with vulcanization characteristics, are being used. On the big basis of data the favor of modification coordinate axes using by the structuring processes graphical interpretation is shown. The developed methods are good to use in the mixing and vulcanization processes analyzing and control.*

**Keywords:** rheogram, crosslinking isotherm, model, vulcanization characteristics.

### Введение

В настоящее время на заводах резиновой промышленности широко используются методы контроля процессов смешения и вулканизации с использованием данных, полученных в результате анализа кинетических кривых процесса вулканизации. Для этого, как правило, используются реометры различных модификаций [1].

При определенной модификации осей координат построение графических зависимостей для ряда характеристик, таких как момент накопления, момент потерь, тангенс фазового угла и их производных,

дает возможность проследить тенденции их изменения во времени.

Разработанные методы подхода к количественной интерпретации кинетических кривых процесса структурирования могут быть использованы центральными заводскими лабораториями (ЦЗЛ) заводов резиновой промышленности с целью разработки режимов вулканизации резиновых изделий, установления доверительных пределов изменения технологических величин, контроля процессов смешения и переработки. Полученные результаты могут быть использованы для создания базы данных

для управления технологическими процессами смешения и вулканизации.

**Объекты исследования**

В качестве объектов исследования использовали реометрические кривые для резиновых смесей на основе различных каучуков (натуральный, бутадиен-стирольный, этиленпропиленовый, бутадиеновый), содержащих обычные, полуэффективные и эффективные вулканизующие системы, а также отличающихся применяемыми марками технического углерода и его содержанием. Общий массив данных составил более 200 реограмм [2].

**Результаты и их обсуждение**

Для количественной интерпретации изотерм поперечного сшивания целесообразно использовать модели, параметры которых могут быть интерпретированы на основе физико-химических представлений [3, 4]. Обычно устанавливают взаимно-однозначное соответствие между параметрами таких моделей, имеющими определенный физический смысл, и вулканизационными характеристиками. Анализ большого числа реограмм резиновых смесей на основе различных каучуков с использованием широкой гаммы вулканизующих систем показал, что в большинстве случаев для реограмм со стабилизирующимся во времени  $t$  значением крутящего момента  $M$  следует отдать предпочтение 5-ти и 4-х параметрическим моделям следующего вида:

$$M = a + b \cdot \left[ 1 - \left( 1 + \exp\left( \frac{t + d \cdot \ln(2^{1/e} - 1) - c}{d} \right) \right)^{-e} \right] \quad 8092 \quad (1)$$

$$M = a + \frac{b}{1 + \exp\left( -\frac{t - c}{d} \right)} \quad 8011 \quad (2)$$

Номера 8092 и 8011 соответствуют классификации моделей использованной в работе программы Table Curve 2D. Эти модели представляют собой аналитические выражения функций распределения случайных величин. Параметр  $a$  с учетом воспроизводимости реограмм можно рассматривать как минимальный крутящий момент  $M_{min}$ . Параметр  $b$  соответствует приращению крутящего момента  $\Delta M = M_{max} - M_{min}$ . Параметр  $c$  равен вулканизационной характеристике  $t_{C(50)}$ . Процентильная широта  $(t_{C(90)} - t_{C(10)})$  рассматриваемых моделей определяется следующими соотношениями [4]:

$$t_{C(90)} - t_{C(10)} = d \cdot \ln\left( \frac{10^{1/e} - 1}{10^{1/e} - 9^{1/e}} \right) + \frac{d}{e} \cdot \ln 9 \quad (3)$$

$$t_{C(90)} - t_{C(10)} = d \cdot 2 \cdot \ln 9 = 4.3944 \cdot d \quad (4)$$

Переходя к степени вулканизации

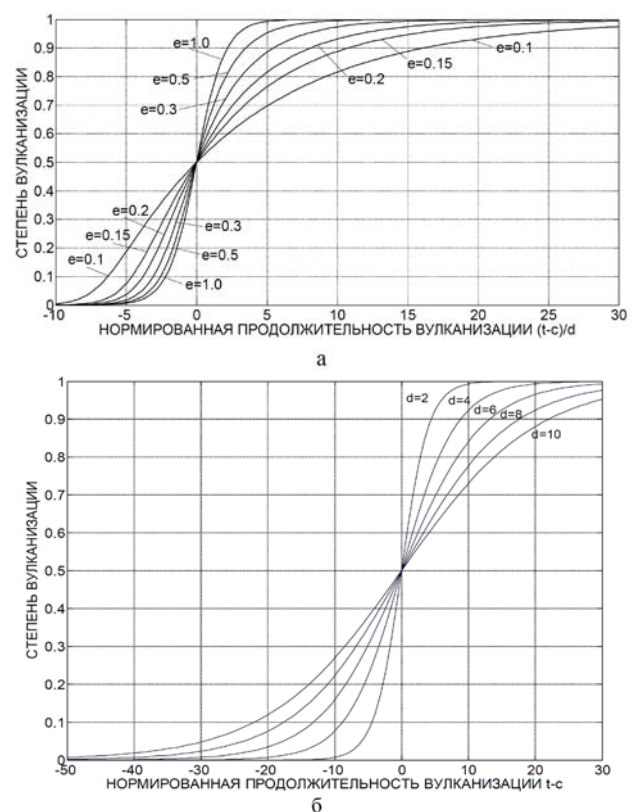
$\beta = (M - M_{min}) / (M_{max} - M_{min})$  [4], имеем:

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

$$\beta = \frac{1}{1 + \exp\left( -\frac{t - c}{d} \right)} \quad (6)$$

Для того, чтобы получить обобщенные графические решения, введем вместо времени обобщенные нормированные безразмерные характеристики следующего вида:  $(t-c)/d$  (модель 8092) и  $t-c$  (модель 8011).

Зависимость степени вулканизации от этих характеристик представлена на рис. 1 для различных значений параметра  $e$  (а) и  $d$  (б).



**Рис. 1.** Иллюстрация реограмм в обобщенных координатах для различных значений параметров (здесь и далее): а)  $e$ ; б)  $d$ .

Таким образом, можно утверждать, что величины указанных параметров характеризуют индукционный период вулканизации.

На рис. 2 показаны соответствующие кривые для скорости.

Можно видеть, что в случае модели 8092 чем больше значение параметра  $e$ , тем больше амплитуда  $A$  кривой скорости и меньше мода  $M_0$ , т.е. абсцисса максимума кривой. Для модели 8011 можно

отметить, что чем больше величина параметра  $d$ , тем меньше амплитуда кривой скорости, тогда как мода кривых скорости является константой. Эти характеристики кривых скорости в обобщенном виде определяются следующими соотношениями:

для модели 8092:

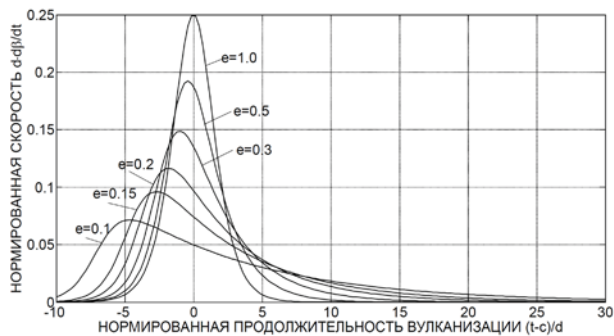
$$A \cdot d = (e/(e+1))e + 1; \quad (7)$$

$$(M_0 - c)/d = -\ln(e \cdot (21/e - 1)).$$

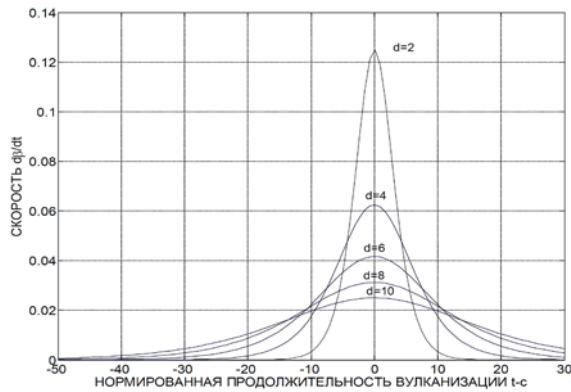
Для модели 8011:

$$A = 1/4d, \quad (8)$$

$$M_0 = c.$$



а



б

Рис. 2. Иллюстрация кривых скорости в обобщенных координатах.

Отметим, что кривая скорости (рис. 2 а) при  $e=1$  является строго симметричной, здесь  $(M_0 - c)/d = 0$  и  $A \cdot d = 0.25$ . На рис. 2 б все кривые симметричны относительно начала координат.

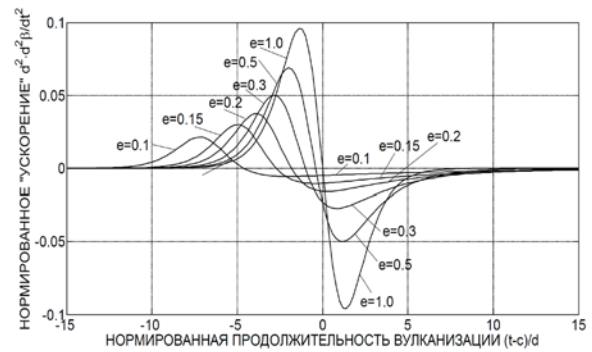
На рис. 3 показана серия кривых скорости изменения скорости («ускорения»).

При  $e < 1$  (рис. 3 а) положительная ветвь кривой имеет большую амплитуду, нежели отрицательная ветвь. Во втором случае (рис. 3 б) кривые симметричны относительно оси абсцисс.

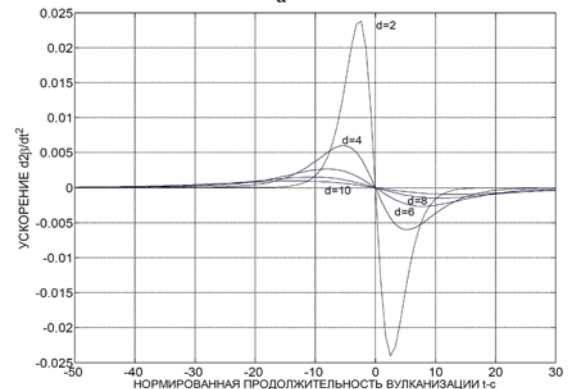
Соответствующие серии кривых для отношения «ускорения» к скорости показаны на рис. 4.

Эти кривые по форме подобны «перевернутым» обобщенным реограммам, показанным на рис. 1. Здесь «индукционный период» возрастает при уве-

личении значений параметра  $e$  (а) и уменьшается при увеличении значений параметра  $d$  (б).

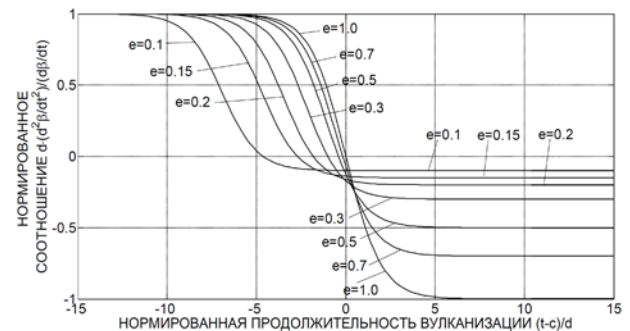


а

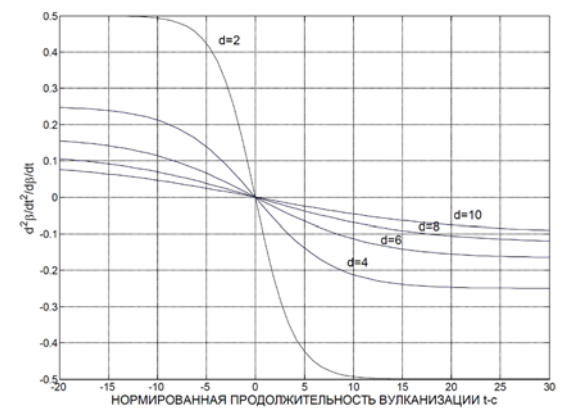


б

Рис. 3. Иллюстрация кривых «ускорения» в обобщенных координатах.



а



б

Рис. 4. Иллюстрация кривых отношения «ускорения» к скорости в обобщенных координатах.

В силу того, что модель (1) формально представляет собой интегральную кривую распределения, расстояние между линиями степени вулканизации  $\beta=0.9$  и  $\beta=0.1$  по горизонтали может рассматриваться как процентильная ширина  $t_{C(90)} - t_{C(10)}$ . Процентильная ширина, определяемая соотношениями (3) и (4), тем больше, чем меньше значение параметра  $e$  и чем больше значение параметра  $d$ . Расстояние между изолиниями  $\beta$  и  $1-\beta$  (например,  $\beta=0.99$  и  $\beta=0.01$ ) при  $e=1$  одинаковое (рис. 5).

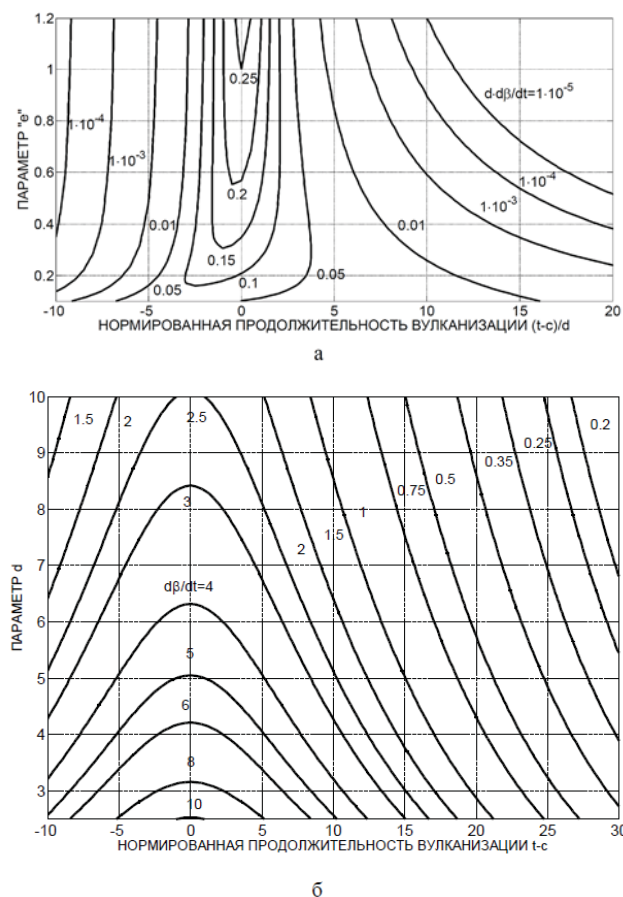


Рис. 5. Зависимость скорости вулканизации от нормированной продолжительности вулканизации и параметров  $d$  и  $e$  реограмм.

### Выводы

1. Показана целесообразность использования указанных моделей для описания изотерм поперечного сшивания.
2. Установлено, что при варьировании параметров моделей становится возможным проследить

тенденции изменения вулканизационных характеристик.

3. Обозначена возможность использования для описания процесса структурирования в обобщенных координатах ряда характеристик: степень вулканизации  $\beta$ , скорость процесса  $d\beta/dt$ , «ускорение»  $d^2\beta/dt^2$ , процентильная ширина  $t_{c(90)} - t_{c(10)}$ .

### Список литературы:

1. Новаков И.А., Вольфсон С.И., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. 332 с.
2. Monsanto Accelerator Rheographs, Brussels, 1987; Measuring visco-elastic properties using the MDR 2000 rheometer, Louvain-la-neuve, 1989. 20 p.
3. Кашкинова Ю.В. Количественная интерпретация кинетических кривых процесса вулканизации в системе организации рабочего места технолога-резинщика: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2005. 24 с.
4. Агаянц И.М. Натуральный каучук, в поисках рецепта. – М.: ПЦ. «Петергоф», 2010. 701 с.

### References:

1. Novakov I.A., Vol'fson S.I., Novopol'ceva O.M., Krakshin M.A. Reologicheskie i vulkanizacionnye svoystva ehlastomernykh kompozicij (Rheological and curing properties of elastomeric compositions). – М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. 332 p.
2. Monsanto Accelerator Rheographs, Brussels, 1987; Measuring visco-elastic properties using the MDR 2000 rheometer, Louvain-la-neuve, 1989. 20 p.
3. Kashkinova Yu.V. Kolichestvennaya interpretaciya kineticheskikh kрivыkh processa vulkanizacii v sisteme organizacii rabochego mesta tekhnologa – rezinshchika (Quantitative interpretation of the kinetic curves of the vulcanization process in the system of workplace organization technologist - procrastinator): abstract of PhD dissertation. – Moscow, 2005. 24 p.
4. Agayants I.M. Natural'nyj kauchuk, v poiskakh recepta (Natural rubber, in search of a recipe). – М.: PC. «Petergof», 2010. 701 p.