

ISSN 0022 9466

# Каучук и резина

12  
1981



$R_2=R_3=160$  мм,  $\tau_p=20$  мин,  $T_{cp}^*=160$  °С,  
 $T_{cp}=25$  °С равнялись:

$$\begin{aligned}d_1 &= -0,0003R_1, & d_2 &= -0,000173R_2, \\d_3 &= -0,000173R_3, & f_1 &= d_1/R_1, \\f_2 &= d_2/R_2, & f_3 &= d_3/R_3, \\g_1 &= -(0,0003)^2/R_1, & g_2 &= -(0,000173)^2/R_2, \\g_3 &= -(0,000173)^2/R_3.\end{aligned}\quad (6)$$

Определенные из расчетов  $u_{гр}=u(x)$ ,  $v_{гр}=v(y)$ ,  $w_{гр}=w(z)$  не превышали по абсолютной величине по  $u \sim 0,6$  мм, по  $v$  и  $w \sim 0,8$  мм, т. е. максимальные значения составляли 0,5 %.

В то же время температурные усадки так же, как и разница в усадках по различным направлениям [2] — анизотропия усадки, приводящая к различию ее знаков в разных направлениях, при высоких давлениях вулканизации существенно больше по сравнению с полученными термоупругими деформациями.

Таким образом, проведенные расчеты подтвердили экспериментальные данные: значения ани-

зотропной усадки существенно больше, чем ожидаемые по теории термоупругости, а характер усадок (однородные в одинаковых направлениях и разные по знакам в различных направлениях) не отвечает термоупругим. Причину анизотропии послевулканизационной усадки резин пресовой вулканизации не следует искать в термоупругих явлениях.

Большинство РТИ, для которых важна прецизионность размеров, существенно менее массивно и термоупругие явления для них еще менее значительны.

#### Литература

1. Лукомская А. И., Волкова Э. С., Быкова Н. Н. — В кн.: Качество изделий полимерного машиностроения. Труды ВНИИРТмаш. Тамбов, 1974, с. 127—134.
2. Волкова Э. С. и др. — Каучук и резина, 1972, № 3, с. 24—25, 1974, № 3, с. 31—33.
3. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., Высшая школа, 1967, 600 с.

Статья поступила в редакцию 3/ХII 1980 г.

Лукин А. С., Сиднев В. А., Гриблат М. П., Комкова А. Д.

(НИИАТМ, ВНИИСК им. С. В. Лебедева)

УДК 621-762:678  
642.028

## Исследование скорости отверждения силиконовых герметиков-прокладок

Жидкие силиконовые композиции холодного отверждения находят все более широкое применение как высокоэффективные уплотняющие материалы. Способы их получения и свойства подробно описаны в литературе [1]. Особый практический интерес вызывают однокомпонентные силиконовые герметики. В их состав входит латентный сшивающий агент, действие которого проявляется в присутствии влаги (катализатора), легко проникающей в материал в процессе открытой выдержки на воздухе.

Весьма перспективной областью применения однокомпонентных силиконовых герметиков является уплотнение разъемных соединений: фланцев, стыковочных узлов и т. п., например, в автомобильной технике [2, 3]. Формование эластичной твердой прокладки из жидкой композиции происходит непосредственно на месте монтажа. Поэтому исходные материалы такого типа иногда называют жидкой прокладкой. Жидкие силиконовые герметики обладают хорошими герметизирующими свойствами вследствие способности свободно распределяться между соединяемыми поверхностями с эффективным заполнением всех микро- и макродефектов, а также прак-

тически полного отсутствия усадки при отверждении. Желательно также, чтобы жидкая композиция обладала тиксотропными свойствами. Это препятствует ее чрезмерному растеканию в процессе открытой выдержки, особенно на негоризонтальной поверхности. Адгезия отвержденного материала к рабочей поверхности должна быть достаточно низкой для легкого, а иногда и многократного разбора соединения и удаления старой прокладки при ремонте. С целью уменьшения адгезии одну из рабочих поверхностей можно покрывать масляной пленкой или другим антиадгезионным слоем. К жидким прокладкам предъявляют и ряд других специальных требований по вязкости, цвету, прочности и относительному удлинению при разрыве, термостойкости, маслу- и бензостойкости.

За рубежом большой опыт в области разработки и применения силиконовых герметиков-прокладок накоплен фирмами «Three Bond» (Япония), «Loctite Europe» (Австрия), «Dow Corning», «General Electric» (США) и др. [4, 5].

В СССР также разработан ряд силиконовых композиций для использования в качестве жидких герметиков-прокладок [6].

Представляло интерес изучить влияние ряда параметров на скорость отверждения силиконовых герметиков-прокладок. Для исследований были выбраны компаунды КЛТ-75 и КЛ-20. Они представляют собой пастообразные композиции белого цвета с вязкостью 25,0—125,0 Па·с на основе высокотермостойких и морозостойких силиконовых каучуков, обеспечивающих возможность длительной эксплуатации материала в интервале температур от -60 до 250 °С в условиях ограниченного доступа воздуха. Композиции отверждаются практически без усадки. Отвержденные материалы характеризуются незначительной адгезией к рабочей поверхности, прочностью при растяжении 1,2—2,5 МПа и относительным удлинением 120—150 %. Компаунд КЛ-20 в отвержденном состоянии обладает высокой маслостойкостью. Эти материалы выпускают в герметичных тубах. Целесообразный способ нанесения жидких композиций на рабочую поверхность в практических условиях определяется технологией сборки. В условиях конвейерного производства применяют специальные автоматические или полуавтоматические дозаторы, обеспечивающие полную герметичность системы [5].

Скорость отверждения жидких композиций оценивали по изменению герметизирующей способности материала. Герметизирующую способность определяли по давлению пробоя, при котором начинается утечка рабочей жидкости через соединение. При прочих равных условиях давление пробоя ( $P$ ) однозначно связано со степенью завершенности реакции сшивания ( $\beta$ ). В свою очередь скорость химической реакции (где  $\tau$  — время) однозначно связана со скоростью

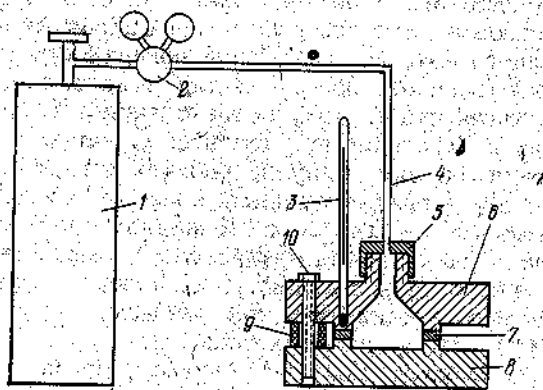
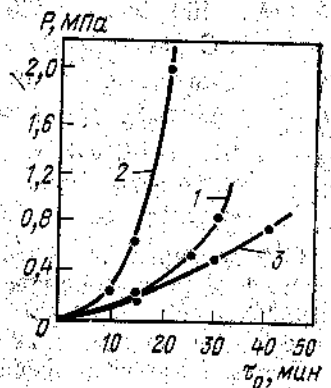


Рис. 1. Схема установки для исследования скорости отверждения жидких герметиков-прокладок в лабораторных условиях:

1 — газовый баллон с азотом или углекислым газом; 2 — редуктор; 3 — медный трубопровод; 4 — накидная гайка М12; 5 — верхний фланец; 6 — герметик-прокладка; 7 — нижний фланец; 8 — тарированная втулка; 9 — болт М10 (3×120°).

Рис. 2. Зависимость давления пробоя  $P$  от времени открытой выдержки  $\tau_0$  (условия испытаний:  $T = 20$  °С, относительная влажность воздуха  $\varphi_{в} = 75\%$ , время закрытой выдержки  $\tau_3 = 30$  мин).

1 — КЛТ-75, межфланцевый зазор  $h = 0,3$  мм; 2 — КЛ-20,  $h = 0,13$  мм; 3 — КЛ-20,  $h = 0,3$  мм.



повышения давления пробоя при одном и том же значении  $P$ :

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{d\beta}{dP} \cdot \frac{dP}{d\tau} = f(P) \cdot \frac{dP}{d\tau}$$

С учетом этого можно изучать влияние ряда параметров на скорость отверждения, а также сравнивать различные исходные композиции. Для испытаний используют фланцевое приспособление, снабженное системой регулирования давления (рис. 1).

Основные характеристики фланцевого приспособления: внешний диаметр —  $50 \pm 0,1$  мм; внутренний диаметр —  $30 \pm 0,1$  мм; расстояние между выступами (база) —  $12,000 \pm 0,005$  мм; высота тарированных втулок —  $(12,000 + h)$  мм, где  $h$  — зазор (несколько значений); объем рабочей камеры —  $18$  см<sup>3</sup>; шероховатость рабочей поверхности — 2,5 (ГОСТ 2.309—73); материал — Ст. 40Х (ГОСТ 4543—71).

Рабочие поверхности фланцев предварительно очищают от механических загрязнений и обезжиривают. Жидкую композицию наносят на нижний фланец равномерно по центру рабочей поверхности. Для обеспечения требуемой величины межфланцевого зазора на нижний фланец ставят тарированные втулки. После необходимой открытой выдержки устанавливают верхний фланец и приспособление стягивают болтами. Небольшой избыток жидкой композиции, выступающий по периметру рабочей поверхности фланцев, удаляют шпателем. В конце процесса закрытой выдержки фланцевое приспособление заполняют с помощью шприца рабочей жидкостью (например, маслом АС-8) и подсоединяют к системе повышенного давления. Испытания проводят путем ступенчатого подъема давления (0,1 МПа в 1 мин) до пробоя. О нарушении герметичности судят по утечке рабочей жидкости, наблюдая за местом соединения фланцев через прозрачный защитный экран. Для повышения точности получаемых результатов время закрытой выдержки (заданное) и время испытания можно суммировать. Давление, при котором происходит разгерметизация,

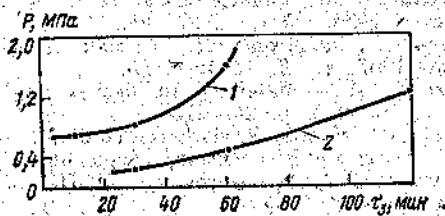


Рис. 3. Зависимость давления пробоя  $P$  от времени закрытой выдержки  $\tau_0$  (условия испытаний:  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_{\text{в}}=75\%$ ):  
1 — КЛТ-75,  $h=0.3$  мм,  $\tau_0=30$  мин; 2 — КЛ-20,  $h=0.13$  мм,  $\tau_0=10$  мин.

принимают за давление пробоя. Максимальное давление пробоя, которое можно определить на установке, зависит от типа редуктора. В данном случае оно составляло 2 МПа.

Следует обратить внимание на одну особенность методики: жидкий материал в процессе отверждения не подвергается действию контактного давления (вес верхнего фланца передается на тарированные втулки). Это вызвано одним из специфических назначений жидких герметиков-прокладок: хорошо уплотнять зазоры даже в отсутствие давления на материал [5]. Такое требование обусловлено неравномерностью, как правило, контактного давления вследствие ряда обычных дефектов изделий при изготовлении.

Результаты проведенных испытаний представлены на рис. 2—5. Полученные зависимости  $P$  ( $\tau$ ) по форме, очевидно, соответствуют начальным участкам S-образных кривых отверждения. При дальнейшем сшивании величина  $P$  резко возрастает. Сравнительные испытания компаундов КЛТ-75 и КЛ-20 в идентичных условиях (см. рис. 2, кривые 1 и 3) показали, что скорость отверждения первой композиции в 1,3—1,4 раза выше, чем второй. Это обусловлено ее несколько большей реакционной способностью.

Как и следовало ожидать, влияние открытой выдержки на скорость отверждения значительно сильнее, чем закрытой (см. рис. 2 и 3, кривые 1

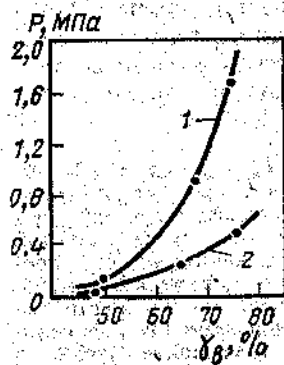


Рис. 4. Зависимость давления пробоя  $P$  от относительной влажности воздуха  $\gamma_{\text{в}}$  (условия испытаний: КЛТ-75,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $h=0.13$  мм,  $\tau_0=10$  мин):  
1 —  $\tau_0=20$  мин; 2 —  $\tau_0=10$  мин.

и 2). Скорость отверждения силиконовых композиций при прочих равных условиях пропорциональна количеству влаги (катализатора), попавшей в материал в процессе открытой выдержки. Концентрация влаги определяется главным образом длительностью открытой выдержки (вплоть до образования поверхностной пленки) и относительной влажностью воздуха (см. рис. 4). Поэтому исследования необходимо проводить в помещении с регулируемым микроклиматом. Интересно, что процесс отверждения протекает с заметной скоростью лишь при относительной влажности воздуха выше 40%. Этот факт объясняется, видимо, тем, что при меньшей влажности скорость улетучивания (испарения) воды существенно превышает скорость ее диффузии внутрь материала. Это следует учитывать при организации технологических участков до нанесения силиконовых герметиков-прокладок. Поскольку колебания атмосферной

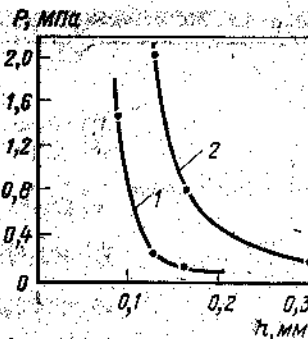


Рис. 5. Зависимость давления пробоя  $P$  от величины межфланцевого зазора  $h$  (условия испытаний:  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_{\text{в}}=75\%$ ):  
1 — КЛТ-75,  $\tau_0=5$  мин,  $\tau_0=10$  мин; 2 — КЛ-20,  $\tau_0=20$  мин,  $\tau_0=30$  мин.

влажности могут быть весьма значительны, целесообразно в случае необходимости использовать искусственное увлажнение воздуха.

Герметичность соединения при данных геометрических характеристиках соединяемых поверхностей также существенно зависит от величины зазора между ними (см. рис. 5). Вследствие диффузии воды в материал отверждение прокладки происходит от поверхности вглубь. При этом массовая скорость диффузии резко снижается с увеличением глубины. Поэтому в зависимости от максимальной величины уплотняемых зазоров и относительной влажности воздуха можно регулировать длительность открытой и закрытой выдержек.

Таким образом, методика позволяет контролировать процесс отверждения данных материалов, исследовать влияние многих существенных параметров на его скорость, а также осуществлять выбор, контроль и регулирование технологических параметров отверждения для производственных условий.

## Литература

1. Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гринблат М. П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л., Химия, 1975. 112 с.
2. Бровак Г. В., Ильин В. М., Талручи О. В., Тулякова А. С. Применение анаэробных герметизирующих составов и жидких прокладок в конструкции автомобиля. Обзорная информация. М., НИИНавтопром, 1979. 56 с.
3. Вижанский А. М., Гайдамавичене М. И. — Автомоб. пром-сть, 1979, № 1, с. 27—28.
4. Нодзаки Х., Фурукава Ц., Сасаки Х. — Сэнсан Кэнкю, 1967, т. 19, № 4, с. 23.
5. Vaccari J. A. — Materials in design engineering, 1977, v. 86, N 5, p. 24—27.
6. Лунин А. С., Сиднев В. А., Хижик В. И. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Полимеры и автомобиль будущего». Л., ОНПО «Пластполимер», 1979, с. 31—33.

Статья поступила в редакцию 26/ХII 1980 г.

# Ингредиенты

Мухина Г. И., Соломатин А. В., Сорокина Л. А.  
(НИИРП) ▲

УДК 678.046.84:678.028

## Применение 4,4'-биссульфазиддифенилоксида в качестве порообразующего и вулканизирующего агента

Продукты разложения некоторых органических порообразователей способствуют сшиванию отдельных типов эластомеров и дают возможность получать пористые резины без применения серы и ускорителей вулканизации. При этом скорости сшивания и порообразования должны быть согласованы. Использование органических порообразователей [1, с. 172], оказывающих бифункциональное действие, позволяет совместить эти процессы и обеспечить их относительную синхронность.

Известен целый ряд порообразователей, относящихся к классу азосоединений, таких, как диазоаминобензол (ДАБ) и его производные [2], азодикарбонамид (ЧХЗ-21) [3], азодиизобутиронитрил (ЧХЗ-57) и другие, которые обладают также и сшивающими свойствами при введении в эластомеры определенного типа.

В зависимости от условий вулканизации можно получать монолитные и пористые изделия. В резиновой промышленности разработан [4] и широко применяется непрерывный способ изготовления пористых деталей на основе натрий-

бутадиенового каучука (СКБ) с использованием бифункционального порообразователя ЧХЗ-57. Вулканизация осуществляется в среде жидкого теплоносителя — глицерина при температуре 135—145 °С. Однако поскольку порообразователь и продукты его разложения токсичны, представляет практический интерес изыскание новых соединений, оказывающих бифункциональное действие: сшивание и порообразование эластомеров общего назначения.

Были исследованы резины на основе СКМС-30АРКМ-15 и СКД, полученные с применением 4,4'-биссульфазиддифенилоксида в качестве вулканизирующего и порообразующего вещества.

4,4'-биссульфазиддифенилоксид (диазид СДО) относится к классу сульфазидов и может быть синтезирован из 4,4'-биссульфогидраиддифенилоксида при взаимодействии с нитритом натрия в среде уксусной кислоты [5]. Температура разложения чистого продукта 156—165 °С, а в композициях 98—140 °С. С целью обеспечения стабильности при хранении выпускные формы 4,4'-биссульфазиддифенилоксида флегматизируют дибутилфталатом, содержание которого