

ХИМИЧЕСКИЕ, НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ И ПИЩЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 678.058:539.4

РАЗРАБОТКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИНОВЫХ КЛЕЕВ

А.А. Букин, В.Г. Однолько, С.Н. Хабаров

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

Рецензент Г.С. Баронин по представлению С.И. Дворецкого

Ключевые слова и фразы: набухание каучука; пластикация; предварительное набухание; приготовление резинового клея.

Аннотация: Рассмотрены вопросы разработки технологии и оборудования для приготовления резиновых клеев с использованием процессов предварительного набухания каучука и его последующего растворения, осуществляемых в одном аппарате. Описаны экспериментальные исследования кинетических закономерностей процесса набухания каучуков и реологических свойств клеевых композиций с использованием стадии предварительного набухания каучука на модельных смесителях малого объема с рабочими органами валкового типа. Представлена математическая модель процесса набухания каучуков и расчета мощности, расходуемой на смешение.

В последние годы неуклонно возрастает использование в промышленности и быту различных полимерных клеев, что обуславливает создание новых, более эффективных процессов их производства. До настоящего времени увеличение объема выпуска клеев происходило в основном за счет переоснащения производств однотипным оборудованием с увеличенным рабочим объемом. В качестве альтернативного пути интенсификации технологического процесса предпочтительнее создание нового оборудова-

Букин А.А. – кандидат технических наук, доцент кафедры «Переработка полимеров и упаковочное производство» ТГТУ; Однолько В.Г. – кандидат технических наук, профессор кафедры «Конструкция зданий и сооружений» ТГТУ; Хабаров С.Н. – кандидат технических наук, доцент кафедры «Переработка полимеров и упаковочное производство» ТГТУ.

ния, разработка новых или совершенствование существующих технологий.

Приготовление резиновых клеев на большинстве предприятий осуществляется по устаревшим технологиям, на энерго- и металлоемком оборудовании с низкой производительностью. Поэтому усовершенствование технологии и оборудования процессов клееприготовления является актуальной задачей.

Анализ информационных источников и материалов предприятий клеепроизводителей показал, что для интенсификации процессов клееприготовления перспективным является использование предварительного набухания каучука, как отдельной стадии процесса, а также применение аппарата с валковой конструкцией рабочих органов на стадии смешения. На основании изложенного поставлены следующие задачи:

- 1) разработать технологию приготовления резиновых клеев с использованием процессов предварительного набухания каучука и его последующего растворения, осуществляемых в одном аппарате;
- 2) провести экспериментальные исследования кинетических закономерностей процесса набухания каучуков и реологических свойств клеевых композиций;
- 3) разработать математическую модель процесса набухания каучука, позволяющую рассчитать оптимальное время клееприготовления;
- 4) вывести критериальную зависимость для расчета мощности, расходуемой на смешение клеевой композиции;
- 5) провести экспериментальные исследования эффективности процесса клееприготовления с использованием стадии предварительного набухания каучука на модельных валковых смесителях малого объема.

Для исследований были выбраны каучуки, различающиеся по химическому составу и структуре: хлоропеновый каучук наирит СРБК и натуральный каучук смокед-шитс, наиболее широко применяемые в производстве резиновых клеев. По данным научно-исследовательского института эластомерных материалов и изделий наиболее массовый объем производства имеют следующие марки клеев: 88-Н (на основе наирита СРБК); резиновый торговых марок «А» и «Б» (на основе смокед-шитса) и 4508 (также на основе смокед-шитса).

В качестве растворителей использовали нефрас С2-80/120 и этилацетат.

Исследование кинетических закономерностей процесса набухания каучуков и резиновых смесей проводилось весовым методом. Было изучено влияние формы и размеров образцов, температуры и предварительной пластикации каучука на степень и скорость его набухания.

В результате проведенных экспериментальных и аналитических исследований производственных данных по процессам приготовления резиновых клеев установлено, что для повышения интенсивности процесса набухания полимерный материал необходимо подвергать предварительной пластикации, используя для набухания материал в виде листов толщиной 4...6 мм, возможно свернутых в рулоны, а также увеличивать температуру взаимодействующих компонентов в процессе набухания.

При пластикации уменьшается молекулярная масса каучука и снижается величина силы, необходимой для деформации цепи его макромоле-

кул, в результате чего процесс набухания ускоряется. Однако, следует контролировать время пластикации во избежании деструкции макромолекул каучука и, как следствие, снижения прочностных свойств клеевой пленки. Кроме того, при достижении некоторого значения времени пластикации, начинает снижаться степень набухания (рис. 1). Для интенсификации процесса набухания и сохранения прочностных характеристик клеевого соединения нами было предложено подвергать набуханию навеску каучука, составленную из частей с разной степенью пластикации. Из рис. 2 видно, что степень набухания относительно быстро растет в интервале 25...50 %-ной доли дополнительно пластицированного каучука в общей массе навески.

Использование каучука в виде листов толщиной менее 4...6 мм усложняет его пластикацию и набухание, так как увеличивается продолжительность операций снятия листов с вальцов и загрузки их в емкость для набухания, такие листы склонны к слипанию, что приводит к неравномерному их набуханию и, в конечном итоге, к неоднородности готового клея.

С повышением температуры увеличивается подвижность молекул каучука и растворителя, вследствие чего растворитель быстрее и глубже проникает в каучук. Это ускоряет процесс набухания каучука и резиновой смеси (рис. 3).

При температуре выше 313...318 К происходит интенсивное испарение растворителя клеевого раствора, что приводит к увеличению его концентрации.

Расчет мощности на приготовления клеевой композиции и, соответственно, мощности электродвигателя привода роторов смесителя является одной из главных задач параметрического расчета оборудования. Для выполнения этого расчета необходимо знать реологические свойства клеевых композиций. Для их исследования использовалась установка, собранная на базе разрывной машины.

На машине была установлена вискозиметрическая приставка, позволяющая проводить реологические исследования методом двух капилляров. В результате проведения экспериментов построены реологические зависимости. Поскольку для конкретного инженерного расчета смесителя необходимы численные значения реологических констант, входящих в степенное уравнение, то соответствующие значения были определены по кривым течения, построенным в логарифмических координатах (рис. 4). Характер течения исследованных растворов показывает, что данные растворы относятся к псевдопластичным жидкостям, и к ним можно применить степенной закон течения.

Анализ процессов приготовления резиновых клеев показал, что для их интенсификации необходимо сокращать время смешения, которое является определяющим в цикле клееприготовления и, соответственно, в энергозатратах процесса.

Мощность, расходуемая в процессе смешения, является вторым важным параметром, определяющим энергозатраты. В связи с этим, определенный практический интерес представляло выявление факторов, которые в наибольшей степени влияют на указанные параметры процесса и качество готового клея, а также количественной оценки степени их влияния. С этой целью были разработаны модельные смесители малого объема, на

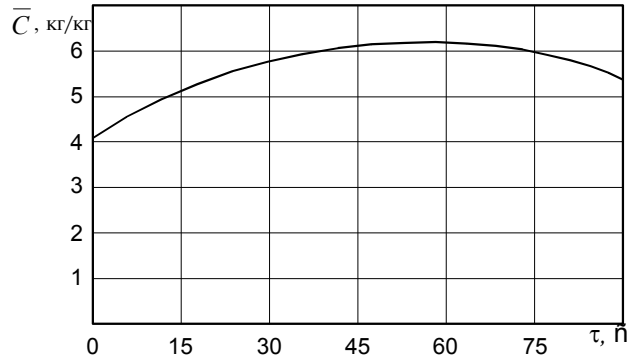


Рис. 1 Зависимость степени набухания гранул натурального каучука от времени его предварительной пластикации

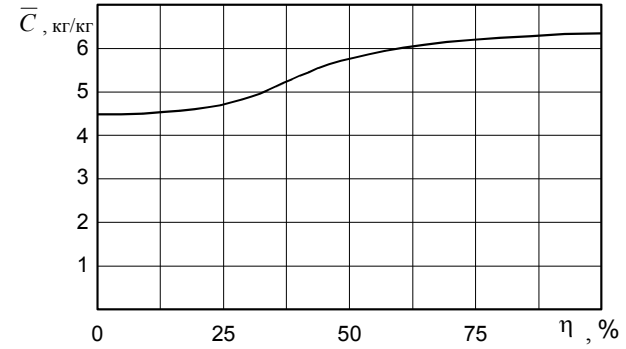


Рис. 2 Зависимость степени набухания гранул натурального каучука от доли пластицированного каучука в навеске

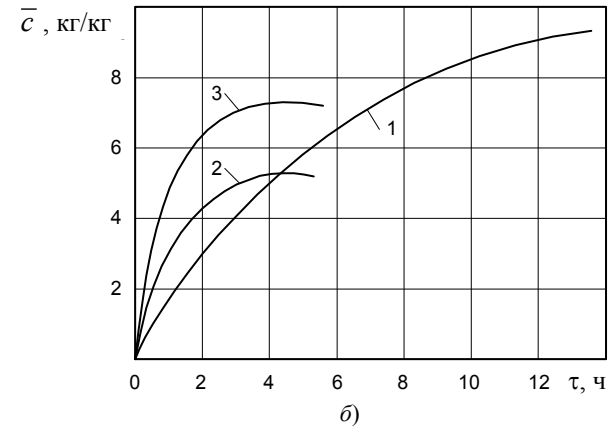
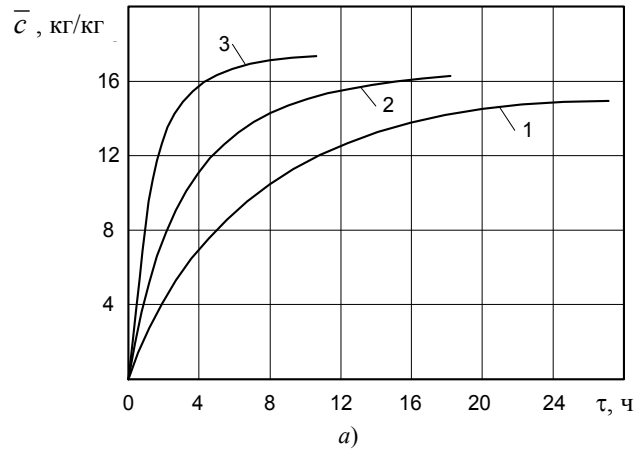


Рис. 3 Кинетика набухания образцов натурального каучука (а) и образцов резиновой смеси 4508 (б) в нефрасе С2-80/12: 1 – 293 К; 2 – 303 К; 3 – 313 К

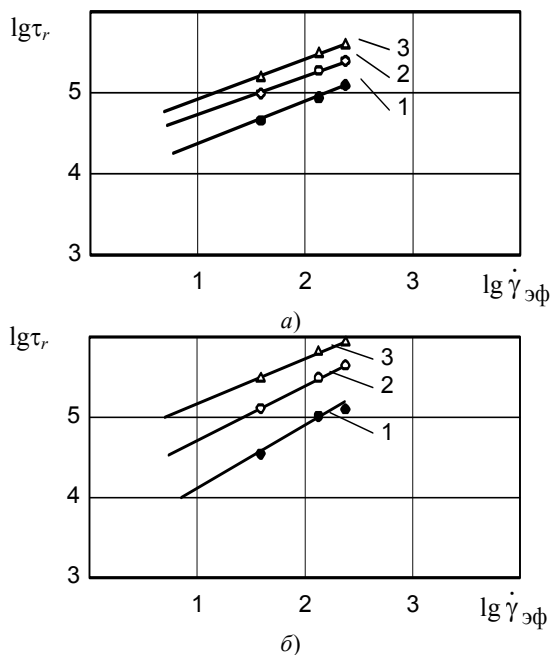


Рис. 4 Реологические зависимости для раствора натурального каучука (а) и раствора резиновой смеси 4508 (б) в нефрасе С2-80/120:

а – 1; 2; 3 – концентрация каучука в растворе – 40, 50, 70 %, соответственно;
 б – 1; 2; 3 – концентрация каучука в растворе – 60, 70, 80 %, соответственно

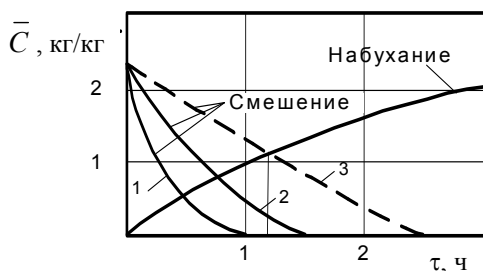


Рис. 5 Зависимость времени приготовления резинового клея при совмещении процессов набухания и смешения для резинового клея 88-Н

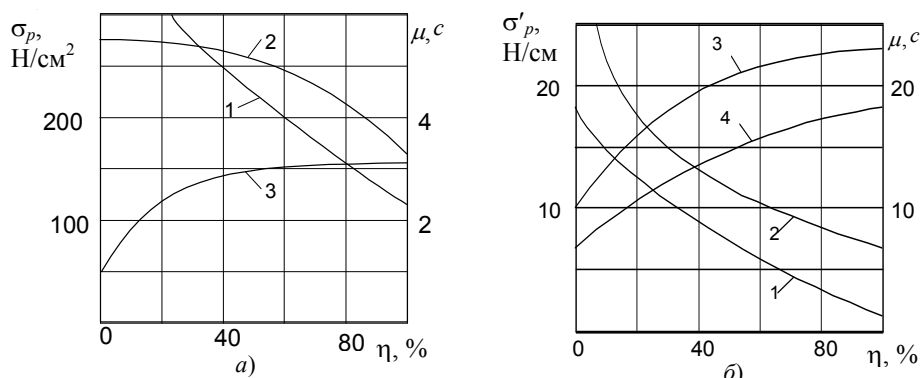


Рис. 6 Зависимость прочности клеевого соединения (а), а также вязкости клеев (б) от доли дополнительно пластицированной части навески:

а – 1, 2, 3 – изменение вязкости, когезионной и адгезионной прочности, соответственно;
 б – 1, 2 – изменение вязкости, клеев марки «А» и 4508; 3, 4 – изменение прочности связи при расслаивании для резиновых клеев марки «А» и 4508

которых исследовалось влияние частоты вращения рабочих органов, формы и размеров исследуемого полимерного материала, его пластичности и времени предварительного набухания, а также режима реверса во вращении рабочих органов. В результате исследований установлено, что наибольшее влияние на процесс клееприготовления оказывает предварительное набухание каучука, которое значительно сокращает время смешения и мощность, потребляемую в процессе смешения. Так, при совмещении процессов набухания и смешения (параллельного их проведения), время смешения сокращается в 1,5 – 2 раза, а средняя мощность при смешении – в 2 – 3 раза по сравнению с проведением процесса клееприготовления без использования стадии предварительного набухания (рис. 5).

Однако, предварительное набухание имеет отрицательную сторону, которая проявляется в увеличении вязкости готового клея и снижении склеивающей способности. Установлено, что улучшить качество клея возможно в результате предварительной дополнительной пластикации каучука до проведения процесса его набухания (рис. 6).

Причем, при определенном сочетании навесок каучука с разной степенью его пластикации и величин пластичности навесок становится возможным не только вернуть утраченные качественные показатели клеев, но и улучшить их примерно на 10 %. Было установлено, что относительно высокие показатели прочностных характеристик клеевых соединений при сохранении показателя вязкости клеев, отвечающего требованиям технических условий, находятся в интервале 30...50 % доли дополнительно пластицированной части навески с пластичностью в 1,5 – 2 раза превышающей пластичность остальной части навески.

Установлено, что для улучшения однородности клея и сокращения времени смешения необходимо периодически изменять направление вращения роторов смесителя для устранения «застойных» зон.

В качестве математического описания процесса набухания использовалось дифференциальное уравнение диффузии для плоской неограниченной пластины с произвольными начальными условиями. Так как пластина полностью погружена в растворитель и концентрация растворителя у поверхности пластины постоянна, то внешние граничные условия – это условия первого рода. Целесообразность рассмотрения процесса на полупластине обусловлена его симметричностью относительно оси пластины, что было учтено введением соответствующего условия симметрии.

Полученная система уравнений (1) – (4) решена с использованием метода разделения переменных

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right], \quad (1)$$

где $0 \leq x \leq R$, $0 \leq \tau \leq \infty$; $C(x, \tau)$ – текущая концентрация растворителя в пластине каучука; D – коэффициент диффузии; R – полутолщина пластины;

$$C(x, 0) = F(x), \quad (2)$$

где $F(x)$ – функция начального распределения растворителя по полутолщине пластины R ;

$$C(R, \tau) = C_g = \text{const}, \quad (3)$$

где C_g – концентрация растворителя у поверхности пластины.

$$\frac{\partial C(x, 0)}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

Решение имеет вид (5) – (6).

$$C(x, \tau) = C_g + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos\left(\mu_n \frac{x}{R}\right) \exp\left(-\bar{D} \frac{\mu_n^2}{R^2} \tau\right), \quad (5)$$

где $\mu_n = \frac{\pi}{2} + \pi n$, \bar{D} – эффективный коэффициент диффузии;

$$A_n = \frac{2}{R} \int_0^R (F(x) - C_g) \cos\left(\mu_n \frac{x}{R}\right) dx. \quad (6)$$

Определение среднеобъемной концентрации проводилось по формуле

$$\bar{C}(x, \tau) = C_g + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\mu_n} A_n \cdot \exp\left(-\bar{D} \frac{\mu_n^2}{R^2} \tau\right). \quad (7)$$

На основе полученной модели разработана методика учета изменения толщины пластины при набухании и зависимости коэффициента диффузии от концентрации, заключающаяся в следующем. В пределах небольшого интервала времени $[0, \tau_p]$ расчет концентрации ведется при постоянных значениях полутолщины и коэффициента диффузии. В момент времени τ_p имеем определенный профиль концентрации и среднеобъемную концентрацию, которой соответствует определенная полутолщина набухшей пластины R_p .

В следующий момент времени $\tau = 2\tau_p$ будем иметь новые профиль концентрации $C(x, \tau)$ и среднеобъемную концентрацию, а соответствующую полутолщину пластины определим по формуле

$$R = \frac{2R_p \bar{C}(\tau_p)}{\sqrt{C_g^2 + 4C_g \frac{R_p}{R_0} \bar{C}(\tau_p) - C_g}}. \quad (8)$$

Для очередного интервала времени вновь решается задача (1) – (4) с новыми значениями полутолщины и коэффициента диффузии. В качестве начального условия используется деформированный расчетный профиль концентраций, определяемый по уравнению

$$F(x) = \frac{R_p}{R} C\left(x \frac{R_p}{R}, \tau_p\right). \quad (9)$$

При этом интеграл в уравнении (6) берется аналитически, и новые коэффициенты A_n вычисляются по уравнению

$$A_n = \frac{2}{\mu_n} C_g \left(\frac{R_p}{R} - 1\right) (-1)^n + \frac{R_p}{R} A_{np} \cdot \exp\left(-\bar{D}_p \left(\frac{\mu_n}{R}\right)^2 \tau_p\right), \quad (10)$$

где индекс «р» соответствует значениям предыдущего интервала времени.

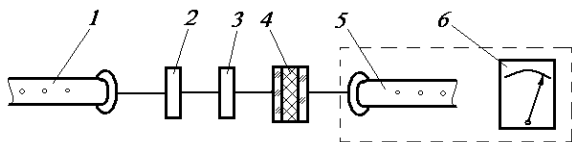


Рис. 7 Измерительная система для локальных значений концентрации растворителя в образце полимерного материала:

1 – газовый лазер; 2 – диафрагма; 3 – поляриод;
4 – диффузионная ячейка; 5 – фотометрическая головка;
6 – блок питания и управления

Модель позволяет расчетным путем определять поле концентраций растворителя в набухающем образце во времени, а также среднее значение концентрации, общее количество растворителя и толщину образца как функции

времени. Модель может быть использована для определения времени достижения заданной средней концентрации растворителя.

Для расчета моделируемого процесса набухания использовались коэффициенты диффузии, которые определялись двумя методами: сорбционным (зональным) методом с помощью кинетических кривых набухания и методом, основанным на измерении электродвижущей силы гальванического преобразователя в различных сечениях исследуемых образцов.

Для контроля локальных значений концентрации растворителя в полимерном материале использовались оптический метод и устройство для его реализации, представленное на рис. 7.

Проверка адекватности разработанной математической модели проведена путем сопоставления расчетных и экспериментальных кривых зависимости среднеобъемной концентрации растворителя от времени набухания образца и полей концентрации растворителей по полутолщине образца на стадиях набухания при организации независимых экспериментов. Анализ результатов свидетельствует об адекватности разработанной модели реальному физическому процессу (рис. 8).

Интенсификация процесса клееприготовления с учетом выявленных закономерностей предварительного набухания каучука возможна за счет совмещения во времени процессов набухания и смешения. С учетом данных, представленных на зависимостях (см. рис. 5) установлено, что оптимальным является процесс, при котором набухание и смешение проходят с одинаковой длительностью τ^* и могут быть реализованы в одном аппарате (рис. 9). С практической точки зрения это время τ^* является наиболее важным фактором расчета проектируемого смесительного оборудования.

Полученные в ходе экспериментальных исследований закономерности приготовления резиновых клеев на основе натурального каучука в модельных смесителях малого объема распространены на другие типоразмеры смесителей и марки резиновых клеев. Для вывода обобщенной формулы, определяющей мощность перемешивания, использовался метод анализа размерностей. Принимая во внимание неньютоновское поведение клеевых композиций и учитывая, что критерии Re_m и Fr_m зависят от частоты вращения перемешивающего органа, была произведена замена критерия Re_m на Ga_m . В результате была получена критериальная зависимость (11) позволяющая рассчитать мощность, расходуемую на приготовление резинового клея в смесителях валкового типа в пределах исследованных диапазонов скорости сдвига и концентрации клеевых растворов (рис. 10).

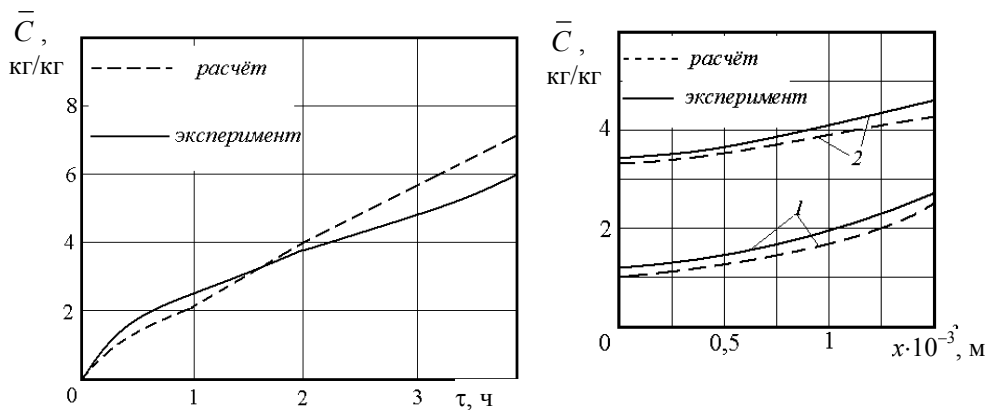


Рис. 8 Адекватность математической модели и реального физического процесса:
1, 2 – при τ равном 1/2 и 2 ч, соответственно

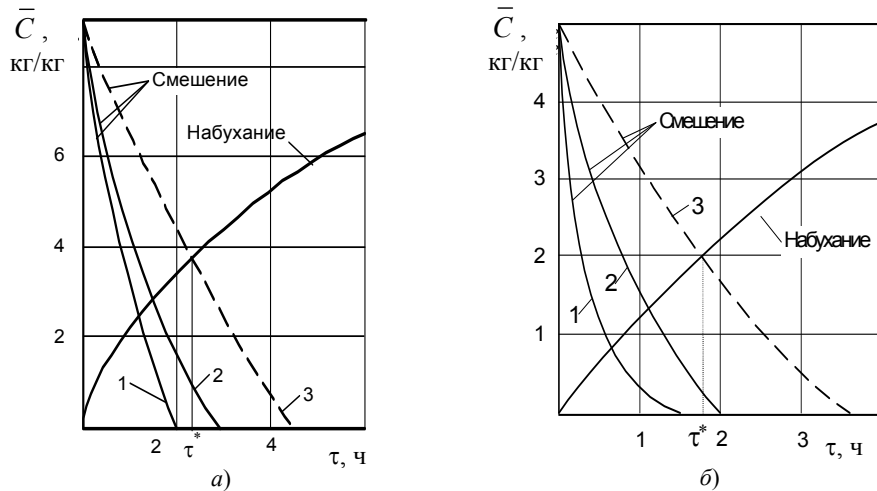


Рис. 9 Определение времени приготовления резинового клея при совмещении процессов набухания и смешения:

a – клей марки «А»; b – клей 4508; 1, 2, 3 – зависимость времени смешения от степени предварительного набухания для смесителей с рабочим объемом смесительной камеры 1, 12 и 400 л, соответственно

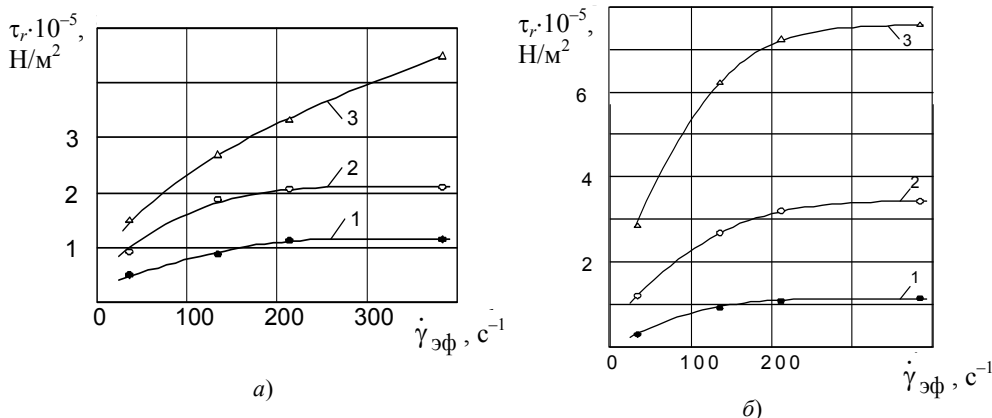


Рис. 10 Зависимость напряжения сдвига от эффективной скорости сдвига для раствора натурального каучука (a) и резиновой смеси 4508 (b) в нефрасе С2-80/120:
1, 2, 3 – концентрация каучука в растворе: a – 40, 50, 70 %, соответственно;
 b – 60, 70, 80 %, соответственно

$$N = 4,3878\rho n^3 d^5 (Ga_M)^{-0,95} (Fr_M)^{-0,41}, \quad (11)$$

где ρ – плотность жидкости; n – частота вращения рабочих органов смесителя; d – диаметр рабочих органов.

На основе анализа результатов исследований предложен способ получения резинового клея, интенсифицирующий процесс клееприготовления и обеспечивающий повышение когезионных и адгезионных свойств клея. Способ заключается в том, что 30...50 % резиновой смеси от общего количества навески подвергают дополнительной пластикации до уровня пластичности в 1,5 – 2 раза превышающего пластичность оставшегося количества резиновой смеси, с последующим предварительным набуханием в растворителе всей массы. Для осуществления этого способа необходима конструкция смесителя, которая позволила бы совместить в одном аппарате процессы предварительного набухания каучука и его дальнейшей гомогенизации и растворения до концентрации готового клея, что привело бы к повышению производительности смесителя и снижению мощности привода смесителя.

Development of New Technology for Rubber Glue Production

A.A. Bukin, V.G. Odnolko, C.N. Khabarov

Tambov State Technical University

Key words and phrases: rubber swelling; plastisizing; preliminary swelling; rubber glue production.

Abstract: Matters of developing technology and equipment for rubber glue production using the processes of preliminary rubber swelling and its further dissolution in one apparatus are studied. Experimental research into kinetic mechanism of rubber swelling process and rheological properties of glue composites using the stage of preliminary rubber swelling on model mixers of small volume with roller-type working parts is described. Mathematical model of rubber swelling and calculation of power given to mixing is presented.

© А.А. Букин, В.Г. Однолько, С.Н. Хабаров, 2006