

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ

The article is devoted to research of the influence of add curing in the environment of the liquid heat-carrier on structure and properties of vulcanizates on the basis of NBR rubber with peroxide curing group. To increase the performance of rubber technical items alongside with perfection of designs and technologies of their manufacturing the great value has improvement of vulcanized rubber quality. One of the method of improvement of some physico-mechanical and operational properties of rubber products, it is used two-stage curing of elastomers. Polyethylene glycol with molecular weight 400 as the heat-carrier is chosen. It is established, that the best complex of properties of rubbers is achieved at thermo staving in polyethylene glycol at 140°C during 60 minutes. As a result the stable network of strong C–C-cross-links, which provides a low level of compression set accumulation, is formed.

Введение. Резина благодаря специфичности своих свойств (высокая эластичность, амортизационная способность, хорошее сопротивление износу, тепло- и морозостойкость, маслбензостойкость, стойкость к действию агрессивных сред и др.) является важнейшим конструкционным материалом в современном машиностроении.

Ассортимент резинотехнических изделий (РТИ) чрезвычайно велик и постоянно расширяется. Надежность и долговечность технических устройств во многом зависит от качества эластомерных изделий. Нарушения работоспособности уплотнителей могут привести к отклонениям показателей работы машин, а также к большим экономическим потерям.

Наряду с традиционными способами вулканизации формовых РТИ все большее применение находят непрерывные способы вулканизации с использованием ускоренных электронов, жидких теплоносителей и других сред, а также двухстадийные методы с разделением процессов формования и вулканизации. Так, вулканизация в расплаве нитрит-нитратных солей с предварительным формованием в пресс-форме обеспечивает улучшение всех физико-механических показателей в сравнении с прессовыми изделиями [1].

В качестве теплоносителей в резиновой промышленности широко используют насыщенный водяной пар, горячий воздух, перегретую воду под давлением, расплавы солей, твердые материалы, находящиеся в псевдоожоженном состоянии, и некоторые другие теплоносители [2]. Для вулканизации резиновых заготовок в ваннах открытого типа часто применяют высококипящие органические жидкости: глицерин, ксилитан, этиленгликоль, полигликоли, а также жидкие кремнийорганические соединения и расплавы неорганических солей.

Большое распространение в качестве теплоносителя нашла эвтектическая смесь нитрит-нитратных солей (KNO_3 – 53%, NaNO_3 – 7%, NaNO_2 – 40%), известная в технической литературе как сплав СС-4, или NTS, компоненты которого – дешевые и доступные соли. Недос-

татком теплоносителя является высокая температура плавления (142,5°C), которая позволяет проводить вулканизацию при температуре 170–250°C. Кроме того, механический унос (0,78 г/дм³) нитрит-нитратных солей значительно выше, чем унос других теплоносителей, что объясняется хорошей смачиваемостью (краевой угол смачивания при 200°C составляет 45 град) поверхности резины расплавом солей и достаточно высокой вязкостью расплава (6,34 сП при 230°C). Этот недостаток наиболее широко применяемого теплоносителя создает серьезные проблемы: необходимо решать вопросы эффективного удаления остатков соли с изделия, экологической рекуперации теплоносителя из промывных вод и систематической догрузки сухих солей в ванну вулканизатора. Вследствие низкой растворимости расплава в воде требуется значительный расход воды для промывки готового изделия после вулканизации от остатков расплава. В связи с тем что плотность сплава СС-4 (табл. 1) превышает плотность резины (1100–1500 кг/м³), для погружения профиля в расплав необходимо применять стальные погружные ленты. Возникающая при этом подъемная сила прижимает изделие к поверхности транспортера, что приводит к большой деформации изделий сложного профиля, а также тонкостенных и полых профилей. Для устранения этих недостатков разработаны конструкции вулканизаторов с поливом и с двухслойным жидким теплоносителем. Следует отметить, что использование данного теплоносителя при температуре более 250°C делает процесс вулканизации пожароопасным [2].

Основная часть. Современное автомобильное и машиностроение предъявляет все более высокие требования к свойствам комплектующих формовых РТИ, эксплуатирующихся в широком диапазоне температур и давлений с одновременным воздействием агрессивной окружающей среды. Кроме того, от уплотнительных эластомерных изделий требуется высокий гарантированный ресурс работы и хранения в течение длительного времени, а также легкость монтажа как при автоматизированной сборке автомобилей, так и в полевых условиях без дополнительной смазки.

Известно [3], что термостатирование уплотнительных РТИ (например, колец круглого сечения в воздушной среде) улучшает их эксплуатационные свойства, однако не решает проблему выполнения монтажных требований. Исходя из вышеперечисленных требований, было изучено влияние термостатирования в жидкой среде на свойства резин на основе бутадиеннитрильного каучука (БНК) с серной и пероксидной вулканизирующей группой.

В качестве жидкой среды был выбран полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400 (ПЭГ-400) [4], представляющий собой бесцветную или с желтоватым оттенком, прозрачную, вязкую жидкость с незначительным характерным запахом. Анализ литературных данных показывает, что полиэтиленгликоль широко применяется в составе антиадгезионных смазочных композиций, которые снижают коэффициент трения между трущимися поверхностями [5].

Сравнительный анализ показателей полиэтиленгликоля [6, 7] и наиболее распространенного теплоносителя – сплава СС-4 [8, 9] приведен в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные показатели теплоносителей

Показатель	Расплав солей СС-4	ПЭГ-400
Плотность, кг/м ³	2150	1125
Термостойкость, °С	500	320
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,43	0,23
Теплоемкость, кДж/(кг·°С)	1,4	2,1
Растворимость в воде при 25°С, %	55	100
Токсичность	Нетоксичен	Нетоксичен

Полиэтиленгликоль также обладает высокой температурой кипения (250°С), низкой температурой размягчения (от –6 до –8°С), коррозионностойкостью, инертностью к резиновым смесям и каучукам, минимальной пожаро- и взрывоопасностью, хорошей растворимостью в большинстве органических растворителей, исключая парафины.

Результаты испытания резиновой смеси на виброреометре ODR 2000

Минимальный крутящий момент, дН·м	Максимальный крутящий момент, дН·м	Время t_{50} достижения заданной степени вулканизации, мин	Время t_{70} достижения оптимальной степени вулканизации, мин	Время t_{90} достижения оптимальной степени вулканизации, мин	Время достижения максимальной скорости вулканизации, мин
16,49	67,37	3,53	5,75	7,91	2,54

В ранее проведенных исследованиях было показано, что физико-механические показатели резин с серной вулканизирующей группой ухудшаются с увеличением температуры от 100 до 140°С и продолжительности термостатирования в жидкой среде [10].

В данной работе исследовалось влияние полиэтиленгликоля на структуру и свойства резин на основе БНК с пероксидной вулканизирующей системой, изготовленных по ТУ РФ 2512-013-46521402-2003 [11]. Исследуемые резины применяются для производства формовых уплотнителей неподвижных соединений, работающих при статической и динамической деформациях в интервале температур от –60 до +170°С. Кроме того, резины обладают повышенной тепло- и морозостойкостью, сниженным уровнем накопления остаточных деформаций при сжатии (ОДС) и набуханием в рабочих средах, а также стойкостью к взрывной декомпрессии. Данные резины в отличие от серийных аналогов обеспечивают 15-летний срок эксплуатации изделий [11].

Количественный состав исследуемой резиновой смеси представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав резиновой смеси

Ингредиент	Содержание в резиновой смеси, %
СКН-28	39,4
Технический углерод	47,2
Пластификатор	7,9
Вулканизирующие агенты	4,4
Прочие	1,1
<i>Итого</i>	100

Кинетику процесса вулканизации исследуемых резин изучали по реометрическим кривым, снятым на приборе ODR 2000 фирмы Alpha Technology в соответствии с ГОСТ 12535–84.

Результаты исследования кинетики вулканизации эластомерной композиции на основе БНК представлены в табл. 3. По результатам исследования кинетики вулканизации нами было выбрано время достижения оптимальной степени вулканизации на 70% – t_{70} , равное 5,75 мин.

Таблица 3

Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе при температуре $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ и времени t_{70} . Затем осуществляли термостатирование в жидком теплоносителе при температуре 140°C в течение 20, 40, 60 и 90 мин.

Для определения физико-механических показателей вулканизатов использовали стандартные методики.

Термостатирование в жидкофазной среде при 100°C не оказывает существенного влияния на физико-механические показатели термообработанных резин. Однако при повышении температуры теплоносителя до 140°C наблюдается улучшение основных показателей резин (табл. 4). Так, с увеличением продолжительности термостатирования относительное удлинение при разрыве исследуемых резин возрастает примерно на 30%, что свидетельствует о том, что вулканизаты не подвергаются процессам деструкции.

Как известно, одним из основных преимуществ пероксидной вулканизации является низкий уровень накопления ОДС [12]. Ранее было установлено, что термостатирование вулканизатов с серной вулканизирующей системой не приводит к уменьшению уровня накопления ОДС [10]. В связи с этим представляло интерес

изучить влияние жидкого теплоносителя на уровень накопления ОДС у вулканизатов, полученных с использованием пероксидных сшивающих систем. Испытания проводили на образцах цилиндрической формы, подвергая их 20%-ному сжатию в среде воздуха при 150°C в течение 24 ч в соответствии с ГОСТ 9.029–74.

Результаты исследования ОДС исходной и термообработанных резин представлены на рисунке.

На величину ОДС, как указывают авторы [12], большое влияние оказывает размер сегмента, расположенного между узлами вулканизационной сетки. При достаточно большой длине сегментов, т. е. при малой плотности поперечного сшивания, между цепями макромолекул возникают слабые межмолекулярные связи, которые под действием высоких температур и деформаций легко распадаются и образуются в новых местах, фиксируя напряженное состояние, что отрицательно сказывается на уровне остаточных деформаций сжатия. Образование более плотной сетки поперечных химических связей затрудняет реализацию межмолекулярных физических взаимодействий, а следовательно, способствует более полному восстановлению образца после снятия нагрузки.

Таблица 4

Влияние режимов термостатирования в полиэтиленгликоле на физико-механические свойства вулканизатов

Режим термостатирования	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шор А, усл. ед.
Исходная резина [11]	13,5	110	73
t_{70}	12,4	120	69
20 мин	13,9	130	71
40 мин	14,4	140	71
60 мин	14,9	140	71
90 мин	15,0	145	72

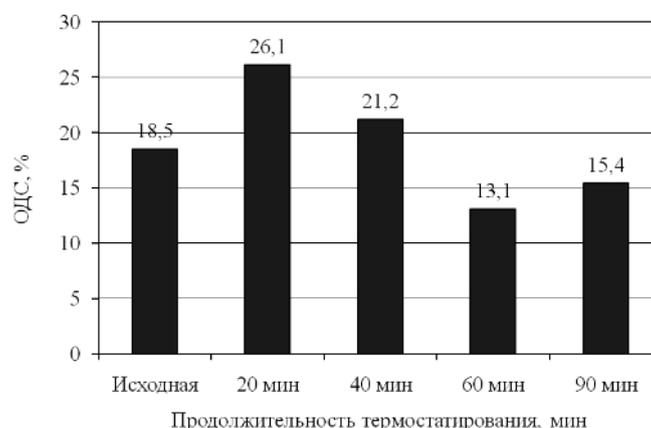


Рисунок. Влияние продолжительности термостатирования в жидком теплоносителе на ОДС вулканизатов

Вероятно, этим предположением можно объяснить снижение уровня накопления ОДС у вулканизатов с пероксидной вулканизирующей группой при увеличении продолжительности термостатирования, что свидетельствует об образовании более плотной сетки прочных поперечных связей. Как видно из рисунка, минимальный уровень накопления ОДС наблюдается у образцов резин, термостатированных в течение 60 мин, и составляет 13,1%, что на 5,4% меньше, чем у исходной резины. Дальнейшее повышение продолжительности термостатирования приводит к незначительному росту накопления ОДС, что можно объяснить, вероятно, протеканием вторичных реакций, но в то же время уровень накопления ОДС остается ниже, чем у исходных образцов.

Стойкость резин к воздействию жидких агрессивных сред определяли по изменению массы после воздействия агрессивной среды в соответствии с ГОСТ 9.030–74. Известно, что стойкость резин к агрессивным средам повышается с увеличением концентрации поперечных связей, поскольку последняя затрудняет диффузию агрессивной среды в полимер. Из разных типов поперечных связей в вулканизатах наиболее устойчивыми к действию агрессивных сред являются связи –С–С–, менее стойки моно- и дисульфидные связи и наименее стойки полисульфидные и эфирные связи. Все процессы, ведущие к увеличению неоднородности вулканизационной сетки, неблагоприятно влияют на стойкость резин к агрессивным средам.

В ходе исследований установлено, что при термостатировании в жидкой среде значения равновесной степени набухания термообработанных образцов резин не выходят за пределы значения для исходного образца.

Заключение. Таким образом, в ходе исследований установлено, что наилучший комплекс свойств вулканизатов на основе БНК с пероксидной вулканизирующей группой достигается при термостатировании в среде полиэтиленгликоля в течение 60 мин. При этом образуется стабильная сетка прочных С–С-связей, которая обеспечивает низкий уровень накопления ОДС.

Авторы выражают благодарность Генеральному директору ООО «РЕАМ-РТИ» И. С. Пятову и его сотрудникам за постановку исследовательской задачи, финансирование работ, помощь в проведении испытаний и обобщении результатов.

Литература

1. Двухстадийный процесс вулканизации колец круглого сечения с использованием расплава солей / З. С. Волкова [и др.] // Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий. – 1979. – № 4. – С. 12–14.
2. Осошник, И. А. Производство резиновых технических изделий: учеб. пособие / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова; под общ. ред. Ю. Ф. Шутилина. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. – 972 с.
3. Обеспечение озоностойкости РТИ из резин на основе БНК путем их модификации / И. С. Пятов [и др.] // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С. 14.
4. Стандарт 91/155/ЕЭС. Полиэтиленгликоли. – Clariant, Германия. – 2007.
5. Антиадгезионная смазочная композиция: а. с. СССР 921875, МКИ³ В 29 Н 21/ 04, С 08 L 71/00 / М. Д. Ойхберг, Т. Н. Тугаринова, Н. Г. Клименко, В. Е. Конкин. – № 2914090/23–05; заявл. 23.04.80; опубл. 23.04.82 // Бюл. № 15. – Изобретения. – 1982. – № 43 – С. 28.
6. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / редкол.: В. А. Кабанов (гл. ред.) [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – С. 427–430.
7. Дымент, О. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О. М. Дымент, К. С. Казанский, А. М. Мирошников; под общ. ред. О. Н. Дымента. – М.: Химия, 1976. – 376 с.
8. Попов, А. В. Непрерывные процессы производства неформовых резиновых изделий / А. В. Попов, А. В. Соломатин. – М.: Химия, 1977. – 144 с.
9. Четкин, А. В. Высокотемпературные теплоносители / А. В. Четкин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1971. – 496 с.
10. Козинец, Е. П. Альтернативные способы вулканизации резиновых изделий / Е. П. Козинец // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 110–113.
11. Смесь резиновая невулканизованная марки РС-26 ч: ТУ РФ 2512-013-46521402-2003. – Введ. 12.05.2003. – М.: Машиностроение, 2003. – С. 15.
12. Пероксидная вулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю. В. Коровина [и др.] // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 4–7.