

Istraživanje kinetike umrežavanja prirodnog kaučuka sumporom

Dragana Marković, dipl.inž.¹⁾
Dr Miodrag Stojanović, dipl.inž.¹⁾

Prikazani su i analizirani osnovni principi određivanja kinetičkih parametara procesa umrežavanja elastomernog materijala na bazi prirodnog (NR) kaučuka, tvrdoće 40 H ShA. Kao sredstvo za umrežavanje (vulkanizaciju) korišćen je sumporni sistem. Karakterizacija procesa umrežavanja vršena je standardnim postupkom reološkog ispitivanja pomoću oscilujućeg diska i diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom.

Ključne reči: Polimeri, elastomeri, prirodni kaučuk, umrežavanje, parametri vulkanizacije, kinetički parametri, reometar sa oscilujućim diskom, termička analiza, diferencijalna skanirajuća kalorimetrija.

Uvod

REAKCIJA umrežavanja elastomernih materijala, poznata u praksi kao "vulkanizacija", najvažnija je hemijska reakcija u tehnologiji njihove prerade. Vulkanizacija je proces prostornog povezivanja linearnih lanaca makromolekula kaučuka primarnim hemijskim vezama, pri čemu se formiraju mreže, a proizvod dobija naziv vulkanizat, i odlikuje se specifičnim fizičko-mehaničkim osobinama, posebno izraženim kroz sposobnost povratnosti velikih deformacija. Praktično, vulkanizacija se izvodi u alatima presovanjem na povišenoj temperaturi i pri dejstvu specifičnog pritiska presovanja. Danas vulkanizati, na osnovi različitih tipova elastomera, nalaze široku primenu kao konstrukcioni, ili pomoćni materijali u skoro svim industrijskim oblastima.

U [1] je uz pomoć reometra i diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC), proučavan odnos između vulkanizacione reaktivnosti i hemijske strukture za prirodni kaučuk, kaučuk na bazi butadiena i stirenbutadiena, kao i njihove mešavine. Rezultati ovog rada ukazuju da brzina vulkanizacije kaučuka raste proporcionalno broju alilnih vodonikovih atoma u statistički ponavljajućim jedinicama. Pošto svaki alilni vodonik ima odgovarajuću brzinu vulkanizacije, moguće je predvideti uslove reakcije za različite tipove kaučuka, poređenjem broja alilnih grupa. Veći sadržaj alilnih vodonika doprinosi smanjenju ukupne aktivacione energije procesa vulkanizacije.

Eksperimentalno je dokazano [1] da prirodni kaučuk koji ima veći broj alilnih vodonika mnogo lakše stupa u reakciju sa S-radikalom u procesu vulkanizacije, tako da ovaj kaučuk pokazuje veću brzinu vulkanizacije u višim stupnjevima reakcije. Elastomeri na bazi kaučuka koji imaju veću reaktivnost, istovremeno pokazuju i visoku reverziju.

Svojstva elastomernih materijala zavise od mnogobrojnih faktora, a prvenstveno od tipa kaučuka, zatim od odnosa polaznih komponenti, uslova prerade itd.

Logično je onda da se s promenom određenih faktora, bilo da je u pitanju komponenta sastava, ili da se radi o nekom od uslova prerade, neposredno može da utiče na promenu fizičko-me-haničkih, ili drugih karakteristika vulkanizata.

Metode ispitivanja

Definisanje uslova umrežavanja je veoma složen i odgovoran proces u dobijanju vulkanizata optimalnih osobina za njihovu krajnju funkciju. Iz tih razloga, poslednjih godina razvijen je čitav niz metoda i uređaja pomoću kojih se, na veoma jednostavan i brz način, može da dođe do podataka potrebnih za vođenje procesa umrežavanja u željenom pravcu. Uglavnom su bazirani na praćenju promena reoloških karakteristika smeše elastomernog materijala tokom odvijanja hemijskih reakcija u procesu vulkanizacije. U zavisnosti od tipa nametnute deformacije pri ispitivanju, danas se u gumarskoj industriji uglavnom primenjuju dva tipa uređaja:

- Mooney viskozimetar sa stalnom – nepromenljivom brzinom deformacije (specijalni tip rotacionog viskozimetra),
- dinamički reometar sa promenljivom – dinamičkom deformacijom (prema proizvođaču uređaja najčešće nazvan Monsanto reometar).

Princip rada oba uređaja sastoji se u izlaganju uzorka smeše elastomernog materijala smicajnom naprezanju na konstantnoj temperaturi, tako da se izotermno umrežavanje prati kao promena obrtnog momenta sile smicanja (M) u funkciji vremena (t). Izlazni parametri daju pouzdane informacije o optimalnim uslovima umrežavanja (temperatura i vreme).

Razvoj i široka primena termičkih analiza, kako u laboratorijama za fundamentalna ispitivanja polimera, tako i u industriji u procesu proizvodnje i kontrole uslovi su, u novije vreme, njihovo korišćenje i u praćenju hemijskih reakcija tokom procesa umrežavanja.

¹⁾ Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

Termička analiza obuhvata grupu metoda-tehnika pomoću kojih se neko toplotno svojstvo ispitivane supstance i/ili njenih reakcionih produkata određuje u funkciji temperature u uslovima izlaganja kontrolisanom temperaturnom programu. Najčešće su korišćene: termogra-vimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termijska analiza (DTA), diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC), termomehanička analiza (TMA) itd.

Među nabrojanim metodama, DSC zauzima značajno mesto, s obzirom da daje mogućnost praćenja širokog spektra fizičkih i hemijskih promena, kao što su: topljenje, kristalizacija, oksidacija, redukcija, dehidratacija, ili drugih koje se karakterišu promenom entalpije (ΔH), ili promenom specifične toplote (C_p) tokom termičkog tretiranja uzorka.

DSC kriva predstavlja temperaturnu (T) zavisnost brzine promene entalpije (dH/dt) u uslovima dinamičkog zagrevanja, odnosno vremensku (t) zavisnost iste veličine pri izotermnom zagrevanju uzorka. Većina teorijskih razmatranja vezanih za analizu DSC rezultata, zasnovane su na iznalaženju zavisnosti između:

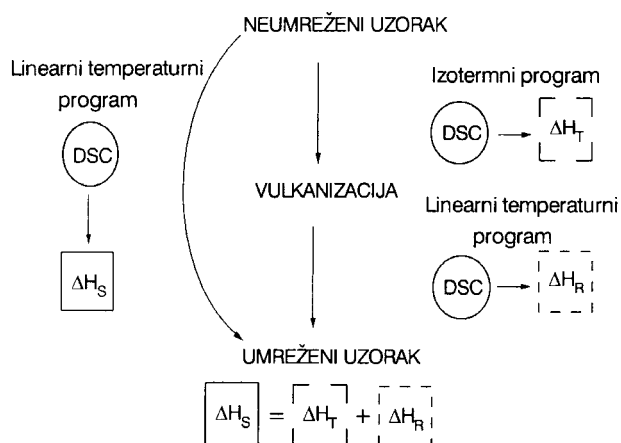
- parametara uzorka i temperature DSC pika (kod kvalitativnog određivanja) ili
- parametara uzorka i površine DSC pika (kod kvantitativnog određivanja).

Ova metoda je izuzetno pogodna za ispitivanje brojnih transformacija karakterističnih za polimerne materijale. U literaturi postoje brojne publikacije koje detaljno opisuju mogućnost primene DSC metode, način izvođenja eksperimenta i postupak obrade podataka za brzu i pouzdanu karakterizaciju procesa umrežavanja polimernih materijala. Veća je pažnja posvećena umrežavanju termoočvršćavajućih polimera [2-5], a manja elastomerima [1,6,7].

Sve DSC metode-tehnike ispitivanja procesa umrežavanja polimernih materijala, zavisno od načina izvođenja eksperimenta [1-11], mogu da se svrstaju u dve grupe:

- izotermne i
- neizotermne.

Primenom navedenih tehnika proces umrežavanja smeše elastomernog materijala definisan sa tri entalpijska člana prikazan je na sl.1 [7].

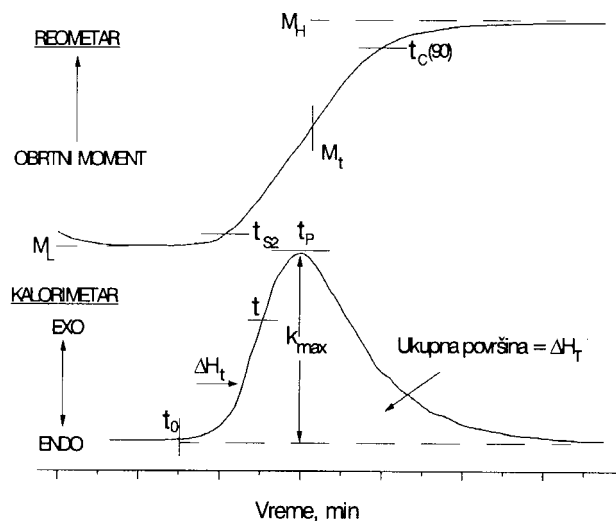


Slika 1. Entalpijske promene procesa umrežavanja smeše elastomernog materijala

Na sl.2 je dat uporedni prikaz reometarske i DSC krive, dobijene umrežavanjem smeše elastomernog materijala na istoj konstantnoj temperaturi. Uočava se dobra saglasnost u odnosu na vremensku skalu procesa umrežavanja [7].

Praćenje procesa umrežavanja primenom DSC metode

nije uobičajeno na našim prostorima, pa je to bio osnovni motiv njene primene u ovom istraživanju, koje je preduzeto s namerom da se na izabranom primeru umrežavanja elastomernog materijala prikažu mogućnosti njenog korišćenja za određivanje kinetičkih parametara procesa.



Slika 2. Krive umrežavanja smeše elastomernog materijala dobijene standardnom reološkom i DSC metodom

Određivanje vulkanizacionih karakteristika smeše elastomernog materijala vršeno je standardnim postupkom reološkog ispitivanja u skladu sa JUS G.S2.118, pomoću reometra sa oscilujućim diskom, firme *MONSANTO*, model RHEOMETER 100S.

Praćenje procesa umrežavanja iste smeše vršeno je i uređajem firme *DU PONT*, koji se sastoji iz termoanalizatora model 99 TA, u kombinaciji s kalorimetrijskom ćelijom model 910 DSC. Temperaturna i kalorimetrijska kalibracija DSC uređaja vršena je indijumom ($T_f=156.6^\circ\text{C}$), za svaki odabrani opseg temperatura i zadatu brzinu zagrevanja DSC ćelije. Određivanje kinetičkih parametara ispitivanog procesa vršeno je prema postupku datom u uputstvu za rad s korišćenim instrumentom i prema dostupnim literaturnim podacima [1-14].

Primenjeni materijal

Kinetika reakcije umrežavanja ispitivana je za smešu elastomernog materijala na osnovi prirodnog kaučuka kvaliteta 40 NR-3. Sastav smeše je dat u tabeli 1.

Tabela 1. Receptni sastav smeše elastomernog materijala

| Komponente | Delovi mase |
|---------------------------------------|-------------|
| Prirodni dimljeni kaučuk ^a | 100 |
| Cinkoksid, aktivni ^b | 5 |
| Antioksidant, PAN ^c | 2 |
| Čađ, ROF- 58 ^d | 15 |
| Mineral Rubber ^e | 5 |
| Vulkacit F ^e | 1,5 |
| Sumpor ^f | 2 |
| Ukupno | 130,5 |

Proizvođači:

^a *STANDARD MALEZIAM RUBBER*, Malezija;

^b *ZVEZDA*, Gornji Milanovac, SR Jugoslavija;

^c *BAYER AG*, Nemačka;

^d *INA*, Kutina, Hrvatska;

^e *MINERAL CHEMIE, GmbH*, Nemačka;

^f ZORKA, Šabac, SR Jugoslavija.

Izrada smeše vršena je standardnim postupkom umešavanja komponenti u laboratorijskom mikseru firme FARREL POMINI, i na laboratorijskom dvovaljku firme RUTH SCHWABENTHAN, uz konstantno hlađenje valjaka.

Vulkanizati dobijeni umrežavanjem smeše elastomernog materijala datog sastava, presovanjem u alatu-kalupu, na optimalnoj temperaturi u toku optimalnog vremena, poseduju fizičko-mehanička svojstva data u tabeli 2.

Tabela 2. Fizičko-mehanička svojstva vulkanizata kvaliteta 40 NR- 3

| Svojstva | Pre starenja | Promene posle starenja u toku 168 h na 70°C, najviše |
|-----------------------|--------------|--|
| Tvrdoća, H ShA | 40±5 | + 5 |
| Zatezna čvrstoća, MPa | najmanje 18 | - 20 % |
| Prekidno izduženje, % | najmanje 500 | - 20 % |

Postojan je u opsegu temperatura od -30⁰C do +60⁰C. Neotporan je na benzin i mineralna ulja i na dejstvo atmosfernih uticaja, posebno na direktan uticaj sunčeve svetlosti. Smeša elastomernog materijala navedenog kva-liteta nalazi primenu prvenstveno za izradu zaptivki za kočione sisteme, svih vrsta vozila, koja koriste hidraulično ulje na bazi glikola.

Plan eksperimentalnog rada

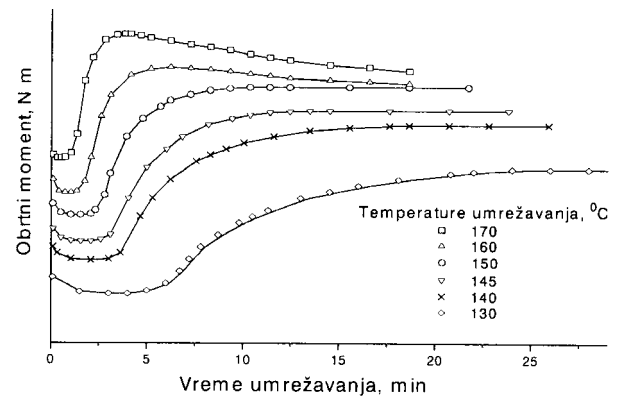
Istraživanja i merenja u okviru eksperimentalnog rada vršena su uz primenu DSC metode, da se odrede kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše elastomernog materijala datog sastava. Paralelno su vulkanizaciona svojstva iste smeše ispitivana i primenom standardne reološke metode, pomoću reometra sa oscilujućim diskom. Rezultati ovih ispitivanja poslužiće kao potvrda ispravnosti rezultata dobijenih metodom DSC.

Primenom standardne metode, pomoću reometra sa oscilujućim diskom ispitivana je reakcija umrežavanja odabranog materijala na temperaturama: 130, 140, 145, 150, 160 i 170°C, pri čemu su određeni parametri vulkanizacije: t_{S2} , $t_C(90)$ i $t_C(100)$. Isti proces ispitivan je i primenom dve DSC metode: u izotermnim uslovima umrežavanja uzoraka na temperaturama: 140, 145, 150, 160 i 170°C; i u neizotermnim uslovima u opsegu temperatura od sobne do $\approx 250^\circ\text{C}$, pri konstantnoj brzini zagrevanja uzorka 10°C/min. Za obe tehnike umrežavanja (u izotermnim i neizotermnim uslovima) određeni su kinetički parametri procesa: E_a , A i n .

Rezultati i analiza

Rezultati reološkog ispitivanja reakcije umrežavanja

Reometarske krive dobijene tokom ispitivanja smeše odabranog elastomernog materijala u opsegu temperatura od 130°C do 170°C, prikazane su na sl.3, a vulkanizaciona svojstva definisana parametrima t_{S2} , $t_C(90)$ i $t_C(100)$ određena iz datih zavisnosti sa sl.3, data su u tabeli 3.



Slika 3. Reometarske krive dobijene tokom vulkanizacije smeše elastomernog materijala na odabranim temperaturama

Tabela 3. Vulkanizaciona svojstva smeše elastomernog materijala za različite temperature umrežavanja

| Temperatura (°C) | Vulkanizacioni parametri (min) | | |
|------------------|--------------------------------|-----------|------------|
| | t_{S2} | $t_C(90)$ | $t_C(100)$ |
| 130 | 6.1 | 17.0 | 22.3 |
| 140 | 3.75 | 10.8 | 15.0 |
| 145 | 3.2 | 8.1 | 11.9 |
| 150 | 2.5 | 6.1 | 9.0 |
| 160 | 1.75 | 3.7 | 5.3 |
| 170 | 1.15 | 2.4 | 3.2 |

U skladu sa JUS G.S2.118, navedeni parametri predstavljaju:

- t_{S2} - vreme (min) kada obrtni moment (Nm) oscilujućeg diska poraste za 0,2 jedinice iznad minimalnog (M_L);
- $t_C(90)$ - vreme kada obrtni moment dostigne vrednost $M_L + 0,9 (M_H + M_L)$, gde je M_H maksimalni obrtni moment;
- $t_C(100)$ - vreme kada obrtni moment dostigne vrednost M_H , odnosno kada se dostigne potpuna vulkanizacija ispitivanog materijala.

Oblik i tok reometarskih krivih (sl.3) ukazuju da se proces reverzije, odnosno razgradnje već uspostavljenih hemijskih veza između makromolekula kaučuka pri umrežavanju na temperaturama od 160°C i višim, javlja paralelno sa procesom umrežavanja. Na temperaturi 130°C umrežavanje teče veoma sporo. Ovo ukazuje da se optimalna temperatura umrežavanja nalazi u intervalu od 140°C do 150°C. Više temperature se ne preporučuju zbog reverzije, a niže zbog dužine procesa umrežavanja.

Rezultati DSC ispitivanja reakcije umrežavanja

Umrežavanje uzorka smeše elastomernog materijala vršeno je u DSC ćeliji, u inertnoj atmosferi N_2 , pri izotermnim i neizotermnim uslovima.

Postupak umrežavanja uzorka pri izotermnim uslovima obuhvatio je:

- umrežavanje uzorka na konstantnim temperaturama: 140, 145, 150, 160 i 170°C,
- lagano hlađenje uzorka od temperature umrežavanja do sobne i
- dodatno umrežavanje ohlađenog uzorka u temperaturnom intervalu od sobne do $\approx 250^\circ\text{C}$, pri konstantnoj brzini zagrevanja 10°C/min.

Postupak umrežavanja pri neizotermnim uslovima bio je identičan sa postupkom dodatnog umrežavanja pri izotermnim uslovima, s tom razlikom što je polazni uzorak

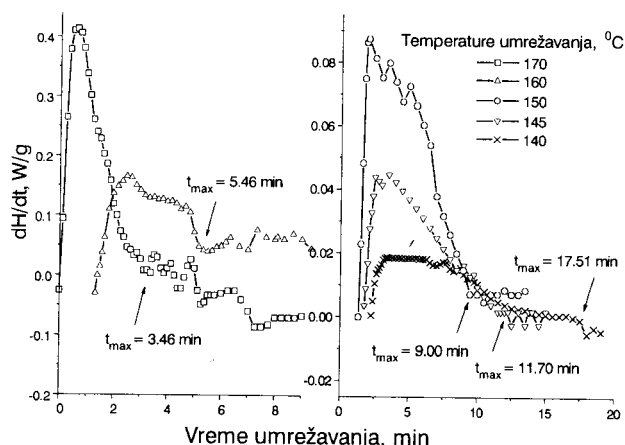
bio neumrežen.

DSC krive procesa umrežavanja odabrane smeše na konstantnim temperaturama prikazane su na sl.4, a za proces dodatnog umrežavanja na sl.5.

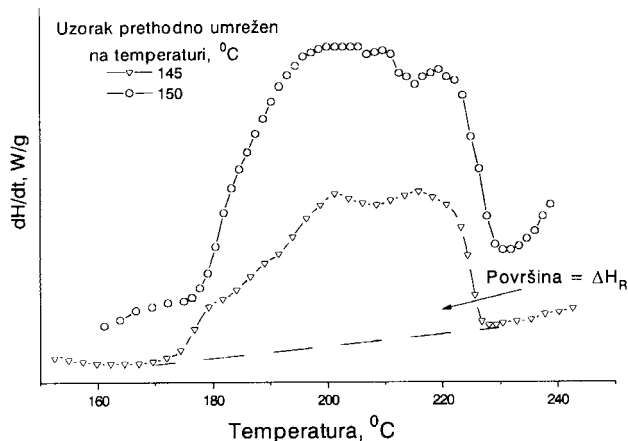
Površina između DSC krive i njoj odgovarajuće osnovne linije proporcionalna je promeni entalpije (ΔH) [13]. Ako se promena entalpije u toku umrežavanja uzorka na konstantnoj temperaturi označi sa ΔH_T , a promena u toku dodatnog umrežavanja sa ΔH_R , tada je ukupna entalpija ΔH_S [2,4,7]:

$$\Delta H_S = \Delta H_T + \Delta H_R \quad (1)$$

Vrednosti za ΔH_S , ΔH_T i ΔH_R , kao i za vreme t_{\max} proteklo od početka do završetka procesa umrežavanja na konstantnoj temperaturi, određene na osnovu krivih sa slika 4 i 5, date su u tabeli 4.



Slika 4. DSC krive dobijene u toku umrežavanja smeše elastomernog materijala na temperaturama 140, 145, 150, 160 i 170°C



Slika 5. DSC krive dobijene u toku dodatnog umrežavanja smeše elastomernog materijala, pri brzini zagrevanja 10°C/min, za uzorke prethodno umrežene na 145 i 150°C

Tabela 4. Vrednosti za ΔH_S , ΔH_T , ΔH_R i t_{\max} za reakciju umrežavanja smeše elastomernog materijala u izotermnim uslovima

| Temperatura (°C) | t_{\max} (min) | Promena entalpije (J/g) | | |
|---------------------|---------------------|-------------------------|--------------|--------------|
| | | ΔH_T | ΔH_R | ΔH_S |
| 140 | 17.51 | 9.93 | 3.65 | 13.58 |
| 145 | 11.70 | 11.18 | 4.53 | 15.71 |
| 150 | 9.00 | 10.67 | 4.71 | 15.37 |
| 160 | 5.46 | 8.55 | 3.15 | 11.70 |
| 170 | 3.46 | 7.18 | 4.35 | 12.03 |
| \bar{X} | | | | 13.68 |

Ako se promena entalpije za bilo koje vreme umrežavanja uzorka na konstantnoj temperaturi označi sa ΔH_i , tada je stepen konverzije (stepen umrežavanja) α [2,7]:

$$\alpha = \Delta H_i / \Delta H_S \quad (2)$$

tj, brzina reakcije umrežavanja:

$$d\alpha/dt = (dH_i/dt)/\Delta H_S \quad (3)$$

Sve metode određivanja kinetičkih parametara umrežavanja koje koriste rezultate DSC ispitivanja, zasnivaju se na zavisnosti brzine reakcije ($d\alpha/dt$) od funkcije $f(\alpha)$ i konstante brzine reakcije (k), koja je takođe funkcija temperature (T) [1-4,12]:

$$d\alpha/dt = f(\alpha) k(T) \quad (4)$$

Funkcija $f(\alpha)$ zavisi od mehanizma odvijanja reakcije i u njenom izrazu najčešće egzistira red reakcije (n). Ova funkcija je proporcionalna relativnoj koncentraciji reaktanata $(1-\alpha) = C/C_0$, koji tek treba da reaguju u vremenu (t) i za reakciju n -tog reda važi [2]:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (5)$$

Kombinovanjem izraza (4 i 5), i nakon logaritmovanja, dobija se izraz oblika:

$$\log d\alpha/dt = \log k(T) + n \log(1-\alpha) \quad (6)$$

koji omogućuje određivanje reda reakcije (n) i konstante brzine reakcije $k(T)$.

Temperaturna zavisnost konstante brzine reakcije umrežavanja $k(T)$, takođe može da se predstavi Arenijusovim izrazom [1,12]:

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

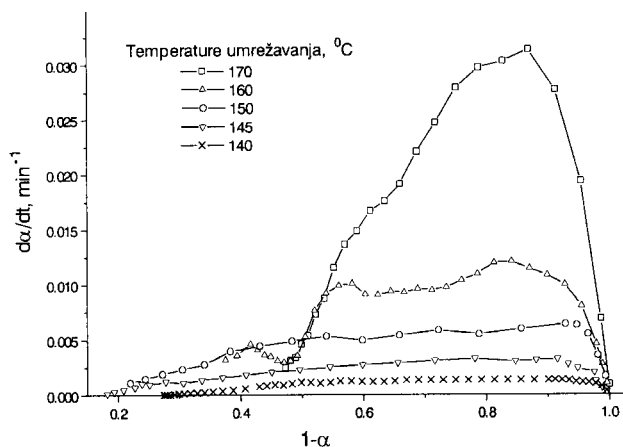
gde su: $k(T)$ – konstanta brzine reakcije, min^{-1} ; A – predeksponencijalni faktor, min^{-1} ; E_a – energija aktivacije, KJ/mol; R – univerzalna gasna konstanta, $8.314 \cdot 10^{-3}$ KJ/molK; T –temperatura, K.

Logaritmovanjem izraza (7) dobija se:

$$\log k(T) = \log A - E_a/(2.303 RT) \quad (8)$$

pomoću koga lako može da se odredi vrednost predeksponencijalnog faktora (A) i energija aktivacije (E_a).

Ukoliko se jednačine (1–5) primene na parove eksperimentalnih podataka, brzina promene entalpije–vreme (sl.4) dobija se zavisnost brzine reakcije ($d\alpha/dt$) od relativne koncentracije reaktanata $(1-\alpha)$ za različite temperature umrežavanja ispitivane smeše, koja je prikazana na sl.6.

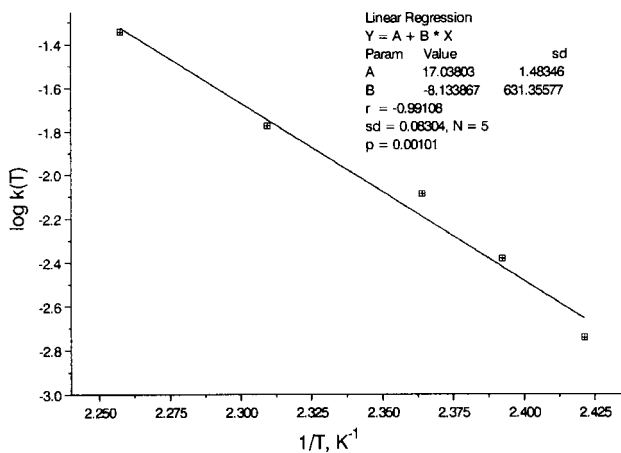


Slika 6. Zavisnost brzine reakcije od relativne koncentracije reaktanata za različite temperature umrežavanja smeše elastomernog materijala

Linearizacijom ovako dobijenih podataka (sl.6), a u skladu s jednačinom (6), određene su vrednosti konstanti brzine reakcije za svaku temperaturu umrežavanja ispitivane smeše, čija je zavisnost, $\log k(T) - 1/T$, prikazana na sl.7.

Kinetički parametri ($\log k(T)$, n , E_a , A) određeni na osnovu dobijenih zavisnosti (slike 6 i 7) dati su u tabeli 5.

Reakcija umrežavanja kaučuka sumporom sastoji se od obilja paralelnih neidentifikovanih reakcija, čiji tok zavisi od uslova sprovedenog umrežavanja, pa se zato u relativno uskom temperaturnom intervalu od 145°C do 150°C formalni red reakcije menja od 1 do 2 (tabela 5), a samim tim i mehanizam reakcije.



Slika 7. Linearna zavisnost $\log k(T)$ od temperature ($1/T$) umrežavanja smeše elastomernog materijala

Tabela 5. Kinetički parametri dobijeni na bazi zavisnosti sa slika 6 i 7

| Temperatura (°C) | $\log k(T)$ | n | E_a (KJ/mol) | A (min^{-1}) |
|------------------|-------------|------|----------------|---------------------------|
| 140 | -2.74373 | 1.28 | 155.71 | $1.092 \cdot 10^{17}$ |
| 145 | -2.38464 | 1.03 | | |
| 150 | -2.08886 | 1.08 | | |
| 160 | -1.77594 | 1.56 | | |
| 170 | -1.34509 | 2.17 | | |

Kinetički parametri određivani su ne samo za reakciju umrežavanja ispitivane smeše u izotermnim uslovima, već i za reakciju umrežavanja u neizotermnim uslovima. I ova metoda polazi od istih kinetičkih jednačina kao i prethodna izotermna metoda, samo što se u ovom slučaju temperatura javlja kao dinamička funkcija $T(t)$, koju kontroliše eksperimentator pomoću odabranog temperaturnog

programa [1,12].

Kinetički parametri umrežavanja na osnovu podataka koji su dobijeni primenom tehnike zagrevanja uzorka u neizotermnim uslovima, određivani su primenom najčešće korišćene dinamičke metode koju su razvili H. J. Borchardt i F. Daniels [2,4,12]. Osnovna karakteristika, pa i prednost ove metode jeste što za navedeno određivanje koristi samo jednu DSC krivu, odnosno rezultate dobijene umrežavanjem uzorka jednom brzinom zagrevanja. Polazi od sledeće jednačine [14]:

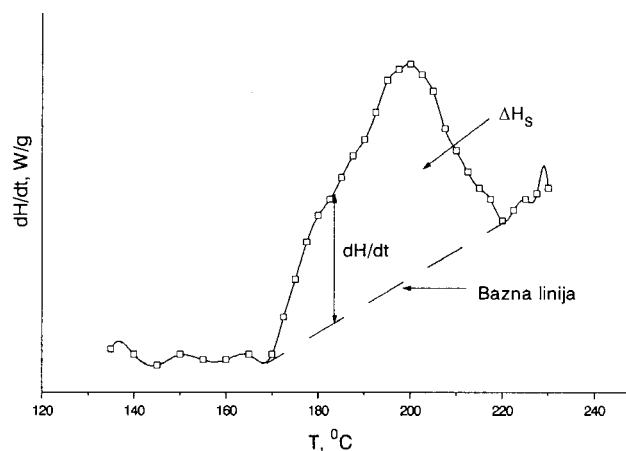
$$\log dH/dt \cdot 1/\Delta H_S = \log A - E_a/(2.303 RT) + n \log (1 - \Delta H_i / \Delta H_S) \quad (9)$$

Svođenjem ovog izraza na opšti oblik $z = a + bx + cy$ i njenim rešavanjem statističkom metodom višestruke linearne regresione analize [14], dobijaju se koeficijenti a , b i c koji omogućavaju određivanje kinetičkih parametara A , E_a i n , respektivno.

Kriva temperaturne zavisnosti brzine promene entalpije dH/dt dobijena umrežavanjem materijala u inertnoj atmosferi N_2 , u intervalu temperatura od sobne do $\approx 250^\circ\text{C}$, pri brzini zagrevanja uzorka $10^\circ\text{C}/\text{min}$, prikazana je na sl.8.

Na sl.8 može da se uoči da reakcija umrežavanja počinje na temperaturi $\approx 170^\circ\text{C}$, da se završava na $\approx 220^\circ\text{C}$ i da je brzina promene entalpije najveća na $\approx 200^\circ\text{C}$.

Površina koju obuhvata DSC kriva i odgovarajuća bazna linija (sl.8) proporcionalna je ukupnoj promeni entalpije ΔH_S . Odstojanje krive od bazne linije predstavlja dH/dt na nekoj temperaturi T , a ΔH_i promenu entalpije na istoj temperaturi.



Slika 8. DSC kriva dobijena u toku umrežavanja smeše elastomernog materijala, pri brzini zagrevanja $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Vrednosti za $\log d\alpha/dt$, $1/T$ i $\log (1-\alpha)$, kao i za kinetičke parametre n , A i E_a određene metodom H.J.Borchardta i F.Danielsa, date su u tabeli 6.

Tabela 6. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše elastomernog materijala, određeni metodom H.J.Borchardta i F.Danielsa

| $\log d\alpha/dt$ | $1/T$ (K^{-1}) | $\log (1-\alpha)$ | n | A (min^{-1}) | E_a (KJ/mol) |
|-------------------|---------------------------|-------------------|------|---------------------------|----------------|
| -1.73571 | 0.00224 | -0.00272 | 1.06 | $2.708 \cdot 10^{15}$ | 146.72 |
| -1.67826 | 0.00223 | -0.01117 | | | |
| -1.60721 | 0.00222 | -0.02570 | | | |
| -1.54207 | 0.00221 | -0.04585 | | | |
| -1.50127 | 0.00220 | -0.07011 | | | |
| -1.38852 | 0.00218 | -0.09856 | | | |
| -1.33803 | 0.00217 | -0.13261 | | | |
| -1.31403 | 0.00216 | -0.17283 | | | |

| | | |
|---|-------------|----------|
| -1.27902 | 0.00215 | -0.22159 |
| -1.25883 | 0.00214 | -0.28442 |
| -1.26635 | 0.00213 | -0.36407 |
| -1.22717 | 0.00211 | -0.46238 |
| -1.2879 | 0.00210 | -0.58307 |
| -1.34697 | 0.00209 | -0.73066 |
| -1.47323 | 0.00208 | -0.90408 |
| -1.59766 | 0.00207 | -1.10425 |
| -1.78288 | 0.00206 | -1.35265 |
| -2.06325 | 0.00205 | -1.68191 |
| -2.36417 | 0.00204 | -2.04969 |
| Rezultati regresione analize | | |
| Nezavisno promenljive: $x = \text{col}(1/T) \rightarrow y = \text{col}(\log(1-\alpha))$ | | |
| Zavisno promenljiva: $z = \text{col}(\log d\alpha/dt)$ | | |
| $z = a + bx + cy$ | | |
| Odsečak (a) = 15.43263, sd = 0.14021 | | |
| Koeficij. | Vrednost | sd |
| b | -7663.93912 | 64.03176 |
| c | 1.05712 | 0.00672 |
| r = 0.9997 | | |

Analogno rezultatima koji su dobijeni primenom standardne metode, optimalna temperatura umrežavanja ispitivane smeše je 145°C. Slično ponašanje smeša pokazuje i pri umrežavanju na temperaturi 150°C, što se vidi iz rezultata određivanja ΔH_T (tabela 4). Evidentno je da promena entalpije pri konstantnoj temperaturi umrežavanja (ΔH_T) ima najveću vrednost na temperaturi 145°C, nešto manju na 150°C, a najmanju na 170°C.

Umrežavanje smeše na temperaturi 140°C teče veoma sporo, na šta ukazuje i tok DSC krive prikazane na sl.4.

Tok reakcije umrežavanja smeše na višim temperaturama (160, 170°C) se razlikuje od toka reakcije na nižim temperaturama, na šta ukazuju ne samo kinetički parametri već i sam oblik krivih. Razlika potiče verovatno od procesa reverzije, što je konstatovano i standardnim reološkim ispitivanjem (sl.3). Takođe, ustanovljena je neznatna, goto-vo zanemarljiva razlika između vremena ($t_c(100)$) određenog reometrom i t_{max} određenog DSC) potrebnog za potpuno umrežavanje smeše na konstantnoj temperaturi.

Između kinetičkih parametara umrežavanja (E_a , A , n) određenih izotermnom i dinamičkom metodom konstatovana su neznatna odstupanja (tabele 5 i 6), što je verovatno posledica različitih uslova umrežavanja ispitivane smeše. Praktično, određivanje kinetičkih parametara procesa umrežavanja vršeno je linearizacijom eksperimentalnih podataka (dobijenih primenom izraza 6, 8 i 9) sa stepenom korelacije (r), čija vrednost u svim slučajevima iznosi ≈ 0.99 (sl.7, tabela 9). Visoka vrednost stepena korelacije ukazuje na veliku preciznost pri prikupljanju i obradi podataka, a time i na tačnost određivanja kinetičkih parametara ispitivanog procesa, primenom odabranih DSC metoda.

Zaključak

Proces umrežavanja smeše elastomernog materijala na osnovi prirodnog kaučuka uporedno je praćen standardnim postupkom reološkog ispitivanja pomoću oscilujućeg diska i primenom dve DSC metode: izotermnom i dinamičkom. Osnovne karakteristike korišćenih metoda su: jednostavnost, brzina prikupljanja i obrade podataka, visoka reproduktivnost rezultata, a za DSC ispitivanja još i mala masa uzorka reda veličine 10 mg.

Reakcija umrežavanja smeše elastomernog materijala definisana je vulkanizacionim parametrima: t_{S2} , $t_c(90)$ i

$t_c(100)$ (standardnom reološkom metodom) i kinetičkim parametrima: A , E_a , n , ... (DSC metodom).

Optimalna temperatura umrežavanja smeše elastomernog materijala određena izotermnom DSC metodom, nalazi se u intervalu od 145°C do 150°C. Niža temperatura od 145°C se ne preporučuje zbog dužine trajanja procesa umrežavanja, kao ni viša od 150°C jer može da dovede do procesa reverzije, odnosno razgradnje već uspostavljenih hemijskih veza između lanaca makromolekula kaučuka. Isti interval umrežavanja određen je i primenjenom standardnom metodom.

Za svaku temperaturu određeno je i odgovarajuće vreme potrebno za postizanje potpunog umrežavanja ispitivane smeše. Upoređivanjem ovih podataka, dobijenih primenom reometra ($t_c(100)$) sa istim podacima dobijenim pomoću DSC (t_{max}), konstatovana je takođe dobra saglasnost, što je u skladu s literaturnim podacima [7].

Neznatne razlike u vrednostima kinetičkih parametara određenih primenom DSC metode (izotermne i dinamičke) su najverovatnije posledica različitih uslova umrežavanja ispitivane smeše.

Na osnovu saznanja prikupljenih ispitivanjem reakcije umrežavanja smeše elastomernog materijala na bazi NR kaučuka, konstatovano je da se primenom odabranih metoda dobijaju pouzdane informacije o optimalnim uslovima umrežavanja (temperatura i vreme), a da se DSC metodom, za razliku od često korišćene standardne reološke, dobijaju i kinetički parametri procesa.

Literatura

- [1] CHOUGH,S.H., CHANG,D.H.: Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, vol.61, no.3, p.449-454.
- [2] PRIME,R.B.: *Thermosets. Thermal characterization of polymeric materials*, E.A. Turi, ed., Academic Press, New York, 1981, p.435-569.
- [3] MORONI,A., MIJOVIĆ,J., PEARCE,E.M., FOUN,C.C.: Cure Kinetics of Epoxy Resins and Aromatic Diamines. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, vol.32, p.3761-3773.
- [4] HSIEH,T.H., SU,A.C.: Cure Behavior of an Epoxy-Novolac Molding Compound. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, vol.44, p.165-172.
- [5] MONTERRAT,S.: Vitrification and Further Structural Relaxation in the Isothermal Curing of an Epoxy Resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, vol.44, p.545-554.
- [6] JONSSON,K., FLODIN,P.: Vulcanization of Rubber. Kinetic Parameters for SBR and Simulations of Vulcanization in a Mold. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, vol.43, no.10, p.1777-1787.
- [7] BRAZIER,D.W.: Applications of Thermal Analytical procedures in and Study of Elastomers and Elastomer Systems. *Rubber Chemistry and Technology*, 1980, vol. 153, no.3, p.440-478.
- [8] PATEL,S.R., PATEL,V.S., PATEL,R.G.: Studies on curing kinetics and thermal stability of epoxy resin N,N,N',N'-tetraglycidyl-1,1-bis[(4-amino-3-methyl)phenyl]cyclohexane using various amine curing agents. *Thermochimica Acta*, 1991, vol.182, p.319-327.
- [9] SUWARDIE,H., KALYON,D.M., KOVENKLOGLU,S.: Thermal Behavior and Curing Kinetics of Poly(carbosilane). *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, vol.42, no.4, p.1087-1095.
- [10] HONG,J.L., WANG,C.K., LIN,R.H.: Cure kinetics of Different Molar Ratios of 4,4'-bismaleinimidodiphenylmethane and Bisphenol A Dicyanate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, vol.53, no.1, p.105-112.
- [11] THANGAMATHESVARAN, P.M., JAIN,R.S.: Curing Studies on the Epoxides of Carbon- and Thiocarbonhydrazones. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, vol.53, no.10, p.1339-1350.
- [12] ŽIVKOVIĆ,Ž.D., DOBOVIŠEK,B.: *Diferencijalno termijska analiza*, Izdavač štamparija Bakar, Bor, 1984.
- [13] Operator's Manual Du Pont DSC 910.
- [14] Operator's Manual for Du Pont 9900 Computer/Thermal Analyzer, DSC Borchardt and Daniels Data Analysis Program.

Rad primljen: 19.9.2001.god.

