

РАЗРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ, РАБОТОСПОСОБНЫХ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

**А.В. Артеменко, *В.И. Логинов, В.А. Глаголев, Л.Р. Люсова,
Ю.А. Наумова*

**ЗАО «РУСТ-95»*

Рассмотрены основные аспекты создания резинотканевых материалов и формирования конструкции мембран на их основе, широко применяемых в различных областях техники в качестве чувствительных элементов приборов и силовых элементов регуляторов. В работе отражены вопросы, связанные с выбором полимерной основы, типа текстильного корда, проведено изучение свойств эластомерного мембранного материала и его поведения в рабочем интервале температур.

Резиновые и резинотканевые мембраны нашли широкое применение в различных областях техники в качестве чувствительных элементов приборов и силовых элементов регуляторов. Это связано со специфическими свойствами мембран – малой жесткостью, большими и обратимыми деформациями, работоспособностью в широком интервале температур, высокой прочностью и герметичностью. Такие свойства мембран обусловлены использованием резины в качестве конструкционного материала в области высокоэластической деформации.

Из всего многообразия мембран и их назначения можно выделить две основные функции: 1) мембраны – чувствительные элементы приборов; 2) мембраны, передающие усилие при действии давления. В первом случае – это гофрированные мембраны и определяющие их характеристики: чувствительность и стабильность характеристики прогиба в широком интервале температур. Во втором случае – силовые плоские мембраны и их основное свойство – прочность. Такое методическое разделение позволяет сконцентрировать внимание на основных вопросах исследования мембран [1].

Разработка механизма работы мембран и методов их контроля обеспечивает повышение качества их изготовления и стабильность характеристик при эксплуатации. Расширение темпера-

турного диапазона работоспособности мембран и увеличение их долговечности повышает эффективность устройств, в которых они используются. Так как характеристики мембран существенно зависят от действия механических (величина деформаций, характер и схема нагружения) и немеханических факторов (температура, время), то успешное решение поставленных задач требует учета особенностей поведения композиционного резинотканевого материала в этих условиях.

Целью настоящей работы является разработка эластомерных мембранных материалов и плоских мембран, работоспособных в широком диапазоне температур и рабочих сред (жидкие и газообразные углеводороды, воздушная среда со следами углеводородов, вода и т.д.), выдерживающих требуемое рабочее давление (табл. 1).

В зависимости от условий применения резинотканевые материалы изготавливают из натуральных и синтетических волокон. Ткани из натуральных волокон (шелковая и хлопчатобумажная ткань) широко используют благодаря эластичности (шелк) и устойчивости к многократным изгибам (х/б), однако прочность этих тканей невысока и теплостойкость недостаточна (до 130°C).

Из тканей на основе синтетических волокон широко используются полиамидные.

Таблица 1. Требования к мембранам и резиноканевым материалам.

1	Температурный интервал эксплуатации	-50 ÷ 80 °С (I) 20÷100 °С (II)
2	Среда	I. Воздух со следами углеводородов II. Вода, пар
3	Толщина мембранного полотна	0.25 мм 0.60 мм
4	Рабочее давление: I. 0,25 мм II. 0,6 мм	≤1 МПа ≤4МПа
5	Прочность связи резина-ткань	≥ 2 кН/м

Таблица 2. Свойства технических тканей.

Наименование показателей	Ткань капроновая техническая 56003				Ткань капроновая техническая 56023	
	непропитанная		пропитанная		пропитанная	
	основа	основа	уток	уток	основа	уток
Относительная влажность воздуха, %	63		63		63	
Толщина ткани, мм	0.09	0.09	0.11	0.11	0.29	0.29
Объемная масса ткани, г/см ³	0.49	0.48	0.41	0.37	0.55	0.55
Заполнение массы ткани, %	43	43	43	32	47.6	47.5
Разрывная нагрузка, Н	430	367	423	385	931	931
Относительное удлинение ткани, %	24	24	24	24	26	26
Относительная разрывная нагрузка ткани, кН/(кг·м)	39.4	33.5	29.2	29.6	58.1	56.2

Полиамидные ткани характеризуются высокой прочностью, в несколько раз превышающей прочность натуральных тканей, повышенной эластичностью и износоустойчивостью, устойчивостью к действию щелочей и масел. Их используют для мембран, эксплуатирующихся при температуре до 127 °С [2]. Однако прочность связи резины с текстилем низкая, поэтому ткани подвергаются специальной адгезионной обработке, например резорцин-формальдегидной смолой, винилпиридиновым латексом или резорцином, эпоксидной смолой № 89 [3].

Основной уровень эксплуатационных свойств мембраны определяется выбором ткани, комплексом ее физико-механических свойств. Учитывая

требования по толщине и выдерживаемому рабочему давлению, при создании мембранного полотна использовали два типа полиамидной ткани – капрон марки 56003 и 56023. Свойства выбранных технических тканей приведены в табл. 2.

В качестве полимерного покрытия для текстильного материала используются резины, термопласты, термоэластопласты. При изготовлении мембранных материалов применяются каучуки общего и специального назначения, их комбинации и резиновые клеи на их основе.

Одна из основных функций полимерного материала в мембранах это обкладка, то есть защита ткани, основного слоя, от агрессивных сред [1]. В связи с этим важной задачей при разработке

мембранного материала является выбор резиновой смеси в соответствии с требуемым уровнем физико-механических свойств резин, характером их изменения под действием агрессивных сред, морозостойкостью и прочностью связи

системы резина-ткань.

В работе проведено исследование трех эластомерных композиций на основе каучука специального назначения БНКС-18 АМН [4], отличающихся содержанием наполнителя и пластификатора (табл. 3).

Таблица 3. Физико-механические свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 АМН.

Наименование показателей	Шифр резиновой смеси								
	№ 1			№ 2			№ 3		
	исходные	после выдержки 72 ч в воде	после выдержки 72 ч в нефти	исходные	после выдержки 72 ч в воде	после выдержки 72 ч в нефти	исходные	после выдержки 72 ч в воде	после выдержки 72 ч в нефти
Условное напряжение при удлинении 200%, МПа	8.0	7.9	7.7	9.3	9.7	9.4	6.9	7.4	6.7
Условная прочность при растяжении, МПа	10.2	9.7	9.3	11.1	11.5	10.6	10.4	10.8	9.0
Относительное удлинение, %	250	244	250	290	300	300	300	300	270
Остаточное удлинение, %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Сопротивление раздиру, кН/м	16.2	19.0	14.6	25.1	27.0	19.8	15.0	21.5	18.9
Температура хрупкости, °С	-62			-50			-53		
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению	0.46			0.38			0.40		

Учитывая уровень физико-механических свойств резин, характер их изменения под действием контактных сред – воды и углеводородов, а также особенности поведения резиновых смесей в технологическом процессе изготовления мембранного полотна, в дальнейшем при создании эластомерного мембранного материала на базе второй и третьей композиций проводились дальнейшие исследования.

При создании эластомерных мембранных материалов одной из важнейшей проблемы является обеспечение требуемого уровня прочности связи системы резина – ткань.

Для повышения прочности связи с резиной осуществляли дополнительную обработку полиамидных тканей клеевыми составами на основе исследуемых резиновых смесей в органических растворителях, содержащими активный компонент – промотор адгезии – бифункциональные соединения, продукты взаимодействия пространственно-затрудненных фенолов и хинондиоксимов (ЭХ-1) [5, 6]. В работе для обеспечения показателя прочности связи резина-ткань не менее 2 кН/м были приготовлены эластомерные клеи, представляющие собой растворы резиновых смесей №2, №3 в этилацетате с различной концентрацией

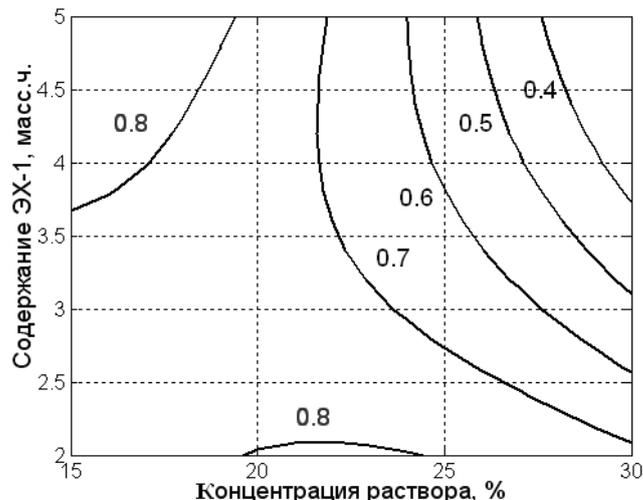
– 15%, 20% и 30% и содержанием ЭХ-1 от 2 до 5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Полученные результаты представлены в виде контурных графиков, харак-

теризующих зависимость адгезионной прочности (кН/м) системы резина – ткань от концентрации клевого раствора и содержания промотора адгезии ЭХ-1 (рис. 1).



Ткань капроновая техническая 56003 пропитанная



Ткань капроновая техническая 56003 непропитанная

Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности от концентрации раствора и содержания промотора адгезии (резиновая смесь № 2).

Анализ данных свидетельствует о том, что уровень прочности связи резина – ткань в области исследованных концентраций значительно ниже в случае использования непропитанной технической капроновой ткани. Следует отметить, что оптимальной концентрацией при изготовлении пропиточных составов на основе исследованных смесей является концентрация 20%, как по технологическим соображениям – способности к нанесению, так и по уровню адгезионной прочности (рис. 1).

Исследование влияния содержания технологической добавки, выступающей в роли промотора адгезии, потребовало проведения дальнейших исследований в интервале его концентраций от 2 до 4 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. При изготовлении пропиточных растворов использовали часть растворителя, приблизительно 70%, остальную часть

вводили с предварительно растворенным в этилацетате промотором адгезии. Готовые пропиточные составы выдерживали 3-4 дня. Результаты представлены в табл. 4. В скобках указаны значения коэффициента вариации, с помощью которого проведена оценка разброса показателей относительно среднего арифметического значения.

Таким образом, уровень прочности соответствует требуемому – не менее 2 кН/м, и, независимо от состава резиновой смеси для клевого состава, целесообразным является введение промотора адгезии ЭХ-1 в количестве 2-3 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Изготовление мембранного материала осуществлялось согласно схеме, представленной на рис. 2. Резиновую смесь можно наносить на ткань следующими способами: шприцеванием или каландрованием.

Таблица 4. Влияние содержание ЭХ-1 на адгезионную прочность системы резина - ткань, кН/м.

Содержание ЭХ-1, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука	Шифр резиновой смеси	
	№1	№ 2
2	2.6 (8.2%)	2.0 (10.3%)
4	2.2 (8.7%)	2.2 (4.6%)

К мембранным полотнам предъявляются ряд требований, таких как отсутствие поверхностных дефектов, равномерность толщины резинового слоя, гладкая поверхность, гибкость (эластичность). Поэтому с целью обеспечения требуемой толщины мембранного полотна

и формирования качественного монолитного эластомерного покрытия, полотно изготавливали на клеепромазочной машине (шпреди́нг-машине) путем нанесения нескольких слоев (штрихов) резинового клея на ткань (суровье) путем неоднократного пропускания ткани через машину.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАННОГО ПОЛОТНА

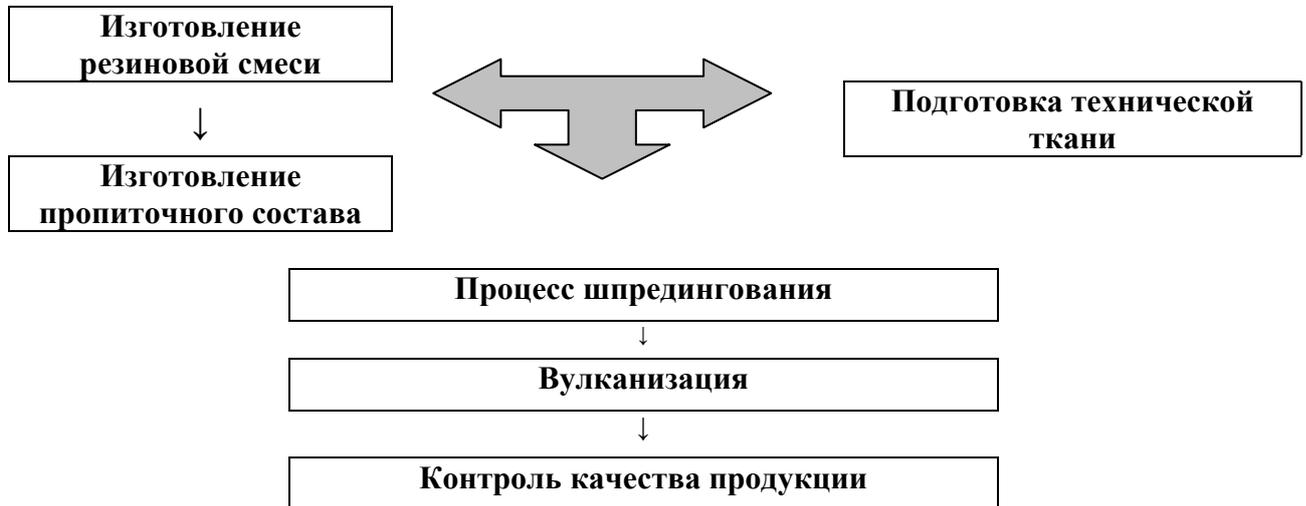


Рис. 2. Схема изготовления мембранного полотна.

Для мембранных полотен заданной толщины на капроновую техническую ткань наносили от 1 до 3 штрихов жидкого клея, затем 5-30 штрихов густого, при этом использовали жидкие клеи с концентрацией 1:(4-5), густые – 1:(2-3).

Чтобы клей пропитал ткань, первые штрихи (слои) чаще всего наносят более жидким клеем и при меньшей скорости машины, последующие штрихи – более густым клеем. При заданном количестве штрихов расход резиновой смеси на каждый штрих зависит от концентрации клея [7]. В рассматриваемом случае расход смеси за один штрих составил 25 г резиновой смеси на 1 м² капроновой технической ткани (артикул 56003 ПР Э89). Расход эластомерного материала составил на 7 погонных метров ткани при ширине 0.85 м – 2 кг резиновой смеси. Для обеспечения требуемой прочности связи резина-ткань состав жидкого клея содержал промотор адгезии ЭХ-1.

После шпреди́нгования прорезиненные ткани поступают на вулканизацию. Вулканизация мембранного полотна осуществляли в одноэтажном гид-

равлическом прессе. Схема пресс-формы показана на рис. 3.

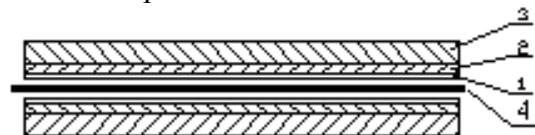


Рис. 3. Схема пресс-формы:
1 – стальной лист с зеркальной обработкой поверхности толщиной 1 мм; 2 – резиновый лист; 3 – стальная плита, 4 – прорезиненная ткань.

Процесс вулканизации осуществлялся в соответствии со следующими технологическими параметрами: температура процесса – 151°C, давление прессования – 50-60 атм (5-6 МПа), время вулканизации – 30 мин.

Эластомерное покрытие и армирующий текстиль выбирают исходя из требований обеспечения оптимальных свойств мембранного материала в зависимости от назначения и условий эксплуатации мембран с учетом конструкции и технологии изготовления будущего изделия. Основные показатели, по которым оценивают композиционный эластомерный материал плоских мембран,

это – разрывная нагрузка и относительное удлинение.

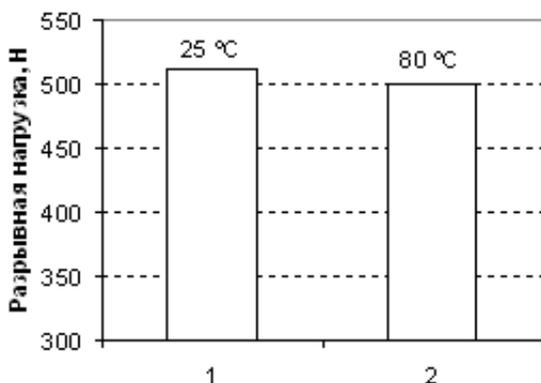


Рис. 4. Изменение прочности мембранного полотна при растяжении под действием температуры

(1 – темп. 25°С, время выдержки – 0 мин., 2 – темп. 80°С, время выдержки – 20 мин.).

Расширение температурного диапазона работоспособности материала мембран повышает срок службы мембраны, а, следовательно, и эффективность устройств, в которых они используются. По этой причине в работе проведено исследование изменения прочностных характеристик эластомерного мембранного материала под действием температуры (рис. 4).

Анализ полученных результатов показывает, что при кратковременном повышении температурного интервала эксплуатации плоских мембран, изготовленных на основе разработанного мембранного полотна, эластомерный

композиционный материал сохраняет на высоком уровне значение прочностных характеристик.

Подводя итог работы по созданию мембранного полотна, работоспособного в агрессивных средах, согласно требованиям, предъявляемым к плоским мембранам, следует сделать следующие выводы:

1. Исследованы и рекомендованы типы технической ткани в зависимости от требований по толщине мембранного полотна и уровня выдерживаемого рабочего давления.

2. Осуществлен выбор резиновых смесей с учетом физико-механических свойств, характера их изменения в зависимости от действия среды, морозостойкости эластомерного материала.

3. Предложены способы крепления эластомерного покрытия к полиамидной ткани, разработаны клеевые составы, и исследовано влияние на прочность связи системы резина-ткань содержания промотора адгезии ЭХ-1.

4. Отработана технология изготовления мембранного полотна толщиной 0.25 мм, шириной 800 мм, сохраняющего работоспособность при контакте с маслами, топливом, водой, смазкой, бензином, природным газом, воздухом, сжиженным нефтяным газом.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шпиндлер, В.М. Исследование параметров резинотканевых материалов, определяющих работоспособность мембран. / В.М. Шпиндлер – Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.17.12 / Шпиндлер Владимир Максевич. – М., 1977 – 203 с.
2. Лепетов, В.А. Расчеты и конструирование резиновых изделий / В.А.Лепетов, Л.Н. Юрцев. – Л.: Химия, 1987. – 408 с.
3. Шмурак, И.Л. Технология крепления шинного корда к резине / И.Л. Шмурак, С.А. Матюхин, Л.И. Дашевский. – М.: Химия, 1993. – 129 с.
3. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е.Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М: Издательство «Эксим», 2000. – 288 с.
4. Люсова, Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных композиций / Л.Р. Люсова: автореф. дис...докт. тех. наук: 05.17.06 / Люсова Людмила Ромуальдовна. – М., 2007. – 50 с.
5. Карпов, В.Н. Оборудование предприятий резиновой промышленности. / В.Н. Карпов. – М.: Химия, 1987. – 336с.
6. А.С. 1557152 СССР, МКИ⁵ С 09 J 111/00. Адгезионная композиция / В.А. Глаголев [и др.] (СССР). – 4309204/23 – 05; заявлено 25. 09.87; опубл. 15.04.9. Бюл. № 14. 3 с.
7. Соснина, И.А. Производство прорезиненных тканей методом шпредингования / И.А. Соснина. – М.: Химия, 1991. – 32 с.