

Румянцева Т.Ю., Румянцев В.В.

ДП "Український науково-дослідний конструкторсько-технологічний інститут еластомерних матеріалів і виробів". Україна, Дніпропетровськ

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ БЛОКОВАНИХ ПОЛІЗОЦІАНАТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ГУМ НА ОСНОВІ БУТАДІЄН-НІТРИЛЬНИХ КАУЧУКІВ

Анотація

У роботі вивчався вплив блокованого ϵ -капро-лактамом поліізоціаната (модифікатор БКТ-3) на властивості гум на основі нітрильних каучуків і розроблені рецепти гумових сумішей, що містять модифікатор БКТ-3.

Abstract

Influence of blocked polyisocyanates on properties of rubbers on a basis of butadiene-nitrile rubbers is studied.

Гумометалеві вироби експлуатуються в багатьох галузях техніки, у відмінних режимах навантажень, температурних умовах і середовищах. Від роботи гумометалевих виробів часто залежить надійність роботи усього механізму, машини чи агрегату [1]. Вирішальним фактором, що обумовлює термін придатності та надійність гумометалевих виробів, є міцність адгезійного з'єднання на границі гума – армуючий матеріал. Поряд з цим, якщо руйнування в деталі відбувається по гумі, підвищення її пружньо-міцностних і втомних властивостей також дозволяє поліпшити експлуатаційні характеристики виробів. Отже, окрему зацікавленість щодо ГТВ представляють модифікатори, які виявляють як адгезійну активність, так і позитивно впливають на міцнісні та втомлювальні властивості гум [1, 2].

На цей час модифікація каучуків є одним із найбільш доступних способів поліпшення якості еластомерних матеріалів, так як дозволяє виробляти гуми з заданими властивостями, суттєво не змінюючи технологію виробництва гумових виробів. Однак відсутність теоретичних уявлень щодо впливу модифікаторів на структурні та хімічні перетворення еластомерів створює суттєві ускладнення в роботі по їх створенню для гум, які експлуатуються у режимах багаторазових деформацій, теплового і озонного старіння, зносу [1, 3]. Тому актуальним було провести дослідження БКТ-3, як модифікатора та протистарювача [3, 4].

Підвищення надійності та експлуатаційних властивостей гумотехнічних виробів, які використовуються в нафтовидобувному обладнанні в екстремальних умовах півночі має велику актуальність. Важливою складовою частиною поршне-

вих бурових насосів є гумові діафрагми сферичних пневмокомпенсаторів, які забезпечують зменшення коливання тиску в нагнітальних трубопроводах. Умови роботи діафрагм визначаються наступним: контакт з промивною рідиною, що містить нафту до 20% за об'ємом, луги, утеплювачі (барит, магнезит), при максимальному тиску до 320 кгс/см² (31,5 МПа) в інтервалі температур від 0 до 80°C.

Гуми, з яких виготовляють ці ГТВ, повинні забезпечувати наступні вимоги: умовна міцність при розтязі, не менш 17,5 (180) МПа (кгс/см²); відносне подовження при розриві, не менш 500%; відносне залишкове подовження після розриву 30%; твердість 55–65 ум.од. за Шор А; міцність зв'язку гуми з металом, не менш 3,95 МПа; змінення маси після набрякання в стандартній суміші: ізооктан-толуол у співвідношенні 7:3 протягом 24 год. за температурою (23±2)°C – 30%. Гумові суміші на основі каучуку СКН-40АСМ не повністю відповідають цим вимогам. Виходячи з аналізу відомих даних з експлуатації діафрагм було доцільним оцінити можливість покращення властивостей гум за рахунок модифікації їх блокованими поліізоціанатами зі структурною формулою:

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{NHC(O)N(CH}_2)_5\text{C(O)}]_2$ (продукт БКТ-3).

Дослідження проводили щодо гумової суміші на основі каучуку СКН-40 АСМ. В якості наповнювача використовувався технічний вуглець П-803. Модифікатор БКТ-3 вводили до рецепту в кількості від 0,75 до 5,0 м.ч.

Встановлено, що концентрація модифікатора БКТ-3 впливає на реологічні властивості гумових сумішей. Збільшення вмісту БКТ-3 призводить до подовження індукційного періоду та часу досягнення оптимуму вулканізації у порівнянні з контрольною гумовою сумішшю.

Згідно з результатами, наведеними в таблиці 1, ступінь вулканізації дослідних гум на 15% вище ніж у контрольної; пружньо-міцнісні показники дослідних гум вище ніж у контрольної як за нормальних умов, так і після теплового старіння. Найвища адгезійна міцність у гуми з вмістом модифікатора БКТ-3 1,5 м.ч. за нормальних умов. Але після теплового старіння найкращі властивості мали гуми з 2,25 м.ч. БКТ-3.



Фізико-механічні властивості гум з різним вмістом БКТ-3

Найменування показників	Контрольна гума	Дослідні гуми з різним вмістом БКТ-3, мас. ч.					
		0,75	1,0	1,5	2,25	3,0	5,0
Умовне напруження за 100% подовженням, МПа	7,8	8,2	7,6	9,5	8,3	7,6	8,04
Умовна міцність при розтязі, МПа; за:							
- нормальних умов	9,0	9,8	9,4	10,3	9,8	9,6	9,7
- 100°C протягом 48 годин	10,1	10,9	10,8	11,3	11,6	11,3	10,9
Відносне подовження при розриві, %; за:							
- нормальних умов	180	170	225	165	235	155	210
- 100°C протягом 48 годин	150	140	175	155	130	140	150
Міцність зв'язку гуми з металом, МПа	7,4	7,8	7,2	8,0	8,0	8,0	8,0

Слід зазначити, що міцність адгезійного з'єднання гума-сталь у дослідних гум, які містять модифікатор БКТ-3 в концентрації 1,5–5,0 мас. ч. вище за контрольну гуму та гуми що містять БКТ-3 в кількості 0,75–1,0 мас. ч. Тому, для підвищення адгезії, використання модифікатора БКТ-3 в кількості до 1,0 мас. ч. недоцільно. Встановлено, що введення БКТ-3 підвищує теплостійкість гум. Оптимальні концентрації БКТ-3 складають 1,5–2,25 м.ч., за яких проявляється найкращий комплекс технологічних, технічних і адгезійних властивостей дослідних гум.

Відомо, що в стандартних гумах в якості противтомлювача використовують нафтам-2. З вище наведених результатів, можна зазначити, що модифікатор БКТ-3 підвищує теплостійкість гум, тому було доцільним оцінити можливість зменшення вмісту протистарювачів у гумах, які містять модифікатор БКТ-3 в оптимальній концентрації 1,5 мас. ч., та повного вилучення нафтаму-2 через введення БКТ-3. Введення модифікатора БКТ-3 і зменшення вмісту протистарювача впливає на кінетику вулканізації. Зміна концентрації нафтаму-2 і БКТ-3 викликає зменшення індукційного періоду і подовження часу досягнення оптимуму вулканізації. Пружно-міцнісні показники дослідних гум за нормальними умовами знаходяться на рівні з контрольною. Відсутність нафтаму-2 впливає на втомну витривалість. Гуми з БКТ-3 без нафтаму-2 мають менший опір втомленню, ніж контрольні. З підвищенням вмісту БКТ-3 втомна витривалість зростає. При спільному введенні БКТ-3 та нафтаму-2 спостерігається підвищення цього показника на 29%. Спільне використання БКТ-3 і нафтаму-2 дозволяє зменшити вміст нафтаму-2 в 2 рази і підвищити втомлювальну витривалість на 35%.

Слід зазначити, що міцність з'єднання гуми з металом у дослідних гумах з БКТ-3 на 25% більш ніж у контрольній. Таким чином, встановлена можливість прямої заміни нафтаму-2 на БКТ-3 в гумах на основі бутадієн-нітрильних каучуків з оптимальним вмістом 1,5–2,25 мас.ч.

Для поліпшення випускної форми БКТ-3 були введені технологічні домішки в кількості 10, 20, 30% і умовно названі БКТ-10, БКТ-20 та БКТ-30, відповідно. Ефективність зразків з добавками порівнювали з ефективністю вихідного БКТ-3.

За даними таблиці 2 пружно-міцнісні властивості дослідних гум знаходяться на рівні з серійною. Опір втомлюванню гум з БКТ-10, БКТ-20 і БКТ-30 підвищився на 22% за гуму з БКТ-3 і на 44% за контрольну. Міцність зв'язку гуми з металом у дослідних гум вище, ніж у серійних і на рівні з контрольною. Найкращі фізико-механічні властивості спостерігались у гум з БКТ-30. Таким чином, усі показники гум з БКТ-30 вище за серійну, контрольну з БКТ-3 та гуми з БКТ-10 і БКТ-20.

При використанні модифікатора БКТ-3 можна знижувати концентрацію протистарювачів в 2 рази з підвищенням фізико-механічних та адгезійних властивостей, а при вилученні протистарювачів властивості знаходяться на рівні з серійними.

Таким чином, встановлена можливість введення до складу гумових сумішей домішок блокуваних полізоціанатів, що дає можливість підвищити комплекс фізико-механічних властивостей гум на основі СКН-40АСМ, зменшити кількість протистарювача нафтаму-2. Впровадження результатів роботи дозволить підвищити надійність експлуатації бурових насосів і зменшити витрати на планові та позапланові ремонти.

Таблиця 2

Фізико-механічні показники гумових сумішей

Найменування показників	Контрольна гума	Дослідні гуми			
		БКТ-3	БКТ-10	БКТ-20	БКТ-30
Умовне напруження за 300% подовження, МПа	6,7	6,7	6,3	6,8	7,1
Умовна міцність при розтязі, МПа; за:					
- нормальних умов	16,3	15,7	15,7	15,8	16,5
- 100°C протягом 24 годин	16,8	7,0	17,4	17,3	17,7
Відносне подовження при розриві, %; за:					
- нормальних умов	575	580	605	580	570
- 100°C протягом 24 годин	530	510	565	520	515
Опір роздиранню, кН/м	37	39	39	45	46
Твердість за Шор А, ум.од.	59	66	66	66	66
Еластичність з відскоку, %	44	42	42	42	42
Опір багаторазовому розтягу, тис. циклів	40,9	48,3	52,6	58,3	66,3
Міцність зв'язку гуми з металом, МПа	7,6	> 8,0	7,7	> 8,0	> 8,0

Література

1. Терещук М.М., Ігнатенко А.С. та інші. Розробка та дослідження композиційних промоторів адгезії гум до армуючих матеріалів // Хімічна промисловість України, 1997. — № 2. — С. 3–8.

2. Тарасова Т.С. Исследование и разработка изоцианатсодержащих клеев для соединения литевых полиуританов с металлами: Дис ... канд. техн. наук: 18.04.78. — М.: НИИШП, 1978. — 163 с.

3. Тарасова Т.С., Кофман Л.С., Корнилова Н.С. О влиянии состава и толщины пленки изоцианатсодержащих адгезивов на прочность крепления ими литевых эфируретановых эластомеров к металлам // Каучук и резина, 1979. — № 7.

4. Тихонова Н.П., Гинзбург Л.В., Донцов А.А. Особенности образования адгезионных связей при креплении резин к металлам с помощью изоцианатов // Каучук и резина, 1987. — № 1. — С. 14–17.