

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Rubber articles are widely used in various branches of industry. Therefore, problem of creation of durable and reliable rubber products is very topical. All these properties are given to rubber during vulcanization and updating. Curing of rubber articles in liquid heat carrier media is considered. The method principle is very simple: the articles are brought into a long hot liquid bath immediately after leaving the press-mold. They are submerged in the liquid and are vulcanized in it. The influence of liquid heat carrier on physico-mechanical properties, hardness and wettability of surfaces of rubber articles is studied. Surface analysis was carried out using SEM method.

Введение. Резинотехнические изделия (РТИ) в настоящее время применяют практически во всех сферах народного хозяйства, и вместе с тем встает задача создания долговечных и надежных резиновых изделий. Все эти свойства придают резине в процессе вулканизации и модификации. Поэтому актуальной на сегодняшний день остается проблема исследований в области изучения и создания новой сырьевой базы, внедрения новых высококачественных видов каучуков, вулканизирующих агентов, технических углеродов, новых методов вулканизации и условий ее проведения [1].

В настоящее время как в отечественной, так и в зарубежной промышленности для изготовления формовых РТИ используются в основном периодические вулканизационные аппараты, среди которых значительную долю занимают вулканизационные прессы с электрическим обогревом плит [2].

В промышленности РТИ известны способы непрерывной вулканизации в жидких теплоносителях. Данный способ характеризуется высокой производительностью процесса, быстрым прогревом вулканизуемого изделия, простотой конструкции, высоким качеством изделий. В качестве жидких теплоносителей для непрерывной вулканизации шприцованных резиновых изделий наиболее часто используются расплавы солей [3, 4].

Эвтектическая смесь нитрит-нитратных солей состоит из дешевых и доступных компонентов (нитрат калия – 53%, нитрат натрия – 7%, нитрит натрия – 40%). Этот сплав обладает высокой теплостойкостью (до 450°C), имеет достаточно высокий коэффициент теплоотдачи, растворим в воде. Вулканизация осуществляется при атмосферном давлении и температуре 170–240°C.

Наиболее широко в промышленности применяются линии фирм «Olivotto» и «Saiag» (Италия), «Troester», «Berstoff» (Германия). Все они работают по одной и той же технологической схеме и включают: червячный дегазационный пресс, вулканизатор, устройства для отмывки, охлаждения, резки и отбора готовых изделий. В некоторые линии включена сушка профиля. Профиль непрерывно протягивается через слой горячего теплоносителя, залитого в

ванну, с помощью гибкой ленты, одновременно выполняющей роль погружного устройства. Поскольку плотность теплоносителя превышает плотность резины, то для погружения профиля в расплавленную массу необходимо применять стальные погружные ленты.

Разновидностью установок для вулканизации в расплаве солей является установка «Спрайсолт» – солеразбрызгивающая установка фирмы «Pirelli». Она представляет собой туннель, в котором передвигается вулканизуемый профиль без погружения его в ванну, а расплав соли попадает на него в виде направленного душа, что исключает деформацию профиля и способствует его движению.

Основная часть. Целью работы являлась разработка альтернативных технологических приемов для производства эластомерных изделий, а именно вулканизации формовых РТИ в две стадии: первая стадия – вулканизации формовых РТИ в пресс-форме при t_{70} (время достижения заданной степени вулканизации 70%, определяемое из кривой кинетики вулканизации); вторая стадия – окончательная вулканизация РТИ в жидком теплоносителе.

Одновременно с этим мы предполагаем, что на второй стадии может протекать процесс химической модификации поверхности резиновых изделий. Известно, что химическая модификация резин позволяет существенно улучшить их физико-механические и физико-химические характеристики, повысить надежность, долговечность и ремонтпригодность изделий без использования новых типов эластомеров и ингредиентов резиновой смеси [5].

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи работы:

- обработка режимов вулканизации;
- оценка влияния жидкого теплоносителя на второй стадии на физико-механические показатели резин;
- исследование структуры поверхности резины до и после вулканизации.

В качестве объекта исследования выбраны резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС) с серной и перекисной вулканизирующей группой, предназначенного для изготовления маслостойких РТИ (табл. 1).

Таблица 1

Рецептура резиновой смеси

Ингредиенты	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
БНКС-18А	100,00
N,N-дитиодиморфолин	2,80
Сера молотая	0,18
Гуанидин Ф	0,30
Тиазол-2МБТ	3,00
Белила цинковые	5,00
Кислота стеариновая	2,00
Ангидрид фталевый	0,75
Углерод технический П-803	129,00
Пластификатор ДБФ	32,00
Пластификатор масло ПН-6	0,02
Смола инден-кумароновая	1,00
Эластид	3,00
Диафен ФП	1,00
Ацетонанил Р	2,00
<i>Итого</i>	282,05

На первоначальном этапе нами была исследована кинетика вулканизации резины на основе каучука БНКС-18А (результаты испытания резиновой смеси на виброреометре ODR 2000 представлены в табл. 2) и одновременно изготовлены образцы прессовым методом с вулканизацией по оптимальному для данной смеси режиму. Двухстадийный процесс вулканизации формовых РТИ включает формование в вулканизационном прессе по режиму t_{70} и вулканизацию в жидком теплоносителе в свободном состоянии без давления по режимам 140°C × 20, 40, 60, 90, 120 и 150 мин. При этом повышенная жесткость нитрильных каучуков способствует сохранению формы РТИ в недовулканизованном виде, что позволяет осуществлять вторую стадию вулканизации [4].

В табл. 3 представлены физико-механические показатели исследуемых резин, полученных существующим прессовым и исследуемым двухстадийным способами.

Таблица 2

Результаты испытания резиновой смеси на виброреометре ODR 2000

Минимальный крутящий момент, дН·м	15,27
Максимальный крутящий момент, дН·м	71,13
Время t_{s2} , необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед., мин	1,32
Время t_{50} достижения заданной степени вулканизации, мин	1,97
Время t_{70} достижения оптимальной степени вулканизации, мин	2,20 (165°C)
Время t_{90} достижения оптимальной степени вулканизации, мин	2,65
Время достижения максимальной скорости вулканизации, мин	2,01

Из данных табл. 3 видно, что исходная резина (полностью свулканизованная в прессе) имеет условную прочность при растяжении 14,47 МПа и относительное удлинение при разрыве 130%. Среди резиновых смесей, вулканизованных в жидком теплоносителе, наиболее близкими физико-механическими показателями к исходной резине обладают резины, вулканизованные в течение 90 мин при 140°C.

Твердость резин, вулканизованных в жидком теплоносителе, практически не отличаются от твердости исходного образца.

В ходе исследования было установлено, что для резин, вулканизованных в жидком теплоносителе, значения остаточной деформации сжатия (ОДС) практически не изменяются (табл. 3). Некоторое уменьшение ОДС наблюдается у образцов резины, вулканизованной по режиму 120 мин × 140°C.

Однако следует отметить тот факт, что при вулканизации резин на основе БНКС с увеличением времени вулканизации на второй стадии наблюдается уменьшение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, т. е. можно констатировать факт деструкции резины.

Таблица 3

Физико-механические показатели исследуемых резин

Резина	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Твердость, Шор А	ОДС, % (воздух, 20% сжатия при 150°C × 24 ч)
Исходная	130	14,47	75	65,05
$t_{70} = 165^\circ\text{C}$, 2 мин 20 с	105	13,23	73	87,2
ЖТ 20 мин × 140°C	125	12,3	76	70,35
ЖТ 40 мин × 140°C	110	13,49	77	69,9
ЖТ 60 мин × 140°C	70	13,76	77	67,65
ЖТ 90 мин × 140°C	80	14,1	77	63,25
ЖТ 120 мин × 140°C	75	13,38	76	57,2
ЖТ 150 мин × 140°C	60	13,53	77	63,2

Физико-механические показатели исследуемых резин

Резина	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Твердость, Шор А
Исходная	130	13,7	70
$t_{70} = 180^{\circ}\text{C}$, 5 мин 45 с	105	12,36	68
ЖТ 20 мин \times 140°C	120	13,0	71
ЖТ 40 мин \times 140°C	115	13,75	71
ЖТ 60 мин \times 140°C	110	13,97	71
ЖТ 90 мин \times 140°C	120	14,15	71
ЖТ 120 мин \times 140°C	130	14,3	71
ЖТ 150 мин \times 140°C	110	15,26	72

Противоположная ситуация наблюдается при вулканизации резин на основе бутадиен-нитрильного каучука с перекисной вулканизирующей группой (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что исходная резина (полностью свулканизованная в прессе) имеет условную прочность при растяжении 13,51 МПа и относительное удлинение при разрыве 110%. С увеличением времени вулканизации на второй стадии условная прочность при растяжении возрастает с 13,75 до 15,26 МПа, при этом относительное удлинение при разрыве остается на одном уровне.

Также определяли остаточную деформацию сжатия (ОДС) в среде воздуха при 150°C в течение 24 ч при 20% сжатии (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что при вулканизации на второй стадии значение ОДС резины, вулканизированной в жидком теплоносителе по режиму 90 мин \times 140°C , аналогично значению ОДС исходной резины – 18,5%. Образец резины, вулканизированной в жидком теплоносителе по

режиму 60 мин \times 140°C , имеет наименьшее значение показателя ОДС, равное 13,1%.

Отсюда следует, что на второй стадии вулканизации особую роль играет состав резиновой смеси, а именно вулканизирующая группа.

Представляло интерес изучить структуру поверхности резины, полученной прессовым методом и вулканизированной в жидкой среде, с применением сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2, 3 представлена топография поверхности исходной резины и резины, вулканизированной в жидком теплоносителе 60 мин \times 140°C .

Как следует из рис. 2, поверхность исходной резины плоская и гладкая.

Однако при изучении поверхности модифицированной резины было обнаружено, что поверхность резины, свулканизированной на второй стадии в течение 60 мин, имеет неоднородную структуру. Такая топография поверхности, на наш взгляд, может оказать влияние на смачиваемость поверхности.

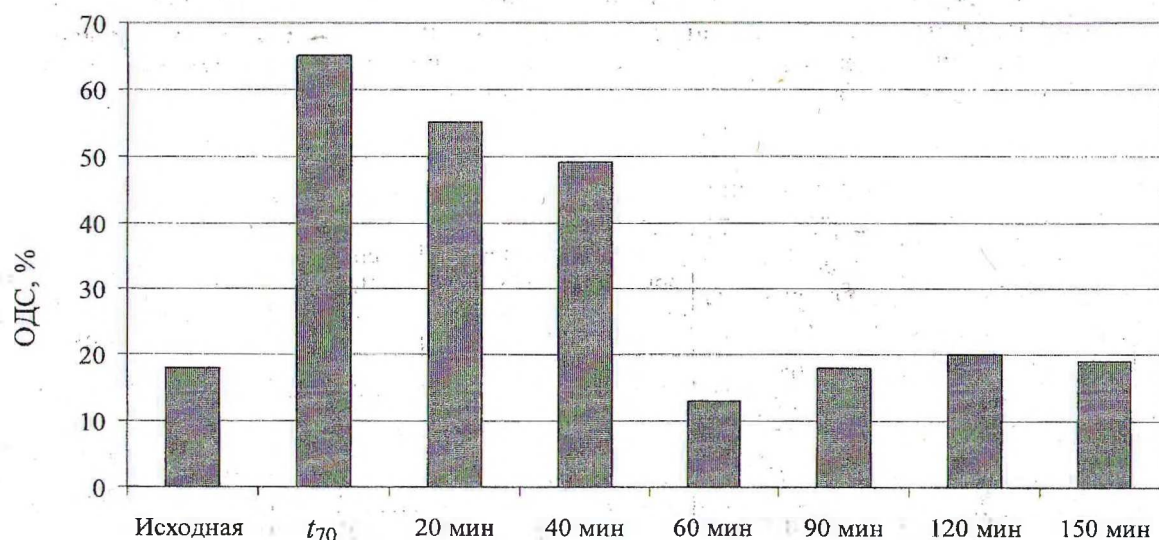


Рис. 1. Остаточная деформация сжатия исследуемой резины



Рис. 2. Изображение поверхности исходной резины

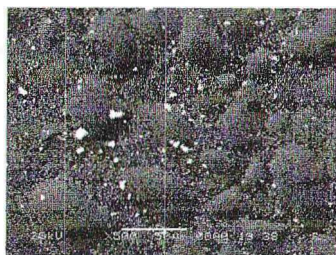


Рис. 3. Изображение поверхности резины, вулканизированной в ЖТ по режиму 60 мин × 140°C

Действительно, при определении краевого угла смачиваемости определили, что по сравнению с исходной резиной смачиваемость поверхности резины, вулканизированной в жидком теплоносителе на второй стадии вулканизации по режиму 60 мин × 140°C, несколько выше, т. е. в процессе двухстадийной вулканизации меняется структура поверхности резины. Другими словами, можно, меняя топографию поверхности, управлять смачиваемостью.

Заключение. Таким образом, при вулканизации формовых РТИ предложенным спо-

собом наблюдаются следующие положительные моменты:

1. Исключается стадия промывки профиля РТИ после вулканизации от находящегося на его поверхности остатка жидкого теплоносителя.

2. Основные физико-механические показатели исходной и модифицированной резины находятся в пределах погрешности.

3. Можно варьировать с использованием данной технологии значением ОДС.

4. Изменяется топография поверхности, а следовательно, можно управлять смачиваемостью поверхности.

Литература

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевурдяев. – Минск: Эксим, 2000. – 288 с.

2. Современные пути интенсификации технологических процессов производства и повышения качества резиновых изделий / Н. В. Прозоровская [и др.]. – М.: ИПКНЕФ-ТЕХИМ, 1983. – 138 с.

3. Харчевников, В. М. Вулканизация резиновых изделий / В. М. Харчевников, С. Н. Корчемкин. – Л.: Химия, 1984. – 96 с.

4. Оборудование для двухстадийной вулканизации резиновых колец / А. С. Дамов [и др.] // Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий. – 1980. – № 5. – С. 22–24.

5. Тугорский, И. А. Химическая модификация эластомеров / И. А. Тугорский, Е. Э. Потапов, А. Г. Шварц. – М.: Химия, 1993. – 304 с.