

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДЛЯ УПЛОТНЕНИЙ ТРУБОПРОВОДНОЙ АРМАТУРЫ

Семенов Ю. В., Зерщиков К. Ю., ООО «Константа-2», г. Волгоград

Не будет преувеличением сказать, что наибольшее распространение в уплотнительной технике получили эластомерные материалы (резины). Это объясняется сочетанием двух основных присущих этим материалам свойств. Благодаря способности к обратимой высокоэластической деформации эти материалы могут на протяжении длительного времени, практически в течение всего периода эксплуатации, поддерживать достаточный уровень контактного давления в сопряжении и таким образом обеспечивать герметичность. Невысокая твердость позволяет перекрывать все каналы утечек в контакте с более твердыми, в частности со стальными, поверхностями при относительно невысоком уровне контактного давления. Поэтому этот тип материалов широко используется для герметизации различных гидравлических и пневматических узлов, подвижных и неподвижных соединений, в частности трубопроводной арматуры и насосов.

На сегодняшний день существует большой выбор резин, отличающихся диапазоном температур эксплуатации, уровнем механических свойств, а также стойкостью к воздействию агрессивных сред. Это обусловлено различной химической природой основного компонента эластомерных материалов – каучука. Именно он определяет весь спектр технико-эксплуатационных характеристик получаемых из него резин и резинотехнических изделий. Существует два основных класса каучуков: каучуки общего и специального назначения. К первым относятся в основном каучуки карбоцепного строения, получаемые реакцией полимеризации непредельных углеводородов диенового ряда: изопреновый, бутадиеновый, бутадиен-стирольный каучуки. Каучуки общего назначения, как правило, используются в виде альтернативы натуральному каучуку в таких сферах, как производство шин, резинотехнических изделий (РТИ), эксплуатируемых в основном при невысоких температурах и давлениях, в условиях воздействия атмосферных факторов. К каучукам специального назначения относят каучуки карбоцепного строения с малым содержанием или отсутствием непредельных двойных связей – этилен-пропиленовый и бутилкаучук, каучуки карбоцепного строения, но с различными заместителями в боковой цепи – бутадиен-нитрильный, гидрированный бутадиен-нитрильный, фторкаучук,

хлорсульфированный полиэтилен, хлоропреновый каучук, акрилатный, а также каучуки карбоцепного строения с заместителями в основной цепи – кремнийорганический или силиконовый и фторсиликоновый, полисульфидный и уретановый. Химическое строение каучуков специального назначения позволяет получать резины с более широким диапазоном условий эксплуатации: повышенные и пониженные температуры, длительное воздействие тепла и света, различные агрессивные среды и углеводороды. В таблице 1 представлены наиболее распространенные из известных типов каучуков обоих классов.

Однако помимо химической природы основного компонента резин, каучука, на свойства эластомеров также оказывают влияние тип вулканизирующего агента, природа и содержание наполнителей, пластификаторов и прочих компонентов, вводимых в резиновые смеси для модификации их свойств.

С расширением районов обустройства и эксплуатации месторождений полезных ископаемых и усложнением процессов добычи условия эксплуатации трубопроводной арматуры (ТПА) становятся более жесткими: растут температуры, давления, расширяется диапазон перекачиваемых сред. Возрастающие требования в сфере уплотнительной техники для ТПА обуславливают поиск новых рецептурных и технологических решений в области материаловедения эластичных материалов.

Таблица 1 – Основные типы каучуков, используемых в производстве РТИ

Каучуки общего назначения	Каучуки специального значения
<ol style="list-style-type: none"> 1. Бутадиеновый каучук СКД, СКБ (BR) 2. Изопреновый каучук СИ (IR) 3. Бутадиен-стирольный каучук СКС, СКМС (SBR) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Каучуки карбоцепного строения с малым содержанием или отсутствием непредельных связей: <ul style="list-style-type: none"> - бутилкаучук БК (IIR); - бром- и хлорбутилкаучук ХБК/ББК (BIIR/CIIR); - этилен-пропиленовый каучук СКЭП (EPM); - тройной сополимер этилен-пропиленового каучука СКЭПТ (EPDM). 2. Каучуки карбоцепного строения с заместителями в боковой цепи: <ul style="list-style-type: none"> - бутадиен-нитрильный каучук БНКС, СКН (NBR); - гидрированный (насыщенный) бутадиен-нитрильный каучук (HNBR); - хлоропреновый каучук наирит / ХК (CR); - хлорсульфированный полиэтилен ХСПЭ (CSM); - акрилатный каучук (ACM); - этилен-винилацетатный каучук (EVM); - фторкаучук СКФ (FKM). 3. Каучуки специального назначения с заместителями в основной цепи: <ul style="list-style-type: none"> - эпихлоргидрированный каучук СКЭХГ (CO/ECO); - полиуретановый каучук КУ (AU/EU); - полисульфидный каучук тиокол (Т); - кремнийорганический (силиконовый) СКТ (MQ); - фторсиликоновый каучук СКТФ (FMQ).

Очевидно, что в качестве уплотнений узлов ТПА целесообразно использовать резины на основе каучуков специального назначения. Кроме того, с разработкой новых типов наполнителей, пластификаторов и других компонентов для резиновой промышленности появляются новые возможности совершенствования резиновых смесей на основе каучуков специального назначения. Развитие современных технологий смешения и компаундирования позволяет реализовывать различные варианты химической модификации в процессе изготовления резиновых смесей и придания им новых свойств. Многокомпонентность используемых систем позволяет в широких пределах варьировать технико-эксплуатационные характеристики. Используя принципы рецептуростроения резин, возможно получить разные технико-эксплуатационные характеристики, к которым относятся:

- упруго-прочностные: прочность и отностительное удлинение;
- усталостно-прочностные: остаточная деформация сжатия (ОДС);
- твердость;
- термостойкость;
- агрессивностойкость;
- морозостойкость;
- износостойкость;
- атмосферостойкость.

Таким образом, работа по совершенствованию и созданию принципиально новых эластомерных материалов актуальна и требует продолжения.

В зависимости от типа каучука могут быть использованы различные вулканизующие агенты, образующие поперечные

химические шивки между его макромолекулами, определяющие высокоэластические свойства. Природа химической связи поперечной шивки вулканизата влияет на химическую стойкость эластомера, упруго-прочностные характеристики, способность к обратимой высокоэластической деформации, твердость. Так, под воздействием серной вулканизирующей группы преимущественно образуются сульфидные связи. Кроме серы и сероорганических вулканизующих агентов применяются также различные перекиси и гидроперекиси, способствующие образованию прочных и химически устойчивых связей по типу «углерод – углерод». С учетом этих особенностей были разработаны резины К-2-150-18 и К-2-100-13. Первая применяется в условиях воздействия острого пара и повышенных температур и характеризуется приемлемым уровнем свойств в условиях отрицательных температур. Резина марки К-2-100-13 используется в условиях воздействия газообразных и жидких углеводородов в диапазоне температур от -60 до +120 °С. Также широко используются вулканизующие агенты на основе фенолоформальдегидных смол, окислительно-восстановительные системы с участием металлов переменной валентности, органические амины и др. Полученные резиновые смеси применяются в уплотнительных узлах трубопроводной арматуры в условиях воздействия высокоагрессивных сред и повышенных температур (К-2-200-15, К-2-250-16), жидких углеводородов с высоким содержанием сероводорода (К-2-160-14) и при воздействии

горячих газов с температурой свыше 250 °С (К-2-250-17).

Состав и содержание наполнителей в резиновых смесях позволяют регулировать такие характеристики, как твердость, прочность, агрессивностойкость и др. В качестве наполнителей используют технический углерод, графит, мел, каолин, тальк, углеродное волокно, неорганические соли бария и кальция и др. Также широко используют в качестве наполнителей порошковые термопласты: полиэтилен, полипропилен и их сополимеры, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полифениленсульфид, волокна полиамида, полиэфиров. Кроме того, сочетание наполнителей различных видов позволяет варьировать свойства эластомеров и модифицировать свойства в широком диапазоне. Этот подход реализован в резине К-2-200-19 на основе фторкаучука, армированного углеродным волокном, предназначенной для работы в условиях высоких температур и давлений. Введение наполнителей позволило снизить остаточную деформацию сжатия, что привело к улучшению герметизирующих свойств манжет, изготовленных из этого каучука.

В качестве добавок также широко используются противостарители – для повышения стойкости к тепловому и световому старению, антискорингги, предупреждающие преждевременную вулканизацию при переработки резиновой смеси, промоутеры адгезии и когезии, а также связующие агенты – компатибилизаторы. Данные ингредиенты способствуют улучшению адгезионных характеристик эластомерных материалов к субстратам различной

Таблица 2 – Некоторые характеристики резиновых смесей серии «К-2»

Марка рез. смеси	Твердость, усл. ед. Шор А	Температурный диапазон, °С	Основные эксплуатационные характеристики
К-2-120-12 Резиновая смесь на основе насыщенного уретанового каучука	65÷80	-45 ÷ +120 °С	Высокие физико-механические показатели, износостойкость, озоно- и светостойкость, радиационная и вибростойкость
К-2-100-13 Резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука (NBR)	70÷90	-60 ÷ +120 °С	Удовлетворительные физико-механические показатели в среде масел и алифатических углеводородов, хорошая гибкость и эластичность при низких температурах
К-2-200-15, К-2-200-19 Резиновые смеси на основе фторэластомера (FKM)	75÷95	-35 ÷ +200 °С	Высокая химическая стойкость и термостойкость, отличные механические и физические свойства при повышенных температурах
К-2-150-18 Резиновая смесь на основе этилен-пропиленового каучука (EPDM)	60÷80	-55 ÷ +150 °С	Высокая тепло-, озоно- и кислородостойкость, стойкость к спиртам, кетонам, эфирам, гидравлическим и тормозным жидкостям, щелочам, кислотам. Отличная устойчивость к горячей воде и пару, атмосферостойкость
К-2-160-14 Резиновая смесь на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (HNBR)	70÷90	-55 ÷ +180 °С	Высокие физико-механические показатели при повышенной температуре (до 180 °С) в среде синтетических масел и воздуха, износостойкость, удовлетворительная остаточная деформация сжатия
К-2-250-16, К-2-250-21 Резиновые смеси на основе фторсилоксанового каучука (FMQ)	60÷70	-60 ÷ +250 °С	Стойкость к атмосферным воздействиям, машинным маслам и топливу, сохранность механических, диэлектрических и водоотталкивающих свойств в широком интервале температур
К-2-250-17 Резиновая смесь на основе силоксанового каучука (MQ)	65÷80	-70 ÷ +250 °С	Отличная тепло- и морозостойкость. Длительно работоспособен в среде воздуха, озона и электрического поля

природы, улучшают совместимость наполнителей и каучуков, повышают их клейкость и липкость. Резиновая смесь К-2-250-21, в которой применены промоторы адгезии и компатибилизаторы, применяется в производстве резиноталлических клапанов и запорных устройств, эксплуатирующихся в агрессивных средах и при рекордно низких температурах (до -70°C).

Не менее важны для изготовления конкурентоспособных резин их технологические свойства. Для регулирования технологических свойств эластомеров используются мягчители и пластификаторы. Их введение способствует снижению вязкости, что приводит к увеличению текучести резиновых смесей и позволяет производить РТИ сложной формы методом литья под давлением. К мягчителям и пластификаторам относятся различные органические низкомолекулярные высококипящие жидкости: парафины, масла на основе алифатических углеводородов, сложные эфиры органических карбоновых кислот, низкомолекулярный полиэтилен, воск и другие, а также активные мягчители, улучшающие технологические свойства резиновых смесей на этапе их переработки, к которым относятся различные соединения олигомерной природы: олигоэфиракрилаты, олигодиены, тиоколы и т. д. Использование активных мягчителей в рецептурах резиновых смесей серии К-2 придает им новые свойства, такие как повышенная тепло- и атмосферостойкость, а процесс переработки сокращается на 25–30%, позволяя предлагать конкурентоспособный продукт. В таблице 2 представлены основные характеристики производимых резиновых смесей.

Каждая марка резиновой смеси помимо лабораторных испытаний на определение основных технико-эксплуатационных характеристик прошла и натурные испытания в реальных условиях эксплуатации в качестве уплотнений ТПА, предохранительных клапанов, пневмо- и маслоприводов насосов. Результаты натурных испытаний подтвердили данные лабораторных исследований и эффективность применения резин в условиях эксплуатации. На основании проведенных исследований разработаны технические условия ТУ 2512-27-34724672-2016.

Перейдем к алгоритму подбора резиновых смесей для заданных условий эксплуатации, поскольку при проектировании или импортозамещении перед конструктором стоит задача оптимального выбора материала для уплотнителя. Для адекватного выбора резины при конструировании уплотнительного узла необходима корреляция физико-механических, теплофизических и химических свойств материалов с эксплуатационными характеристиками оборудования. В таблице 3 представлены основные характеристики эластомерных материалов и их взаимосвязь с условиями эксплуатации.

Как видно из таблицы, основной характеристикой, определяющей длительную работоспособность уплотнений под воздействием высоких давлений, является остаточная деформация сжатия (ОДС). Остаточная деформация сжатия характеризует способность резины сохранять эластические свойства после выдержки в сжатом состоянии при заданных температурных условиях: чем выше ее значение, тем хуже работает уплотнение в долгосрочном периоде в заданном диапазоне температур. На рис. 1 представлены данные по остаточной деформации сжатия, полученные для серийно производимых резин серии «К-2». ОДС определяли по стандартной методике ГОСТ 9.029-74.

Диаграмма показывает, что лучшее эластическое восстановление имеют резины на основе бутадиен-нитрильного и силоксанового каучуков (№ 1 и № 4 на рис. 1).

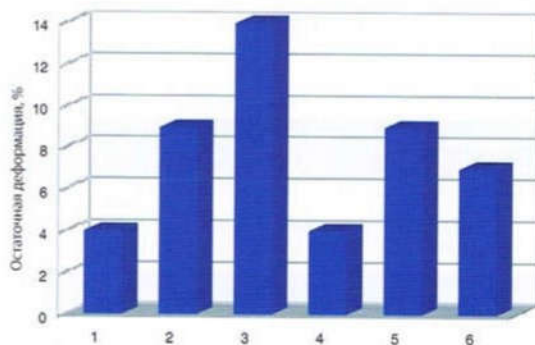


Рисунок 1 – Остаточная деформация сжатия после выдержки в течение 72 ч при температуре $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ резин марки «К-2»: 1 – К-2-100-13; 2 – К-2-100-14; 3 – К-2-100-15; 4 – К-2-100-17; 5 – К-2-100-18; 6 – К-2-100-20

Поэтому, если позволяют другие факторы, именно эти резины рекомендуется применять при уплотнении подвижных соединений или там, где требуется высокая эластичность, тогда как резины на основе фторкаучука (№ 3) менее всего подходят для этого. Это не означает, что их нельзя применять в этих условиях. Более того, если по условиям эксплуатации другое невозможно и именно они будут востребованы, то путем рецептуростроения разработчик материала попытается снизить влияние негативных факторов.

Уплотнение обеспечивает герметичность в контакте при наличии контактного давления, препятствующего раскрытию стыка. Чем выше рабочее давление, тем большее контактное давление необходимо создать в контакте. Величина контактного давления зависит от деформации уплотнения, а также от упруго-прочностных свойств материала, к которым в первую очередь относятся твердость и прочность. На рис. 2 показана зависимость контактного давления от деформации сжатия резиновых уплотнителей круглого сечения различной твердости. Как и следовало ожидать, контактное давление растет при увеличении степени деформации и твердости резины. Таким образом, твердость и тесно связанная с ней прочность определяют максимальное давление эксплуатации, при котором уплотнение работоспособно. Поэтому для уплотнительных узлов, эксплуатируемых при высоких давлениях, лучше всего подходят резины с высоким модулем упругости и твердостью К-2-200-15, К-2-160-14.

Предел температуры эксплуатации резинового уплотнителя определяется в первую очередь температурой деструкции каучука, а максимальная температура длительной эксплуатации – температурой, при которой физико-механические свойства не изменяются более чем на 10–20%. Эта величина принимается за теплостойкость при нормальных условиях. При эксплуатации в агрессивных средах эта величина может измениться, и в этом случае необходимы специальные исследования.

Таблица 3 – Основные параметры условий эксплуатации ТПА и их взаимосвязь с технико-эксплуатационными характеристиками резиновых уплотнений

Параметры условий эксплуатации ТПА	Характеристики эластомерных материалов, определяющие работоспособность уплотнений
Максимальная и минимальная температура эксплуатации	Теплостойкость и морозостойкость
Давление перекачиваемой среды	Модуль сжатия, прочность, твердость
Долговечность	Остаточная деформация сжатия (ОДС)
Химическая активность перекачиваемой среды	Агрессивностойкость
Абразивность перекачиваемой среды	Износостойкость

Агрессивостойкость материала, то есть способность сохранять физико-механические свойства в течение длительного времени, также зависит от температуры среды.

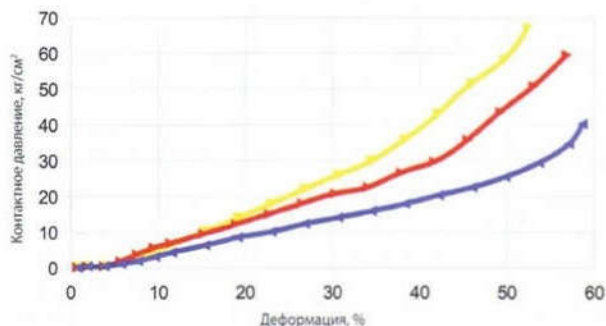


Рисунок 2 – Зависимость контактного давления от деформации и твердости резиновой смеси:
 ▲ – 70 Шор А; ▲ – 80 Шор А; ▲ – 60 Шор А

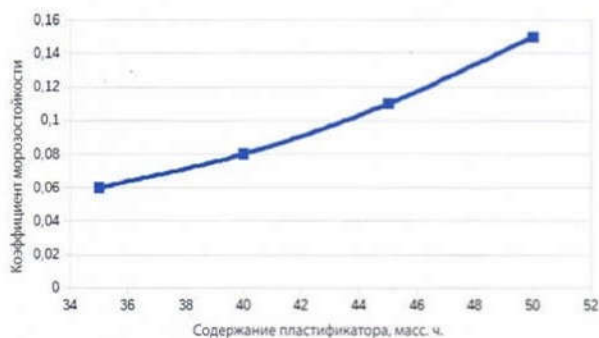


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента морозостойкости резины марки К-2-100-13 от содержания пластификатора при температуре -60°C

Тем не менее, параметры теплостойкости и агрессивностойкости могут в первом приближении использоваться для оценки применимости материала для эксплуатации при заданных температуре перекачиваемой среды и ее химической активности. На основании этого можно предложить для эксплуатации в сильноагрессивных средах использовать резину марки К-2-200-15. Для высоких температур эксплуатации предпочтительны К-2-160-14 и К-2-250-16.

В связи с продвижением добычи и переработки на север возрастают требования к морозостойкости резиновых смесей. Известно, что при понижении температуры эксплуатации повышается твердость и снижается эластичность резины. При неизменном контактном давлении это приводит к потере герметичности узла. В связи с этим задача состоит в максимальном снижении температуры, при которой твердость и эластичность остаются достаточными для обеспечения герметичности. Это достигается выбором типа каучука и введением в резиновую смесь соответствующего количества и типа пластификатора. Характеристикой морозостойкости согласно ГОСТ 13808-79 является показатель морозостойкости по эластическому

восстановлению. На рис. 3 показана зависимость коэффициента морозостойкости резины К-2-100-13 от содержания пластификатора. Проведенные исследования послужили основой для разработки морозостойких до -60°C резин на основе бутадиен-нитрильного и гидрированного бутадиен-нитрильного каучуков для комплектации трубопроводной арматуры, эксплуатируемой в условиях Крайнего Севера.

Необходимо отметить, что часто на практике необходимо сочетание сразу нескольких эксплуатационных факторов. Например, необходимо подобрать резину, уплотняющую рабочий орган затвора или крана, эксплуатирующегося в холодном климате (до -60°C) при среднем давлении (~ 10 МПа), при наличии неорганических и органических агрессивных сред и высокой, порядка 200°C , температуре среды. Неблагоприятное сочетание факторов может привести к возникновению высоких градиентов температур, эффекту декомпрессии и т. п., что способствует быстрой деградации резинового уплотнителя или же немедленному выходу его из строя. Очевидно, для реализации

вышеобозначенных задач герметизации необходимы новые технологические и конструкционные решения. Одним из таких способов является использование комбинированных резинофторопластовых уплотнений, представляющих собой резиновый эластичный сердечник, заключенный в тонкую фторопластовую оболочку. Такая конструкция уплотнения сочетает в себе высокоэластические свойства эластомера и уникальную агрессивностойкость фторопластовой оболочки. Использование таких изделий находит все большее применение в уплотнительной технике и узлах насосного оборудования, торцевых уплотнений, ТПА специального назначения, предназначенных к использованию в условиях широкого диапазона температур и агрессивных сред (рис. 4). Надо понимать, что обеспечить герметичность узла с применением РФК вместо резинового кольца сложнее, поскольку твердость фторопластовой оболочки существенно выше, чем резины. Однако наш опыт изготовления и эксплуатации

РФК показывает, что при внимательном и скрупулезном подходе к конструированию уплотнительных узлов с применением РФК возможно получить герметичность по классу «А» согласно ГОСТ 9544.



Рисунок 4 – Пример применения РФК в седловом уплотнении шарового крана

Помимо рассмотренных выше, на выбор материала уплотнителя для проектируемого уплотнительного узла также влияют конструктивные и технологические факторы. В трубопроводной арматуре используются различные типы резиновых уплотнителей: кольца круглого и прямоугольного сечений, манжеты и диафрагмы различной формы и размеров. Не всегда имеется возможность изготовить нужный тип уплотнителя из резины той марки, которая по всем показателям удовлетворяет условиям эксплуатации, поэтому технологическим свойствам резиновых смесей уделяется большое внимание. Рассмотренные в статье эластомерные материалы оптимизированы с точки зрения технологических и потребительских свойств.

Таким образом, мы рассмотрели существующие возможности герметизации узлов ТПА с помощью резиновых уплотнителей. Предлагаемые решения позволяют увеличить диапазон эксплуатации и ресурс работы уплотнений. Надеемся, что это поможет в выборе оптимальных вариантов при конструировании уплотнительных узлов или выборе материалов для реализации задач импортозамещения.

Волгоград, июль 2019 года

Литература

1. Уплотнения и уплотнительная техника. Справочник под ред. Голубева А. И., Кондакова Л. А. – М.: Машиностроение, 1986.
2. Лабутин А. Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе СК. – Л.: Химия, 1982. – 214 с.
3. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. – М.: Химия, 1978. – 528 с.
4. Гофманн В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. – Химия, 1968. – 464 с.
5. Зершиков К. Ю., Семенов Ю. В. Исследование эксплуатационных характеристик резиновых колец во фторопластовой оболочке // ТПА. – 2009. – № 2. – С. 56–58.