

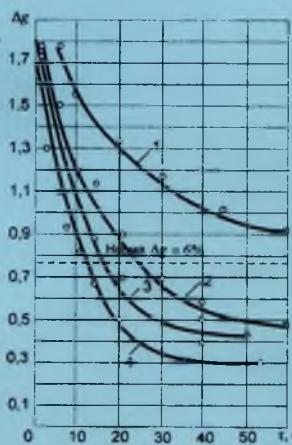
K 1443989

oc

С.Ю. Осипов  
Ю.Р. Осипов  
А.Ю. Белянина

ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА  
ПРИ ФОРМИРОВАНИИ АДГЕЗИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ  
ИЗДЕЛИЙ

*Монография*



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ВОЛОГОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**С.Ю. Осипов**

**Ю.Р. Осипов**

**А.Ю. Белянина**

**Процессы тепломассопереноса  
при формировании адгезионных соединений  
резинотехнических изделий**

Монография

*K1443989*

Вологда  
2012

35

35,725

УДК 66.045.2: 621.792.053

ББК 31.3 -

О 74

Рецензенты:

кафедра промышленной теплоэнергетики Череповецкого государственного университета (зав. кафедрой, д-р техн. наук, проф. Н.И. Шестаков);  
д-р техн. наук, почетный химик РФ, проф. Череповецкого государственного университета В.Р. Аншелес

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВоГТУ

**Осипов, С.Ю.**

О 74      Процессы тепломассопереноса при формировании адгезионных соединений резинотехнических изделий: монография / С.Ю. Осипов, Ю.Р. Осипов, А.Ю. Белянина. – Вологда: ВоГТУ, 2012. - 119 с.

ISBN 978-5-87851-463-7

Рассматриваются вопросы совершенствования технологий вулканизации рулонных материалов с полимерными покрытиями на основе интенсификации процессов тепло- и массопереноса. Приводятся аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности при термообработке рулонных тканевых материалов. Представлены результаты расчётно-экспериментальных исследований кинетики вулканизации полимерных покрытий на тканях и методика расчета конвективных вулканизационных аппаратов.

Монография рассчитана на научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области тепломассопереноса и теплофизики. Может быть полезна аспирантам и студентам высших учебных заведений, обучающимся по направлениям 151000.62 «Технологические машины и оборудование», 280700.62 «Техносферная безопасность», 140100.62 «Теплоэнергетика и теплотехника», 270800.62 «Строительство».

УДК 66.045.2: 621.792.053

ББК 31.3

ISBN 978-5-87851-463-7

© ВоГТУ, 20012

© Осипов С.Ю., 2012

© Осипов Ю.Р., 2012

© Белянина А.Ю., 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
1. Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности при термообработке рулонных материалов с полимерными покрытиями конвективным способом.....	6
1.1. Современные способы непрерывной термообработки рулонных материалов с полимерными покрытиями .....	18
2. Математическое моделирование процесса вулканизации полимерных покрытий на тканой подложке .....	31
2.1. Теоретические основы процесса вулканизации полимерных покрытий на тканях .....	31
2.2. Основные теоретические и эмпирические уравнения процесса вулканизации тканей с полимерными покрытиями в обычных условиях ....	35
2.3. Вывод расчетных уравнений температурного поля при вулканизации полимерных покрытий на тканях.....	39
3. Экспериментальное исследование кинетики вулканизации полимерных покрытий на тканой подложке в аппарате с псевдоожженным слоем инертного зернистого теплоносителя.....	62
3.1. Описание экспериментальной установки периодического действия и математическая обработка эксперимента .....	62
3.2. Методика эксперимента и результаты экспериментальных исследований.....	66
3.3. Теплообмен между псевдоожженым слоем и поверхностью. Экспериментальное определение коэффициента теплоотдачи .....	70
3.4. Температурный режим вулканизации плащевых тканей и его влияние на кинетику вулканизации.....	73
3.5. Уравнение определения полноты процесса вулканизации полимерного покрытия в псевдоожженном слое в зависимости от температуры слоя и содержания связанной серы .....	79
3.6. Исследование влияния основных факторов на интенсивность процесса термообработки полимерных покрытий на тканях .....	83

4. Разработка конструкции и расчет аппарата для непрерывной термообработки тканей с полимерными покрытиями .....	90
4.1. Инженерный расчет аппарата для вулканизации тканей с полимерными покрытиями.....	90
4.2. Тепловой расчет реакционной камеры для вулканизации тканей .....	100
4.3. Технико-экономические показатели эффективности установки для вулканизации полимерных покрытий на тканях.....	101
Библиографический список.....	103
Приложение.....	115

## ВВЕДЕНИЕ

В современной промышленности ткани с полимерными покрытиями широко применяются в различных отраслях оборонной, химической промышленности, в целлюлозно-бумажном производстве и полиграфии, производстве водонепроницаемых средств, бытовых изделий и средств гигиены. Вулканизация является одной из наиболее ответственных стадий производства, на которых формируются физико-механические свойства и определяется качество готового продукта.

Совершенствование термических технологий при вулканизации рулонных материалов связано с интенсификацией процессов тепло - и массопереноса, со снижением расхода энергии на единицу выпускаемой продукции и повышением показателей ее качества.

Основой для моделирования процессов термообработки, создания методов расчета конструкций реакционных камер, вулканизационных аппаратов является теория тепломассопереноса, которая учитывает взаимную связь между характеристиками обрабатываемого материала и газовой среды.

Так как точные расчеты, проводимые с учётом всех факторов (внутренние источники теплоты, подвижность границ и др.), достаточно трудоёмки, то целесообразно разделять расчётную стадию проектирования термообработки полимерных покрытий на тканях на несколько этапов. Сначала на упрощённых моделях исследуется необходимое число вариантов режимов и делается предварительный выбор наиболее подходящих из них, а затем применяются уточненные расчеты с целью выбора оптимального варианта.

Для достижения необходимых качественных показателей обрабатываемого материала необходимо создание однородного, стабильного гидродинамического режима с параметрами, постоянными в течение всего времени термообработки.

# **1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ РУЛОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ КОНВЕКТИВНЫМ СПОСОБОМ**

Практическая вулканизация распространенных резиновых изделий – один из наиболее сложных тепловых процессов, протекающих при изменяющихся во времени тепловых потоках и теплообмене между теплоносителем и нагреваемым объектом, зависящих от многих факторов, в том числе от нестационарно распределенного поля температур в вулканизуемом объекте. Скорость прогрева последнего лимитируется его тепловыми свойствами, обусловленными составом, конфигурацией и размерами объекта. При вулканизации происходит прессование резиновых смесей и изменяется положение границ между слоями изделия; при нагреве выделяется теплота вследствие реакции вулканизации; тепловые свойства отдельных слоев могут оказаться различными и зависящими от температуры. Вместе с тем при вулканизации необходимо обеспечить в минимально возможные сроки такое распределение и изменение температур по времени, при котором для заданной конструкции изделия, применяемых материалов и рецептур резин получается наилучшее сочетание комплекса основных свойств готового изделия. Очевидно, что эти требования обеспечиваются выбором рационального теплового режима вулканизации (продолжительность нагрева и последующего охлаждения вулканизуемого изделия, последовательность подачи и смены теплоносителей, изменение их параметров по времени).

Классические краевые задачи для дифференциальных уравнений математической физики в силу их чрезвычайно широкого применения исторически привлекали внимание ученых разных направлений: математиков, механиков, физиков, химиков, теплофизиков и других. Создавались новые, более общие и более корректные физические и соответствующие им математические модели процессов, разрабатывались новые аналитические, графические, численные (с помощью метода конечных разностей) методы, методы аналогий и другие подходы для решения целых классов задач; необычайно высокого уровня достигла качественная теория дифференциальных уравнений в частных производных. Применение численных методов на базе ЭВМ существенно расширило класс математических моделей, допускающих исчерпывающий анализ. На основе точного решения задачи даже громоздкого вида можно проследить влияние любого параметра на кинетику процесса [59].

Дифференциальное уравнение теплопроводности является математической моделью целого класса явлений теплопроводности и само по себе ничего не говорит о развитии процесса теплопереноса в рассматриваемом теле. Мате-

матически это объясняется неоднозначностью решения дифференциальных уравнений в частных производных, к которым и относится уравнение теплопроводности. Решить уравнение теплопроводности – это значит найти температуру  $T = T(x, y, t)$  как функцию координат и времени. Конкретные виды решений зависят от условий однозначности, которые включают:

- геометрические условия, характеризующие форму и размеры тела, в котором протекает процесс;
- физические условия, характеризующие физические свойства среды и тела;
- граничные условия, характеризующие особенности процесса, протекающего на границах системы с окружающей средой;
- временные условия, характеризующие особенности протекания процесса во времени;
- интенсивность и местоположение внутренних источников теплоты.

Для решения конкретной задачи теплопроводности в числе прочих условий однозначности должны быть заданы граничные условия третьего рода. Задаются: температура окружающей среды (теплоносителя) и коэффициент теплоотдачи от среды к поверхности. В данном случае коэффициенты теплоотдачи имеют конечные значения и известны или могут быть определены температура теплоносителя, тепловой поток.

Аналитические методы теории нестационарного теплопереноса позволяют получать решения большого числа краевых задач. Результаты таких решений предоставляют возможность наглядного и удобного анализа явлений, позволяют отразить влияние всех факторов, оценить их значимость и выделить главные из них, т.е. провести аналитический анализ решения исходной задачи. Многие выдающиеся ученые в разные годы вносили свой вклад в развитие математики и ее приложений в терминах соответствующих модельных представлений. Известны работы таких авторов, как: А.В. Лыков, М.В. Лыков, Ю.А. Михайлов, Г.К. Филоненко, В.Д. Гвоздев, А.А. Сальников, А.А. Аваев, Н.И. Петрунин, Л.А. Коздoba, С.В. Федосов, В.А. Зайцев, О.А. Бунин, Ю.А. Малков, Б.С. Сажин, А.Н. Плановский, В.И. Муштаев, В.М. Ульянов, К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, И.Г. Гуревич, Б.И. Федоров, З.П. Шульман, М.В. Казанский, В.В. Красников, И.А. Мотовиловец, О. Кришер, П.Д. Лебедев, В.К. Лебедева, Л.Я. Ауэрман, Т.К. Шервуд, С.С. Забродский, Н.И. Гельперин, Н.Б. Рашковская, В.А. Членов, Э.М. Карташов, Б. Цой, Н.М. Беляев.

Одним из наиболее распространенных классических методов решения является способ разделения переменных. Можно сказать, что этот метод лежит в основе почти всех аналитических методов решения краевых задач теплопроводности (метода интегральных преобразований, метода функции Грина, метода продолжений, метода произведений), и если решение задачи не удается

получить методом разделения переменных, то и другие подходы не дадут положительного результата [59]. В основу метода положено представление иско-  
мого решения тепловой задачи в виде ряда Фурье по некоторой системе ортогональных функций, найденных при решении вспомогательных краевых за-  
дач специального типа для обыкновенных дифференциальных уравнений. В ре-  
зультате применения этого способа получим, что решение  $T = T(x, y, \tau)$   
может быть представлено в виде произведения двух функций: одной  $\theta$  – зави-  
сящей только от координат, другой  $\vartheta$  – только от времени. Подстановка  
 $T = A_1\theta_1\vartheta_1(\tau)$  может явиться частным решением, а сумма частных решений

представляет собой общее решение  $T = \sum_{i=1}^{\infty} A_i\theta_i\vartheta_i(\tau)$ . При записи решения в  
общем виде исходное дифференциальное уравнение в частных производных  
приводится к обыкновенным дифференциальным уравнениям, которые могут  
быть непосредственно проинтегрированы:

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sin(k_n x) \exp(-ak_n^2 \tau) + \sum_{m=1}^{\infty} D_m \cos(k_m x) \exp(-ak_m^2 \tau).$$

Постоянные  $D_n$ ,  $D_m$ ,  $k_n$ ,  $k_m$  определяются из начальных и граничных  
условий.

В работе [7] автор предложил аналитическое исследование температур-  
ных полей в одномерной пластине при граничных условиях III рода. Основой  
предлагаемой модели является известное уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad (1.1)$$

( $0 \leq x \leq l$ ;  $\tau > 0$ ), где  $T(x, \tau)$  - температура пластины в рассматриваемой точке  
с координатой  $x$  в момент времени, К  $\tau$ , с;  $a$ - температуропроводность пла-  
стинки  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $l$ - толщина пластины, м.

Решение уравнения (1.1) проводилось при начальном условии (1.2) и  
граничных условиях (1.3), (1.4)

$$T(x, 0) = f(x), \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = \frac{\alpha_1}{\lambda} [T(0, \tau) - \varphi_1(\tau)], \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial T(l, \tau)}{\partial x} = -\frac{\alpha_2}{\lambda} [T(l, \tau) - \varphi_2(\tau)], \quad (1.4)$$

где  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности пластины;  $\alpha_1, \alpha_2$  - коэффициенты теп-  
лоотдачи от внешней среды к левой и правой поверхностям пластины, соот-  
ветственно;  $\varphi_1(\tau)$ ,  $\varphi_2(\tau)$  - изменяющаяся во времени температура среды сле-  
ва и справа от поверхности пластины.

Решение уравнения (1.1) при граничных условиях (1.2)-(1.4) проводи-  
лось при использовании комбинированных конечных преобразований, в соот-

ветствии с которыми изображением температуры являлась функция  $p(\mu_n, \tau)$

$$p(\mu_n, \tau) = \int_0^l T(x, \tau) \left[ \mu_n \cos\left(\mu_n \frac{x}{l}\right) + Bi_1 \sin\left(\mu_n \frac{x}{l}\right) \right] dx,$$

где  $\mu_n$ - положительные корни характеристического уравнения

$$\operatorname{ctg} \mu = \frac{\mu}{Bi_1 + Bi_2} - \frac{Bi_1 Bi_2}{\mu(Bi_1 + Bi_2)}, \quad (1.5)$$

$$Bi_1 = \frac{\alpha_1 l}{\lambda}, Bi_2 = \frac{\alpha_2 l}{\lambda} \text{ - критерии Био.}$$

Полученное решение после улучшения сходимости рядов Фурье имеет следующий вид

$$T(x, \tau) = \frac{1}{Bi_1 + Bi_2 + Bi_1 Bi_2} \left\{ \left[ Bi_1 + Bi_1 Bi_2 \left( 1 - \frac{x}{l} \right) \right] \varphi_1(\tau) + Bi_2 \left( 1 + Bi_1 \frac{x}{l} \right) \varphi_2(\tau) \right\} + \\ + 2 \cdot \sum A(\mu_n, \tau) \cdot \frac{\left( \mu_n^2 + Bi_2^2 \right)}{\left( \mu_n^2 + Bi_1^2 \right) \left( \mu_n^2 + Bi_2^2 + Bi_1^2 \right) + Bi_1 \left( \mu_n^2 + Bi_2^2 \right)}, \quad (1.6)$$

где

$$A(\mu_n, \tau) = \frac{a}{l^2} \int_0^\tau \left[ Bi_1 \varphi_1(\omega) \mu_n + \frac{\left( \mu_n^2 + Bi_1^2 \right)}{\left( \mu_n^2 + Bi_2^2 \right)} Bi_2 \varphi_2(\omega) \sin \mu_n \right] \exp \left( -a \left( \frac{\mu_n}{l} \right)^2 (\tau - \omega) \right) d\omega + \\ + \frac{1}{l} \int_0^\tau f(x) \left[ \mu_n \cos\left(\mu_n \frac{x}{l}\right) + Bi_1 \sin\left(\mu_n \frac{x}{l}\right) \right] dx \cdot \exp \left( -a \left( \frac{\mu_n}{l} \right)^2 \tau \right) - \\ - \frac{Bi_1}{\mu_n} \left[ \varphi_1(\tau) + \frac{(-1)^n \cdot Bi_2 \cdot \sqrt{\mu_n^2 + Bi_1^2}}{Bi_1 \cdot \sqrt{\mu_n^2 + Bi_2^2}} \right] \varphi_2(\tau).$$

Автор утверждает, что полученное решение может быть использовано не только для точного решения линейного уравнения теплопроводности, но также и для приближенного решения задачи с изменяющимися во времени параметрами внутреннего теплопереноса, при этом в последнем случае следует рассматривать кусочно-постоянную зависимость параметров от времени.

При использовании на практике решения (1.6) следует обратить внимание на имеющие место особенности решения характеристического уравнения (1.5), проявляющиеся в несколько необычной зависимости соответствующих характеристических чисел от соотношения отличающихся друг от друга значений критериев Био.

Следует отметить, что не в любой системе координат дифференциальное уравнение теплопроводности имеет частное решение в форме произведения, что с самого начала предполагается в методе разделения переменных. В то же время непосредственное применение метода к решению краевой задачи зависит не только от возможности выполнения самого разделения переменных

в уравнении, но и от возможности согласовать решение в форме произведения с начальными и граничными условиями. Кроме того, при использовании данного метода могут возникнуть трудности технического характера при нахождении точного аналитического решения [60].

Независимо от геометрической формы тела, где изучается процесс нестационарной теплопроводности, аналитические решения краевых задач имеют одинаковую конструкцию, т.е. представляют собой сумму бесконечного ряда, члены которого расположены по экспоненциальным функциям, быстро убывающим с течением времени. Таким образом, форма аналитического решения задачи, полученная методом разделения переменных, удобна для исследования процесса при больших временах. Однако при малых значениях времени, когда процесс зависит от начальной температуры, проявляется характер неупорядоченного режима. Ряд, полученный в результате решения, сходится очень медленно и при числовых расчетах приходится брать много первых членов, чтобы избежать больших ошибок при вычислении.

В работах [21, 161] предложено выполнить решение нестационарной задачи линейной теплопроводности для движущейся в переменном по высоте температурном поле двухслойной системы полимер-ткань при условии неидеального контакта между слоями методом конечных интегральных преобразований.

Метод интегральных преобразований математически эквивалентен методу разделения переменных, хотя он появился лишь недавно (в конце 30-х годов прошлого века). В применении к решению уравнения теплопроводности данный метод обладает рядом существенных преимуществ. К ним следует отнести возможность непосредственного применения метода как к однородным, так и неоднородным краевым задачам, единство методики и значительное упрощение выкладок в связи с более простой техникой вычисления, свойственной именно интегральным методам. При наличии таблиц, прямых и обратных для данного вида преобразований, техника решения упрощается до применения стандартных рецептов, ведущих к решению задачи коротким путем и более простыми способами.

В то же время следует отметить, что для метода интегральных преобразований характерны те же ограничения, что и для метода разделения переменных: он применим только к линейным дифференциальным уравнениям с линейными граничными условиями, причем достаточно простых областей изменения пространственных переменных. Кроме того, метод интегральных преобразований не расширяет класса задач, для которых можно получить аналитическое решение, когда метод Фурье становится бессильным.

Основная идея применения интегрального преобразования к задачам теплопроводности состоит в выборе ядра так, чтобы дифференциальные операции по переменной преобразования в исходной задаче заменить алгебраическими операциями в преобразованной задаче.

Вулканизуемый материал представляет собой двухслойную бесконечную пластину с толщиной слоя полимера  $\delta_1$  и тканевой основы  $\delta_2$ . Так как толщина тканевой основы на несколько порядков меньше ее длины и ширины, температурное поле принимается одномерным. Нагрев материала в аппарате симметричный, поэтому температура с обеих сторон тканевой основы одинакова и равна  $T_{cp}$ . На внешних границах пластины заданы граничные условия третьего рода. Предполагается отсутствие внутренних источников тепла.

Задача формулируется следующей системой уравнений и краевых условий: для 1<sup>го</sup> слоя:

$$\frac{\partial T_1}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad (-\delta_1 < x < 0); \quad (1.7)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} + \alpha(y)[T_C - T_1] = 0 \Big|_{x = -\delta_1} \quad (1.8)$$

для 2<sup>го</sup> слоя:

$$\frac{\partial T_2}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}, \quad (0 < x < \delta_2); \quad (1.9)$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} + \alpha(y)[T_C - T_2] = 0 \Big|_{x = \delta_2} \quad (1.10)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – температуры полимерного покрытия и тканевой основы, соответственно, К;  $\tau$  – текущее время, с;  $a_1$  и  $a_2$  – коэффициенты температуропроводности полимерного покрытия и тканевой основы, соответственно, м<sup>2</sup>/с;  $x$  – расстояние от центра пластины, м;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – толщины слоев полимерного покрытия и тканевой основы, соответственно, м;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – коэффициент тепло проводности полимерного покрытия и тканевой основы, соответственно, Вт/м·К;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от псевдоожженного слоя к поверхности материала, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $T_{cp}$  – температура греющей среды.

Начальное условие – равенство температур слоев:

$$T_1 = T_2 \Big|_{\tau=0} = t_0. \quad (1.11)$$

и условие сопряжения – равенство тепловых потоков в слоях

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (1.12)$$

Выполняя преобразования, получим для температурного поля 1<sup>го</sup> слоя:

$$T_1 = \sum_{\gamma=1}^{\infty} e^{-\frac{a_1 \tau}{\delta_1^2} \mu_{\gamma}^2} \left[ \frac{a_1}{\lambda_1 C_{\gamma}} \int_0^{\tau} e^{\frac{a_2 z}{\delta_1^2} \mu_{\gamma}^2} A(\tau) dz - \frac{T_0 \delta_1}{C_{\gamma} \mu_{\gamma}} \sin \mu_{\gamma} \right] \cos \frac{\mu_{\gamma} x}{\delta_1}. \quad (1.13)$$

Температурное поле во 2<sup>ом</sup> слое записывается следующим образом:

$$T_2 = \sum_{\gamma=1}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_2 \nu_\gamma^2}{\delta_2^2} t} \left[ \frac{a_2}{\lambda_2 D_\gamma} \int_0^t e^{\frac{\alpha_2 z}{\delta_2^2} \nu_\gamma^2} A(z) dz - \frac{T_0 \delta_2}{D_\gamma \nu_\gamma} \sin \nu_\gamma \right] \cos \frac{\nu_\gamma x}{\delta_2}. \quad (1.14)$$

где  $A(t)$  - тепловой поток на границе двух слоев ( $x=0$ ),  $D_\gamma$  - нормирующий множитель.

Аналитическое решение получаемых уравнений достаточно сложно реализовать в инженерных задачах теплопроводности. В связи с этим более эффективным является численное решение данного уравнения, для которого, помимо постоянных величин исходных данных, необходимо рассчитать переменные по высоте аппарата значения коэффициента теплообмена  $\alpha$  между греющей средой и поверхностью вулканизуемой тканевой основы и изменяющуюся с температурой величину удельной теплоемкости полимера.

Операционный метод является одним из самых эффективных аналитических методов при решении краевых задач нестационарной теплопроводности. С помощью данного метода удается получить специальные решения для малых и больших отрезков времени после начала процесса, что зачастую является главной задачей того или иного исследования.

Как и всякий другой метод, операционный метод имеет ряд недостатков; например, метод применим лишь для линейных дифференциальных уравнений теплопроводности с линейными граничными условиями. Кроме того, возникают определенные технические трудности, когда начальные условия в задаче заданы в виде функции пространственных координат или в областях достаточно сложной формы, когда найденное в пространстве изображений по Лапласу решение задачи содержит специальные функции, в индексах которых входит лапласова переменная. В большинстве случаев теории теплопроводности применение операционного метода приводит к решениям в виде бесконечных рядов, в результате свертывания которых могут возникнуть математические трудности.

В основе операционного метода решения краевых задач теплопроводности в соответствии с общим принципом интегральных преобразований лежит следующая идея: вначале определяется не искомое решение дифференциального уравнения, а функция, являющаяся результатом некоторого преобразования искомого решения; причем это преобразование выбирается с таким расчетом, чтобы преобразованное решение можно было найти значительно проще; определив его, с помощью обратного преобразования находят искомое решение [5, 125].

В работе [8] автором сделана попытка аналитически смоделировать внутренний теплообмен в неограниченной пластине при линейной зависимости коэффициента теплоотдачи от времени с последующим выходом на режим теплообмена при постоянном коэффициенте теплоотдачи. В качестве ма-

тематической модели использовано известное одномерное линейное уравнение теплопроводности (1.1), где  $-l < x < +l$ ,  $T(x, 0) = T_0 = \text{const}$ , при симметричных граничных условиях третьего рода

$$-\frac{\partial T(l, \tau)}{\partial x} + \frac{\alpha_0 + k\tau}{\lambda} [T_c - T(l, \tau)] = 0, \quad \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (1.15)$$

где  $T_c$  - температура окружающей среды, ( $T_0 = \text{const}$ ) К;  $k$  - коэффициент пропорциональности, Вт/м<sup>2</sup>·К·с;  $\alpha_0$  - коэффициент теплоотдачи от псевдоожженного слоя к поверхности материала, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности пластины, Вт/м·К;  $l$  - половина толщины пластины, м.

Для решения уравнения (1.1) при условиях (1.15) применено преобразование Лапласа

$$T(x, s) = \int_0^{+\infty} T(x, \tau) \cdot e^{-s\tau} d\tau, \quad (1.16)$$

вследствие чего изображение по Лапласу решения удалось представить для малых значений времени  $\tau$  в виде

$$T(x, s) - \frac{T_0}{s} \approx \frac{(T_s - T_0)\sqrt{a}}{l} \cdot Bi_0 \cdot \frac{\left(s + \frac{kl}{\lambda Bi_0}\right) \cdot \left[e^{-\sqrt{\frac{s}{a}}(l-x)} + e^{-\sqrt{\frac{s}{a}}(l+x)}\right]}{s^2 \left(\sqrt{s} + \frac{Bi_0\sqrt{a}}{l}\right)}, \quad (1.17)$$

где  $Bi_0 = \frac{\alpha_0 l}{\lambda}$ .

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа получен оригинал изображения (1.17):

$$\begin{aligned} \frac{T_0(x, \tau) - T_0}{T_c - T_0} \approx & \left\{ 1 + \frac{kl^3}{\alpha\lambda(Bi_0)^3} \left[ 1 + Bi_0 \left( 1 - \frac{x}{l} \right) + (Bi_0)^2 \left( \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x}{l} \right)^2 + Fo \right) \right] \right\} \times \\ & \times erfc \left( \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x}{l} \right) (Fo)^{-\frac{1}{2}} \right) + \left\{ 1 + \frac{kl^3}{\alpha\lambda(Bi_0)^3} \left[ 1 + Bi_0 \left( 1 + \frac{x}{l} \right) + (Bi_0)^2 \left( \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{x}{l} \right)^2 + Fo \right) \right] \right\} \times \\ & \times erfc \left( \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{x}{l} \right) (Fo)^{-\frac{1}{2}} \right) - \left\{ 1 + \frac{kl^3}{\alpha\lambda(Bi_0)^3} \right\} \exp \left( Bi_0 \left( 1 - \frac{x}{l} + Bi_0 \cdot Fo \right) \right) \times \\ & \times erfc \left( \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x}{l} \right) (Fo)^{-\frac{1}{2}} + Bi_0 \sqrt{Fo} \right) - \left\{ 1 + \frac{kl^3}{\alpha\lambda(Bi_0)^3} \right\} \times \\ & \times \left[ \left[ Bi_0 \left( 1 - \frac{x}{l} \right) + 2 \right] \exp \left( -\frac{1}{4} \left( 1 - \frac{x}{l} \right)^2 \frac{1}{Fo} \right) + \left[ Bi_0 \left( 1 + \frac{x}{l} \right) + 2 \right] \exp \left( -\frac{1}{4} \left( 1 + \frac{x}{l} \right)^2 \frac{1}{Fo} \right) \right], \quad (1.18) \end{aligned}$$

где  $Fo = \frac{\alpha\tau}{l^2}$ .

Решение (1.18) позволяет вести расчеты температурных полей с достаточно высокой точностью при относительно малых значениях  $Fo$  ( $Fo \leq 0.1$ ).

При выходе на режим постоянного значения коэффициента теплоотдачи в момент времени  $\tau$ , т.е. при  $\alpha = \alpha_0 + k\tau_0$ , следует использовать решение

уравнения (1.1) при краевых условиях:  $T(x, 0) = f(x)$ ;  
 $-\lambda \frac{\partial T(l, \tau)}{\partial x} + \alpha [T_c - T(l, \tau)] = 0$ ;  $\frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0$ , при этом  $f(x) = T_0(x, \tau)$ . В данном случае решение с помощью конечных интегральных преобразований Фурье с последующим улучшением сходимости ряда Фурье представим в следующем виде:

$$T(x, \tau) = T_c - 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{T_c Bi \cdot \cos \mu_n}{\mu_n^2} - \frac{1}{l} \int_0^l f(x) \cos \left( \mu_n \frac{x}{l} \right) dx \right] \times \\ \times \exp \left( -\mu_n^2 \cdot Fo \right) \frac{\mu_n^2 + (Bi)^2}{\mu_n^2 + (Bi)^2 + Bi} \cos \left( \mu_n \frac{x}{l} \right),$$

где  $Bi = \frac{\alpha l}{\lambda}$ ;  $\mu_n$  - положительные корни характеристического уравнения;  
 $\mu \operatorname{tg} \mu = Bi$  ( $n = 1, 2, \dots$ ).

Задачи о температурных полях в многослойных системах, особенно в системах, существенно отличающихся по теплофизическими характеристикам частей, трудно поддаются решению. Обычно приходится пользоваться методом конечных разностей, который также громоздок и утомителен, либо искать приближенное решение и составлять специальные вспомогательные графики и таблицы, служащие основой для создания инженерных методик расчета.

Практическое применение нашли методы приведения многослойной системы к «эквивалентной» ей «однородной». Эти методы были развиты применительно к многослойным неограниченным пластинам. В основу метода приведения положена идея Б.К. Кармина о нахождении «средней тепловой плоскости» в многослойной неограниченной пластине как плоскости встречи тепловых потоков, идущих от противоположных поверхностей. Следует отметить, что эквивалентная пластина оказывается однородной только по температуропроводности, но не по тепловым сопротивлениям слоев, поэтому применять к ней решение для однородной по всем теплофизическими характеристикам неограниченной пластины неправомерно [86, 156].

Математическая модель при тепловой вулканизации рулонных материалов с полимерным покрытием в среде горячего воздуха в работах [164, 167] позволяет получить время, необходимое для нагрева обрабатываемого материала, и время, требуемое для завершения собственно вулканизации. В процессе тепловой вулканизации выделяются основные стадии, включающие нагрев до заданной температуры и структурирование вулканизата. Предварительно принимаются следующие допущения:

- теплообмен считается идентичным с обеих сторон обрабатываемого материала;
- температура теплоносителя постоянна и равна средней по высоте камеры величине;

- отсутствуют случайные воздействия следующих параметров: а) разная толщина полимерного покрытия, б) различие в химическом составе;
- обрабатываемый материал считается гладкой пластины, влиянием колебаний ткани на теплообмен авторы пренебрегают;
- теплопроводностью по ширине и длине обрабатываемого материала в условиях интенсивного нагрева пренебрегают;
- считают рулонный материал эквивалентной пластины.

Проверку замены двухслойной пластины «эквивалентной» проводят с помощью коэффициента тепловой активности  $\varepsilon = \frac{\lambda}{\sqrt{a}}$ , где  $\lambda$ ,  $a$  – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности .

В данном случае ограничиваются степенью приближения по порядку величин

$$\varepsilon_p = \frac{\lambda_p}{\sqrt{a_p}},$$

$$\varepsilon_{tk} = \frac{\lambda_{tk}}{\sqrt{a_{tk}}},$$

где  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_{tk}$  – коэффициенты тепловой активности полимерного покрытия и тканевой основы соответственно;  $c$ ,  $\lambda_{tk}$  – коэффициенты теплопроводности полимерного покрытия и тканевой основы;  $a_p$ ,  $a_{tk}$  – коэффициенты температуропроводности полимерного покрытия и тканевой основы.

Толщина эквивалентной пластины при этом будет равна сумме толщины полимерного покрытия и эквивалентной толщины тканевой основы

$$\delta_3 = \delta_p + \delta_{tk},$$

$$\delta_{tk} = \delta_{tk} \sqrt{\frac{a_p}{a_{tk}}}.$$

Принимают условие возможности расчета конвективного теплообмена без учета сопряжения с температурным полем в материале в связи с малостью числа Био ( $Bi$ ).

Таким образом, процесс нагрева материала представляют в виде:

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial x} = a_3 \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (1.19)$$

при  $\tau > 0$ ,  $-\frac{\delta_3}{2} < x < \frac{\delta_3}{2}$ , где  $T(x, \tau)$  – температурное поле эквивалентной пластины;  $a_3 = a_p$  – коэффициент температуропроводности эквивалентной пластины, равный коэффициенту температуропроводности для материала по-

лимерного покрытия;  $\delta_3$  – толщина эквивалентной пластины.

Принимаемые краевые условия выглядят так:

1) условие постоянства температуры обрабатываемого материала на входе в аппарат:

$$T(x, 0) = T_0 = \text{const};$$

2) условие непротекания тепла через плоскость симметрии ( $x=0$ ), так как по условию эквивалентная пластина симметрична и изотропна

$$\frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0;$$

3) на внешней границе материала ( $+\delta_3/2$ ) в силу симметрии теплообмена выполняется следующее граничное условие:

$$-\lambda_3 \frac{\partial T(\delta_3/2, \tau)}{\partial x} + [T_c - T(\delta_3/2, \tau)] = 0,$$

где  $T_c$  – температура среды (теплоносителя).

Процесс термообработки автором разделен на три стадии, для каждой из которых с учетом особенностей находится температурное поле и длительность обработки.

Интегралом уравнения (1.19) является выражение:

$$T(x, \tau) = \frac{1}{\delta_3/2} \int_0^{\delta_3/2} \left\{ T_0 + (T_c - T_0) \left[ 1 - A_1 \cos \left( -\mu_1 \frac{x}{\delta_3/2} \right) \exp(-\mu_1^2 F o) \right] \right\} dx + \\ + \left( T_c - \frac{1}{\delta_3/2} \right) \int_0^{\delta_3/2} \left\{ T_0 + (T_c - T_0) \left[ 1 - A_1 \cos \left( -\mu_1 \frac{x}{\delta_3/2} \right) \exp(-\mu_1^2 F o) \right] \right\} \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{P_o}{P_d} \left( 1 - \frac{\cos \left( \sqrt{P_d} \frac{x}{\delta_3/2} \right)}{\cos \sqrt{P_d} - \frac{1}{B_i} \sqrt{P_d} \sin \sqrt{P_d}} \right) \exp(-P_d F o^*) - \right. \\ \left. - \left[ \left( 1 - \frac{P_o}{P_d - \mu_1^2} \right) A_1 \cos \left( \mu_1 \frac{x}{\delta_3/2} \right) \exp(-\mu_1^2 F o^*) \right] \right\} dx,$$

где  $P_o = \frac{q_v (\delta_3/2)^2}{\lambda_p [T_c - T(x, 0)]}$  – критерий Померанцева;  $P_d = \frac{\Omega (\delta_3/2)^2}{a_s}$  – критерий Предводителева;  $\Omega = \frac{-(q_v / q^*)}{\tau - \tau_1}$ ,  $F o^* = \frac{a_s (\tau - \tau_1)}{(\delta_3/2)^2}$  – критерий Фурье. Источниковый член  $q_v$  принимается в виде:

$$q_v = q^* \exp[-k(\tau - \tau_0)] [1 - \exp(-k)] \approx q^* k \exp[-k(\tau - \tau_0)],$$

где  $q^*$  – суммарный тепловой эффект;  $k$  – константа скорости реакции вулканизации;  $\tau - \tau_0$  – время реакции.

В настоящее время очень популярны численные приближенные методы решения, в основу которых положено разбиение теплопроводящей среды на

элементарные объемы. Такое разбиение заменяет непрерывную среду дискретными точками, обычно являющимися центрами элементарных объемов и температуры в которых считаются температурами соответствующих элементарных объемов, как и теплофизические характеристики элементарных объемов. Непрерывно протекающий во времени процесс можно также заменить ступенчатым процессом, характеристики которого в течение малых отрезков времени не изменяются, но в каждый предыдущий промежуток времени имеют иные значения, чем в данный или последующий промежуток времени. Численные методы применяют не только в тех случаях, когда задача теплопроводности не решена аналитически, но и в случае, когда реализация полученной модели требует больших затрат компьютера.

А.П. Ваничевым разработан метод элементарных балансов, позволяющий приближенным численным способом учитывать температурные зависимости теплофизических характеристик материалов.

В настоящее время разработаны новые методы аналитического решения сложных задач теплопереноса: методы возмущений; асимптотические методы и методы, связанные с решением интегральных уравнений [86].

Методы возмущений заключаются в разложении зависимых переменных в ряд по степеням известной величины, считающейся малой. В зависимости от того, является ли известная величина параметром или координатой, метод носит соответственно название параметрического или координатного возмущения. Разложенная в ряд зависимая переменная подставляется в основное дифференциальное уравнение. Приравнивая члены с одинаковыми степенями известной величине, получают систему дифференциальных уравнений для решений системы последующих порядков.

При применении методов, связанных с решением интегральных уравнений, часто пользуются приближениями, получая, например, численные решения путем итераций, проведя численное интегрирование, либо основываясь на использовании вариационных методов, разложение в ряд Тейлора и др.

В последнее время все большее внимание привлекает метод функции Грина решения краевых задач стационарной и нестационарной теплопроводности. Данный метод существенно отличается от метода разделения переменных и метода конечных интегральных преобразований и является весьма универсальным [86]. Идея метода функций Грина состоит в том, что вначале находится специальное решение краевой задачи теплопроводности того же типа (так называемая функция Грина), но более простое, и через него дается интегральное представление решения исходной задачи. Следует отметить достоинство данного метода: в сочетании с операционным методом можно получить специальное решение краевой задачи для малых значений времени. Однако для ряда краевых задач применение данного метода может вызвать большие трудности, в то время как применение интегрального метода дает положительный результат.

## **1.1. Современные способы непрерывной термообработки рулонных материалов с полимерными покрытиями**

Объектом исследования являются технические ткани на основе каучука: прорезиненные плащевые односторонние, сдвоенные ткани, искусственные мягкие кожи и др.

Прорезиненные плащевые ткани представляют собой текстильный материал с нанесенным резиновым слоем:

- |                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| 1. Капрон – вес 1 м <sup>2</sup>    | 74 г;  |
| 2. Марокен – вес 1 м <sup>2</sup>   | 74 г;  |
| 3. Саржа – вес 1 м <sup>2</sup>     | 153 г; |
| 4. Диагональ – вес 1 м <sup>2</sup> | 187 г; |
| 5. Диагональ – вес 1 м <sup>2</sup> | 185 г; |

Для прорезинивания используются хлопчатобумажные, штапельные ткани только первого сорта, ткани из синтетического и искусственного шелкового волокна первого сорта (капрон, марокен, саржа).

Плащевая сдвоенная ткань прорезинена с изнанки и имеет печатный рисунок по клеевой пленке. Для изготовления таких тканей применяется хлопчатобумажная саржа, ткань диагональ Т.В.З.

Искусственные мягкие кожи на основе каучука изготавливаются путем обработки тканей растворами каучука или латекса (кирза СК, обувная трехслойная, кирза обувная “акринит”, футер). Перед термообработкой ткани промазываются резиновым kleem и освобождаются от растворителя (бензина). Каждая плащевая ткань имеет полимерную каучуковую пленку:

- |   |        |
|---|--------|
| 1. Ткань капрон, марокен – вес 1 м <sup>2</sup> пленки  | 115 г; |
| 2. Ткань саржа – вес 1 м <sup>2</sup> пленки            | 140 г; |
| 3. Ткань диагональ Т.В.З. – вес 1 м <sup>2</sup> пленки | 180 г; |

В состав полимерной пленки для тканей капрон, марокен входят компоненты:

полиизобутилен К-200	34,6 %;
каучук синтетический бутадиеновый СКБ-35	53,95 %;
антистаритель П-23	0,33 %;
окись цинка	1,84 %;
пигмент голубой	2,0 %
сажа ламповая	0,7 %;
литопон	2,74 %;
сера	1,0 %;
каптакс	1,5 %;
тиурам	0,25 %;
смола М-101	1,09 %.

Полимерная пленка плащевой диагоналевой ткани Т.В.З. состоит из следующих компонентов:

каучук СКС-30	87,5 %;
неозон "Д"	0,33 %;
окись цинка	6,47 %;
пигмент зеленый №2	1,525 %;
редоксайд №13	1,2 %;
сажа ламповая	0,125 %;
сера	1,0 %;
каптакс	1,5 %;
тиурам	0,35 %;

Плащевые ткани перед вулканизацией опудриваются картофельным крахмалом.

Образцы ткани кирзы трехслойной суповой артикул 4110 вес 1 м<sup>2</sup> 810 г предварительно обрабатываются в джиггере раствором каучука. Вес полимерного покрытия составляет 210 – 215 г/м<sup>2</sup> и состоит из каучука СКБ, рубракса, серы и т.д.

Образцы фланели для футура имеют артикул 1013.

### **Методы вулканизации полимерных покрытий на тканой подложке и используемое оборудование**

Вулканизация полимерных покрытий на тканях является одной из важнейших операций, определяющих не только качество готовой продукции, но и экономические показатели производства в целом. К установкам для вулканизации материалов предъявляются следующие требования:

1. Обеспечение высоких качественных показателей продукции.
2. Минимальные удельные расходы тепла и электроэнергии на единицу выпускаемой продукции.
3. Высокая интенсивность процесса, минимальные габариты установки и ее небольшая стоимость.
4. Более полная автоматизация агрегата для интенсификации процесса при высоком качестве продукции.
5. Максимальная мощность одиночного аппарата.

Существуют разнообразные конструкции установок для вулканизации полимерных покрытий на тканях, характеризующиеся различными схемами подвода тепла к материалу и т.д. Однако все они могут быть разделены в соответствии с методами термообработки на три группы:

1. Установки, в которых нагрев изделий производится теплом, выделяющимся при конденсации насыщенного пара.
2. Агрегаты для вулканизации изделий горячим воздухом путем конвекции.
3. Установки с нагревом изделий горячей металлической поверхностью, обогреваемой изнутри паром или электроэлементами.

Вулканизация тканевых резиновых технических изделий в паровой и

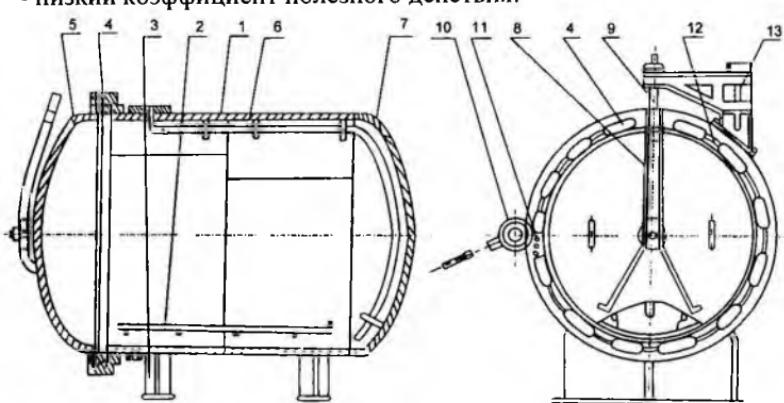
воздушной средах (иногда в среде азота или других газов) или комбинированным способом – в паровоздушной среде обычно производится в вулканизационных котлах под давлением (рис. 1.1). Вулканизация в котлах ведется при давлении выше атмосферного.

Обычно применяют горизонтальные котлы диаметром от 0,9 м до 3 м и длиной от 1-2 м до 40 м. Рулоны ткани помещают на вагонетки, которые скатывают в котел по рельсам (2), после загрузки котел закрывается крышкой (5). Подачу пара в котел производят по трубе (6) с продувкой для удаления из котла воздуха вместе с паром. Последнее совершенно необходимо ввиду того, что при наличии воздуха температура в кotle не будет соответствовать внутреннему давлению в нем, теплопроводность вулканизационной среды будет недостаточно высокой (возможно образование воздушных «мешков»), и в результате произойдет недовулканизация прорезиненных тканей. Продувку заканчивают через несколько минут после начала впуска пара, затем давление пара в кotle повышают и поддерживают в соответствии с заданным режимом вулканизации. По окончании вулканизации давление в кotle снижают до атмосферного, открывают крышку и загружают новую партию материала.

Наиболее целесообразно вулканизировать в котлах прорезиненные ткани сложного профиля с большой толщиной полимерного покрытия.

К недостаткам такого типа относятся:

- возможность попадания влаги на ткань, что ведет к получению пятен и деструкции ткани;
- большая продолжительность вулканизации: 70 - 100 минут;
- низкий коэффициент полезного действия.



*Рис. 1.1. Вулканизационные котлы:*

- 1 – корпус, 2 – рельсы, 3 – опоры, 4 – обойма, 5 – крышка,
- 6 – труба для подачи пара в котел, 7 – днище, 8 – подвеска, 9 – ось,
- 10 – зубчатое колесо для поворачивания крышки, 11 – зубчатая рейка,
- 12 – зубцы, 13 – кронштейн

В результате проведенных исследований было установлено, что все ткани с покрытием при вулканизации их паром в котлах разрушаются, то есть теряют прочность и удлинение. Снижение прочности происходит в пределах 12 - 60 % в зависимости от вида полимерного покрытия и ткани, снижение удлинения в пределах 20 - 50 %.

Конвективные вулканизационные камеры непрерывного действия применяются для вулканизации прорезиненных тканей горячим воздухом. В этих камерах прорезиненная вулканизуемая ткань движется или по роликам, или в виде свободно висящих петель (фестонов) на движущихся рейках (рис. 1.2). Скорость движения ткани в камере обычно составляет 2-8 м/мин при температуре вулканизации 383-393 К. Прогрев ткани осуществляется циркулирующим воздухом нагреваемых при помощи ребристых труб змеевиков или калориферов, установленных внутри вулканизационной камеры. В этих камерах воздухообмен осуществляется с минимальной скоростью, определяемой в каждом конкретном случае характером и качеством выделяемых вредных примесей [127]. На рис. 1.2 показана схема прямолинейной петельной камеры, в которой установлены осевые циркуляционные вентиляторы (2). Воздух поступает сверху, опускается в камере, проходит через сетчатые фильтры в воздуховод (6), просасывается между ребрами труб калориферов и всасывается снова вентилятором (2).

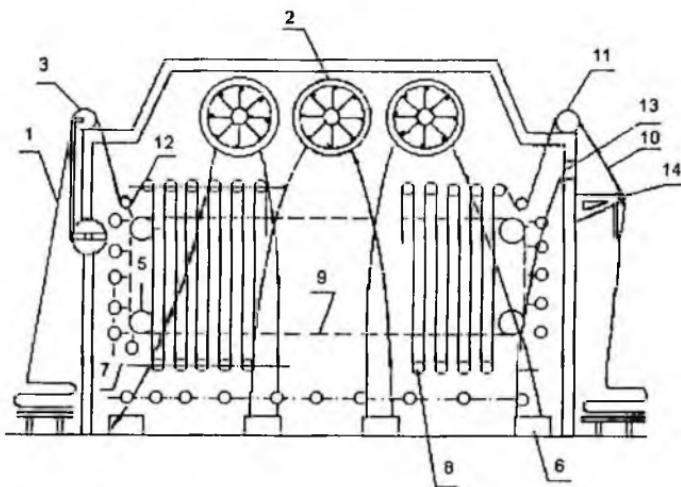


Рис. 1.2. Конвективная вулканизационная камера непрерывного действия:

- 1 – лента ткани на выходе, 2 – вентилятор, 3 – расправочный ролик на выходе,
- 4 – стенка камеры, 5 – ведущие валики, 6 – воздуховод, 7 – узел натяжения ткани,
- 8 – ролик транспортера, 9 – привод петлеобразователя,
- 10 – лента ткани на выходе, 11 – расправочный ролик на выходе,
- 12 – петлеобразователь, 13 – забор свежего воздуха, 14 – самоклад

Прорезиненная ткань (10) проходит через регулятор натяжения, расправочные валики (11) и поступает в зазор тянульных валиков петлеобразователя (12), формирующих петлю (фестон). Перемещение фестонов осуществляется цепным транспортером (9), выбирается лента валочным самокладом (14). Лента материала протягивается непрерывно, с постоянной скоростью  $v$  м/с. Эта скорость и определяет производительность камеры.

Конвективные петлевые камеры для вулканизации плащевых тканей имеют низкую производительность и характеризуются следующими данными:

Температура воздуха 403 - 408 К

Средняя скорость воздуха около ткани 0,6 – 0,7 м/мин

Продолжительность вулканизации 30 - 40 мин.

Габариты: длина – 20 м, ширина – 4 м, высота – 4 м.

Расход пара 500 кг/час.

Мощность установленных электродвигателей 22 кВт

Производительность 1500 пм/час.

К числу других недостатков можно отнести:

1. Неравномерность термообработки материала по длине, ширине и высоте камеры, приводящая к разнотону плащевого материала и неравномерности качественных показателей по содержанию серы, убыли веса и т.д.
2. Выпадение на стенках камеры конденсата летучих веществ и серы, загрязнение этим конденсатом плащевого материала.
3. Громоздкость установки.
4. Длительность процесса термообработки.
5. Низкий коэффициент использования тепла из-за больших потерь.
6. Слабая адгезия полимерного покрытия к ткани.
7. Разрушение ткани в результате длительного воздействия кислорода воздуха при высокой температуре.

Вулканизация тканей с покрытиями путем обогрева, основанного на теплопроводности, обычно осуществляется при помощи полых цилиндров (барабанов) [127]. Скорость обработки материала в такой установке колеблется от 8 до 12 м/мин в зависимости от толщины полимерного покрытия и сорта ткани. В зависимости от давления пара, подаваемого в барабаны, температура поверхности барабанов колеблется в пределах 403 – 433 К.

Вулканизацию прорезиненных тканей можно производить непрерывным способом на врачающемся барабане под повышенным давлением.

Однако данные установки имеют ряд существенных недостатков, затрудняющих выпуск высококачественных изделий и отрицательно сказывающихся на экономических показателях:

1. Пригорание и прилипание клея к поверхности барабанов.
2. Слабая адгезия полимера к ткани.
3. Загрязнение материала каплями серы и летучих веществ, конденсирующихся на стенках камеры.

4. Большая металлоемкость установки.
5. Частые профилактические остановки на чистку барабанов от налипшей, подгоревшей пленки.
6. Ухудшение теплоотдачи за счет ржавчины, накопление клея и загрязнений на поверхности барабана; загрязнение солями внутренней поверхности барабана.
7. Необходимость устройства специального ограждения для устранения чрезмерного перегрева воздуха в помещении.
8. Плохая организация процесса теплопередачи. Нагрев эффективен при малой толщине материала.

Интенсификация процесса термообработки ткани с полимерными покрытиями может быть осуществлена несколькими путями:

1. Увеличением в резиновой смеси процентного содержания ускорителей.
2. Повышением температуры вулканизации среды.
3. Увеличением коэффициента теплоотдачи от теплоносителя к материалу.

Первый путь ограничен преждевременной вулканизацией компонентов смеси до нанесения ее на ткань, что не позволяет использовать этот метод на обычном оборудовании. Второй и третий пути позволяют сократить продолжительность вулканизации тканей с полимерными покрытиями за счет повышения температур вулканизации и применения новых средств и источников обогрева.

В работах многих исследователей [23, 127, 135, 162] показано, что при воздействии высоких температур (403 – 473 К) у некоторых синтетических полимеров и их смесей, не содержащих специфических вулканизующих агентов, весьма интенсивно происходят структурные превращения, аналогичные превращениям в процессе вулканизации. Такой процесс высокотемпературной обработки каучуков и резиновых смесей, в результате которой системы переходят из пластичного в упругоэластическое состояние, был назван процессом термической вулканизации.

Установлено [127], что способность термической вулканизации существенно зависит от особенностей материала и является специфичной для синтетических полимеров, имеющих разветвленную молекулярную структуру с содержанием большого количества двойных связей в боковых цепях.

Повышение температуры приводит к резкому сокращению продолжительности вулканизации резиновых смесей.

Высокотемпературная вулканизация не только резко ускоряет процесс, но и улучшает качество полимерных покрытий.

Вулканизаты, полученные при высоких температурах, равноценны резинам, вулканизованным при обычных режимах.

Примером практического использования этого метода является вулканизация покрытий в поле инфракрасных лучей, сочетающая в себе действие не только тепловой, но и лучистой энергии. Данная энергия делает ее более эф-

фективной по сравнению с вулканизацией только в одном тепловом поле.

Высокая проникающая способность и плотность теплового потока – характерная особенность инфракрасных лучей. В зависимости от длины волны электромагнитных колебаний (0,76 - 500 м) и типа материала инфракрасные лучи проникают на глубину 0,2 - 2 мм. Плотность теплового потока инфракрасных лучей при температуре поверхности излучающего тела 873 К в 30 раз больше плотности теплового потока, создаваемого нагретым воздухом. Исследователями был испытан агрегат для высокотемпературной вулканизации прорезиненных тканей инфракрасными лучами. В процессе испытания агрегата было установлено, что благодаря значительной проникающей способности инфракрасных лучей продолжительность вулканизации сокращается примерно вдвое. Оптимальные свойства прорезиненных тканей достигаются при температуре вулканизации 453 – 473 К. При продолжительности вулканизации в 20 секунд производительность агрегата может составить около 2000 пм ткани в час. Испытания агрегата для вулканизации прорезиненных тканей инфракрасными лучами позволили: исследовать высокотемпературную вулканизацию прорезиненных тканей как в условиях теплового поля, так и при наложении на него инфракрасного излучения; установить, что при переходе от высокотемпературной вулканизации в чисто тепловом поле к инфракрасному облучению значительно увеличивается эффективность процесса и, примерно, вдвое сокращается время, необходимое для достижения оптимальных свойств вулканизата; обнаружить, что при температурах излучающих поверхностей (733 – 823 К, температура поля 453 – 473 К) и расстоянии между излучателями в 20 мм требуемые свойства ткани с покрытием достигаются за 10 – 40 с (в зависимости от полимерного покрытия и артикула ткани).

К сожалению, вулканизация прорезиненных тканей не дала положительного эффекта для толстых тканей ввиду перегрева поверхностного слоя и его пожелтения. Кроме того, был отмечен значительный расход электроэнергии и низкий приведенный коэффициент полезного действия.

Предлагавшаяся исследователями интенсификация процесса термообработки каучуковых полимерных покрытий методом вакуумной термообработки не представляется возможной из-за трудностей, возникающих в массовом производстве изделий.

Вулканизацию проводят последовательно на двух барабанах, обогрев которых осуществляется индукторами, питаемыми токами промышленной частоты. В качестве теплоносителя для равномерного нагрева поверхности барабанов принята дифенильная смесь.

Данная модель имеет следующие положительные технологические характеристики:

1. Скорость вулканизации повышена до 20 м/мин за счет повышения температуры поверхности барабанов до 473 К.
2. Нагрев барабанов дифенильной смесью от индукторов тока промыш-

ленной частоты позволяет устойчиво сохранять равномерную температуру по всей поверхности барабанов.

К недостаткам следует отнести:

1. Трудности вулканизации двухсторонних тканей.
2. Сложность отдельных конструктивных узлов опытного агрегата.
3. Значительный расход электроэнергии при разогреве барабанов.

Таким образом, ряд специфических особенностей прорезиненных тканей, таких как: большая поверхность резинового покрытия по сравнению с толщиной, многослойность, механическая прочность, водонепроницаемость, низкие газо- и паропроницаемость, прочность связи резинового покрытия с текстильной основой, стойкость к старению и истиранию и т.д., предъявляют дополнительные требования к вулканизационному оборудованию и технологическим процессам их производства.

Используемое на отечественных предприятиях оборудование для термообработки зачастую не отвечает предъявляемым к ним требованиям. Основными недостатками используемых в производстве листовых материалов установок для термообработки являются: высокие материало- и энергоемкость, длительность процесса, большое количество брака и ручного труда. В связи с этим возникает необходимость в создании нового высокointенсивного оборудования, позволяющего выпускать продукцию высокого качества в требуемом количестве.

Использование для термообработки тканей с полимерными покрытиями псевдоожженного слоя инертного мелкозернистого теплоносителя позволяет интенсифицировать процесс термообработки изделий за счет более высоких значений коэффициента теплоотдачи и высоких температур псевдоожженного слоя.

Техника псевдоожжения, внедрившаяся с необычайной быстротой в ряд отраслей промышленности, продолжает завоевывать новые области практического применения. Многие процессы химической технологии, такие как газификация топлива, каталитический крекинг нефтепродуктов, каталитический органический синтез, адсорбционное разделение газов, обжиг руд цветных металлов, восстановление и получение фторопроизводных урана и т.д., значительно интенсифицируются при проведении процесса в псевдоожженном слое.

На базе техники псевдоожжения успешно осуществляются многие физико-механические процессы, например, сушка твердых сыпучих и пастообразных материалов, процессы сухого обогащения руд и углей, смешение сыпучих компонентов, нанесение покрытий из пластмасс и т.д.

Такое широкое внедрение псевдоожженного слоя во многие отрасли промышленности обусловлено рядом его положительных свойств, к числу которых относятся интенсивное перемешивание твердых частиц и ожидающего агента, развитая поверхность контакта фаз, равномерность процесса термооб-

работки сравнительная простота аппаратурного оформления процесса и т.д.

Известно, что если жидкость или газ направлять вверх через слой твердых частиц, то при достаточной скорости потока последние взвешиваются, причем каждая частица становится подвижной. Такое состояние системы называют псевдоожиженным. Псевдоожиженный слой во многих отношениях напоминает ньютоновскую жидкость: принимает форму сосуда, показывает горизонтальную поверхность, может транспортироваться через трубы, гидростатическое давление его растет линейно с высотой. Коэффициент теплоотдачи в слое соответствует коэффициенту теплоотдачи к жидкости не более чем в 50 раз выше, чем в воздухе.

Благодаря тому, что объемная теплоемкость твердой фазы в тысячу и более раз выше объемной теплоемкости газа, интенсивно движущиеся частицы накапливают и переносят с собой большие количества тепла даже при относительно невысоком разогреве. Движущиеся через слои токи нагретых (или охлажденных) частиц перемешиваются с холодными (или нагретыми) частицами слоя, в результате чего температура последнего выравнивается по всему объему. Интенсивная теплопроводность слоя сохраняется практически постоянной в течение всего процесса. Высокие значения коэффициента теплоотдачи к стенкам реактора и поверхностям погруженных в слой теплообменников обеспечивают высокую эффективность процесса.

В России и за рубежом проведены большие исследовательские работы по применению инертного псевдоожиженного слоя для сушки и вулканизации резиновых технических изделий, волокон, прорезиненной ткани [5, 11, 23, 32, 48, 49, 110, 112, 161].

Авторами (Гвоздев В.Д., Петрунин Н.И., Сальников А.А., Медведев В.К.) предложено устройство для термообработки тканей в псевдоожиженном слое, которое не имело газораспределительных решеток и уплотнителей на входе ткани, поток псевдоожижающего агента поступал с высокой скоростью в камеру по обеим сторонам ткани. Для стабилизации последнего и создания некоторого статического давления перед камерой был установлен диффузор, оканчивающийся порогом с продольной щелью шириной 6 мм. В рабочем состоянии над порогом образуется воздушная подушка, свободная от частиц инертного теплоносителя. Ширина щели и расход оживающего агента подбирались в зависимости от величины загрузки сыпучего материала, толщины обрабатываемой ткани и условий ее заправки. Авторы разработки отмечают, что псевдоожиженный слой отличается отсутствием больших пузырей, фонтанов и значительных скоплений зернистого материала. Небольшие участки с разной плотностью относительно равномерно распределялись по длине (500 мм) и высоте камеры (1,5 м) и быстро сменяли друг друга. В процессе термообработки оптимальная загрузка инертного теплоносителя составляла 500 кг/м<sup>3</sup> объема камеры, дальнейшее ее увеличение не изменяло технологических показателей процесса.

На базе проведенных исследований в Тверском государственном университете был разработан агрегат для термообработки тканей с полимерными покрытиями в псевдоожженном слое. Сущность представленного способа и установки (рис. 1.3) заключается в том, что материал протягивают через вертикальную камеру, в которой он подвергается воздействию потоков горячего воздуха и псевдоожженных в нем твердых частиц инертного зернистого теплоносителя (стеклянные шарики «баллотини», шлаковые шарики «корольки» диаметром 0,4-2 мм) [119]. Кроме того, поступающий в аппарат нагретый воздух, частицы зернистого теплоносителя и движущийся материал получают дополнительное тепло от ТЭНов, горизонтально расположенных по высоте реакционной камеры между вставками-отсекателями. Последние вместе с ТЭНами служат для равномерного распределения псевдоожженного слоя зернистого теплоносителя по всему объему камеры.

Достоинство этого процесса – возможность создания переменного температурного поля в зоне термообработки таким образом, чтобы по высоте реакционной камеры температура постепенно повышалась, и, достигнув заданного максимума, снижалась по направлению движения ткани. При таком способе нагрева на первой стадии происходит постепенное испарение влаги и выделение летучих компонентов.

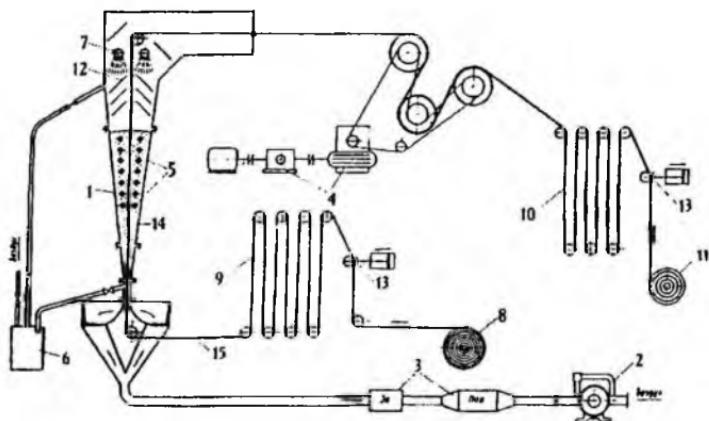


Рис. 1.3. Промышленная установка для термообработки тканей в слое инертного псевдоожженного теплоносителя:

- 1 – аппарат с псевдоожженным теплоносителем, 2 – воздуходувка,
- 3 – узел нагрева воздуха, 4 – привод обрабатываемой ленты,
- 5 – термонагревательные элементы, 6 – система пневмотранспорта,
- 7 – устройство снижения температуры, 8 – устройство размотки,
- 9 – компенсатор размотки, 10 – компенсатор охлаждения,
- 11 – закатка в рулон, 12 – отбойное устройство, 13 – тормоз,
- 14 – зернистый теплоноситель, 15 - ткань

Дальнейшее увеличение температуры по высоте камеры до максимального допустимой для данного калибра и текстильной основы ткани ведет к ускорению процесса термообработки. Затем температура греющей среды постепенно снижается. Такой аппарат обеспечивает равномерный тепловой поток к ткани по всей ширине с коэффициентом теплоотдачи до  $300 \text{ Вт}/\text{м}^2\text{К}$ . Однако эта установка обладает значительно большим гидравлическим сопротивлением, чем аппараты конвективного типа, из-за необходимости поддержания зернистого теплоносителя во взвешенном состоянии.

Оценивая возможность промышленного использования такого аппарата, следует отметить, что он пригоден для термообработки, а также в качестве нагревателя. Однако проводить в псевдоожиженном слое весь процесс термообработки нецелесообразно, так как энергия для поддержания требуемой интенсивности нагрева слоя значительно больше той, которая необходима для обеспечения температуры термообработки и сложно удерживать в реакционной камере зернистый теплоноситель.

Перечисленные установки практически исчерпывают применяющуюся в этой области аппаратуру. Анализируя различные конструкции между собой, следует сказать, что более простые по своему устройству аппараты требуют на вводе ткани в псевдоожиженный слой надежного уплотнителя. Поэтому исследователями были предложены различные конструкции уплотнительных устройств. Данные конструкции в какой-то мере и пригодны для обычной сушки, но неприемлемы для термообработки тканей с полимерными покрытиями в псевдоожиженном слое инертного зернистого теплоносителя, так как не исключают возможность повреждения полимерного покрытия при больших скоростях обработки.

Отмечая несомненные преимущества термообработки тканей и других тонких гибких материалов в псевдоожиженном слое инертного теплоносителя, необходимо отметить, что предложенные типы конструкций аппаратов с псевдоожиженным теплоносителем имеют ряд недостатков, главными из которых являются:

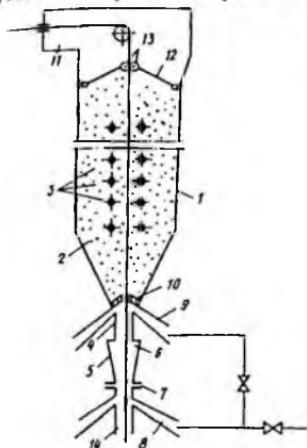
1. Сравнительно низкие температуры термообработки (не выше 473 К), в результате чего гибкий материал быстро проходя "ванну" псевдоожиженного теплоносителя не успевает пройти полную термообработку;

2. Сложная и малонадежная конструкция уплотнения при входе ленты в аппарат.

3. Ограниченнная возможность интенсификации процесса за счет увеличения количества подаваемых в реакционную зону веществ из-за значительно выноса твердого материала с газовым потоком. Поэтому в системах с псевдоожиженным слоем в условиях атмосферного давления приходится работать с низкими объемными интенсивностями аппаратов.

Перечисленные недостатки были ликвидированы в разработке Осипова Ю.Р., Ногтева Н.Ю. (авторское свидетельство SU № 1553394A1). В

данном устройстве (рис. 1.4) исключено просыпание зернистого теплоносителя, установлены газораспределительные решетки и дополнительные сопла для подачи охлаждающего агента, улучшено качество термообработки изделий, уменьшен расход зернистого теплоносителя.



*Рис. 1.4. Аппарат для термообработки в псевдоожженном слое инертного зернистого теплоносителя:*

- 1 – камера, 2 – псевдоожженный слой,
- 3 – нагреватели, 4 – щелевидная горловина,
- 5 – диффузор, 6 – демпфирующая полость,
- 7 – входная щель, 8 – сопла, 9 – дополнительные сопла,
- 10 – газораспределительные решетки,
- 11 – сепарационная камера, 12 – сетка,
- 13 – прижимные валки, 14 – изделие

Преимуществами этого способа являются: повышение качества и интенсификация процесса термообработки; возможность осуществления термообработки сплошного синтетического рулонного материала преимущественно тканей с эластомерным покрытием, рулонных материалов с двухсторонним трудно вулканизуемым покрытием, прорезиненных тканей специального назначения за счет обдува материала с двух сторон; ликвидация утечки теплоносителя на входе и выходе материала из камеры термообработки за счет установки уплотняющих устройств на входе и выходе материала в камере термообработки, что ведет к экономии теплоносителя, высокому коэффициенту теплоотдачи, исключению пористости полимерного покрытия. К недостаткам можно отнести: дискретность процесса, большую трудоемкость и продолжительность, неравномерность термообработки по толщине, различную степень вулканизации.

Наиболее рациональный метод повышения интенсивности теплообмена в аппаратах с конвективным способом передачи тепла – создание активной гидродинамической обстановки вблизи поверхности обрабатываемого материала. Известно несколько способов создания такой обстановки при однофазном течении теплоносителя: применение струйного обтекания, отсос потока через промежуточные поверхности, использование колебаний потока при возникновении резонансных частот и амплитуд, применение различных спиральных, витых, шnekовых элементов, образующих в потоке винтовые структуры и отрывные зоны, интенсифицирующие теплоотдачу и др. Однако в настоящее время наиболее эффективным способом интенсификации теплообмена в кан-

лах с однофазными теплоносителями считается применение искусственной турбулизации потока [167] (рис.1.5).

На практике искусственную турбулизацию создают размещением в каналах конфузорно-диффузорных вставок, стенок синусоидального или зигзагообразного профиля различных комбинированных вставок или каких-либо препятствий – турбулизаторов. Выбор типа турбулизатора или его геометрических размеров, количественно определяющих интенсивность теплообмена, связан с двумя вопросами: установлением требуемой степени активности гидродинамической обстановки и обеспечением установленной активности в условиях минимальных затрат.

Особый интерес представляет использование энергии ионизирующих излучений для проведения процессов непрерывной вулканизации прорезиненных тканей. Использование в качестве излучателей радиоактивных изотопов Со<sup>60</sup> оказалось неконкурентоспособным по сравнению с существующими тепловыми способами обработки из-за малой мощности излучения и, соответственно, длительного времени вулканизации (несколько часов). Практическая реализация радиационной вулканизации стала возможной после появления установок с ускорителями электронов, способных достаточно быстро осуществлять равномерное структурирование изделий толщиной до 8 мм.

Преимущества установок вулканизации ускоренными электронами – высокая культура производства и скорость проведения процесса. При этом обеспечивается хорошее качество поверхности изделий, исключается пористость, уменьшается усадка. Недостатки этого процесса: высокая стоимость установок и сложность биологической защиты. Кроме этого, до настоящего времени недостаточно исследован вопрос старения изделий, вулканизованных на этих установках.

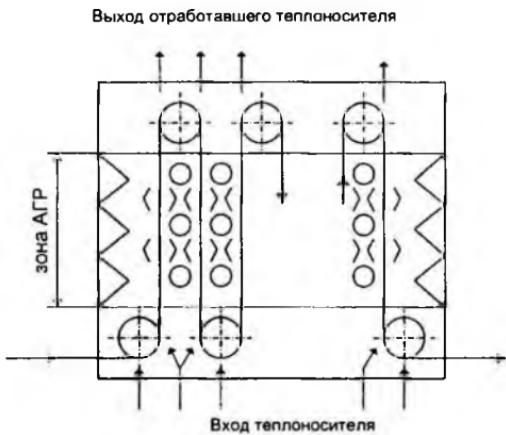


Рис. 1.5. Схема движения материала и теплоносителя в аппарате с активным гидродинамическим режимом

## **2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТКАНОЙ ПОДЛОЖКЕ**

### **2.1. Теоретические основы процесса вулканизации полимерных покрытий на тканях**

Вулканизация является завершающим процессом производства тканей с полимерными покрытиями. В результате этого процесса каучук теряет пластические свойства, становится эластичным и прочным. Процесс вулканизации в большинстве случаев осуществляется путем нагревания каучука с серой.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал, из которого следует, что вулканизация представляет собой главным образом химический процесс; коллоидно-физические процессы при этом играют известную роль, но не являются определяющими. Основной химической реакцией при вулканизации является реакция присоединения серы к каучуку. Одновременно протекают термоокислительные и полимеризационные процессы, которые могут приводить к сшиванию цепей полимера. Таким образом, вулканизация представляет собой комплекс физико-химических процессов, в результате которых макромолекулы каучука связываются силами главных валентностей с образованием единой пространственной структуры, характер которой обуславливает физико-химические и механические свойства вулканизации.

В современном производстве вулканизация каучуков массового потребления осуществляется с помощью серы, органических ускорителей и активаторов вулканизации. В присутствии ускорителей и активаторов вулканизация каучука серой сопровождается рядом побочных химических реакций, что усложняет исследование механизма этого процесса. В отсутствии ускорителей реакция присоединения серы к каучуку требует затраты большого количества энергии, так как молекула серы представляет собой устойчивое восьмичленное кольцо, по прочности приближающееся к бензольному. Разрыв этого кольца облегчается под действием ускорителей, способных в условиях вулканизации к термическому распаду на радикалы.

Рассмотрим несколько гипотез адгезии, объясняющих природу взаимодействия полимеров в пограничном слое:

- химическая,
- адсорбционная,
- электрическая,
- диффузионная.

Химическая гипотеза адгезии основывается на предположении об образовании химических связей между адгезивом и субстратом. Некоторым подтверждением химической гипотезы адгезии может служить образование про-

дуктов реакции, имеющее место между элементарными звеньями полимеров [19, 28, 29].

Адсорбционная гипотеза рассматривает адгезию как чисто поверхностный процесс, аналогичный адсорбции и объясняет образование прочной связи между адгезивом и субстратом действием межмолекулярных сил. Главным недостатком адсорбционной гипотезы является несоответствие между работой отслаивания пленки, которая может достигать  $10 - 100 \text{ Дж}/\text{м}^2$ , и работой, требующейся на преодоление молекулярных сил, составляющей  $0,1 - 10 \text{ Дж}/\text{м}^2$ . Попытки объяснить это несоответствие затратами работы на деформацию пленки оказались несостоительными [28]. Было установлено, что работа адгезии зависит от скорости отслаивания пленки, в то время как работа преодоления межмолекулярных сил от скорости разъединения молекул зависеть не должна. Недостатком адсорбционной гипотезы является и то, что она не может объяснить причину высокой адгезии между немолекулярными полимерами.

Электрическая гипотеза проводит аналогию пары адгезив – субстрат с обкладками конденсатора. По этой гипотезе на границе адгезив – субстрат возникает двойной электрический слой. При расслаивании полимерной пленки и каркаса (ткани) или что то же – раздвижении обкладок конденсатора – возникает разность потенциалов и, следовательно, требуется затратить определенную работу, чтобы отделить пленку от ткани. Однако, и эта гипотеза не объясняет до конца причину адгезии полимеров друг другу, так как явления электризации не обнаруживаются при расслаивании многих карбоцепных полимеров, образующих склейку; в случае полимеров – диэлектриков трудно допустить переход электронов в значительном количестве из одного полимера в другой и создания достаточно высокой контактной разности потенциалов; известно, что с приближением полимеров друг к другу адгезия их всегда возрастает, по электрической гипотезе должно быть наоборот.

Согласно диффузионной гипотезе адгезия сводится к взаимной диффузии цепочечных молекул (или их участков) и образованию в результате этого прочной связи между адгезивом и субстратом. Существенной особенностью диффузионной гипотезы при рассмотрении образования полимерных покрытий на тканях является то, что она исходит из наиболее характерных свойств высокомолекулярных веществ, а именно из цепочечного строения и гибкости их молекул, способности последних совершать броуновское движение.

Диффузионная гипотеза легко объясняет несоответствие работы расслаивания работе, требующейся для преодоления молекулярных сил между поверхностью адгезива и субстрата и ее зависимость от скорости расслаивания. Достаточно проникновения адгезива в субстрат на очень малую глубину (порядка нескольких ангстрем или миллимикрон), чтобы адгезионная прочность возросла во много раз.

Адгезия полимерных покрытий приводит со временем в результат диффузии к непрерывному усилинию связи между соприкасающимися телами,

исчезновению поверхности раздела между ними и превращению двух соприкасающихся фаз в одну. Примером этого является так называемая аутогезия (самослипание) полимеров. Аутогезия связана с диффузией цепочечных макромолекул и их участков из одного объема в другой, прочность соединения увеличивается со временем и с повышением температуры.

Таким образом, сравнивая различные гипотезы специфической адгезии, можно считать, что адгезия полимерного покрытия к ткани обусловлена главным образом процессом взаимодиффузии элементов макромолекул.

### **Влияние на процесс образования системы ткань – полимерное покрытие температуры, давления, продолжительности обработки, химического состава покрытия**

1. Температура. Исследования по определению влияния температуры на адгезионную прочность материалов были проведены рядом авторов [5, 21, 32, 21 и др.]. С повышением температуры обработки склываемых полимеров значительно увеличивается работа расслаивания за счет повышения адгезионной прочности. Диффузионная гипотеза относительно легко объясняет причину возрастания адгезии за счет увеличения теплового движения макромолекул или их звеньев: тепловое воздействие разрушает межмолекулярные связи в полимере и увеличивает подвижность макромолекул, что приводит к увеличению диффузии элементов макромолекул.

2. Давление. После удаления последних порций растворителя в полимерной пленке остаются поры и трещины, снижающие прочность соединения пленки с тканью. Для устранения пористости необходимо изделие прогреть и подвергнуть такому давлению, при котором kleевая пленка станет монолитной. При нагревании резиновой смеси во всей ее массе возникает внутреннее давление вследствие испарения влаги и десорбции адсорбированного и механически поглощенного воздуха из резиновой смеси, образуются поры и сквозные каналы в покрытии.

Образование пор в резиновой пленке происходит при воздействии различных факторов. Главным образом оно обуславливается присутствием растворителя в пленке. Поры могут образоваться также и вследствие наличия в резиновой смеси воздуха, адсорбированного ингредиентами. Порообразование зависит также от степени окисления исходного каучука, а также вследствие выделения газообразных веществ в процессе вулканизации (выделение сероводорода, распад некоторых ускорителей и т.д.). Поэтому для получения высококачественных полимерных покрытий их вулканизуют под давлением, превышающим возможную величину внутреннего давления в полимерной пленке. Так, при вулканизации формованных изделий из мягкой резины применяется удельное давление  $15 \cdot 10^4 - 20 \cdot 10^4 \text{ кг}/\text{м}^2$ . Возможно, что такое же давление целесообразно оказывать на любое полимерное покрытие при его вулканизации. Следует отметить, что правильный выбор давления особенно важен при вул-

канизации многослойных резиновых и резинотканевых изделий.

При вулканизации резинотканевых изделий удельное давление оказывает большое влияние на глубину проникновения резины в ткань, увеличение последней способствует повышению адгезии и выносливости изделий при многократных изгибах. Глубина проникновения резины в ткань зависит от способности резиновой смеси растекаться при нагревании, что в свою очередь определяется свойствами исходного каучука и рецептуры смеси.

Размягчение натрий – бутадиенового каучука происходит при 363 – 373 К. После короткого периода размягчения эластичность полимерного резинового покрытия быстро возрастает и проникновение его в ткань и внутрь нитей полностью прекращается. Поэтому при термообработке тканей с полимерными покрытиями стремятся увеличить давление на полимерную пленку до  $15 \cdot 10^4$  -  $20 \cdot 10^4$  кг/м<sup>2</sup> в весьма короткий период ее размягчения. Увеличение давления, как правило, приводит к повышению адгезии полимерного покрытия к ткани.

3. Продолжительность обработки. С увеличением продолжительности контакта полимерного покрытия и высокомолекулярного субстрата адгезионная прочность повышается. Адгезионная прочность пропорциональна количеству концов макромолекул адгезива, проникающих в субстрат. Адгезия полимерного покрытия к высокомолекулярному субстрату увеличивается во времени сначала быстро, затем все более медленно, стремясь в конечном итоге к определенному пределу [27, 127].

4. Химический состав. Очень большое влияние на адгезию оказывает химическая природа поверхности каркаса (ткани) и полимерного покрытия, форма и строение их молекул, содержание родственных функциональных групп и их полярность. С момента нанесения раствора полимера величина сил адгезии непрерывно изменяется в результате затвердевания полимерной пленки. Характер изменения зависит от процесса, вызывающего затвердевание. Так, охлаждение ниже температуры размягчения отрицательно влияет на адгезию полимерного покрытия к ткани. Аморфные высокомолекулярные соединения с линейными молекулами в зависимости от условий могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. Охлаждение полимерного покрытия ниже температуры размягчения приведет его в высокоэластичное, а затем в стеклообразное состояние с фиксированной пористой структурой, на которой невозможно добиться монолитности изделия и высокой адгезии за счет давления на материал. При стеклообразном состоянии обоих полимеров, когда подвижность сегментов отсутствует, адгезия минимальна.

На адгезию полимерной пленки к ткани в сухом и мокром состоянии оказывает большое влияние природа высокополимеров, их средство и способность активных полярных групп ориентироваться на границе контакта полимеров. При наличии в полимерной пленке и ткани активных групп, обладаю-

ших низкой полярностью, образуются связи, которые обуславливают высокие показатели прочности расслаивания.

Введение смол в полимерные составы сопровождается в зависимости от их структуры и наличия активных групп увеличением или уменьшением связей, образованных на границе контакта полимеров.

## 2.2. Основные теоретические и эмпирические уравнения процесса вулканизации тканей с полимерными покрытиями в обычных условиях

Вулканизация — сложная реакция, механизм которой зависит, прежде всего, от агента вулканизации, ускорителей, активаторов и замедлителей. Процесс вулканизации проходит через три стадии: индукционный период, стадию поперечного сшивания и стадию реверсии, или перевулканизации. При изготовлении тканей с полимерными покрытиями необходимо достигнуть компромисса между скоростью вулканизации и степенью перевулканизации, то есть найти плато вулканизации, обеспечивающее оптимальные качественные показатели завулканизованных полимерных покрытий.

Реакция взаимодействия каучука с серой (структурообразование) - реакция первого порядка. Концентрация каучука не влияет на скорость сшивания макромолекул, так как в них содержится избыток реакционноспособных мест, практически не изменяющийся при образовании сшивок. Если вулканизующий агент плохо растворим в каучуке, то порядок реакции может быть меньше единицы. Практически одновременно со структурированием протекает (с меньшей скоростью) деструкция. Когда агент вулканизации исчерпан, деструкция начинает преобладать, становится заметной реверсия, т.е. необратимое изменение свойств резин. Кроме того, наполнители (активные как трехуглерод), образуя на поверхности в активных центрах прочные связи с каучуком (вокруг частиц углерода концентрация связей повышается, каучук образует оболочку), меняют скорость реакции вулканизации.

В настоящее время предложены различные методы описания кинетики вулканизации. Изменение во времени  $\tau$  концентрации вулканизующего агента с при начальной концентрации  $N$  для реакции первого порядка записывается как:

$$dx/d\tau = k(N-x), \quad (2.1)$$

где  $k$  – константа скорости реакции (постоянная в изотермическом варианте), откуда после дифференцирования, с учетом  $x=0$  при  $\tau=0$ :

$$\ln(N-x) = -k\tau + \ln N. \quad (2.2)$$

Для реакции  $n$ -го порядка

$$dx/d\tau = k(N-x)^n. \quad (2.3)$$

Когда  $n \neq 1$ , то уравнение (2.3) после интегрирования дает:

$$\frac{1}{n-1}(N-x)^{1-n} = k\tau + \frac{1}{n-1}N^{1-n}. \quad (2.4)$$

Если измерять кинетику изотермической вулканизации не по присоединенной сере, а по комплексу формирующихся в процессе свойств вулканизата, то оказывается, что по разным свойствам наблюдаются неодинаковые кинетические кривые (рис. 2.1), причем кривые имеют следующие последовательные периоды:

- индукционный период  $\tau_{\text{инд}}$ , когда свойства резиновой смеси не изменяются (смесь «сырая»);
- период преобладающего структурирования (улучшение свойств до достижения их оптимального значения  $\tau_{\text{опт}}$ );
- плато вулканизации (сохранение свойств на уровне, близком к оптимальному); период кончается при продолжительности  $\tau_{\text{кон.на}}$ ;
- период заметного ухудшения свойств (реверсия в направлении к исходному значению свойств).

Оценка степени вулканизации в изделиях методом, который не учитывает изменение скорости вулканизации от температуры, не позволяет правильно определить вулканизационные характеристики полимеров и их степень вулканизации в изделиях, что ограничивает возможности выбора необходимых резин, надежной оптимизации, интенсификации и проектирования перспективных режимов вулканизации изделий. Кроме того, оценка кинетики неизотермической вулканизации практически не могла быть проведена корректно и по комплексу свойств полимеров, ответственных за их эксплуатационное поведение в изделии.

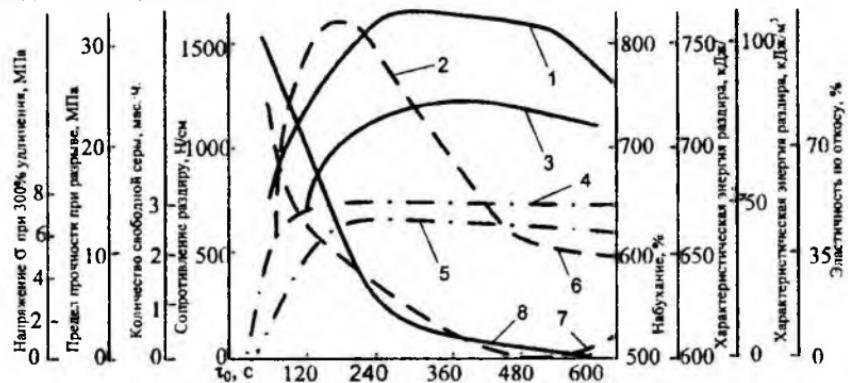


Рис. 2.1. Кинетические кривые изотермической вулканизации:  
 1 – предел прочности при разрыве; 2 – сопротивление раздиру;  
 3 – эластичность по отскоку; 4 – количество связанной серы;  
 5 – напряжение при 300% удлинения; 6 – характеристическая энергия раздира;  
 7 – относительное удлинение при разрыве; 8 – набухание;  
 $\tau_0$  – индукционный период вулканизации

Известно, что при вулканизации в некоторых изделиях имеют место переменные по времени и координатам температуры: наружные слои греются более интенсивно, чем внутренние. Поэтому для получения равномерного по толщине и контуру изделия необходимо построение определенной схемы режима и применение уровня параметров теплоносителей, переменных по контуру, соответственно толщине изделия.

Рассмотрим методы определения кинетики вулканизации полимерных покрытий в неизотермических условиях.

Для того чтобы оценить, какие условия изотермической вулканизации эквивалентны неизотермическому процессу  $T = T(t)$  по продолжительности (давая те же результаты или одинаковые степени изотермической и неизотермической вулканизации), рассчитывают эквивалентные (неизотермическому процессу) времена изотермической вулканизации  $S_{eq}$ , принимая определенные допущения о характере реакции. К этому относится продолжительность вулканизации, необходимая для достижения одинакового уровня свойств (одного и того же эффекта вулканизации).

Введем понятие о температурном коэффициенте вулканизации  $K$  – это отношение продолжительности вулканизации  $t_{re}$  и  $t_r$  при двух постоянных температурах ( $T+a$ ) и  $T$  (или об обратном отношении констант скоростей реакций).

Для  $K_a = \text{const}$  при вулканизации тканей в псевдоожженном слое принято  $a = 10$ ,  $K = 1,6-2,0$ . На самом деле это правило приближенно выполняется лишь в узком диапазоне температур 403 - 423 К для резин, у которых реакция вулканизации характеризуется энергией активации  $U = 99,5 \cdot 10^3$  Дж/моль.

В большинстве случаев температурный коэффициент определяется по показателям механических свойств вулканизатов, по содержанию в них связанной серы. Для полимерных покрытий на основе каучука в нашем случае температурный коэффициент целесообразнее определять по убыли веса образца после обработки ее бензином, т.к. данный параметр гораздо полнее раскрывает свойства вулканизата – характеризует полную степень структурирования.

Если считать константу скорости реакции функцией абсолютной температуры  $T$  по уравнению Аррениуса, где  $Q_a = U$ , то по [86] получим следующее:

$$K = \frac{K_0 \cdot \exp\left(-\frac{U}{R \cdot (T+10)}\right)}{K_0 \cdot \left(-\frac{U}{R \cdot T}\right)} = \exp\left[\frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+10}\right)\right] = \exp\left(\frac{U \cdot 10}{R \cdot T^2}\right), \quad (2.5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная. Таким образом, температурный коэффициент вулканизации при  $T_1 = 411$  К для  $U = 99,5 \cdot 10^3$  Дж/моль и  $T_2 = 421$  К,  $K = 2$ . Однако  $K$  – функция температуры  $T$ .

Если  $T_1 = 451$  К, то из (2.5) получим  $K = 1,78$ , а для  $T_1 = 351$  К и  $K = 2,15$ . С понижением температуры температурный коэффициент вулканизации  $K$  растет, а с повышением – уменьшается. Чем выше энергия активации  $U$ , тем больше  $K$ , и наоборот. Так, для  $U = 50 \cdot 10^3$  Дж/моль при  $T_1 = 411$  К тем-

пературный коэффициент вулканизации равен  $K = 1,52$ , а для  $U = 150,1 \cdot 10^3$  Дж/моль при той же  $T$ , он составляет 2,85.

Эквивалентные времена вулканизации определяются по одинаковым эффектам  $E$  разных по температурному режиму процессов.

Эффект вулканизации при переменной температуре равен:

$$E = \int_{\tau_1}^{\tau_2} I d\tau, \quad (2.6)$$

где  $I$  – относительная интенсивность неизотермического процесса вулканизации  $T(\tau)$  для  $K=2$ ;  $\tau_2-\tau_1$  – продолжительность процесса вулканизации;  $a=10$ ;  $T_0 = 373$  К ( $T_0$  – стандартная температура, для которой  $I$  равна единице):

$$I = K^{(T(\tau)-373)/10}. \quad (2.7)$$

Тогда для  $E$  по формуле (2.5) получим:

$$E = \exp\left(\frac{U}{R \cdot T_0}\right) \cdot \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{d\tau}{\exp\left(\frac{U}{R \cdot T(\tau)}\right)}. \quad (2.8)$$

При постоянной температуре остается постоянной интенсивность процесса  $I_{us}$ , тогда эффект вулканизации равен

$$E = I_{us} \cdot \tau, \quad (2.9)$$

где  $\tau$  – продолжительность изотермического процесса. Например, для  $T=T_{экв}=\text{const}$  и  $K=2$ ,  $a=10$  получим:

$$I_{us} = 2^{(T_{экв}-373)/10}. \quad (2.10)$$

Из (2.9) видно, что  $E_{0T_{экв}}=I_{T_{экв}}$  при  $\tau=1$ . Для неизотермического процесса  $T(\tau)$  при  $K=K(T)$  по (2.1) имеем:

$$I_{usK=K(\tau)} = E_0 = \frac{\exp[U / (R \cdot T_0)]}{\exp[U / (R \cdot T_{экв})]}. \quad (2.11)$$

Если эффекты вулканизации  $E$  равны в изотермическом и неизотермическом процессах, причем неизотермический процесс длится от  $\tau_1$  до  $\tau_2$ , то  $\tau_{экв}$  изотермического процесса находится из их равенства:

$$\tau_{экв} = \exp\left(\frac{U}{R \cdot T_{экв}}\right) \cdot \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{d\tau}{\exp[U / (R \cdot T(\tau))]} \quad (2.12)$$

Поскольку обычно температурные замеры в вулканизуемом изделии и расчеты  $T(\tau)$  производят через определенные промежутки времени ( $\Delta\tau$ ), то закон Генри, записанный в виде  $c = \frac{(\Delta V)_1}{V}$ , где  $V$  – объем образца, применяя правило трапеций Симпсона, следует переписать в конечно-разностном виде:

$$\tau_{экв} = (\tau_2 - \tau_1) \cdot \exp\left(\frac{U}{R \cdot T_{экв}}\right) \cdot \left[ \sum_{i=2}^{m-1} \frac{1}{\exp\left(\frac{U}{R \cdot T_i}\right)} + \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{\exp\left(\frac{U}{R \cdot T_1}\right)} + \frac{1}{\exp\left(\frac{U}{R \cdot T_m}\right)} \right) \right]. \quad (2.13)$$

Определение энергии активации  $U$  обычно производят на вулкаметрах, реометрах, вискорометрах, кьюрометрах [87], набирая данные для расчета по следующей формуле для энергии активации:

$$Q_a = \frac{\lg(K_2/K_1) \cdot 4,576 \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)}$$

при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$  на стадии структурирования до достижения одного и того же уровня (относительного) амплитудного значения сдвигового усилия (или на кьюрометрах – сдвиговой деформации). Можно то же определять по любым кинетическим кривым и свойствам, чувствительным к степени вулканизации.

Константы скорости находятся из предположения о реакции взаимодействия каучука с серой, как реакции первого порядка.

Если при термообработке покрытий имеется индукционный период, то обычно его продолжительность в изотермическом процессе равна:

$$\tau_{\text{инд}} = \tau_{00} \cdot \exp\left(\frac{U_{\text{инд}}}{R \cdot T}\right), \quad (2.14)$$

причем часто  $U_{\text{инд}}=U$ , т.е. энергия активации периода собственно вулканизации и индукционного периода практически совпадает.

Для облегчения расчетов  $\tau_{\text{экв}}$  при  $T_{\text{экв}}$  и разных значениях  $U$  составлены вспомогательные таблицы. В них рассчитаны  $\tau_{\text{экв}}$  за 1 минуту при различных постоянных температурах для  $T_{\text{экв}} = 416$  К и  $U = 99,5 \cdot 10^3$  Дж/моль.

Если нет таблиц, а энергия активации определена, например 26,2 ккал/моль, то соответственно описанной методологией вычисляют по формуле (2.13) величины  $\Delta \tau_{\text{экв}}$ .

Если полученные  $\tau_{\text{экв}}$  при  $T_{\text{экв}} = 416$  К необходимо перевести в значения при других  $T_{\text{экв}}$ , то пользуются персводными (для  $T_{\text{экв}} = 416$  К) коэффициентами, которые зависят от  $T_{\text{экв}}$  и  $U$ .

### 2.3. Вывод расчетных уравнений температурного поля при вулканизации полимерных покрытий на тканях

#### 1. Физическая модель процесса.

При термообработке тканей с полимерными покрытиями в псевдоожженном теплоносителе на интенсивность термообработки и качественные показатели готовых изделий влияют следующие основные факторы:

- наличие значительного по величине удельного теплового потока;
- давление псевдоожженного слоя на размягченную полимерную пленку;
- равномерность процесса термообработки во всем объеме псевдоожженного теплоносителя.

Рассмотрим влияние каждого из вышеперечисленных факторов на интенсивность процесса термообработки и качественные показатели тканей с по-

лимерными покрытиями.

Удельные тепловые потоки влияющие при регулярном режиме на полимерное покрытие в зависимости от вида теплоносителя составляют соответственно [127]:

- при вулканизации паром в плитах фильтпресса средний удельный тепловой поток  $q=1667 - 2222 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;
  - от нагретой воды  $333 - 444 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;
  - сжатый воздух  $111 - 222 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;
  - инфракрасный нагрев  $5555 - 22222 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;
- псевдоожженный теплоноситель  $4444 - 22222 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Тепловой поток рассчитан при  $t=10 \text{ с}$ ,  $c \cdot \lambda = 177 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , толщине полимерного покрытия  $\delta = 1 \text{ мм}$ , температуре поверхности  $T=413 \text{ К}$ , начальной температуре  $T_0 = 293 \text{ К}$ , коэффициенте температуропроводности  $\alpha=1,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Вычисленные значения удельных тепловых потоков соответствуют значениям коэффициентов теплоотдачи от псевдоожженного слоя к поверхности полимерного покрытия, определенные в настоящей работе.

Чем выше удельный тепловой поток от теплоносителя на полимерное покрытие, тем выше адгезия полимерного покрытия к ткани.

Удельный тепловой поток от псевдоожженного слоя к полимерному покрытию довольно высок, следовательно, при термообработке полимерного покрытия в псевдоожженном слое так же, как и инфракрасными лучами, следует ожидать повышения прочности среды (адгезии) между полимерным покрытием и тканью. Физическая модель объясняет существование этого процесса.

При термообработке полимерного покрытия в псевдоожженном теплоносителе адгезия значительно возрастает. Механизм этого процесса может быть представлен на рис. 2.2. Наложение полимера на ткань производится с таким расчетом, чтобы полимерный состав не проникал на лицевую сторону, т.е. до полного заполнения всех углублений между нитями ткани. В дальнейшем при сушке покрытия пленка полимера становится еще более тонкой (по сравнению с первоначальным объемом).

Следовательно, величина пустот между пленкой и тканью так же увеличивается. Достичь увеличения контакта пленки с тканью за счет простого давления на уплотнительных каландрах удается в незначительной степени.

Макроскопический процесс формирования граничного слоя завершается за счет пластического течения полимерного покрытия. Интенсивная бомбардировка размягченной полимерной пленки твердыми частицами повышает величину «механической адгезии», которая определяется числом «корней», «заклепок».

Прочность связи полимерного покрытия с тканью возрастает за счет образования химических связей между адгезивом и субстратом. Если ткань хлопчатобумажная, то при ее термообработке в псевдоожженном слое при температурах выше 413 К происходит термическое инициирование целлюлозы, в результате которого образуются активные радикалы, вступающие во взаимодействие с радикалом каучука (а также с радикалами серы).

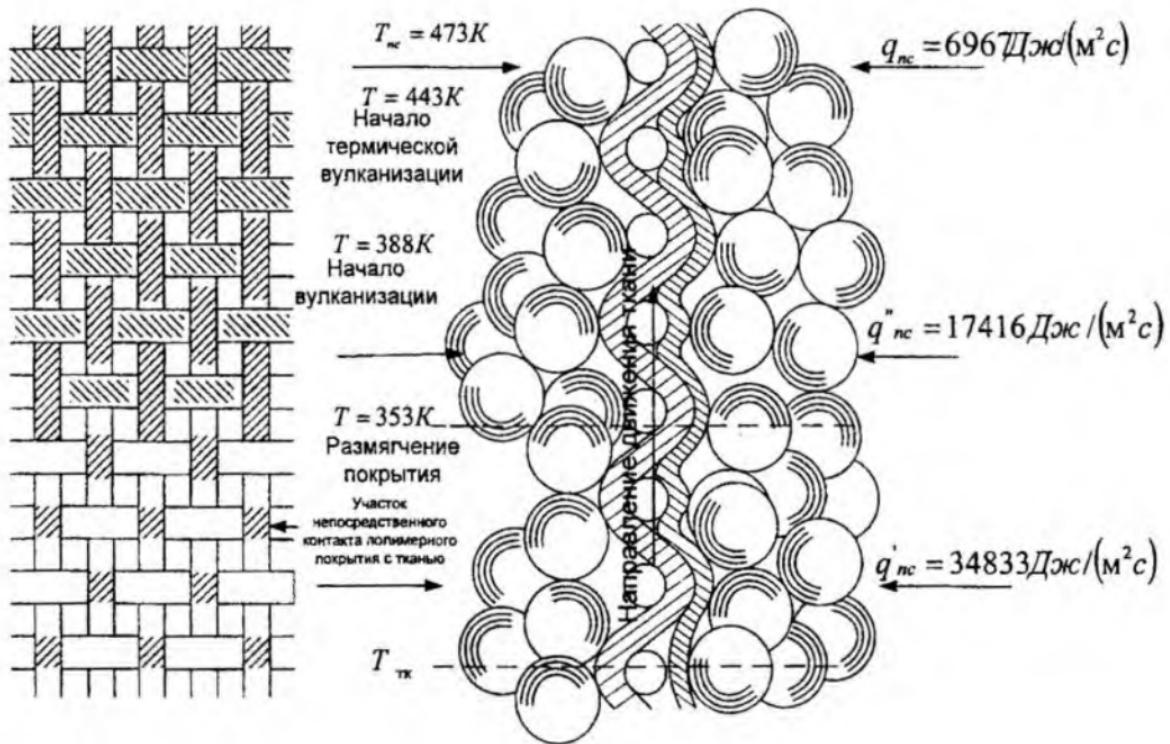


Рис. 2.2. Физическая модель процесса термообработки полимерного покрытия на ткани в псевдоожиженном слое инертного теплоносителя

В работах [30, 32, 107, 110] показано, что при увеличении температуры термообработки от 373 К до 423 К количество активных радикалов, вступающих в реакцию с двойными связями, возрастает с 1,0 % до 5,5 %. Очевидно, что имеет место термическое инициирование и взаимодействие радикалов адгезива и субстрата, за счет чего возрастает адгезия.

В случае обработки синтетической ткани капроновым покрытием, также имеет место повышение адгезии покрытия к ткани за счет взаимодействия активных радикалов адгезива и субстрата. Как известно, при термообработке капрона происходит процесс полимеризации, увеличение молекулярного веса и степени полимеризации, повышается прочность волокна. При полимеризации активные радикалы полиамида, очевидно, взаимодействуют с радикалами каучука, за счет чего возрастает адгезия покрытия ткани. Экспериментальные данные подтверждают это положение. Крепость на разрыв вулканизированной в опытном аппарате плащевой капроновой ткани повышается на 25%, адгезия покрытия к ткани повышается в несколько раз.

Ткань с полимерным покрытием представляет собой сложный конструкционный материал. Переплетение нитей ткани создает большое количество углублений и выступов на её поверхности. Диаметр углубления колеблется от 0,1 до 0,8 мм. При нанесении резиновой смеси на поверхность ткани углубления заполняются неполностью, что ослабляет прочность связи между полимерным покрытием и тканью. Эти углубления заполняются размягченной смесью при термообработке полимерного покрытия в псевдоожиженном слое за счет бомбардировки пленки частицами, так диаметр круглых частиц зернистого материала соответствует диаметру углубления (0,2 - 1,0 мм).

При вулканизации плащевой ткани в обычных условиях (конвективные фестонные сушилки, барабанные сушилки и т.д.) поверхность контакта полимерного покрытия с тканью не увеличивается из-за отсутствия локального давления в период размягчения покрытия. В псевдоожиженном слое плащевая ткань испытывает давление  $0,15 \cdot 10^{-4}$  -  $0,25 \cdot 10^{-4}$  кг/см<sup>2</sup>.

Ткань при термообработке в псевдоожиженном слое почти полностью теряет всю гигроскопическую влагу (за счет значительного теплового потока), что способствует повышению адгезии полимерного покрытия, так как молекулы ткани освобождаются от гидратированных молекул воды, препятствующих более тесному контакту молекул ткани с молекулами полимерной пленки.

Кроме того, при термообработке плащевой ткани в псевдоожиженном слое полимерное покрытие за счет более интенсивной теплопередачи нагревается до более высоких температур, что также способствует диффузионному проникновению молекул. Интенсивной тепловой обработке одновременно подвергаются как полимерное покрытие, так и ткань, что в совокупности с энергичными ударами частиц инертного материала способствует значительному росту взаимодиффузии элементов макромолекул обоих полимеров.

Характерной особенностью вулканизации изделий в псевдоожиженном

слое является равномерность термообработки изделия, следовательно, и полимерное покрытие, и ткань нагреваются одновременно с одинаковой степенью интенсивности. Поэтому усадка полимерной пленки и ткани происходит в одно и то же время на большой поверхности контакта, когда пленка ударами частиц вмята в пространство между волокнами ткани, что создает единый, монолитный конструкционный материал с адгезией полимерного покрытия к ткани.

## 2. Вопросы теплопередачи в приложении к процессу вулканизации тканей с полимерными покрытиями.

В основе расчетов режимов вулканизации резинотехнических пластин лежит практическое приложение теории теплопроводности.

При термообработке тканей с покрытиями очень важно создать в аппарате и материале равномерное температурное поле, так как равномерный прогрев покрытия и каркаса (ткани) обеспечивает интенсификацию процесса взаимодиффузии элементов макромолекул и повышение адгезионной прочности изделия.

Особенностью псевдоожженных систем является интенсивный перенос тепла от слоя к поверхности теплообмена.

Благодаря высоким значениям коэффициента теплопередачи практически весь температурный напор сосредоточивается в непосредственной близости к поверхности теплообмена. При температуре поверхности нагревателя 421 К температура на расстоянии 1-2 мм от его поверхности составляет 381 – 382 К, оставаясь практически неизменной по всему псевдоожженному слою. Таким образом, использование псевдоожженного теплоносителя позволяет создать стационарное равномерное температурное поле.

Рассмотрим теперь основные условия процесса вулканизации в псевдоожженном слое:

- подвод тепла от наружных слоев ткани к внутренним ее слоям можно считать процессом, обусловленным чистой теплопроводностью;
- при нагревании происходит изменение агрегатного состояния полимера. Концентрированный раствор полимера в бензине превращается в полимеризованный сетчатый структурный полимер, имеющий большую твердость;
- вследствие изменения агрегатного состояния полимера поглощается тепло фазового превращения.

Полимерное покрытие в начальный момент процесса по всему объему имеет температуру  $T_1$  (рис. 2.3). По истечении некоторого времени контакта полимерного покрытия с горячим псевдоожженым слоем на поверхности покрытия устанавливается температура контакта  $T_k$  (вход материала в псевдоожженный слой). Когда материал находится в середине псевдоожженного слоя

$$T_{n.c} > T_k > T_1.$$

Затем покрытие прогревается до температуры размягчения  $T_2$ . При дальнейшем воздействии горячего псевдоожженного теплоносителя на по-

верхности полимерного покрытия достигается температура начала серной вулканизации  $T_3 = 388$  К

$$T_{n.c} > T_3 > T_2 > T_1.$$

Далее полимерное покрытие продолжает все больше и больше прогреваться, причем на его поверхности устанавливается температура выше температуры серной вулканизации за счет раскрытия двойных связей в молекулах каучука и рекомбинации образующихся радикалов, в этот момент

$$T_{n.c} > T_4 > T_3 > T_2 > T_1.$$

В итоге нагревание полимерного покрытия ведет к продвижению границы вулканизации до места соединения его с тканью, причем температура покрытия в этом месте должна подняться до 443 К, так как при этой температуре идет процесс связывания макрорадикалов  $R^*$  за счет разрыва двойных связей в молекулах каучука. Ткань в этот момент времени также прогревается до температуры 443 К, причем в молекулах ткани образуются макрорадикалы, которые соединяются с макрорадикалами каучука, образуя прочные химические связи. Полимерная пленка резины прививается к ткани, что резко повышает адгезию полимерного покрытия.

При термообработке тканей с полимерными покрытиями псевдоожиженным теплоносителем могут иметь место следующие условия:

- ткань равномерно пропитана полимером (кирза, футер и т.д.);
- полимерное покрытие нанесено на ткань с одной или с двух сторон (плащевые ткани, прорезиненные специальные ткани и т.д.);
- полимерное покрытие находится в середине сдвоенных (дублированных), склеенных между собой тканей. Кроме того, термообработка вышеперечисленных тканей с полимерными покрытиями может осуществляться в условиях наличия или отсутствия химической реакции вулканизации, при подводе тепла к покрытию.

В зависимости от этих условий уравнения температурного поля и времени термообработки принимают различные виды.

Рассмотрим вывод уравнений температурного поля в условиях нестационарной теплопроводности.

Для случая, когда ткань равномерно пропитана полимером (кирза), для построения математической модели процесса вулканизации, можно выделить следующие периоды по аналогии с автором [5]: прогрев материала, период постоянной и период падающей скорости вулканизации.

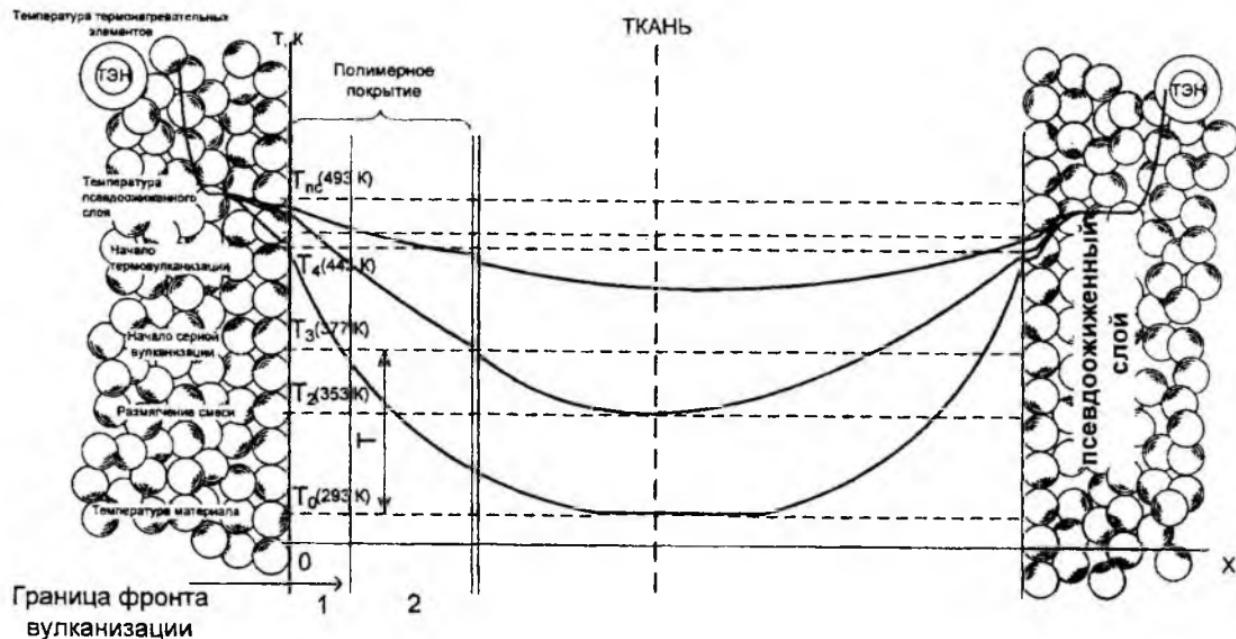


Рис. 2.3. Модель процесса прогрева ткани с полимерным покрытием псевдоожожженным слоем

Прогрев материала до температуры начала серной вулканизации (388 К) не сопровождается существенными физическими и химическими изменениями полимерного покрытия и поэтому описывается уравнением

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad (2.15)$$

$-l < x < +l$ ,  $T(x, 0) = T_0 = const$ , при симметричных граничных условиях третьего рода

$$-\frac{\partial T(l, \tau)}{\partial x} + \frac{a}{\lambda} [T_c - T(l, \tau)] = 0, \quad \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (2.16)$$

решение которого имеет вид

$$\frac{T(x, \tau) - T_0}{T_c - T_0} = 1 - \sum \frac{2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n} \cos \mu_n \frac{x}{l} \exp(-\mu_n^2 F o_Q), \quad (2.17)$$

где  $\mu \operatorname{tg} \mu = Bi_q$ ,  $T_0$  - начальная температура полимерного покрытия,  $T_c$  - температура псевдоожженного слоя.

В периоде серной вулканизации сначала происходит плавление серы и других компонентов смеси, сопровождающееся поглощением теплоты (эндотермический этап серной вулканизации), после чего происходит собственно процесс вулканизации, при котором увеличивается плотность смеси и выделяется теплота вулканизации (экзотермический этап). Поэтому в правую часть уравнения (2.15), описывающего поле температуры полимерного покрытия, должно входить дополнительное слагаемое, учитывающее тепловыделения, происходящие в обоих этапах серной вулканизации

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q}{c \gamma}, \quad (2.18)$$

при тех же граничных условиях, что и при прогреве материала, где  $q$  - источник тепла постоянной интенсивности, т.е.  $q(\tau) = const$ ; причем при  $0 < \tau \leq \tau_1$   $q = -q_1$  - эндотермический этап;  $\tau > \tau_1$   $q = q_2$  - экзотермический этап;  $\tau_1$  - время плавления серы и других компонентов смеси.

Величина  $q_1$  определяется композиционным составом вулканизуемой смеси - содержанием серы и других плавящихся компонентов, а  $q_2$  - в основном определяется содержанием связанной серы, изменение которой в периоде постоянной скорости вулканизации происходит прямо пропорционально времени.

Изображение по Лапласу уравнения (2.18) при граничных условиях (2.16)

$$\frac{\partial T_L(x, s)}{\partial x} - \frac{s}{a} T_L(x, s) + \frac{T_0}{s} + \frac{q_0 [1 - \exp(-\tau_1 s)] + q_2}{s \cdot a \cdot c \cdot \gamma} = 0, \quad (2.19)$$

где  $q_0 = -(q_1 + q_2)$ .

Решение дифференциального уравнения (2.19) с учетом симметрии

$\frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0$  или для изображения  $\frac{\partial T_L(0, s)}{\partial x} = 0$  имеет вид

$$T_L(x, s) = 2C_0 ch(\alpha_1 \sqrt{s}x) + \frac{T_0}{s} + \frac{q_0 [1 - \exp(-\tau_1 s)] + q_2}{s^2 c \gamma}. \quad (2.20)$$

Подставляя полученное условие (2.20) в изображение граничного условия (2.16) и выразив постоянную  $C_0$ , находим

$$\begin{aligned} T_L(x, s) = & \frac{T_0}{s} + \frac{\frac{\alpha}{\lambda}(T_c - T_0)ch(\alpha_1 \sqrt{s}x)}{s \left[ \alpha_1 \sqrt{s} ssh(\alpha_1 \sqrt{s}l) + \frac{\alpha}{\lambda} ch(\alpha_1 \sqrt{s}l) \right]} - \\ & - \frac{\frac{\alpha}{\lambda}(q_0 [1 - \exp(-\tau_1 s)] + q_2)ch(\alpha_1 \sqrt{s}x)}{s^2 c \gamma \left[ \alpha_1 \sqrt{s} ssh(\alpha_1 \sqrt{s}l) + \frac{\alpha}{\lambda} ch(\alpha_1 \sqrt{s}l) \right]} + \frac{q_0 [1 - \exp(-\tau_1 s)] + q_2}{s^2 c \gamma}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Сложив результаты обращения всех членов уравнения (2.21), получается уравнение для периода постоянной скорости:

$$\begin{aligned} \frac{T(x, \tau) - T_0}{T_c - T_0} = & 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left[ 1 + \frac{q_2 l^2}{(T_c - T_0) a c \gamma \mu_n^2} \right] \cos \mu_n \frac{x}{l} \exp(-\mu_n^2 F o_q) + \\ & + \frac{q_2}{2 a c \gamma (T_c - T_0)} \left[ l^2 \left( 1 + \frac{2}{B i_q} \right) - x^2 \right] + \\ & + \begin{cases} 0, & \text{при } \tau > \tau_1 \\ \frac{q_0}{2 a c \gamma (T_c - T_0)} \left[ l^2 \left( 1 + \frac{2}{B i_q} \right) - x^2 \right] - \frac{q_0 l^2}{a c \gamma (T_c - T_0)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{\mu_n^2} \cos \mu_n \frac{x}{l} \exp(-\mu_n^2 F o_{\tilde{q}}), & \text{при } 0 < \tau \leq \tau_1, \end{cases} \end{aligned} \quad (2.22)$$

где  $\mu t g \mu = B i_q$ ,  $A_n = \frac{2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n}$ .

В периоде падающей скорости вулканизации необходимо подводить большее количество тепла, требуемого для ведения процесса, чем в периоде постоянной скорости, которое пропорционально скорости вулканизации эластомера, частично связанного сетчатой структурой. Поэтому в уравнение (2.21), описывающее температурное поле покрытия, необходимо ввести отрицательный источник тепла переменной мощности

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - q(\tau), \quad (2.23)$$

где  $q(\tau) = \frac{d(\Delta g)}{d \tau}$ .

Экспериментально установлено, что кривая степени вулканизации  $\Delta g(\tau)$  для периода падающей скорости описывается экспоненциальной зависимостью  $\Delta g(\tau) = \Delta g_2 + (\Delta g_k - \Delta g_2) \exp(-\chi \tau)$ , где  $\Delta g_2$  - убыль веса образца в

конце вулканизации, %;  $\Delta g_k$  - убыль веса, соответствующая критической точке;  $\kappa$  - постоянная времени,  $\frac{1}{\text{сек}}$ ;  $\tau$  - время, отсчитанное от начала периода падающей скорости вулканизации, значит,  $\frac{d(\Delta g)}{d\tau} = -(\Delta g_k - \Delta g_2)\kappa \exp(-\kappa\tau)$ . Поэтому  $q(\tau) \approx \kappa \exp(-\kappa\tau)$  и

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{q_1}{c} \kappa \exp(-\kappa\tau), \quad (2.24)$$

где  $q_1$  - количество тепла, необходимое для дополнительного подвода единице массы эластомера в периоде падающей скорости вулканизации, Дж/кг.

Изображение уравнения (2.24) по Лапласу

$$\frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} = \frac{s}{a} T_L + \frac{q\kappa}{a \cdot c \cdot (s + \chi)} - \frac{T_0}{a}, \quad (2.25)$$

где  $T_0$  - температура начала периода падающей скорости вулканизации.

Решение дифференциального уравнения (2.24) может быть представлено в виде с учетом симметрии задачи

$$T_L(x, s) = 2Cch(\alpha_1 \sqrt{sx}) + \frac{T_0}{s} - \frac{q\kappa}{a \cdot c \cdot (s + \chi)}. \quad (2.26)$$

В результате подстановки уравнения (2.26) в изображение по Лапласу граничного условия (2.15), получив выражение для постоянной интегрирования  $C$  и подставляя в уравнение (2.26), проведя почлененное обращение, получаем окончательное выражение для температурного поля полимерного покрытия в периоде падающей скорости вулканизации:

$$\begin{aligned} \frac{T(x, \tau) - T_0}{T_c - T_0} &= 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left( T_c - T_0 \right) \kappa \left( 1 - \frac{a \mu_n^2}{kl^2} \right) + \frac{q\kappa}{c}}{\left( T_c - T_0 \right) \left( 1 - \frac{a \mu_n^2}{kl^2} \right) \kappa} A_n \cos \mu_n \frac{x}{R} \exp(-\mu_n^2 F_0) + \\ &+ \frac{q\kappa}{c \cdot \kappa \cdot (T_c - T_0)} \left[ 1 - \frac{Bi_q \cos \mu_k \frac{x}{l}}{Bi_q \cos \mu_k - \mu_k \sin \mu_k} \right] \exp(-\kappa\tau), \end{aligned} \quad (2.27)$$

где  $\mu q \mu = Bi_q$ ,  $\mu_k = i \alpha_1 \sqrt{sl} |_{s=-\kappa} = -\alpha_1 \sqrt{kl}$ ,  $A_n = \frac{2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n}$

Полученные уравнения могут быть использованы для аналитического расчета поля температуры вулканизуемого покрытия в случае равномерного написания полимера, соответственно, при прогреве, периоде постоянной и падающей скорости вулканизации.

Рассмотрим вывод уравнений температурного поля для многослойной системы. Рассмотрим одномерное нестационарное температурное поле в-

слойной пластины, которая обменивается теплом с окружающей средой. Между отдельными слоями идеальный тепловой контакт. Аналитически задача сводится к решению уравнения

$$\frac{\partial T_i}{\partial \tau} = a_i \cdot \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2.28)$$

удовлетворяющему условиям

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \alpha_1 (\beta_1 T_1 - \theta_1) \quad \text{при } x = 0;$$

$$T_1 = T_2, \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \quad \text{при } x = H_1,$$

$$T_{n-1} = T_n, \lambda_{n-1} \frac{\partial T_{n-1}}{\partial x} = \lambda_n \frac{\partial T_n}{\partial x} \quad \text{при } x = H_{n-1}, \quad (2.29)$$

$$\lambda_n \frac{\partial T_n}{\partial x} = \alpha_2 (\theta_2 - \beta_2 T_n) \quad \text{при } x = H_n,$$

$$T_1 = T_2 = \dots = T_n = \theta_0 \quad \text{при } \tau = 0,$$

где  $H_1 = \delta_1; H_2 = \delta_1 + \delta_2, \dots; H_n = \delta_1 + \dots + \delta_n$ ,  $\delta_j$  – толщина  $j$ -го слоя;  $\theta_1, \theta_2$  – температуры среды;  $\theta_0$  – начальная температура пластины;  $\alpha_1, \alpha_2, \lambda, a$  – соответственно коэффициенты теплообмена, тепло- и температуропроводности.

Применяя к зависимостям (2.28), (2.29) преобразование

$$T^* = \int_0^{+\infty} T \cdot e^{-\delta \tau} d\tau, \text{ получаем уравнения}$$

$$\frac{\partial^2 T_i^*}{\partial x^2} - \frac{s}{a_i} \left( T_i^* - \frac{\theta_0}{s} \right) = 0, \quad (2.30)$$

решения которых должны удовлетворять условиям

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1^*}{\partial x} = \alpha_1 (\beta_1 T_1^* - \theta_1^*) \quad \text{при } x = 0;$$

$$T_1^* = T_2^*, \lambda_1 \frac{\partial T_1^*}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2^*}{\partial x} \quad \text{при } x = H_1; \quad (2.31)$$

$$\lambda_n \frac{\partial T_n^*}{\partial x} = \alpha_2 (\theta_2^* - \beta_2 T_n^*) \quad \text{при } x = H_n.$$

Решениями уравнений (2.30) являются выражения

$$T_i^* = \frac{\theta_0}{s} + A_i ch \left( x \sqrt{\frac{s}{a_i}} \right) + B_i sh \left( x \sqrt{\frac{s}{a_i}} \right). \quad (2.32)$$

Обозначая

$$T_{i-1}^* = T_i^* = \Omega_i, \lambda_{i-1} \frac{\partial T_{i-1}^*}{\partial x} = \lambda_i \frac{\partial T_i^*}{\partial x} = \Omega_i \quad \text{при } x=H_{i-1} \quad (2.33)$$

$$T_i^* = T_{i+1}^* = \Omega_{i+1}, \lambda_i \frac{\partial T_i^*}{\partial x} = \lambda_{i+1} \frac{\partial T_{i+1}^*}{\partial x} = \Omega_{i+1} \quad \text{при } x=H_i, \quad (2.34)$$

из зависимостей (2.32) и (2.33) находим

$$T_i^* = \frac{\theta_0}{s} + \left( \Omega_i - \frac{\theta_0}{s} \right) ch \left[ \sqrt{\frac{s}{a_i}} (x - H_{i-1}) \right] + \frac{\Omega'_i \sqrt{a_i}}{\lambda_i \sqrt{s}} sh \left[ \sqrt{\frac{s}{a_i}} (x - H_{i-1}) \right]. \quad (2.35)$$

Подставляя выражение (2.35) в условие (2.34), получаем рекуррентные соотношения между величинами  $\Omega_i$ ,  $\Omega'_{i-1}$  и  $\Omega_{i+1}$ ,  $\Omega'_{i+1}$ :

$$\begin{aligned} \Omega_{i+1} &= \left( \Omega_i - \frac{\theta_0}{s} \right) ch \left( h_i \sqrt{\frac{s}{a_i}} \right) + \frac{\Omega'_i \sqrt{a_i}}{\lambda_i \sqrt{s}} sh \left( h_i \sqrt{\frac{s}{a_i}} \right) + \frac{\theta_0}{s}; \\ \Omega_{i+1}' &= \lambda_i \sqrt{\frac{s}{a_i}} \left( \Omega_i - \frac{\theta_0}{s} \right) ch \left( h_i \sqrt{\frac{s}{a_i}} \right) + \Omega'_i sh \left( h_i \sqrt{\frac{s}{a_i}} \right). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Первое и последнее условия (2.31) можно представить в следующем виде:

$$\Omega'_i = \alpha_i (\beta_i \Omega_i - \theta_i^*); \quad (2.37)$$

$$\Omega'_{n+1} = \alpha_2 (\theta_2^* - \beta_2 \Omega_{n+1}). \quad (2.38)$$

По соотношениям (2.34) - (2.38) определяют температуру слоев в изображениях. Для частного случая трехслойной несимметричной пластины из этих соотношений находим

$$\begin{aligned} T_1^* &= \frac{\theta_0}{s} + \frac{1}{\Delta} \left[ \Theta'_1 \sum_{j=1}^4 b_j f_2(p\xi_j) + k_1 k_2 \Theta'_2 f_1(p\eta) \right] \\ T_2^* &= \frac{\theta_0}{s} + \frac{1}{2\Delta} \left\{ \Theta'_1 [(1+k_2) f_2(p\eta_1) + (1-k_2) f_2(p\eta_2)] \right. \\ &\quad \left. + k_2 \Theta'_2 [(1+k_1) f_1(p\eta_3) - (1-k_1) f_1(p\eta_4)] \right\}; \\ T_3^* &= \frac{\theta_0}{s} + \frac{1}{\Delta} \left[ \Theta'_1 f_2(pz) - \Theta'_2 \sum_{j=1}^4 (-1)^j c_j f_1(p\zeta_j) \right], \end{aligned} \quad (2.39)$$

где

$$\begin{aligned}
c_{1,2} &= b_{1,2} = \frac{1}{4}(1 \pm k_1)(1 + k_2); \quad c_{3,4} = -b_{3,4} = -\frac{1}{4}(1 \pm k_1)(1 - k_2); \\
p &= \delta_1 \sqrt{\frac{s}{a_i}}; \quad \Theta_j' = \gamma_j \left( \theta_j^* - \frac{\beta_j \theta_0}{s} \right) \quad (j = 1, 2), \\
\gamma_1 &= \frac{a_1 \delta_1}{\lambda_1}, \quad \gamma_2 = \frac{a_2 \delta_1}{\lambda_3} \sqrt{\frac{a_3}{a_1}}; \quad k_1 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} a'; \quad k_2 = \frac{\lambda_3 a''}{\lambda_2 a'}, \\
a' &= \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}, \quad a'' = \sqrt{\frac{a_1}{a_3}}; \\
\eta &= \frac{x}{\delta_1}; \quad \xi_{1,2} = \omega_3 \pm (1 - \eta); \quad \xi_{3,4} = \omega_4 \mp (1 - \eta); \\
\eta_1 &= \omega_3 + a'(1 - \eta), \quad \omega_{1,2} = 1 \pm \frac{\delta_2}{\delta_1} a', \quad \omega_{3,4} = \frac{1}{\delta_1} (\delta_3 a'' \pm \delta_2 a'); \quad (2.40) \\
\eta_2 &= \omega_4 - a'(1 - \eta); \quad \eta_{3,4} = 1 \mp a'(1 - \eta); \quad z = a'' \left( \frac{\lambda_3}{\delta_1} - \eta \right); \\
\zeta_{1,3} &= \omega_1 \mp u; \quad \zeta_{2,4} = \omega_2 \pm u, \quad u = a'' \left( \frac{\lambda_2}{\delta_1} - \eta \right); \\
\Delta &= c_1 (p_1 s h p v_1 + \gamma' c h p v_1) - c_2 (p_2 s h p v_2 + \gamma'' c h p v_2) + \\
&+ c_3 (p_2 s h p v_3 + \gamma''' c h p v_3) - c_4 (p_1 s h p v_4 + \gamma' c h p v_4), \\
\gamma' &= \beta_2 \gamma_2 + \beta_1 \gamma_1, \quad \gamma'' = \beta_2 \gamma_2 - \beta_1 \gamma_1, \quad p_{1,2} = p^{-1} \beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2 \pm p, \\
v_{1,3} &= \omega_1 \pm \frac{\delta_3}{\delta_1} a'', \quad v_{2,4} = \omega_2 \mp \frac{\delta_3}{\delta_1} a''; \\
f_j(p x) &= \operatorname{ch} p x + \frac{\beta_j \gamma_j}{p x} \operatorname{sh} p x \quad (j = 1, 2).
\end{aligned}$$

Из последних зависимостей можно получить уравнения для температуры трехслойной пластины на граничных поверхностях при различных законах изменения температуры.

Пусть температуры среды  $\theta_1$  и  $\theta_2$  - постоянные величины. Полагаем, что одновременно параметры  $\beta_1$  и  $\beta_2$  не равны нулю. Тогда, используя для перехода от изображений к оригиналам формулу  $T = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Phi(S_n)}{\Psi(S_n)} e^n n'$ ,  $S_n$  - корни уравнения, из соотношений (2.39) и (2.40) получаем выражения для температуры трехслойной пластины:

$$\begin{aligned}
T_1 &= \theta_0 + A_0 \left[ \theta'_1 \left( k_2 + \beta_2 \gamma_2 \sum_{j=1}^4 b_j \xi_j \right) + k_1 \theta'_2 (1 + \beta_1 \gamma_1 \eta) \right] - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \times \\
&\times \left[ \theta'_1 \sum_{j=1}^4 b_j \varphi_2(\mu_n \xi_j) + k_1 \theta'_2 \varphi_1(\mu_n \eta) \right] e^{-\mu_n^2 \tau} (0 \leq \eta \leq 1); \\
T_2 &= \theta_0 + A_0 \left\{ \theta'_1 \left[ k_2 + \beta_2 \gamma_2 \left( \frac{1+k_2}{2} \eta_1 - \frac{1-k_2}{2} \eta_2 \right) \right] + \right. \\
&+ \theta'_2 \left[ k_1 + \beta_1 \gamma_1 \left( \frac{1+k_1}{2} \eta_3 - \frac{1-k_1}{2} \eta_4 \right) \right] \left. \right\} - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left\{ \theta'_1 [(1+k_2) \varphi_2(\mu_n \eta_1) - \right. \\
&- (1-k_2) \varphi_2(\mu_n \eta_2)] + \theta'_2 [(1+k_1) \varphi_1(\mu_n \eta_3) - (1-k_1) \varphi_1(\mu_n \eta_4)] \} e^{-\mu_n^2 \tau} \left( 1 \leq \eta \leq \frac{H_2}{\delta_1} \right); \\
T_3 &= \theta_0 + A_0 \left\{ k_2 \theta'_1 (1 + \beta_2 \gamma_2 z) + \theta'_2 \left[ k_1 - \beta_1 \gamma_1 \sum_{j=1}^4 (-1)^j c_j \zeta_j \right] \right\} - \\
&- \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left[ k_2 \theta'_1 \varphi_2(\mu_n z) - \theta'_2 \sum_{j=1}^4 (-1)^j c_j \varphi_1(\mu_n \zeta_j) \right] e^{-\mu_n^2 \tau}, \quad \left( \frac{H_2}{\delta_1} \leq \eta \leq \frac{H_3}{\delta_1} \right), \quad (2.41)
\end{aligned}$$

где

$$\theta'_j = \gamma_j (\theta_0 - \beta_j \theta_0); \quad \varphi_j(\mu x) = \cos \mu x + \frac{\beta_j \gamma_j}{\mu} \sin \mu x \quad (j = 1, 2);$$

$$A_0^{-1} = k_2 \beta_1 \gamma_1 + k_1 \beta_2 \gamma_2 - \beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2 \sum_{i=1}^4 (-1)^i c_i \nu_i;$$

$$\begin{aligned}
\frac{2}{\mu_n} A_n^{-1} &= c_1 \left[ (1 + \gamma' \nu_1 + \mu_n^0) \sin \mu_n \nu_1 + \mu_n \nu_1 (1 - \mu_n^0) \cos \mu_n \nu_1 \right] + c_2 \left[ (1 - \gamma'' \nu_2 - \mu_n^0) \times \quad (2.42) \right. \\
&\times \sin \mu_n \nu_2 + \mu_n \nu_2 (1 + \mu_n^0) \cos \mu_n \nu_2 \left. \right] - c_3 \left[ (1 - \gamma'' \nu_3 - \mu_n^0) \sin \mu_n \nu_3 + \right. \\
&+ \mu_n \nu_3 (1 + \mu_n^0) \cos \mu_n \nu_3 \left. \right] - c_4 \left[ (1 + \gamma' \nu_4 + \mu_n^0) \sin \mu_n \nu_4 + \mu_n \nu_4 (1 - \mu_n^0) \cos \mu_n \nu_4 \right],
\end{aligned}$$

$$\mu_n^0 = \mu_n^{-2} \beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2; \quad \tau = \frac{a_1 t}{h_1^2}.$$

Величины  $\mu_n$  удовлетворяют уравнению

$$\begin{aligned}
c_1 \left[ \mu (1 - \mu^0) \sin \mu \nu_1 - \gamma' \cos \mu \nu_1 \right] + c_2 \left[ \mu (1 + \mu^0) \sin \mu \nu_2 + \gamma'' \cos \mu \nu_2 \right] - \\
- c_3 \left[ \mu (1 + \mu^0) \sin \mu \nu_3 + \gamma'' \cos \mu \nu_3 \right] - c_4 \left[ \mu (1 - \mu^0) \sin \mu \nu_4 - \gamma' \cos \mu \nu_4 \right] = 0. \quad (2.43)
\end{aligned}$$

Положив в выражениях (2.41) – (2.43)  $\beta_1 = \beta_2 = 1$ , получаем решение задачи для случая конвективного теплообмена пластины с окружающей средой:

$$\begin{aligned}
T_1 &= \theta_0 + A_0 \left[ \theta'_1 \left( k_2 + \gamma_2 \sum_{j=1}^4 b_j \xi_j \right) + k_1 \theta'_1 (1 + \gamma_1 \eta_1) \right] - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \times \\
&\times \left[ \theta'_1 \left( \sum_{j=1}^4 b_j \varphi_2 (\mu_n \xi_j) + k_1 \theta'_2 \varphi_2 (\mu_n \eta_1) \right) \right] \exp(-\mu_n^2 \tau), \quad (0 \leq \eta \leq 1); \\
T_2 &= \theta_0 + A_0 \left\{ \theta'_1 \left[ k_2 + \gamma_2 \left( \frac{1+k_1}{2} \eta_1 - \frac{1-k_1}{2} \eta_2 \right) \right] + \right. \\
&+ \theta'_2 \left[ k_1 + \gamma_1 \left( \frac{1+k_1}{2} \eta_3 - \frac{1-k_1}{2} \eta_4 \right) \right] \left. \right\} - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left\{ \theta'_1 [(1+k_2) \varphi_2 (\mu_n \eta_1) - \right. \\
&- (1-k_2) \varphi_2 (\mu_n \eta_2)] + \theta'_2 [(1+k_1) \varphi_1 (\mu_n \eta_3) - (1-k_1) \varphi_1 (\mu_n \eta_4)] \} \exp(-\mu_n^2 \tau), \quad \left( 1 \leq \eta \leq \frac{H_2}{\delta_1} \right); \\
T_3 &= \theta_0 + A_0 \left\{ k_2 \theta'_1 (1 + \gamma_2 z) + \theta'_2 \left[ k_1 - \gamma_1 \sum_{j=1}^4 (-1)^j c_j \zeta_j \right] \right\} - \\
&- \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left[ k_2 \theta'_1 \varphi_2 (\mu_n z) - \theta'_2 \sum_{j=1}^4 (-1)^j c_j \varphi_1 (\mu_n \zeta_j) \right] \exp(-\mu_n^2 \tau), \quad \left( \frac{H_2}{\delta_1} \leq \eta \leq \frac{H_3}{\delta_1} \right), \quad (2.44)
\end{aligned}$$

где

$$\theta'_j = \gamma_j (\theta_0 - \theta_0); \quad \varphi_j (\mu x) = \cos \mu x + \frac{\gamma_j}{\mu} \sin \mu x \quad (j = 1, 2).$$

$$A_0^{-1} = k_2 \gamma_1 + k_1 \gamma_2 - \gamma_1 \gamma_2 \sum_{i=1}^4 (-1)^i c_i v_i; \quad (2.45)$$

$$\gamma_1 + \gamma_2 = \gamma' \quad \gamma_2 - \gamma_1 = \gamma''; \quad \mu_n^0 = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\mu_n^2}.$$

Величины  $\mu_n$  удовлетворяют уравнению (2.44)

Положив в выражениях (2.41) – (2.43) равными коэффициенты тепло- и температуропроводности второго и третьего слоев:  $\lambda_3 = \lambda_2$ ,  $a_3 = a_2$ , а затем, устремив толщину  $h_3$  к нулю, получим решение задачи для случая двухслойной пластины:

$$\begin{aligned}
T_1 &= \theta_0 + A_0 \left\{ \theta'_1 \left[ 1 + \beta_2 \gamma_2 \left( \frac{1+k_1}{2} \xi_1 + \frac{1-k_1}{2} \xi_2 \right) \right] + k_1 \theta'_2 (1 + \beta_1 \gamma_1 \eta_1) \right\} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \times \\
&\times \left\{ \theta'_1 \left[ \frac{1+k_1}{2} \varphi_2 (\mu_n \xi_1) + \frac{1-k_1}{2} \varphi_2 (\mu_n \xi_2) \right] + k_1 \theta'_2 \varphi_1 (\mu_n \eta_1) \right\} e^{-\mu_n^2 \tau} \quad (0 \leq \eta \leq 1); \\
T_2 &= \theta_0 + A_0 \left\{ \theta'_1 (1 + \beta_2 \gamma_2 \eta_1) + \theta'_2 \left[ k_1 + \beta_1 \gamma_1 \left( \frac{1+k_1}{2} \eta_3 - \frac{1-k_1}{2} \eta_4 \right) \right] \right\} \\
&- \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left\{ 2 \theta'_1 \varphi_2 (\mu_n \eta_1) + \theta'_2 [(1+k_1) \varphi_1 (\mu_n \eta_3) - (1-k_1) \varphi_1 (\mu_n \eta_4)] \right\} e^{-\mu_n^2 \tau}, \quad \left( 1 \leq \eta \leq \frac{H_2}{\delta_1} \right), \quad (2.46)
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
A_0^{-1} &= \beta_1 \gamma_1 + k_1 \beta_2 \gamma_2 + \frac{\beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2}{2} [(1+k_1) \omega_1 - (1-k_1) \omega_2], \\
&\quad \omega_{1,2} = 1 \pm h_1^{-1} h_2 a'; \\
\frac{4}{\mu_n} A_n^{-1} &= (1+k_1) \left[ (1+\gamma' \omega_1 + \mu_n^0) \sin \mu_n \omega_1 + \mu_n \omega_1 (1-\mu_n^0) \cos \mu_n \omega_1 \right] + \\
&+ (1-k_1) \left[ (1-\gamma'' \omega_2 - \mu_n^0) \sin \mu_n \omega_2 + \mu_n \omega_2 (1+\mu_n^0) \cos \mu_n \omega_2 \right] \\
\theta_j' &= \gamma_j (\theta_j - \beta_j \theta_0); \quad \varphi_j(\mu x) = \cos \mu x + \frac{\beta_j \gamma_j}{\mu} \sin \mu x \quad (j=1,2); \\
\xi_{1,2} &= \frac{h_2}{h_1} a' \pm (1-\eta); \quad \eta_1 = a' \left( \frac{h_2}{h_1} + 1 - \eta \right); \\
\eta_{3,4} &= 1 \mp a' (1-\eta); \\
\beta_1 \gamma_1 + \beta_2 \gamma_2 &= \gamma'; \quad \beta_2 \gamma_2 - \beta_1 \gamma_1 = \gamma''; \quad \gamma_2 = \frac{a_2 h_1}{\lambda_2 a'}; \\
\mu_n^0 &= \mu_n^{-2} \beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2. \tag{2.47}
\end{aligned}$$

Величины  $\mu_n$  удовлетворяют уравнению

$$(1+k_1) [\mu (1-\mu^0) \sin \mu \omega_1 - \gamma' \cos \mu \omega_1] + (1-k_1) [\mu (1+\mu^0) \sin \mu \omega_2 + \gamma'' \cos \mu \omega_2] = 0. \tag{2.48}$$

Для случая граничных условий третьего рода из выражений (2.46) – (2.48), полагая  $\beta_1 = \beta_2 = 1$ , получаем

$$\begin{aligned}
T_1 &= \theta_0 + A_0 \left\{ \theta_1' \left[ 1 + \gamma_2 \left( \frac{1+k_1}{2} \xi_1 + \frac{1-k_1}{2} \xi_2 \right) \right] + k_1 \theta_2' (1 + \gamma_1 \eta) \right\} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \times \\
&\times \left\{ \theta_1' \left[ \frac{1+k_1}{2} \varphi_2(\mu_n \xi_1) + \frac{1-k_1}{2} \varphi_2(\mu_n \xi_2) \right] + k_1 \theta_2' \varphi_1(\mu_n \eta) \right\} e^{-\mu_n^2 x} \quad (0 \leq \eta \leq 1); \tag{2.49}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_2 &= \theta_0 + A_0 \left\{ \theta_1' (1 + \gamma_2 \eta_1) + \theta_2' \left[ k_1 + \gamma_1 \left( \frac{1+k_1}{2} \eta_3 - \frac{1-k_1}{2} \eta_4 \right) \right] \right\} \\
&- \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \{ 2 \theta_1' \varphi_2(\mu_n \eta_1) + \theta_2' [(1+k_1) \varphi_1(\mu_n \eta_3) - (1-k_1) \varphi_1(\mu_n \eta_4)] \} e^{-\mu_n^2 x}, \quad \left( 1 \leq \eta \leq \frac{H_2}{h_1} \right), \tag{2.50}
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
A_0^{-1} &= \gamma_1 + k_1 \gamma_2 + \frac{\gamma_1 \gamma_2}{2} [(1+k_1) \omega_1 - (1-k_1) \omega_2]; \\
\frac{4}{\mu_n} A_n^{-1} &= (1+k_1) \left[ (1+\gamma' \omega_1 + \mu_n^0) \sin \mu_n \omega_1 + \mu_n \omega_1 (1-\mu_n^0) \cos \mu_n \omega_1 \right] + \\
&+ (1-k_1) \left[ (1-\gamma'' \omega_2 - \mu_n^0) \sin \mu_n \omega_2 + \mu_n \omega_2 (1+\mu_n^0) \cos \mu_n \omega_2 \right]; \tag{2.51} \\
\gamma_1 + \gamma_2 &= \gamma'; \quad \gamma_2 - \gamma_1 = \gamma''; \quad \mu_n^0 = \mu_n^{-2} \gamma_1 \gamma_2; \quad \Theta_j' = \gamma_j (\Theta_j - \Theta_0); \\
\phi_j(\mu x) &= \cos \mu x + \frac{\gamma_j}{\mu} \sin \mu x, \quad (j=1,2).
\end{aligned}$$

Величины  $\mu_n$  удовлетворяют уравнению

$$(1+k_1)[\mu(1-\mu^0)\sin\mu\omega_1 - \gamma'\cos\mu\omega_1] + \\ +(1-k_1)[\mu(1+\mu^0)\sin\mu\omega_2 + \gamma''\cos\mu\omega_2] = 0. \quad (2.52)$$

Определим температурное поле трехслойной симметричной пластины. Решение этой задачи можно получить из решений для двухслойной пластины. Для этого необходимо в выражениях (2.55) – (2.57) положить равным нулю коэффициент  $\gamma_1$ .

$$T_1 = \Theta_2 - k_1 \gamma_2 (\Theta_2 - \Theta_0) \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \eta e^{-\mu_n^2 \tau} (-1 \leq \eta \leq 1); \\ T_2 = \Theta_2 - \frac{\gamma_2 (\Theta_2 - \Theta_0)}{2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n [(1+k_1) \cos \mu_n \eta_3 - (1-k_1) \cos \mu_n \eta_4] e^{-\mu_n^2 \tau}, \left(1 \leq \eta \leq \frac{H_1}{\delta_1}\right), \quad (2.53)$$

где

$$\frac{2}{\mu_n} A_n^{-1} = \frac{1+k_1}{2} [(1+\gamma_2 \omega_1) \sin \mu_n \omega_1 + \mu_n \omega_1 \cos \mu_n \omega_1] + \\ + \frac{1-k_1}{2} [(1-\gamma_2 \omega_2) \sin \mu_n \omega_2 + \mu_n \omega_2 \cos \mu_n \omega_2]; \\ \gamma_2 = \frac{\alpha_2 \delta_1}{\lambda_2 a'}. \quad (2.54)$$

Величины  $\mu_n$  удовлетворяют уравнению

$$(1+k_1)(\gamma_2 \cos \mu \omega_1 - \mu \sin \mu \omega_1) - (1-k_1)(\gamma_2 \cos \mu \omega_2 + \mu \sin \mu \omega_2) = 0, \quad (2.55)$$

Для определения температуры однослоиной пластины необходимо в решениях для двухслойной пластины (2.52, 2.54) положить равными коэффициенты  $\lambda_1 = \lambda_2$ ,  $a_1 = a_2$ , а затем, приравняв толщину  $h_2$  к нулю, приравняв  $\beta_1 = \beta_2 = 1$ , получаем выражение для температуры:

$$T = \theta_0 + A_0 [\theta'_1 (1 + \gamma_2 (1 - \eta)) + \theta'_2 (1 + \gamma_1 \eta)] - \sum_{n=1}^{\infty} A_n [\theta'_1 \varphi_2 \mu_n (1 - \eta) + \theta'_2 \varphi_1 \mu_n \eta] \exp(-\mu_n^2 \tau), \quad (2.56)$$

где

$$A_0^{-1} = \gamma_1 + \gamma_2 (1 + \gamma_1); \quad \gamma_1 + \gamma_2 = \gamma'; \quad \gamma_2 - \gamma_1 = \gamma''; \\ \mu_n^0 = \gamma_1 \gamma_2 \mu_n^{-2}; \quad \theta'_j = \gamma_j (\theta_j - \theta_0); \quad \varphi_j (\mu x) = \cos \mu x + \frac{\gamma_j}{\mu} \sin \mu x \quad (j = 1, 2). \quad (2.57)$$

Величины  $\mu_n$  удовлетворяют уравнению

$$\mu (1 - \mu^0) \operatorname{tg} \mu = \gamma'.$$

По полученным уравнениям на рис. 2.4 и 2.5 представлены зависимости температуры поверхности ткани с полимерным покрытием (толщина ткани 0,6 и 2,0 мм) от коэффициента теплопередачи и температуры псевдоожженного слоя. В приложении (табл. 1, 2) приведены экспериментальные данные Н.И.Петрунина при вулканизации полимерных покрытий на тканях.

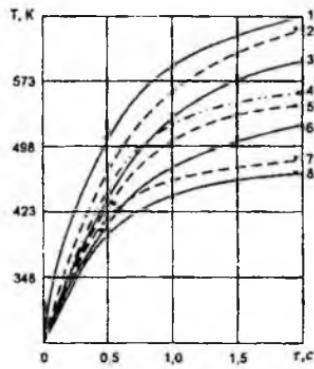


Рис. 2.4. Зависимость температуры поверхности ткани с полимерным покрытием от продолжительности термообработки, температуры псевдоожженного слоя и коэффициента теплоотдачи

Толщина ткани 0,6 мм;

- 1 -  $T_{nc} = 673 \text{ K}, \alpha = 450 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 2 -  $T_{nc} = 673 \text{ K}, \alpha = 350 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 3 -  $T_{nc} = 673 \text{ K}, \alpha = 250 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 4 -  $T_{nc} = 573 \text{ K}, \alpha = 450 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 5 -  $T_{nc} = 573 \text{ K}, \alpha = 350 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 6 -  $T_{nc} = 573 \text{ K}, \alpha = 250 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 7 -  $T_{nc} = 493 \text{ K}, \alpha = 450 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 8 -  $T_{nc} = 493 \text{ K}, \alpha = 350 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ .

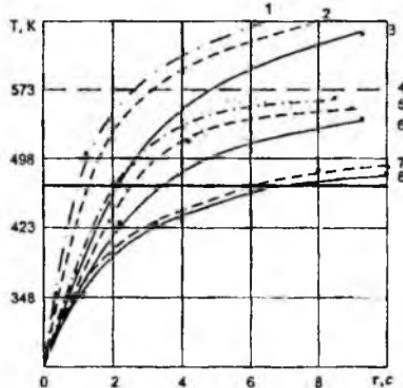


Рис. 2.5. Зависимость температуры поверхности ткани с полимерным покрытием от продолжительности термообработки, температуры псевдоожженного слоя и коэффициента теплоотдачи

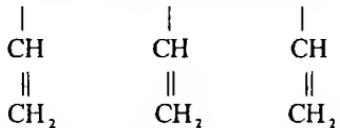
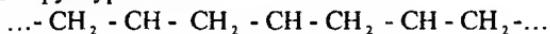
Толщина ткани 1,0 мм;

- 1 -  $T_{nc} = 673 \text{ K}, \alpha = 450 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 2 -  $T_{nc} = 673 \text{ K}, \alpha = 350 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 3 -  $T_{nc} = 673 \text{ K}, \alpha = 250 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 4 -  $T_{nc} = 573 \text{ K}, \alpha = 450 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 5 -  $T_{nc} = 573 \text{ K}, \alpha = 350 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 6 -  $T_{nc} = 573 \text{ K}, \alpha = 250 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 7 -  $T_{nc} = 493 \text{ K}, \alpha = 450 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ ;
- 8 -  $T_{nc} = 493 \text{ K}, \alpha = 350 \frac{\text{Bm}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ .

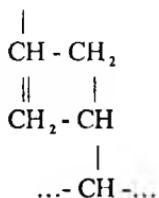
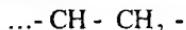
- - - - допустимая температура нагрева поверхности хлопчатобумажных тканей,  
 — — — допустимая температура нагрева поверхности синтетических тканей (лавсан, капрон и др.).

3. Зависимость полноты процесса вулканизации от температуры псевдоожженного слоя инертного зернистого теплоносителя и содержания связанной серы.

Известно, что в сыром невулканизированном каучуке имеется 39,16 % звеньев структуры 1 - 2



В процессе вулканизации за счет  $\pi$ -связи создается сетчатая структура вулканизата



Связь разрывается при подводе тепла, и образовавшиеся свободные радикалы рекомбинируют между собой (термическая вулканизация). Полнота процесса вулканизации полимерного покрытия характеризуется количеством связей между макромолекулами или убылью веса при обработке вулканизированного покрытия в бензине. Бензином вымываются молекулы каучука, имеющие непрореагировавшие двойные связи (т.е. не соединенные с соседними молекулами).

Таким образом, если двойные связи не прореагировали, то убыль веса в бензине будет максимальной  $\Delta g_{\max}$  и наоборот, если связи прореагировали, то убыль веса в бензине равна нулю.

Скорость проникновения растворителя вглубь твердого тела находится в определенной связи с его структурой. При соприкосновении каучука с маслом растворителя происходит сольватация поверхностных молекул жидкости и проникновение молекул растворителя вглубь каучука в сторону еще не сольватированных молекул последнего. Одновременно с набуханием в большинстве случаев имеет место переход в раствор некоторой части каучука, менее полимеризированной. Образование поперечных связей цепных молекул должно определять падение растворимости каучука из-за тех затруднений, которые возникают на пути диффундирующих вглубь каучука молекул растворителя. В случае появления химических связей между отдельными звеньями сетчатой структуры каучука и уплотнения этой структуры понижается скорость растворения. Общее связывание молекул во всех трех направлениях силами главных

валентностей дает нерастворяющийся продукт.

При вулканизации образцов натрий-бутадиенового каучука, имеющих размеры  $20 \times 50 \times 150$  мм, в прессах при температуре 473 К без серы были получены следующие данные по скорости образования сетчатой структуры:

Таблица 2.1

Образец	Время термообработки	% звеньев в исследуемом каучуке		
		1 - 2	1 - 4	«Решетка»
Сырой каучук	-	39,13	58,8	1,04
Вулканизат	60 с	39,08	54,2	5,9
Вулканизат	300 с	11,0	51,06	38,7
Вулканизат	900 с	10,24	42,16	46,5
Вулканизат	3600 с	9,8	405	49,7

На основании данных таблицы построен график зависимости звеньев типа «решетка» от времени вулканизации. Из рис. 2.6 видно, что в начале процесса термообработки идет интенсивное образование сетчатой структуры вулканизата, скорость образования «решетки» постоянна (при времени нагрева до 300 с), после чего скорость образования «решетки» резко падает. Очевидно, что и убыль веса этого вулканизированного образца будет иметь прямую зависимость от сетчатой структуры вулканизата.

При термообработке каучукового покрытия псевдоожиженным теплоносителем будут отчетливо выделяться периоды постоянной скорости образования «решетки» (или убыли веса), характеризующей полноту вулканизации, и периоды падающей скорости вулканизации.

Как видно из графика (рис. 2.6), при вулканизации каучука в отсутствии серы имеется показательная зависимость полноты вулканизации или убыли веса при термообработке бензином от температуры термообработки. Начало координат соответствует максимально-му значению убыли веса  $\Delta g_{\max}$  и  $t = 0$ . Перестроив график в логарифмической шкале по оси  $y$  и равномерной шкале  $x$ , получим, что все точки примерно расположены на прямой. Поэтому можно выбрать эмпирическую формулу в виде показательной функции

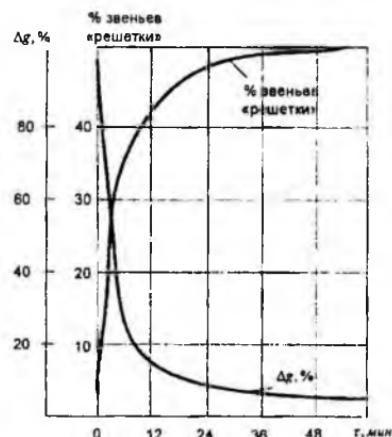


Рис. 2.6. Зависимость полноты процесса вулканизации от скорости образования сетчатой структуры вулканизата

$$\Delta g = \Delta g_{\max} \cdot e^{-t}$$

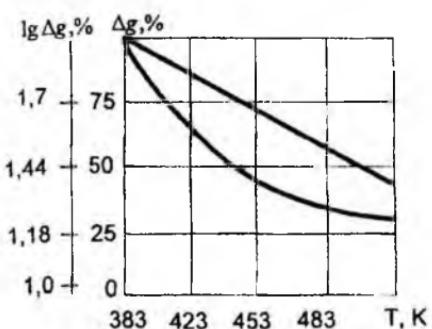


Рис. 2.7. Зависимость убыли веса каучука от температуры термообработки (в отсутствие серы)

убыль веса непрерывно уменьшается, т.к. уменьшается влажность высушиваемого материала. При наличии только серной вулканизации убыль веса полимерного покрытия определяется по уравнению обратной пропорциональной зависимости, то есть убыль веса уменьшается с увеличением количества связанной серы.

$$\text{Если } S_{\text{связ}} = 0, \Delta g = \Delta g_{\max} \quad \Delta g = \Delta g_{\max} \left( 1 - \frac{S_{\text{связ}}}{S_{\text{общ}}} \right).$$

$$\text{Если } S_{\text{связ}} = S_{\text{общ}}, \Delta g = 0.$$

Но следует иметь в виду, что при интенсивном подводе тепла со стороны псевдоожженного слоя наряду с серной вулканизацией должна идти и термическая вулканизация за счет раскрытия двойных связей в молекулах каучука. Следовательно, при высоких температурах псевдоожженного слоя ( $T > 400$  К) при одном и том же содержании связанной серы в каучуке убыль веса будет меньше, чем при низких температурах обработки.

Таким образом, полнота процесса вулканизации, характеризуемая убылью веса полимерного покрытия при обработке его бензином, зависит от двух параметров: содержания связанной с каучуком серы и температуры псевдоожженного слоя.

Очевидно, что если вся имеющаяся в резиновой смеси сера связется с каучуком, то убыль веса резиновой пленки будет равна 0, то есть

$$\Delta g = 0 \text{ при } \frac{S_{\text{св}}}{S_{\text{общ}}} = 0, \frac{S_{\text{связ}}}{S_{\text{общ}}} = 1$$

Кроме того, при очень высоких температурах обработки за счет терми-

ческой вулканизации каучука убыль веса также стремится к 0:

$$\Delta g = 0 \text{ при } t_{\text{пс}} \rightarrow \infty.$$

Учитывая данные взаимосвязи, можно получить уравнение, определяющее полноту процесса вулканизации в зависимости от температуры псевдоожженного слоя и содержания связанной серы в полимерном покрытии.

#### 4. Вывод безразмерного уравнения полноты процесса вулканизации тканей с полимерными покрытиями в псевдоожженном слое

Полнота процесса вулканизации полимерного покрытия в псевдоожженном слое инертного зернистого теплоносителя зависит от многих факторов: продолжительности термообработки, толщины покрытия, интенсивности термообработки и т.д. В общем виде это уравнение, связывающее эти величины, имеет вид:

$$\Delta g = f\left(\tau, \Delta v, \frac{\alpha}{\lambda}, a, \delta, \frac{T_{\text{пс}}}{T_{\text{пл.с}}}, \frac{H_{\text{пс}}}{d_r}, \frac{S_{\text{общ}}}{S_{\text{св}}}\right) ,$$

где  $\tau$  - продолжительность термообработки, с;

$\Delta v$  - набухание покрытия в бензине, кг/м<sup>3</sup>;

$\frac{\alpha}{\lambda}$  - отношение коэффициента теплоотдачи от теплоносителя к полимер-

ному покрытию к коэффициенту теплопроводности покрытия;

$a$  - коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с;

$\delta$  - толщина ткани с полимерным покрытием, м;

$\frac{T_{\text{пс}}}{T_{\text{пл.с}}}$  - отношение температуры псевдоожженного слоя к температуре

плавления технической серы;

$\frac{H_{\text{пс}}}{d_r}$  - отношение высоты псевдоожженного слоя к диаметру частиц;

$\frac{S_{\text{общ}}}{S_{\text{св}}}$  - отношение содержания общей серы к свободной.

Для получения уравнения в безразмерном виде применим метод анализа размерностей. В качестве основных единиц выбираем  $\Delta v$  (кг/м<sup>3</sup>),  $\delta$  (м),  $\tau$  (с) – величины, зависящие друг от друга в отношении размерности. Выражение для  $\Delta g$  в соответствии с  $\pi$ -теоремой может быть записано следующим образом:

$$\Delta g = f\left(1, 1, \pi_1, \pi_2, 1, \frac{T_{\text{пс}}}{T_{\text{пл.с}}}, \frac{H_{\text{пс}}}{d_r}, \frac{S_{\text{общ}}}{S_{\text{св}}}\right)$$

$$\frac{\Delta g}{\Delta v^x \delta^y \tau^z} = f\left(\frac{a}{\Delta v^{x_1} \delta^{y_1} \tau^{z_1}}, \frac{\alpha}{\lambda \Delta v^{x_2} \delta^{y_2} \tau^{z_2}}, \frac{T_{\text{пс}}}{T_{\text{пл.с}}}, \frac{H_{\text{пс}}}{d_r}, \frac{S_{\text{общ}}}{S_{\text{св}}}\right).$$

Учитывая равенство размерностей для числителя и знаменателя комплексов, находятся показатели степеней, так для

$$\pi = \frac{\Delta g}{\Delta v^x \delta^y \tau^z} \text{ будет } [\Delta g] = [\Delta v^x \delta^y \tau^z] \text{ или } \frac{\kappa \Gamma}{M^2} = (c)^z (m)^y \left( \frac{\kappa \Gamma}{M^3} \right),$$

$$\text{откуда } \begin{cases} 0 = z \\ -2 = y - 3z \\ 1 = x \end{cases} \quad \begin{cases} z = 0 \\ y = 1 \\ x = 1 \end{cases}$$

Следовательно, комплекс  $\frac{\Delta g}{\Delta v^x \delta^y \tau^z}$  запишется в виде  $\pi = \frac{\Delta g}{\Delta v \delta}$ .

В данном случае величина  $\pi$  характеризует полноту процесса вулканизации и является безразмерным комплексом полноты процесса вулканизации –  $V$ . Следовательно,  $V = \frac{\Delta g}{\Delta v^x \delta^y \tau^z}$ .

Аналогичным образом определяем комплекс  $\pi_1 = \frac{a}{\Delta v^{x_1} \delta^{y_1} \tau^{z_1}}$

$$\begin{cases} x_1 = 0 \\ y_1 = 2 \\ z_1 = 1 \end{cases}, \text{ тогда комплекс } \frac{a}{\Delta v^{x_1} \delta^{y_1} \tau^{z_1}} \text{ запишется в виде } \pi_1 = \frac{a \tau}{\delta^2}. \text{ Получен-}$$

ный комплекс совпадает с критерием Фурье и может быть записан как  $Fo = \frac{a \tau}{\delta^2}$ .

Для следующего комплекса  $\pi_2 = \frac{\alpha}{\lambda \Delta v^{x_2} \delta^{y_2} \tau^{z_2}}$  определяем  $\begin{cases} x_2 = 0 \\ y_2 = -1, \text{ то-} \\ z_2 = -1 \end{cases}$

где безразмерная величина  $\pi_2 = \frac{\alpha \delta}{\lambda}$ , что совпадает с критерием  $Bi$ . В качестве линейного размера принимается толщина полимерного покрытия  $\delta$ . Тогда  $Bi = \frac{\alpha \delta}{\lambda}$ .

С учетом вышесказанного формула может быть записана в виде

$$V = f \left( Fo_v, Bi_v, \frac{T_{nc}}{T_{nл.c}}, \frac{H_{nc}}{d_r}, \frac{S_{общ}}{S_{ce}} \right).$$

При предположении существования степенной зависимости между комплексами и симплексами можно переписать так:

$$V = A Fo_v^a \cdot Bi_v^b \cdot \left( \frac{T_{nc}}{T_{nл.c}} \right)^c \cdot \left( \frac{H_{nc}}{d_r} \right)^d \cdot \left( \frac{S_{общ}}{S_{ce}} \right)^e,$$

где  $A, a, b, c, d, e$  – постоянные числа, определяемые экспериментальным путем.

Последние уравнения показывают, от каких основных величин зависит полнота процесса вулканизации, и позволяют определять направление и объем экспериментальных работ по нахождению явной формы предложенной зависимости. Для этого необходимо провести серию опытов по определению полноты процесса вулканизации полимерного покрытия при различных значениях величин  $Fo_v$ ,  $Bi_v$ ,  $t_{nc}$ ,  $H_{nc}$ ,  $d_r$ ,  $S_{cb}$ , изменяя продолжительность термообработки, коэффициент теплоотдачи от псевдоожженного слоя к покрытию, а также температуру псевдоожженного слоя. Затем статистической обработкой экспериментальных данных по методу средних или методу наименьших квадратов можно получить явный вид безразмерного уравнения полноты процесса вулканизации

$$V = 2,46 \cdot F o_v^{-1,78} \cdot B i_v^{0,8} \cdot \left( \frac{T_{nc}}{T_{пл.с}} \right)^{1,34} \cdot \left( \frac{H_{nc}}{d_r} \right)^{0,2} \cdot \left( \frac{S_{общ}}{S_{cb}} \right)^{2,7}. \quad (2.58)$$

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТКАНОЙ ПОДЛОЖКЕ В АППАРАТЕ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ ИНЕРТНОГО ЗЕРНИСТОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

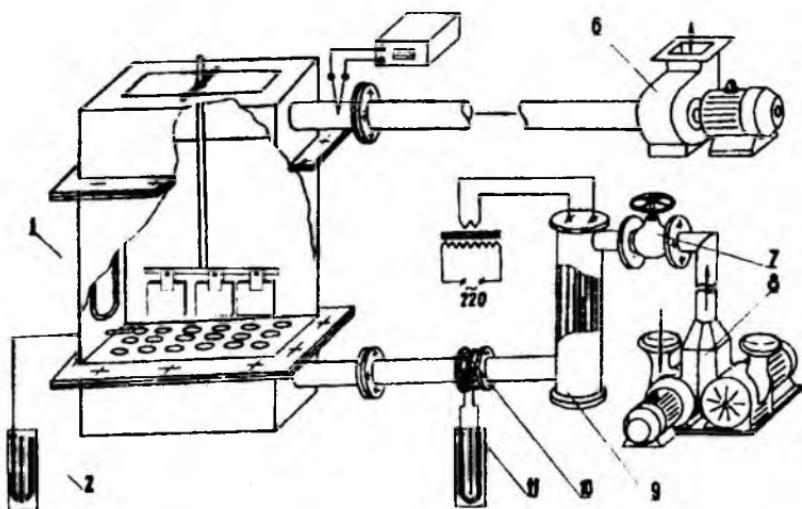
#### 3.1. Описание экспериментальной установки периодического действия и математическая обработка эксперимента

Первая серия опытов была проведена на установке периодического действия, изображенной на рис. 3.1. Основными ее элементами являются - реакционная камера, воздуховушка, нагревательные и контрольно-измерительные приборы.

Одним из основных узлов установки периодического действия по вулканизации плащевых тканей в псевдоожженном слое является реакционная камера 1, выполненная из листовой стали в виде прямоугольной шахты высотой 1 м. Площадь поперечного сечения ее составляет 0,02 м<sup>2</sup>. Два застекленных окна позволяли наблюдать за состоянием псевдоожженного слоя.

Воздух, необходимый для создания заданного теплового и гидродинамического режима в реакционной камере 1, поступает в трубчатую электропечь 9, состоящую из 2-х секций, общей мощностью 14 кВт. Подогретый до заданной температуры воздух направляется далее в реакционную камеру 1. Температура воздуха на входе в камеру замеряется с помощью ртутного термометра, установленного в дутьевой коробке аппарата. Регулирование мощности секций печи осуществлялось вручную, посредством автотрансформатора. Для поддержания условий, близких к изотермическим, реакционная камера была теплоизолирована и, кроме того, имела дополнительный электронагрева-

тель 10 мощностью 2 кВт, установленный в дутьевой коробке. В качестве чувствительного элемента схемы автоматического регулирования температуры был использован контактный термометр с магнитной головкой, помещенный в рабочее пространство реакционной камеры. Ввиду малой допускаемой мощности ртутного термометра применено термореле типа ТРР-2, на входные контакты которого подключен контактный термометр, а выход термореле включен в разрыв цепи, питающей нагревательный элемент.



*Рис. 3.1. Принципиальная схема экспериментальной установки периодического действия для термообработки тканей с полимерными покрытиями в псевдоожженном слое инертного теплоносителя:*  
 1 - реакционная камера; 2, 11 - дифманометры; 8 - воздуходувка;  
 7 - регулировочный вентиль; 10 - нормальная диафрагма;  
 9 - трубчатая электропечь; 6 - вентилятор; 5 - термопары для контроля температуры отработанного воздуха

Расход воздуха измеряли с помощью дифманометра и диафрагмы. В реакционную камеру загружали расчетное количество зернистого материала, обеспечивающее удовлетворительное погружение экспериментального образца в псевдоожженный слой. Для наблюдения за гидродинамической обстановкой в реакционной камере предусмотрены смотровые окна. Измерение температур образца и по высоте реакционной камеры осуществляли с помощью термопар и электронного потенциометра.

Температура псевдоожженного слоя измерялась с помощью двух оголенных термопар. Обе термопары могли свободно перемещаться как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскости по направляющим. Показания термопар систематически сверялись с показаниями переносного ртутного термометра.

Для выгрузки зернистого материала предусмотрена спускная трубка. Между фланцами дутьевой коробки и реакционной камеры установлена воздуходораспределительная решетка, выполненная из листа нержавеющей стали толщиной 5 мм. Живое сечение решетки 6,2%. Число отверстий 702, шаг 5мм, диаметр отверстий 1,5 мм.

Расход воздуха измерялся помощью нормальной дроссельной диафрагмы 10.

Инертный мелкозернистый теплоноситель должен быть подобран таким образом, чтобы в рабочих условиях он не вступал в реакцию с полимерами ткани и покрытия, обеспечивал интенсивный перенос тепла от нагревателя к поверхности. Кроме того, при вулканизации тканей с полимерными покрытиями необходимо не допускать загрязнения ткани и покрытия зернистым материалом.

Для обеспечения интенсивного переноса тепла от нагревателей к поверхности могут быть использованы различные сыпучие материалы, удовлетворяющие таким требованиям, как дешевизна и доступность, высокая механическая прочность, термостойкость и т.д.

С точки зрения достижения максимального коэффициента теплоотдачи желательно, чтобы частицы имели шарообразную форму и гладкую поверхность, а также значительную плотность. Установлено, что частицы более округлой формы испытывают меньшее сопротивление при взаимных перемещениях; их движение в слое более интенсивно и величина коэффициента теплоотдачи выше [5, 32, 41, 110]. Объемная концентрация частиц круглой формы в слое ( $1-\epsilon$ ) при прочих равных условиях выше, чем концентрация частиц неправильной формы. Более гладкие частицы обеспечивают более высокие значения коэффициента теплоотдачи.

Этот факт установлен в опытах с гладкими и шероховатыми шариками одинаковых размеров (шероховатые были получены из гладких путем их кратковременной обработки плавиковой кислотой). Причина рассмотренного явления заключается в большей подвижности гладких частичек при заданной скорости газа. Гладкие шарики могут приобрести интенсивное движение при малой порозности псевдоожженного слоя, т.е. в самых благоприятных условиях для достижения высокого численного значения коэффициента теплообмена, что невозможно для шероховатых и тем более для частиц неправильной формы. Экспериментальные данные подтверждают это положение. Так, например, в опытных данных Берга, Пуассона и Гиллера для гладких стеклянных шариков (баллотини)  $d=158$  мк максимум коэффициента теплоотдачи достигался при скорости фильтрации 0,304 м/с, а для частиц формовочного песка  $d=160$  мк – лишь при скорости 0,396 м/с, тогда как практические скорости псевдоожжения как стеклянных шариков, так и песчинок почти одинаковы в силу близости их плотностей.

Величина объемной теплоемкости материала для некоторых частиц  $c_m \gamma$

сравнительно мало зависит от вещества и составляет примерно  $2 \cdot 10^6$  Дж/(м<sup>3</sup>К). В то же время в соответствии с основными положениями пакетной теории теплообмена следует ожидать, что при переходе к материалу с малой плотностью величина коэффициента теплоотдачи будет уменьшаться, так как в этом случае слой приобретает высокую неровность при столь малых скоростях газового потока, при которых увеличивается время контакта пакетов частиц с поверхностью теплообмена, а значение сдвигается в область сильно расширенного слоя. Сдвиг максимума теплоотдачи  $\alpha$  в область высокой неровности сопровождается снижением его абсолютной величины в силу обратной зависимости  $\alpha$  от  $f_0$ , т.е. доли времени, в течение которого поверхность соприкасается с пузырями, а не с пакетами.

Экспериментальные данные [11, 21, 34, 49] подтверждают хотя и не очень сильную, но прямую зависимость максимальных коэффициентов теплоотдачи от плотности частиц, причем максимальные значения  $\alpha$  с ростом плотности частиц возрастают [127].

Теплопроводность твердых частиц  $\lambda_m$  на коэффициент теплоотдачи не влияет. Реальный механизм теплообмена должен учитывать как прогрев частиц, так и фильтрационное перемешивание, значит, роль теплопроводности единицы объема слоя  $c_m \gamma_m$  в теплообмене связана с гидродинамической и тепловой обстановкой в псевдоожженном слое. Если преобладает теплообмен за счет прогрева частиц, то теплопроводность твердого материала влияет на теплообмен. Однако с ростом скорости ожигающего агента это влияние уменьшается [127].

На основании вышеперечисленных требований к инертному материалу можно сделать вывод, что для вулканизации плащевых тканей наиболее целесообразно применение стеклянных шариков баллонки. Однако, учитывая, что производство в больших количествах стеклянных шариков тонких фракций ( $d < 1$  мм) затруднено, нами в качестве инертного зернистого теплоносителя были использованы шлаковые шарики-«корольки». Шаровая форма, гладкая поверхность, высокая механическая прочность и термостойкость (до 973 К) наряду со значительной плотностью делают их наиболее подходящими для указанных целей. Шлаковые шарики получают из отходов при производстве шлаковаты, поэтому они имеют низкую себестоимость.

При проведении эксперимента в качестве инертного мелкозернистого материала использовали шлаковые шарики диаметром 0,5 ... 1,5 мм, плотностью 2800  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ . Затем устанавливали определенный расход воздуха по диафрагме, отвечающей оптимальному числу псевдоожижения; включали все системы нагрева воздуха; температуру псевдоожженного слоя доводили до заданного значения. Образец закрепляли в рамке и устанавливали на определенной высоте в реакционной камере, где его подвергали термообработке при заданной температуре в течение определенного времени.

Измерение температур производили с помощью хромель-копелевых термопар ХК. Расчет погрешности измерений термопарами из-за потерь теплоты через термопару теплоотводом, из-за охлаждения измеренного участка изделия и нагрева термопары проводили по методике, описанной в работе [34].

### 3.2. Методика эксперимента и результаты экспериментальных исследований

Методика эксперимента была составлена в соответствии с намеченной программой испытаний и сводилась к снятию кривых содержания связанной серы в полимерном покрытии плащевой ткани, а также к снятию кривых попуты процесса вулканизации (убыль веса вулканизационного опытного образца после обработки его бензином), к определению набухания плащевой ткани в воде и в органических растворителях, прочности скрепления полимерной пленки с тканью-адгезии. Были поставлены также опыты по определению влияния толщины плащевой ткани и полимерного покрытия на скорость процесса вулканизации.

Порядок снятия кривых содержания связанный серы в полимерном покрытии следующий:

1. В реакционную камеру загружается расчетное количество зернистого материала, обеспечивающее удовлетворительное погружение опытного образца плащевой ткани в псевдоожиженный слой. Фракционный состав материала постоянен.
2. Устанавливается определенный расход воздуха по диафрагме, отвечающий оптимальному числу псевдоожижения = 1,5 - 2,0.
3. Включаются все системы нагрева воздуха, температура псевдоожиженного слоя доводится до заданного значения согласно составленной программе.
4. Образец плащевой ткани с известным значением общей серы в полимерном покрытии зажимается в рамке и погружается на определенную высоту в реакционную рамку.
5. В реакционной камере образец подвергается термообработке псевдоожиженным теплоносителем в течение определенного времени при заданной температуре согласно составленной программе.
6. После вулканизации опытный образец плащевой ткани подвергается химическому анализу для определения свободной серы. Содержание свободной серы в процентах вычисляется по следующей формуле:

$$S_{\text{св}} = \frac{a \cdot 0,00032}{B} = \frac{a \cdot 0,032}{0,05} = \%,$$

где а – число мл 0,01N раствора йода, пошедшее на титрование;

В – навески материала, г;

0,00032 – количество серы, эквивалентное 1 мл в 0,01N раствора йода.

Содержание связанной серы определяется как разность между известным значением общей серы и найденным анализом значений свободной серы.

$$S_{\text{связ}} = S_{\text{общ}} - S_{\text{св}}.$$

7. Во втором и последующих опытах изменяется: или температура псевдоожженного слоя, или продолжительность термообработки при сохранении постоянного значения загрузки зернистого материала и числа псевдоожжения.
8. По найденным значениям содержания связанной серы строятся кривые содержания связанной серы в полимерном покрытии в зависимости от продолжительности термообработки для каждой предусмотренной температуры.
9. После снятия кривых содержания связанной серы проводится математическая обработка полученных экспериментальных данных, приведенная в данной работе.

Снятие кривых полноты процесса вулканизации, характеризуемой убылью веса в бензине, производится аналогичным методом по пунктам 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. По пункту 6 вносится изменение, учитывающее специфику определения убыли веса.

Для сопоставления результатов обычного метода вулканизации с исследуемым были проведены 2 серии опытов: в принудительном потоке воздуха (конвективная вулканизация) и в псевдоожженном слое инертного зернистого материала.

Исследования проводились в направлении выбора оптимальной температуры псевдоожженного слоя при вулканизации плащевых тканей, постоянной скорости воздуха и высоте слоя. Изучалась обработка плащевых хлопчатобумажных тканей: диагонали ТВЗ; искусственных: ацетатная саржа и маронен, а также синтетических: типа капрон.

Для определения качества тканей с полимерным покрытием применялись следующие методы контроля:

- а) определение содержания свободной серы в вулканизованном образце;
- б) определение убыли веса вулканизованного образца ткани при обработке его бензином;
- в) определение адгезии полимерного покрытия и ткани;
- г) определение намокаемости и усадки плащевых тканей;
- д) определение несминаемости плащевых тканей.

#### **Определение содержания свободной серы в плащевых материалах**

Навеску измельченного полимерного покрытия около 0,05 г (снятого с вулканизированной ткани) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, заливают 10 мл 1-процентного раствора, кипятят 300 с. После кипения содержи-

мое колбы охлаждается, сливается через фильтр в емкость. В процессе обработки (при кипячении) сера присоединяется к сернокислому натрию, образуя гипосульфит. К охлажденному до комнатной температуры фильтрату прибавляют 1,5 мл 40-процентного раствора формалина для перевода избытка сернокислого натрия в альдегид-бисульфатное соединение. Полученный раствор хорошо взбалтывают, подкисляют 29 мл 20-процентного раствора уксусной кислоты и титруют 0,01 N (с антиформальным) раствором йода в присутствии крахмала до первого появления синей окраски. Содержание свободной серы в % (x) вычисляют по следующей формуле:

$$x = \frac{a \cdot 0,00032 \cdot 100}{B} = \frac{a \cdot 0,032}{0,05} = \%,$$

где a – число мл 0,01 N раствора йода, пошедшего на титрование;

B – навеска материала, г;

0,00032-количество серы, г; эквивалентное 1 мл 0,01 раствора йода.

#### **Определение убыли веса вулканизированного образца ткани в бензине - Δg**

Согласно СТ РФ на плащевые ткани убыль веса вулканизированного образца при 2-часовой обработке его в бензине не должна превышать 6 %.

Для определения убыли веса вырезают 2 образца размером 10×10 см и взвешивают. Взвешенные образцы погружают в бензин на 2 часа, после чего образцы высушивают в термостате при температуре 343 К до постоянного веса. Убыль веса определяется по следующей формуле:

$$\Delta g = \frac{a - b}{a} \cdot 100\%,$$

где a – первоначальный вес образца, г;

b – вес образца после обработки в бензине и высушивания.

#### **Определение адгезии покрытия к ткани**

Адгезия полимерного покрытия к ткани определялась по методу ИВНИИПИКА (Ивановского научно-исследовательского института пленочных материалов и искусственной кожи), который сводится к следующему. Кусок плащевого материала – 1 см<sup>2</sup> опускают в бокс с бензином (10мл), отмечают время, за которое на пленке появляется вздутие. Температура бензина 293 К. Адгезия характеризуется временем, необходимым для образования вздутия, выражается в % от величины адгезии наиболее стойкого образца.

$$A = \frac{\tau}{600} \cdot 100 = \frac{\tau}{6},$$

где A – величина адгезии исследуемого образца в бензине до момента образования вздутий, с;

$\tau$  – время выдержки образца в бензине до момента образования вздутий, с;

600 – время выдержки стойкого образца плащевой ткани без образования вздутия, с.

### **Определение адгезии методом раздира (по площади остающегося на ткани покрытия - методика Тверского комбината «Искож»)**

Испытываемые образцы размером 100×200 мм попарно промазываются 2 раза резиновым kleem на натуральном каучуке и просушиваются на воздухе в течение 15 минут. После этого образцы склеиваются и выдерживаются в обычных условиях 15, 20, 30 минут, 1, 2, 3, 4, 5 часов. Затем образцы отделяются друг от друга, по площади остающегося на ткани покрытия определяется адгезия покрытия и ткани.

Для склеивания образцов применяется клей следующего состава:

1.	Натуральный каучук	-	89,2 %
2.	Тиурал	-	1,0 %
3.	Окись цинка	-	8,9 %
4.	Неозон	-	0,9 %
			100 %

Бензин БР-1 или БР-2

Концентрация клея 1:8 - 1:9.

### **Определение намокаемости плащевых тканей в воде и их усадки**

Как при намокании, так и после высушивания наблюдается изменение линейных размеров образца. В соответствии с единым Всероссийским методом усадка определяется по уравнению

$$y_1 = \frac{a - a_1}{a} \cdot 100\% ; \quad y_2 = \frac{a - a_2}{a} \cdot 100\%,$$

где  $a$  – первоначальный размер образца, мм;

$a_1$  – размер образца после замачивания, мм;

$a_2$  – размер образца после высушивания, мм.

### **Определение несминаемости плащевых тканей**

Несминаемость плащевых тканей устанавливается с помощью прибора типа ТКИ-6-28-1. Несминаемость ткани определялась как отношение угла восстановления складок к углу полного сгиба ткани в процентах.

Сложенная в петлю полоска плащевой ткани в течение 15 мин. выдерживалась под давлением  $0,5 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>, а затем нагрузка снималась, и через 5 мин. производились необходимые замеры.

## **Определение твердости резинотканевых изделий**

Образцы в виде шайб диаметром 50 мм и толщиной 2 и 6 мм были изготовлены из прорезиненной ткани доместик. Заготовки образцов разной толщины состояли соответственно из 6 и 22 слоев прорезиненной ткани. Вулканизацию проводили при давлении 20 МПа и температуре 424 К в течение 20 мин. Все методы измерения твердости резин оказались малоочувствительными для резинотканевых материалов. Как показали результаты испытаний, для этих целей годен метод, предназначенный для измерения твердости пластмасс и эбонита.

На рис. 3.2 представлена зависимость, отражающая влияние времени вулканизации на твердость резинотканевых изделий. По рисунку видно, что постоянство определяемого показателя достигается через 300 с после начала вулканизации.

Проведенные исследования показали:

- скорость процесса вулканизации в псевдоожиженном слое увеличивается в 5-20 раз: вместо 5-15 мин на петлевой или барабанной вулканической машине до 20-30 с в псевдоожиженном слое;

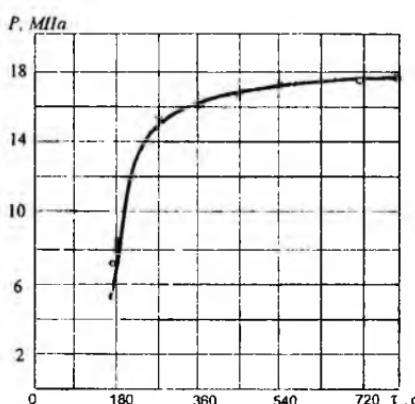
- плащевые ткани, вулканизованные в псевдоожиженном слое по сравнению с плащевыми тканями, вулканизированными на обычном оборудовании, отличаются высокой стойкостью к действию органических растворителей;

- при вулканизации плащевых тканей в псевдоожиженном слое повышается прочность сцепления полимерного покрытия с тканью – адгезия.

### **3.3. Теплообмен между псевдоожиженным слоем и поверхностью.**

#### **Экспериментальное определение коэффициента теплоотдачи**

Описанные в различных источниках модели процесса теплообмена псевдоожиженного слоя со стенкой дают понимание механизма процесса и качественно объясняют влияние различных параметров. Однако, они не в состоянии дать непосредственно качественные закономерности, поскольку выражают скорость теплоотдачи через такие характеристики псевдоожиженного слоя, зависимости которых от диаметра и других свойств частиц, скорости потока и геометрии аппарата в общем виде неизвестны. Поэтому для практичес-



*Рис. 3.2. Влияние времени вулканизации на твердость резинотканевых образцов*

ских целей представляется более быстрым путь экспериментального установления прямых количественных связей с основными параметрами псевдоожженного слоя.

Нам представляется возможным определение коэффициента теплоотдачи от псевдоожженного слоя к поверхности другими путями. Зная плотность теплового потока и принимая во внимание, что передача тепла от взвешенных частиц к поверхности происходит через газовую пленку, находящуюся в непосредственном контакте с поверхностью вулканизуемого материала, можно подсчитать величину коэффициента теплоотдачи по формуле:

$$q = 2,78 \cdot 10^{-4} q' r = \alpha (T_c - T_m), \quad (3.1)$$

где  $q$  – плотность потока тепла,  $q'$  – интенсивность вулканизации в первом периоде,  $r$  – удельная теплота парообразования,  $T_c$  – температура среды,  $T_m$  – температура поверхности материала в первом периоде (равна температуре мокрого термометра).

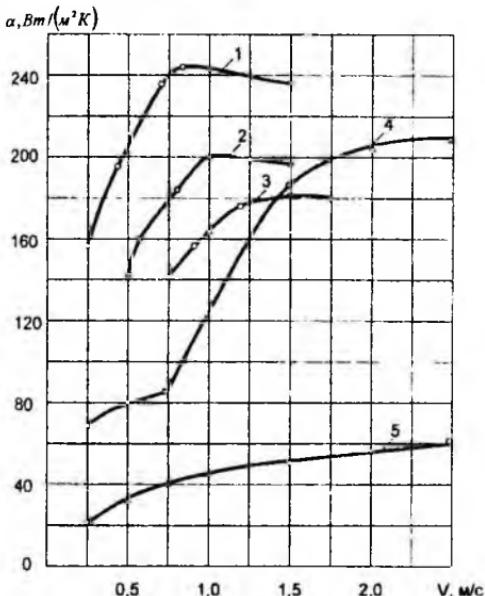


Рис. 3.3. Зависимость коэффициента теплоотдачи от скорости воздуха и размера частиц. 1, 2, 3, 4 – вулканизация в псевдоожженном слое (размер частиц, мм: 1 – 0,425; 2 – 0,70; 3 – 1,00; 4 – 1,4, исходная высота слоя  $H_0 = 120$  мм), 5 – конвективная вулканизация

На рис. 3.3 представлена зависимость коэффициента теплоотдачи от скорости воздуха и размера частиц теплоносителя. Из рис. 3.3 видно, что для частиц диаметром меньше 1 мм обнаруживается сильная обратная зависимость максимального коэффициента теплоотдачи от диаметра частиц, а для частиц больше 1 мм (кривая 4) отмечается прямая зависимость, хотя более слабо выраженная. Значения оптимальной скорости газового потока повышаются с увеличением диаметра частиц. Очевидно, что коэффициенты теплоотдачи сохраняют максимальные значения в достаточно широком диапазоне скоростей газового потока.

С увеличением скорости газового потока коэффициент теплоотдачи резко возрастает, достигает максимального значения и при дальнейшем увеличении скорости газа уменьшается.

Зависимость коэффициента конвективной теплоотдачи от определяющих параметров может быть представлена следующим уравнением:

$$Nu = A Re^m Pr^n l_0^k, \quad (3.2)$$

где  $Nu$ ,  $Re$  и  $Pr$  – соответственно критерии Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля,  $A$ ,  $m$ ,  $n$  и  $k$  – постоянные,  $l_0$  – безразмерный геометрический симплекс.

При практическом осуществлении процесса термообработки тонких гибких материалов в среде твердого псевдоожженного теплоносителя наибольший интерес представляет восходящая ветвь кривой  $\alpha = f(v)$ , для которой:

$$Nu = 1,35 Re^{0,385} \left( \frac{H_0}{D} \right)^{0,35}. \quad (3.3)$$

Увеличение отношения  $H_0/D > 1,5$  при  $D=const$  не оказывается на величине коэффициентов теплоотдачи, поэтому:

$$Nu = 1,35 Re^{0,385}. \quad (3.4)$$

Оптимальная скорость газового потока  $\omega_{opt}$  может быть найдена из следующего уравнения:

$$Re_{opt} = b Ar^m,$$

где  $Ar = \frac{gd^3 \rho_g}{V^2 \rho_a}$  – критерий Архимеда,  $b$  и  $m$  – постоянные,  $\rho_a$  – плотность частиц инертного теплоносителя.

Если задаться точностью до  $\pm 7\%$ , предыдущее уравнение запишется следующим образом:

$$Re_{opt} = 0,12 Ar^{0,58},$$

где  $500 < Ar < 183000$ .

На основании вышеизложенного можно получить уравнение для расчета максимального коэффициента теплоотдачи:

$$Nu = 0,69 Ar^{0,22}. \quad (3.5)$$

Используя критерий Померанцева и раскрыв его, можно получить следующее выражение:

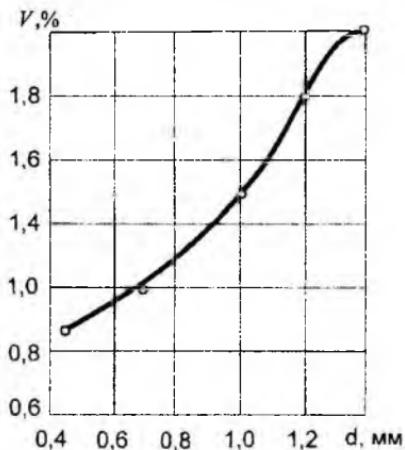


Рис. 3.4. Зависимость оптимальной скорости воздуха от размера частиц инертного теплоносителя

$$\alpha_{\max} = 1,23 \rho_q^{0.22} \lambda_r^{0.67} d^{-0.34} \left[ \frac{C_r^{0.33} \rho_r^{0.11}}{V^{0.11}} \right], \quad (3.6)$$

Учитывая, что физические константы паровоздушной смеси для обычных температур вулканизации тонких гибких рулонных материалов изменяются в сравнительно узких пределах, можно принять, что

$$\left[ \frac{C_r^{0.33} \rho_r^{0.11}}{V^{0.11}} \right] \approx 32,2.$$

Тогда выражение для расчета максимального коэффициента  $\alpha$ , записывается следующим образом:

$$\alpha_{\max} = 33,43 \rho_q^{0.22} \lambda_r^{0.67} d^{-0.34}. \quad (3.7)$$

Полученная формула, в условиях теплообмена, осложненного массообменом, дает достаточно хорошее совпадение с уравнениями других авторов для условия чистого теплообмена.

### 3.4. Температурный режим вулканизации плащевых тканей и его влияние на кинетику вулканизации

На опытной установке были завулканизованы образцы плащевых тканей. В результате эксперимента установлена зависимость оптимального времени вулканизации от температуры псевдоожиженного слоя (рис. 3.5).

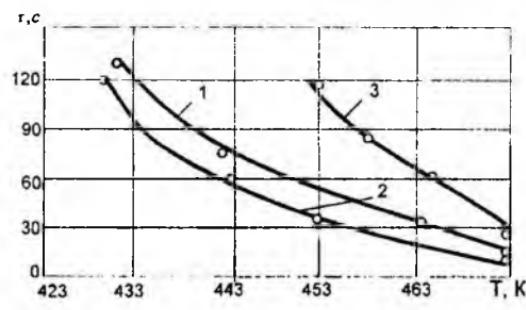


Рис. 3.5. Зависимость оптимальной продолжительности термообработки плащевых тканей от температуры псевдоожиженного слоя шерстного зернистого теплоносителя:  
 1 – капроновая плащевая ткань;  
 2 – саржевая плащевая ткань;  
 3 – ткань военная защитная

Как видно из рис. 3.5, при температуре 433 К процесс вулканизации на плащевых тканях типа капрон и саржа завершается в течение 120 с. Увеличение температуры до 473 К позволяет сократить процесс для капрона до 15 с и для саржи до 20 с.

По технологическим требованиям содержание свободной серы в вулканизационном образце не должно превышать 0,25 - 0,35%. Вулканизация плащевой диагональной ткани в потоке горячего воздуха (конвективная обработка) протекает медленно и по истечении 60 с оптимума по содержанию свобод-

ной серы не достигается (рис. 3.6). В псевдоожженном слое вулканизации про текает гораздо интенсивнее и при 473 К процесс заканчивается через 30 с. Вулканизация плащевой ткани типа саржа при 473 К заканчивается в псевдоожженном слое через 20 с, капроновой плащевой ткани при 473 К через 10 с (рис. 3.7).

По графику видно, что при термообработке плащевой ткани псевдоожженным теплоносителем имеется сложная зависимость содержания связанный серы в полимерном покрытии  $S_{\text{свз}}$ , от температуры и продолжительности термообработки.

Скорость связывания серы с полимерным покрытием можно записать следующим образом:

$$\frac{d\Delta S}{d\tau} = -k\Delta S,$$

где  $\Delta S$  - изменение содержания связанный серы в полимерном покрытии, %;  $\Delta S = S_{\text{общ}} - S_{\text{свз}}$ ;  $\tau$  - продолжительность термообработки, с.

Тогда  $\int \frac{d\Delta S}{\Delta S} = - \int k d\tau$ , откуда  $\ln \Delta S = -k\tau + C$ . При  $\tau = 0$   $\ln S_{\text{общ}} = C$ .

Получим  $\ln \Delta S - \ln S_{\text{общ}} = -k\tau$  или  $\frac{\Delta S}{S_{\text{общ}}} = e^{-k\tau}$ . Откуда  $S_{\text{общ}} - S_{\text{свз}} = S_{\text{общ}} e^{-k\tau}$ ,

$$S_{\text{свз}} = S_{\text{общ}} (1 - \exp(-k\tau)), \quad (3.8)$$

$$\ln \frac{(S_{\text{общ}} - S_{\text{свз}})}{S_{\text{общ}}} = -k\tau. \quad (3.9)$$

Построим график функции в полулогарифмических координатах. Тогда все кривые вулканизации плащевых тканей в псевдоожженном слое зернистого материала, изображенные на рис. 3.6, выровняются в прямые линии, а тангенс угла наклона этих прямых к оси абсцисс и будет определять коэффициент  $k$  (рис. 3.8). Для каждой прямой коэффициент  $k$  имеет определенное значение и зависит также от температуры псевдоожженного слоя и продолжи-

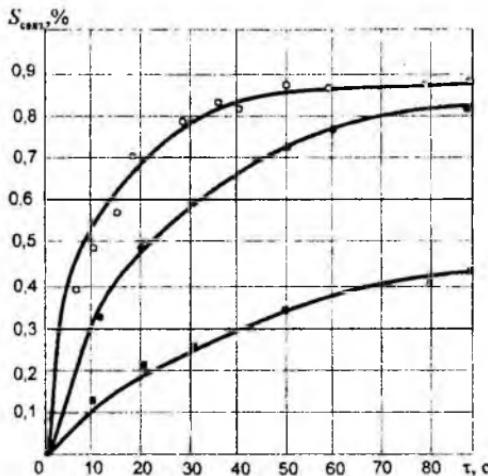


Рис. 3.6. Зависимость содержания связанный серы в полимерном покрытии плащевой ткани от продолжительности термообработки

тельности термообработки. В нашем случае этот коэффициент можно выразить следующим образом:

$$k = A^* \left( \frac{T}{100} \right)^4,$$

где  $A^*$  – коэффициент скорости связывания серы, зависящий от величины привеса клеевого слоя;  $T$  – температура псевдоожиженного слоя.

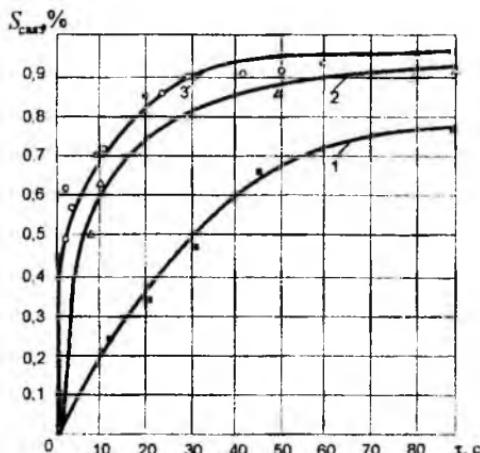


Рис. 3.7. Зависимость содержания связанной серы в полимерном покрытии плащевой ткани от продолжительности термообработки (материал капрон):

1 – конвекция 453 K;

2 – псевдоожиженный теплоноситель 453 K;

3 – псевдоожиженный теплоноситель 473 K

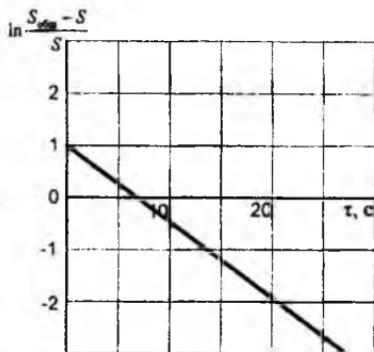


Рис. 3.8. Определение коэффициента  $k$  по уравнению 3.1 при вулканизации плащевой ткани в псевдоожиженном слое инертного зернистого теплоносителя

Тогда содержание связанной серы в полимерном покрытии в нашем случае возможно определить по уравнению (3.8), в котором  $k = A^* \left( \frac{T_{\text{nc}}}{100} \right)^4$ .

$$S_{\text{свz}} = S_{\text{общ}} \left( 1 - \exp \left( -A^* \left( \frac{T_{\text{nc}}}{100} \right)^4 \cdot \tau^{0.75} \right) \right). \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) получено в результате обработки экспериментальных данных по методу средних.

Изображенные на рис. 3.6, 3.7 кривые близки по своему характеру известным кинетическим кривым связывания натурального каучука серой при вулканизации в присутствии органических ускорителей и небольшого содержания серы (менее 3%).

Коэффициент  $A^*$  скорости связывания серы зависит от величины привеса клеевого слоя и определяется по графику, изображенному на рис. 3.9, где кривые 1, 2 получены соответственно при термообработке в псевдоожженном теплоносителе и в принудительном потоке горячего воздуха. На рис. 3.9 видно, что при обработке материала в псевдоожженном теплоносителе значения константы  $A^*$  оказываются почти в три раза больше по сравнению с конвективным способом.

Однако, ввиду большой развернутой поверхности резиновой пленки и малого ее объема – (пленка очень тонка 0,05 - 0,1 мм), а также вследствие интенсивного теплообмена со стороны псевдоожженного слоя скорость процесса вулканизации увеличивается, соответственно растет и константа скорости. В нашем случае константа скорости реакции составляет  $k = 3.0 \cdot 10^{-2} - 20 \cdot 10^{-2}$  и зависит от толщины резиновой пленки.

Известно, что при малом содержании серы (до 5 %) величина  $k$  в процессе вулканизации не остается постоянной, а падает и, только начиная с  $S_{\text{опт}} = 5 \%$ , становится постоянной для данной температуры вулканизации. Падение  $k$  при малом содержании серы свидетельствует о том, что в этом случае наблюдается относительно большая скорость связывания ее каучуком.

При вулканизации плащевых тканей в псевдоожженном слое также отмечено некоторое падение  $k$  при увеличении времени вулканизации до 50 – 100 с. Это составляет 5-10 %, поэтому принимаем  $k = \text{const}$ . В общем случае величина константы скорости связывания серы зависит от температуры процесса, среды, в которой ведется вулканизация, от давления на резиновую смесь и т.д.

Зависимость константы скорости связывания серы от температуры псевдоожженного слоя установлена исследованиями (рис.3.9 и табл. 3.1), которые проводились на резиновых плащевых тканях, содержащих натрийбутадиеновый каучук, полизобутилен, ускорители тиурам и каптакс. Получено  $k = A^* \left( \frac{T_{\text{вк}}}{100} \right)^4$ , где  $A^*$  – коэффициент эффективности вулканизации плащевых

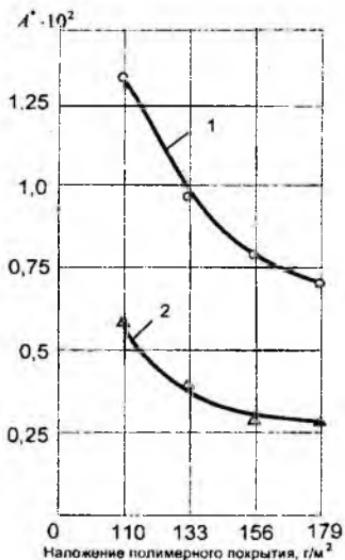


Рис. 3.9. Зависимость значений коэффициента скорости вулканизации от величины наложения полимерного покрытия на ткань

тканей в псевдоожженном теплоносителе,  $\frac{1}{c} A^*$  показывает, во сколько раз при прочих равных условиях (температура псевдоожженного слоя, продолжительность термообработки) увеличивается скорость реакции вулканизации (скорость связывания серы) при уменьшении эквивалентной толщины ткани. Так, экспериментальным путем установлена следующая зависимость коэффициента эффективности вулканизации плащевых тканей в псевдоожженном слое от толщины ткани [127]:

$$\delta = 2,00 \quad A^* = 0,64 \cdot 10^{-2} \frac{1}{c}; \quad \delta = 1,34 \quad A^* = 0,9 \cdot 10^{-2} \frac{1}{c}; \quad \delta = 1 \quad A^* = 1,32 \cdot 10^{-2} \frac{1}{c}.$$

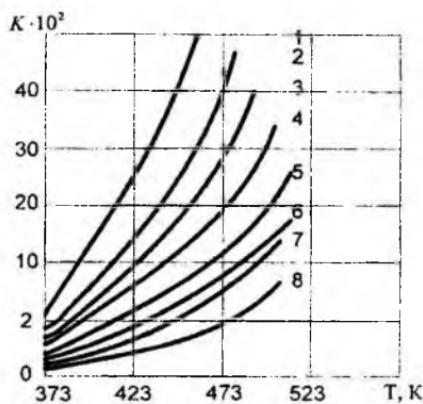


Рис. 3.10. Зависимость константы скорости связывания серы в полимерном покрытии от температуры псевдоожженного слоя:

1 - наложение полимера 110 г/м<sup>2</sup>  
(псевдоожженный слой);

2 - наложение полимера 125 г/м<sup>2</sup>  
(псевдоожженный слой);

3 - наложение полимера 140 г/м<sup>2</sup>  
(псевдоожженный слой);

4 - наложение полимера 180 г/м<sup>2</sup>  
(псевдоожженный слой);

5 - наложение полимера 110 г/м<sup>2</sup> (конвекция);

6 - наложение полимера 125 г/м<sup>2</sup> (конвекция);

7 - наложение полимера 140 г/м<sup>2</sup> (конвекция);

8 - наложение полимера 180 г/м<sup>2</sup> (конвекция)

Таблица 3.1

### Зависимость коэффициента эффективности вулканизации от величины наложения полимерного покрытия на ткань

Термообработка в псевдоожженном слое инертного зернистого теплоносителя		
№ п/п	Коэффициент эффективности вулканизации	Наложение полимерного покрытия на ткань г/м <sup>2</sup>
1	$0,64 \cdot 10^{-2}$	180
2	$0,9 \cdot 10^{-2}$	140
3	$1,28 \cdot 10^{-2}$	125
4	$1,32 \cdot 10^{-2}$	110

Термообработка методом простой конвекции		
№ п/п	Коэффициент эффективности вулканизации	Наложение полимерного покрытия на ткань г/м <sup>2</sup>
1	$0,25 \cdot 10^{-2}$	180
2	$0,4 \cdot 10^{-2}$	140
3	$0,5 \cdot 10^{-2}$	125
4	$0,63 \cdot 10^{-2}$	110

Значения  $A'$  меняются в зависимости от толщины пленки, другими словами – величины наложения резинового клея на плащевую ткань  $\Delta$   $\text{г}/\text{м}^2$ . При вулканизации в конвективных сушилках также наблюдается падение значений коэффициента эффективности  $A$  с увеличением толщины пленки или наложения (табл. 3.1).

Следует отметить большую эффективность вулканизации в псевдоожженном слое по сравнению с конвекцией, которая нарастает при уменьшении толщины пленки.

На основании экспериментальных данных по вулканизации плащевых тканей псевдоожженным теплоносителем, полученных на опытной установке, были установлены зависимости оптимальных скоростей обработки от температуры псевдоожженного слоя 1,0 м и диаметра частиц инертного зернистого материала: шлаковые шарик 0,8 – 1,5 мм (рис. 3.11). Отсюда следует, что при повышении температуры слоя от 443 К до 493 К скорость прохождения ткани через аппарат можно увеличить в 4 – 5 раз (табл. 3.2).

Таблица 3.2

**Зависимость оптимальной скорости обработки ткани от температуры псевдоожженного слоя инертного теплоносителя**

Тип плащевой ткани	Температура слоя, К	Скорость прохождения ткани через аппарат м/с
Т.В.3.	433	0,034
Т.В.3.	453	0,058
Т.В.3.	473	0,1
Т.В.3.	493	0,18
Саржа	433	0,83
Саржа	453	0,15
Саржа	473	0,24
Саржа	493	0,3
Капрон	433	0,13
Капрон	453	0,21
Капрон	473	0,3
Капрон	493	0,42

Наибольшая эффективность процесса вулканизации плащевых тканей в псевдоожженном слое достигается при температуре обработки выше 443 К (рис. 3.12).

Многие исследователи подчеркивают, что применение высоких температур допустимо. Так, вулканизация при высоких температурах входит в практику производства тонкостенных резиновых изделий. Для плащевой диагоналевой ткани нормированная убыль веса достигается при вулканизации ее в псевдоожженном слое в течение 30 с при температуре 473 К, для ткани саржа – через 20 с (см. табл. в приложении).

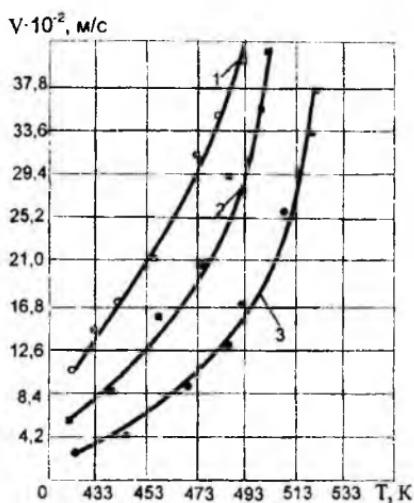


Рис. 3.11. Зависимость скорости движения плащевой ткани при вулканизации инертным зернистым теплоносителем в аппарате от температуры псевдоожженного слоя:  
1 – капроновая ткань,  $\delta = 1$  мм,  
2 – ацетатная ткань,  $\delta = 1,5$  мм,  
3 – хлопчатобумажная ткань  $\delta = 2,0$  мм

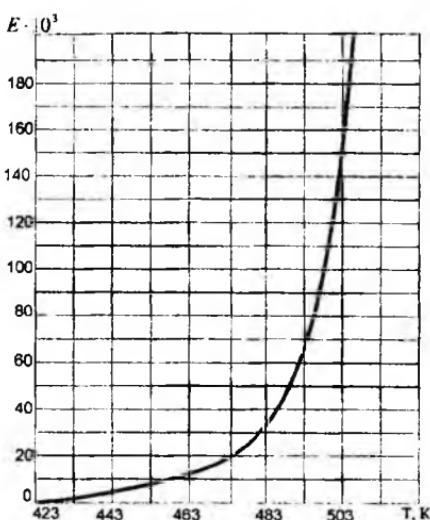


Рис. 3.12. Зависимость эффекта вулканизации плащевых тканей от температуры псевдоожженного слоя

### 3.5. Уравнение определения полноты процесса вулканизации полимерного покрытия в псевдоожженном слое в зависимости от температуры слоя и содержания связанной серы

Как было отмечено выше, полнота процесса вулканизации зависит от температуры псевдоожженного слоя

$$\Delta g = \Delta g_{\max} \left( 1 - \frac{S_{\text{связ}}}{S_{\text{общ}}} \right) \exp(-T).$$

В целях установления зависимости полноты процесса вулканизации полимерных покрытий от температуры псевдоожженного слоя и содержания связанной серы в полимерном покрытии была разработана определенная методика эксперимента. Она заключалась в изменении продолжительности термообработки плащевой ткани в псевдоожженном теплоносителе, изменения температуры псевдоожженного слоя при неизменном фракционном составе зернистого материала, числе псевдоожжения и высоте псевдоожженного слоя. При проведении эксперимента средний диаметр шлаковых частиц составлял  $d = 1,22$ , число псевдоожжения  $k = 1,8$ , высота псевдоожженного слоя в аппарате 1,2 м. Температура псевдоожженного слоя изменялась в пре-

делах 433 – 503 К, содержание связанной серы колебалось от 10 до 90 % от общего содержания серы в полимерном покрытии.

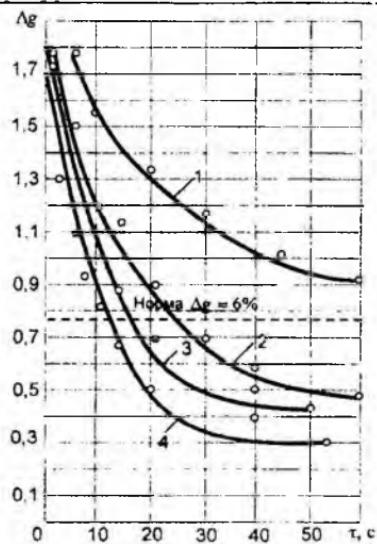
Порядок эксперимента следующий:

1) устанавливая определенную температуру псевдоожженного слоя, меняем продолжительность термообработки при постоянном значении фракционного состава, числа певдоожжения и высоты слоя;

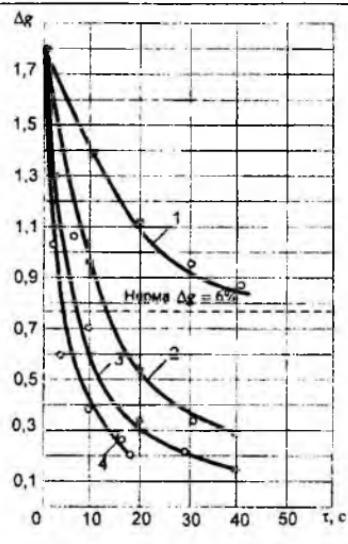
2) опытные образцы плащевой ткани, свулканизованные в псевдоожиженном слое при условиях эксперимента, описанных в пункте 1, подвергаем анализам на определение содержания свободной серы и убыли веса при обработке бензином согласно методикам, описанным выше;

3) изменяя температуру псевдоожженного слоя и опытные образцы подвергаем термообработке по условиям, описанным в пункте 1, после вулканизации опытные образцы подвергаем анализам на определение содержания связанной серы и убыли веса по методикам, описанным выше.

Кривые убыли веса при вулканизации изображены на рис. 3.13 и 3.14 (диаметр частиц  $d_s = 0,8-1,6$  мм, высота зернистого слоя в покое 1,0 м). Данные кривые показывают определенную зависимость полноты вулканизации от температуры псевдоожженного слоя.



**Рис. 3.13. Зависимость полноты вулканизации хлопчатобумажной ткани от продолжительности обработки: 1 – конвективная обработка в принудительном потоке воздуха**



*Рис. 3.14. Убыль веса  
(полнота вулканизации)  
ткань саржа после  
обработки бензином*

Результаты экспериментов представлены в табл. 3.3. По результатам эксперимента можно сделать вывод, что при одной и той же температуре псевдоожженного слоя убыль веса полимерного покрытия в бензине, характеризующая полноту процесса вулканизации, уменьшается по линейному закону при увеличении содержания связанной серы в полимерном покрытии. Эта зависимость представлена на рис. 3.15, где 1 -  $T_{\text{ж}} = 508 \text{ K}$ ; 2 -  $T_{\text{ж}} = 493 \text{ K}$ ; 3 -  $T_{\text{ж}} = 473 \text{ K}$ ; 4 -  $T_{\text{ж}} = 553 \text{ K}$ ; 5 -  $T_{\text{ж}} = 433 \text{ K}$ ; 6 -  $T_{\text{ж}} = 413 \text{ K}$ .

Таблица 3.3

**Экспериментальные данные по определению убыли веса ткани  
при термообработке в псевдоожженном слое инертного  
зернистого теплоносителя**

№ п/п	Время обработки $t_{\text{обр}}, \text{с}$	$\Delta g_{\text{макс}}, \%$	$Re_p$	$Ar$	Температура псевдоожженного слоя, К	Количество связанной серы, %	$\Delta g_{\text{факт}}$ убыль веса, %
1	2,0	50	420	25800	508	10	2,2
2	2,0	50	430	25800	508	20	2,0
3	4,0	50	417	25800	508	30	1,8
4	5,0	50	419	25800	508	40	1,5
5	6,0	50	424	25800	508	50	1,2
6	7,0	50	422	25800	508	60	1,0
7	8,0	50	415	25800	508	70	0,8
8	9,0	50	420	25800	508	80	0,6
9	10,0	50	418	25800	508	90	0,3
10	5,0	50	435	29800	493	20	5,8
11	7,0	50	437	29800	493	40	4,3
12	10,0	50	436	29800	493	60	3,0
13	15,0	50	430	29800	493	80	1,5
14	10,0	50	428	29800	473	20	11,0
15	20,0	50	430	29800	473	40	8,2
16	30,0	50	435	29800	473	60	5,5
17	40,0	50	430	29800	473	80	2,7
18	20,0	50	458	32200	458	20	15,0
19	30,0	50	450	32200	458	40	11,5
20	40,0	50	452	32200	458	60	7,6
21	50,0	50	456	32200	458	80	4,0
22	30,0	50	484	35800	443	20	23,3
23	40,0	50	482	35800	443	40	17,5
24	50,0	50	486	35800	443	60	11,6
25	60,0	50	483	35800	443	80	6,0
26	2,0	65	422	29800	473	20	8,2
27	3,0	65	425	29800	473	40	6,0
28	5,0	65	424	29800	473	60	4,0
29	10,0	65	425	29800	473	80	2,0
30	5,0	65	484	35800	443	20	17,0
31	7,0	65	486	35800	443	40	13,0
32	10,0	65	485	35800	443	60	8,6
33	15,0	65	483	35800	443	80	4,5

При повышении температуры псевдоожженного слоя убыль веса значительно уменьшается при одном и том же содержании связанной серы. Серная вулканизация каучука начинается при температуре 387 К, т.е. температуре плавления технической серы, следовательно, при температуре полимерного покрытия в 387 К идет только серная вулканизация, а при более высоких температурах одновременно с серной вулканизацией идет и термическая вулканизация.

В результате обработки опытных данных по методу средней было получено уравнение зависимости убыли веса плащевой ткани от содержания связанной серы и температуры псевдоожженного слоя и уточнен температурный показатель у числа  $e$

$$\Delta g = \Delta g_{\max} \left( 1 - \frac{S_{\text{связ}}}{S_{\text{общ}}} \right) \exp \left( 2 - \frac{2 \cdot T_{\text{вк}}}{387} \right). \quad (3.11)$$

На рис. 3.16 дан корреляционный график зависимости убыли веса плащевой ткани от содержания связанной серы и температуры псевдоожженного слоя. По графику видно, что экспериментальные значения убыли веса  $\Delta g_{\text{опт}}$  и значения  $\Delta g_{\text{расч}}$ , вычисленные по уравнению (3.4), группируются вокруг прямой с угловым коэффициентом, равным единице. Максимальная погрешность этого уравнения составляет 7,5 %.

В результате проведенных исследований можно говорить о возможности уменьшения добавок серы и проведении бессерной

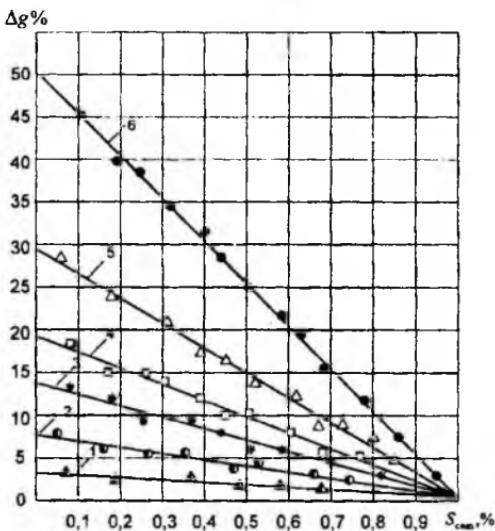


Рис. 3.15. Зависимость убыли веса полимерного покрытия при обработке бензином от содержания связанной серы в покрытии

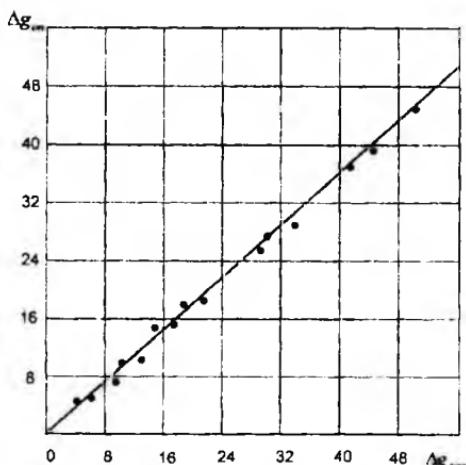


Рис. 3.16. Корреляционная зависимость опытной полноты вулканизации от расчетной

вулканизации тканей с полимерными покрытиями в псевдоожиженном слое. Например, при температуре псевдоожиженного слоя 508 К плащевая ткань Т.В.З. полностью свулканизовывается (убыль веса 2,0 %), хотя содержание связанной серы составляет 20 % от общего количества введенной в смесь серы (табл. 3.3). Следовательно определяющим фактором полноты вулканизации в этом случае явился высокий удельный тепловой поток, вызывающий термо-вулканические процессы, в которых химическая реакция серы с каучуком не всегда играет ведущую роль. Аналогичные результаты получаются и при вулканизации ткани саржа. При температуре псевдоожиженного слоя 473 К опытный образец свулканизовывается в течение 3 - 4 с, хотя содержание связанной серы составляет 30 - 40 % от общего количества серы в смеси (табл. 3.3). Следует отметить, что качество бессерных вулканизованных пленок довольно высоко, при этом также не возникает выцветания серы на поверхности ткани с полимерным покрытием.

### 3.6. Исследование влияния основных факторов на интенсивность процесса термообработки полимерных покрытий на тканях

Процесс термообработки ткани с полимерным покрытием в псевдоожиженном слое инертного зернистого теплоносителя определяется:

- гидродинамическими и тепловыми характеристиками слоя;
- технологическими свойствами обрабатываемого материала;
- физико-химическими свойствами ожигающего агента.

Известно, что влияние отдельно действующих факторов на интенсивность процесса термообработки далеко не одинаково. Так, температура псевдоожиженного теплоносителя, диаметр, плотность и исходная высота слоя инертного теплоносителя, толщина обрабатываемого материала являются основными факторами. Такие факторы, как: форма и состояние поверхности частиц, теплоемкость, плотность газа и т.д., воздействуют на процесс вулканизации полимерных покрытий значительно слабее [32, 115, 162].

Рассмотрим влияние основных факторов, влияющих на процесс термообработки полимерных покрытий на тканях.

Температура псевдоожиженного теплоносителя является основным режимным параметром, определяющим как длительность процесса вулканизации и качество вулканизованного полимерного покрытия, так и механизм переноса теплоты, и оказывается на всем протяжении процесса вулканизации. Установлено, что увеличение температуры псевдоожиженного теплоносителя от 433 К до 473 К приводит к возрастанию процесса вулканизации почти в 2,5 раза.

Экспериментальные исследования показали, что с повышением температуры псевдоожиженного инертного зернистого теплоносителя длительность процесса вулканизации резко сокращается, причем начальное повышение тем-

пературы оказывает менее значительное влияние, чем последующее. Поэтому с точки зрения сохранения технологических свойств полимерных покрытий и длительности процесса при данном методе обработки температуру слоя необходимо иметь не ниже 463 К. Работа при большей температуре целесообразна до предельных температур разрушения ткани (капрон 473 К, хлопчатобумажная ткань 573 К).

Согласно данным результатов исследования по вулканизации плащевых тканей в псевдоожженном теплоносителе, представленным в табл. 3.2, скорость прохождения ткани через псевдоожженный слой в аппарате непрерывного действия при повышении температуры слоя от 433 К до 493 К соответственно повышается с 0,134 до 0,417 м/с.

Установлено, что температура слоя влияет на качественные показатели вулканизуемых тканей. Если несвулканизированную плащевую капроновую ткань выдержать при комнатной температуре в течение двух часов в бензине, то убыль веса образца составит 60 %. Обрабатывая ее в течение 25 - 35 минут в конвективной сушилке при температуре 408 К получают стандартную величину убыли веса 6 %, свидетельствующую о завершении процесса связывания серы и образовании сложной пространственной структуры вулканизата. Повышенная температура до 453 К, можно несколько сократить длительность вулканизации. Однако при термообработке в псевдоожженном слое в зависимости от температуры стандартная убыль веса достигается в течение 13 - 29 с.

Зависимость степени набухания полимерного покрытия плащевой ткани в бензине от продолжительности и температуры термообработки ее псевдоожженым теплоносителем показана на рис. 3.17: 1 – ткань диагональная, температура конвективной обработки 473 К; 2 – ткань диагональная, температура псевдоожженного слоя 473 К; 3 – температура псевдоожженного слоя 443 К; 4 – ткань капрон, температура конвективной обработки 453 К; 5 – ткань марокен, температура конвективной обработки 453 К; 6 – ткань марокен, температура псевдоожженного слоя 473 К; 7 – ткань капрон, температура псевдоожженного слоя 473 К.

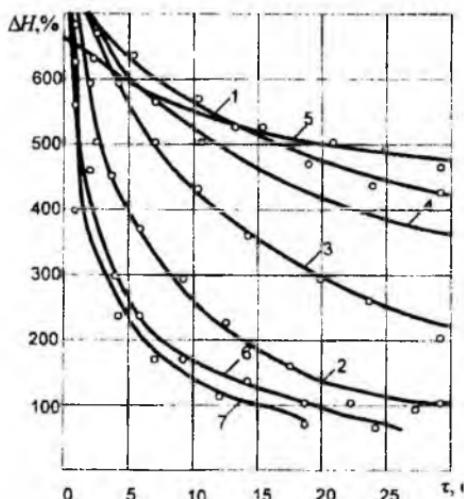


Рис. 3.17 Зависимость набухания полимерного покрытия плащевой ткани в бензине от продолжительности вулканизации в псевдоожженном слое

По среднестатистическим данным нормированное набухание производственных образцов тканей в расчете на пленку составляет: капрон – 300 %, марокен – 240 %, ткань диагональная – 250 % [127]. Как видно из рис. 3.17, при  $T = 523$  К указанные величины достигаются для капрона через 4 с, для марокена через 7 с, для диагональной ткани через 10 с.

Сопоставляя полученные данные с кинетическими кривыми, устанавливающими зависимость связанной серы от продолжительности термообработки, отметим, что длительность процесса вулканизации тканей в псевдоожиженном теплоносителе должна устанавливаться в зависимости от количества связанной серы по формуле:

$$\tau^{0,75} = \frac{\ln \frac{S}{S_{\text{сп}}}}{A \left( \frac{T}{100} \right)^4} \text{ с.}$$

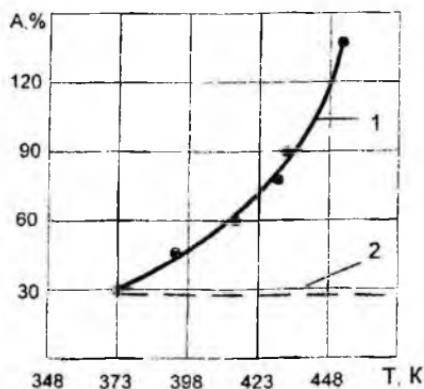


Рис. 3.18. Зависимость адгезии от температуры псевдоожиженного слоя:

1- термообработка в псевдоожиженном слое,  
2- термообработка в производственных условиях

причем одним из важных факторов, способствующих достаточно глубокому проникновению молекул между нитями и волокнами ткани, является температура, при которой производится процесс вулканизации.

Как следует из рис. 3.18, при термообработке в псевдоожиженном теплоносителе адгезия всегда выше, чем при обычных методах. С повышением температуры псевдоожиженного слоя зависимость адгезии от температуры становится экспоненциальной. Учитывая это, для получения максимальной адгезии полимерного покрытия к ткани целесообразно поддерживать температуру псевдоожижающего слоя выше 400 - 420 К, но в пределах термостойкости ткани.

При максимальном значении  $S_{\text{сп}}$ , величины  $\Delta g$  и  $\Delta H$  будут соответствовать нормативным требованиям.

На рис. 3.18 представлена зависимость величины адгезии полимерного покрытия к ткани от температуры вулканизующей среды.

Известно, что величина адгезии полимера к ткани для любых материалов определяется полнотой молекулярного контакта и химического воздействия на покрытие и ткань; при-

Экспериментально установлено, что для каждого диаметра частиц инертного зернистого теплоносителя существует своя оптимальная скорость газового потока, при которой достигаются оптимальные показатели процесса вулканизации (рис. 3.19).

Нетрудно видеть, что в случае применения инертного зернистого теплоносителя с меньшим диаметром частиц эффективность термообработки в псевдоожженном слое повышается; также установлено, что с уменьшением диаметра частиц зернистого материала значение коэффициента теплоотдачи возрастает.

Количество зернистого материала, загруженного в вулканизационную камеру, а, следовательно, и высота слоя определяют не только ее гидравлическое сопротивление, но и влияют на показатели процесса вулканизации полимерных покрытий. Увеличение высоты слоя от 0,3 до 1,0 м сокращает длительность процесса в два раза.

Убыль веса одновременно характеризует эффективность процесса теплопередачи от псевдоожженного теплоносителя к материалу. Из анализа экспериментальных исследований следует, что максимальный коэффициент теплопередачи и эффективность процесса в целом в значительной степени определяются размером частиц.

Толщина ткани оказывает решающее воздействие в первую очередь на длительность процесса вулканизации, так как последняя пропорциональна количеству неструктурированного полимера в покрытии. Так, при вулканизации ткани типа ТВЗ толщиной 2 мм при температуре псевдоожженного слоя 463 К длительность составляет 15 с, а при тех же условиях ткани толщиной 1 мм длительность процесса сокращается в 5-6 раз.

Таким образом, для увеличения эффективности процесса термообработки тканей с полимерными покрытиями в псевдоожженном слое инертного зернистого теплоносителя необходимо учитывать фракционный состав инертного зернистого материала и толщину ткани с полимерным покрытием.

Результаты проведенных исследований показали, что при вулканизации плащевых тканей в псевдоожженном слое инертного материала в основном удалось решить поставленные задачи. В табл. 3.5 приведены среднестатисти-

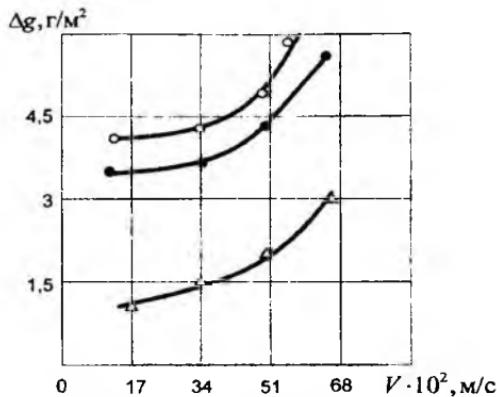


Рис. 3.19. Влияние фракционного состава теплоносителя на полноту вулканизации плащевой ткани.  $\circ - d_r = 1,6-2,5 \text{ мм};$   
 $\bullet - d_r = 0,8-1,6 \text{ мм}; \triangle - d_r = 0,6-0,85 \text{ мм}$

ческие данные по влиянию способа термообработки на качество вулканизуемых тканей. При одном и том же содержании свободной серы у производственных и опытных образцов убыль веса производственных образцов больше у капрона на 75 %, на 60 % у диагональной, на 70 % у саржи. Следовательно, опытные образцы имеют более высокую стойкость к действию органических растворителей, стойкость к действию озона воздуха, что видно по уменьшению жесткости до и после старения у опытных образцов.

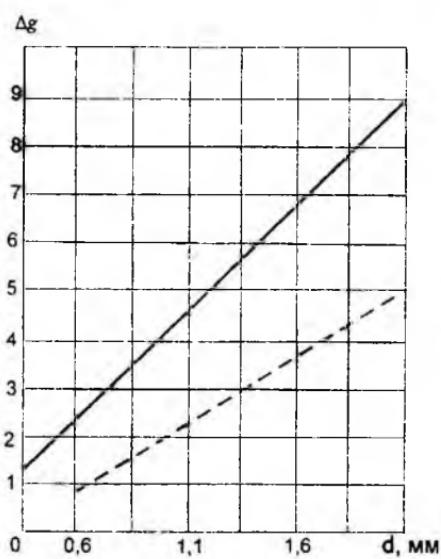


Рис. 3.20. Зависимость полноты процесса вулканизации ткани от размера частиц:

— - - капрон, — саржа

шается на 20-30 %, а удлинение на 25-35 %. Равномерность процесса вулканизации повышается в 4-5 раз (табл. 3.4, 3.5).

В псевдоожженном слое резиновая пленка прогревается до температуры 443 К, в этом случае наряду с серной вулканизацией идет термическая вулканизация, уменьшается число двойных связей, способных соединить озон и серу; сетчатая структура вулканизата становится более плотной и однородной, что увеличивает воздухопроницаемость, что улучшает качество изделия.

За счет сокращения времени термообработки в 30-50 раз уменьшается разрушение ткани за счет тепловой деструкции. Крепость ткани при ее вулканизации в псевдоожженном теплоносителе повышается

Таблица 3.4

**Влияние способа термообработки на качество плащевых тканей (конвективные фестонные сушилки, барабаны и псевдоожиженный слой инертного теплоносителя)**

№ № п/п	Наименование образца	Содержание свободной серы $S_{cr}$ , %	Убыль веса $\Delta g$ , %	Водопроницаемость, $ml/cm^2$	Жесткость		Воздухопроницаемость	Крепость, кг/см	Удлинение, %
					до старения	после старения			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Капрон</b>									
1	Производственный	0,15	0,7	0,06-0,12	1,31	1,44	0,003	25	32
2	Опытный (псевдоожиженный слой)	0,15	3,5	0,06-0,12	0,913	1,04	0,097	30	40
3	Опытный (псевдоожиженный слой) малое наложение ( $55 \text{ кг}/\text{м}^2$ )	0,2	2,5	0,12	0,75	0,81	0,01	26	45
<b>Ткань диагональ Т.В.З.</b>									
1	Производственный	0,25	3,5	0,12	6,42	7,44	0,12	28	14
2	Опытный (псевдоожиженный слой)	0,25	2,0	0,12	6,15	6,94	0,1	32	20
3	Опытный (псевдоожиженный слой) малое наложение ( $90 \text{ кг}/\text{м}^2$ )	0,3	3,2	0,18	6,01	6,3	0,05	32	21
<b>Саржа</b>									
1	Производственный	0,18	5,0	0,12	2,4	2,8	-	20	16
2	Опытный (псевдоожиженный слой)	0,18	3,0	1,9	1,9	2,0	-	26	24
3	Опытный (псевдоожиженный слой) малое наложение ( $70 \text{ кг}/\text{м}^2$ )	0,21	2,8	1,8	1,8	1,9	1,9	24	24

Таблица 3.5

**Равномерность процесса вулканизации плащевых тканей**

Вид образца и термообработка	Содержание связанной серы в %									
	№ образца									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Капрон производственный (конвекция 413 К, время обработки 900 с)	0,3	0,1	0,12	0,11	0,34	0,32	0,32	0,15	0,2	0,15
Марокен производственный (конвекция 413 К, время обработки 900 с)	0,1	0,1	0,35	0,12	0,44	0,18	0,38	0,83	0,3	0,2
Капрон опытный (псевдоожиженный слой 453 К, время обработки 15 с)	0,12	0,11	0,09	0,12	0,1	0,11	0,12	0,1	0,09	0,11
Марокен опытный (псевдоожиженный слой 423 К, время обработки 15 с)	0,25	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,28	0,29	0,28	0,27

Таблица 3.6

**Равномерность процесса усадки производственных и опытных образцов ткани**

Вид образца	Усадка после намокания, %								Усадка после высыхания, %							
	№ образца								№ образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
Т.В.З. производственный	1,2	1,4	1,35	1,6	1,2	1,4	1,3	1,5	1,93	2,2	2,0	1,8	2,0	1,88	2,15	1,8
Т.В.З. опытный	0,35	0,31	0,38	0,72	0,28	0,41	0,31	0,37	0,4	0,32	0,4	0,75	0,3	0,43	0,32	0,38
Капрон производственный	0,4	0,55	0,32	0,55	0,41	0,6	0,4	0,55	1,0	1,08	0,8	1,0	0,83	1,02	0,92	1,0
Капрон опытный	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

## 4. РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ И РАСЧЕТ АППАРАТА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ТКАНЕЙ С ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

### 4.1. Инженерный расчет аппарата для вулканизации тканей с полимерными покрытиями

При проведении исследований по вулканизации тканей с полимерными покрытиями в псевдоожиженном слое инертного зернистого теплоносителя ставилась задача улучшения качества изделий в направлении повышения адгезии покрытия к ткани, повышения устойчивости к старению, действию органических растворителей, предотвращения разрушения ткани в результате длительной тепловой обработки при вулканизации на существующем оборудовании.

Удовлетворительные результаты вулканизации тканей в псевдоожиженном слое на установке периодического действия позволили перейти к решению вопроса разработки модели конструкции лабораторной установки для динамического исследования процесса вулканизации тканей с полимерными покрытиями. Была разработана установка непрерывного действия, она представлена на рис. 4.1.

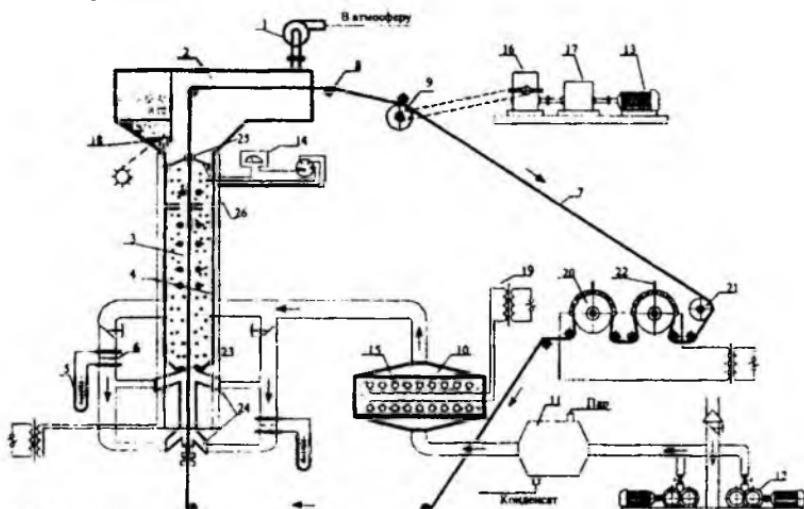


Рис. 4.1. Установка непрерывного действия для вулканизации рулонных материалов:  
1 - вентилятор, 2 - сепаратор, 3 - камера, 4 - термопара, 5 - манометр,  
6 - диафрагма, 7 - материал, 8 - ролик, 9 - приводной ролик, 10 - теплообменник  
с псевдоожиженным слоем инертного зернистого теплоносителя, 11 - калорифер  
паровой, 12 - воздуходувка, 13 - электродвигатель, 14 - милливольтметр,  
15 - термоэлектронагреватель, 16 - редуктор, 17 - вариатор, 18 - питатель,  
19 - трансформатор, 20 - барабан, 21 - раскатка, 22 - термопара, 23 - газораспре-  
делительные решетки, 24 - сопла, 25 - прижимные валки, 26 - сетка

Как видно из рис. 4.1, основными отличительными особенностями аппарата по сравнению с рассмотренными выше являются:

- отсутствие газораспределительной решетки – воздух вводится в аппарат через узкую щель для ввода ткани;

- переменная величина поперечного сечения реакционной камеры по высоте и малый угол раскрытия ее боковых поверхностей, что позволяет создать высокий, относительно равномерный псевдоожиженный слой при минимальном общем объеме камеры;

- использование в псевдоожиженном слое высокoeffективных термоизлучателей.

Рулонный материал протягивают через реакционную камеру аппарата, в которой он подвергается воздействию потоков горячего ожигающего агента и псевдоожиженных в нем твердых частиц инертного зернистого теплоносителя. Ожигающий агент в реакционную камеру подается через дутьевую камеру и распределительное устройство посредством вентиляторов. Температуру ожигающего агента поддерживают в требуемых пределах с помощью калориферов. Для поддержания необходимой температуры и равномерного распределения псевдоожиженного слоя инертного зернистого теплоносителя по объему реакционной камеры, в последней горизонтально располагаются ТЭНЫ. Сепарационная камера служит для возврата частиц инертного зернистого теплоносителя, унесенных за пределы организованного псевдоожиженного слоя.

Для оценки выбранного режима вулканизации полимерных покрытий на подложке из ткани определяют температуры во времени на определенных участках внутри покрытия. Ориентировочный режим выбирают на основании накопленного опыта по проведению технологического процесса с учетом характеристик материала.

Эффективность метода проектирования теплового режима вулканизации зависит от точности определения условий теплообмена, учета основных факторов, влияющих на тепловой процесс, от правильности модели, воссоздающей моделируемый объект.

Так как точные расчеты, проводимые с учетом всех факторов (внутренние источники теплоты, подвижность границ и др.), достаточно трудоемки, целесообразно разделять расчетную стадию проектирования механизмов вулканизации на несколько этапов. Сначала на упрощенных моделях исследуется необходимое число вариантов режимов и делается предварительный выбор наиболее подходящих из них, а затем применяются уточненные расчеты с целью выбора оптимального варианта.

Выбор параметров теплоносителей помимо коэффициента теплоотдачи зависит от теплофизических характеристик материалов, применяемых для обработки, структуры изделия, размеров, взаимосцепления (адгезия и аутогезия), их вулканизационных характеристик и температуропроводности.

В работе отмечалось, что с целью получения максимального коэффициента теплоотдачи, а, следовательно, минимальной длительности процесса термообработки желательно, чтобы инертный мелкозернистый теплоноситель имел шаровую форму, гладкую поверхность, достаточную плотность, был бы механически прочен и термостоек, а также дешев и доступен в больших количествах. Исследователями установлено, что хорошие результаты по полноте процесса вулканизации получаются при использовании шлаковых шариков любого фракционного состава, но оптимальной является средняя фракция 0,8 - 1,5 мм.

В качестве псевдоожижающей среды при данном способе подвода тепла к поверхности полимерного покрытия можно использовать воздух.

В процессе исследования установлено, что с точки зрения сокращения энергетических затрат и сохранения технологических свойств ткани с полимерным покрытием оптимальному режиму термообработки соответствует температура псевдоожиженного теплоносителя – 463 К для синтетических тканей и 513 К для хлопчатобумажных тканей.

Скорость газового потока, соответствующая достижению наиболее благоприятных условий термообработки находится по значению оптимального числа Рейнольдса в реакционной камере  $Re = 500$ .

Для расчета конструкции реакционной камеры необходимо отметить следующие особенности:

- в высоких аппаратах с переменным по высоте поперечным сечением псевдоожиженный слой отличается большей однородностью, особенно при использовании полидисперсного состава твердых частиц и размещении внутри слоя тормозящих элементов и горизонтальных нагревательных приборов;

- при соответствующей конструкции реакционной камеры усредненная по объему порозность  $\varepsilon$  будет мало меняться с нарастанием высоты слоя, оставаясь практически постоянной величиной; псевдоожиженная система при этом будет максимально однородной и стабильной, тогда расчет сводится к отысканию профиля стенок камеры и числа тормозящих элементов, обеспечивающих постоянную порозность в таком организованном слое;

- исходя из особенностей производства для непрерывной тепловой вулканизации рулонных материалов, наиболее пригодными являются аппараты прямоугольной формы, габариты которых определяются размерами обрабатываемого материала, условиями прогревания слоя и величиной засыпки зернистого теплоносителя;

- псевдоожиженный слой представляет собой систему большого числа инертных частиц, находящихся в непрерывном хаотичном движении, сопровождающемся упругими столкновениями, промежуток времени между которыми во много раз больше продолжительности самих столкновений. Пренебрегая вязкой диссиляцией энергии и действием сил Магнуса, считаем, что при

квазистационарном состоянии скорость частиц меняется только в результате столкновений;

- в замкнутом объеме вследствие передачи частицами при упругих ударах импульса силы стенкам, возникает некоторое, в среднем постоянное давление твердой фазы на стенку рабочей камеры;

- благодаря непрерывному соударению скорость частиц и положение их внутри объема изменяется и в слое устанавливается равновесное состояние с определенным распределением частиц в пространстве по скоростям. Абсолютная величина скорости частицы и проекция ее на оси координат могут принимать непрерывные значения от нуля до максимума, следовательно, должна существовать непрерывная функция распределения скоростей, не зависящая от времени;

- будем рассматривать полидисперсный псевдоожженный слой как систему многих частиц, которая может быть описана методами статистической физики.

При выборе конструкции реакционной камеры для термообработки материалов в псевдоожженном инертном теплоносителе необходимо знать характер движения частиц теплоносителя. В работе [26] приведена обработка экспериментальных данных, полученных при исследовании распределения скоростей частиц в псевдоожженном слое. Гистограмме соответствует кривая распределения Максвелла, которая описывается следующей формулой

$$f(v) = 4v^2 \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \cdot e^{-\alpha v^2},$$

где  $\alpha \approx 0.69 \text{ } c^2/\text{m}^2$ . Поэтому наиболее вероятной скоростью движения частиц псевдоожженного слоя является  $v_m = \sqrt{\frac{1}{\alpha}} \approx 1,20 \text{ м/с}$ , а средняя арифметическая скорость:  $\bar{v} = \sqrt[3]{\frac{1}{\pi}} \cdot v_m \approx 1,47 \text{ м/с}$ .

При термообработке тканей с полимерными покрытиями в псевдоожженном слое общая продолжительность процесса определяется уравнением

$$\tau = \frac{\ln \frac{S_{\text{свз}}}{S_{\text{свз3}}}}{A \left( \frac{T}{100} \right)^4}.$$

Для достижения оптимального содержания связанной серы проверяют полноту процесса вулканизации по уравнению

$$\Delta g = \Delta g_{\max} \left( 1 - \frac{S_{\text{свз}}}{S_{\text{общ}}} \right) \cdot e^{-T}.$$

Рассмотрим рабочую камеру (рис.4.2), заполненную псевдоожиженнной массой твердых шарообразных частиц, радиус которых меняется от  $r_1=r_{min}$  до  $r_n=r_{max}$ . Выделим в ней элементарный участок слоя объемом  $S_x dx$ .

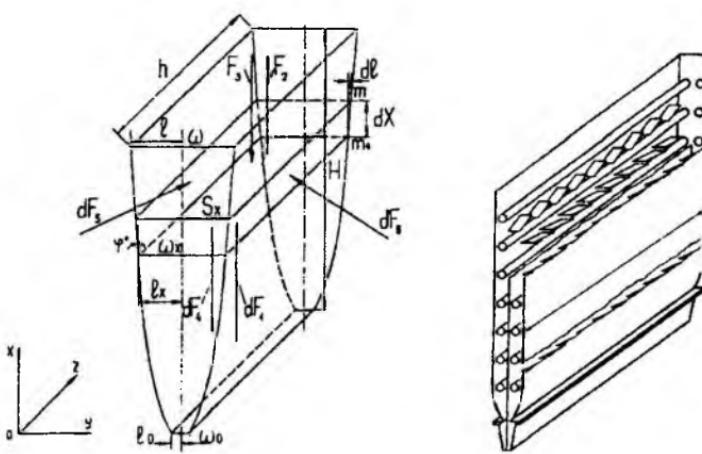


Рис. 4.2. Расчетная схема реакционной камеры для вулканизации полимерных покрытий на тканой подложке

При расчете примем одномерную схему (все параметры зависят лишь от одной переменной -  $x$ ).

Общий вес твердой фазы в камере обозначим через  $G^*$  и весовую долю частиц, радиусы которых лежат в интервале  $(r; r + \Delta r)$ , примем равной  $g_0(r)dr$ .

Очевидно, что

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} g_0(r)dr = G^*. \quad (4.1)$$

Функция  $g_0(r)$  является весовой плотностью распределения размера частиц – величина известная, т.к. состав твердой фазы задан и характеризует ее полидисперсность (рис.4.3).

Принимаем, что концентрация частиц размером  $(r; r + \Delta r)$  пропорциональна (в каждом “сечении” камеры) общему весовому количеству твердого материала с частицами такого же размера:

$$C_0(x, r)dr = (1 - \varepsilon) \frac{1}{G^*} g_0(r)dr, \quad (4.2)$$

где  $C_0$  – функция, характеризующая концентрацию частиц радиусов  $(r; r + \Delta r)$ .

Уравнение неразрывности для ожигающего агента (газа) при условии, что его истинная скорость в сечении равна  $\omega_x$ , запишем в виде

$$S_x \omega_x \varepsilon = \Omega, \quad (4.3)$$

где  $S_x = 2l_x h$ ;  $\Omega$  - объемный расход ожигающего агента.

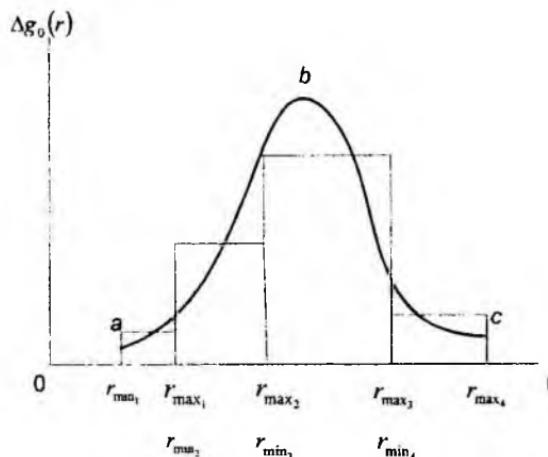


Рис. 4.3. Функция весовой плотности распределения размера частиц теплоносителя

Число частиц с проекциями на оси  $OX$  и  $OY$  в интервале от  $U$  до  $U + \Delta U$  и от  $V$  до  $V + \Delta V$  могут быть определены следующим образом:

в направлении оси  $OX$

$$dn_r(U) = \Delta N_r \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha U^2} dU, \quad (4.4)$$

в направлении оси  $OY$

$$dn_r(V) = \Delta N_r \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta V^2} dV, \quad (4.5)$$

где  $\Delta N_r$  - число твердых частиц в объеме  $S_x dx$ , радиусы которых лежат в интервале  $(r; r + \Delta r)$ ,

$$\Delta N_r = \frac{S_x dx (1 - \varepsilon) g_0(r) dr}{\sqrt{\frac{4}{3} \pi r^3 G}}, \quad (4.6)$$

где  $U, V$  - проекции скоростей твердых частиц на оси  $OX$  и  $OY$  соответственно;  $\alpha, \beta$  - параметры распределения ( $\alpha \neq \beta$ ).

Будем считать, что мерой интенсивности движения твердых частиц в псевдоожженном слое служит скорость ожигающего агента  $\omega$ . Тогда параметры  $\alpha$  и  $\beta$  зависят от радиуса частиц, размера входного отверстия  $l_0$  и скорости ожигающего агента в этом отверстии  $\omega_0$ .

$$\alpha = \alpha_0 \frac{r^3}{\omega_0^2 l_0^3}, \quad \beta = \beta_0 \frac{r^3}{\omega_0^2 l_0^3}. \quad (4.7)$$

Эти величины являются безразмерными, считаются постоянными для псевдоожженного слоя и определяются экспериментально. Также учтем, что движение частиц в направлении оси  $OX$  более интенсивно, чем в направлении оси  $OY$ , т.е.  $\beta - \alpha > 0$ .

Число частиц с радиусами в интервале  $(r; r + \Delta r)$  в объеме  $S_x dx$ , проекция скорости которых на направлении  $R$  находится в интервале  $U_R, U_R + \Delta U_R$ , определяется уравнением

$$dn_r(U_R) = \Delta N_r \sqrt{\frac{\alpha_R}{\pi}} e^{-\alpha_R U_R^2} dU_R, \quad (4.8)$$

$$\text{где } \alpha_R = \alpha_{0R} \frac{r^3}{\omega_0^2 l_0^3}, \quad \alpha_{0R} = \frac{\alpha_0 \beta_0}{\alpha_0 \sin^2 \varphi + \beta_0 \cos^2 \varphi}. \quad (4.9)$$

Так, при  $\varphi = 0$   $\alpha_R = \alpha$ , при  $\varphi = \pi/2$   $\alpha_R = \beta$ .

Давление твердой фазы псевдоожженного слоя на поверхность по аналогии с молекулярно-кинетической теорией газов равно

$$P^* = \frac{m n_0}{2 \alpha},$$

где  $m = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\gamma_T}{g}$  – масса твердой частицы;  $n_0$  – число частиц в единице объема,

$\alpha$  – параметр распределения, зависящий от направления.

$$n_0(r) = \left[ \frac{1 - \varepsilon}{\frac{4}{3} \pi r^3 G^*} \right] g_0(r) dr. \quad (4.10)$$

Тогда давление частиц в направлении оси  $OX$

$$dP^* = \frac{\gamma_T}{2g\alpha_0} (1 - \varepsilon) \omega_0^2 l_0^3 \frac{g_0(r) dr}{G^* r^3}, \quad (4.11)$$

где  $\gamma_T$  – удельный вес частиц твердого материала.

Полное давление, развиваемое частицами в направлении оси  $OX$ ,

$$P_x^* = \frac{\gamma_T}{2g\alpha_0} (1 - \varepsilon) \omega_0^2 l_0^3 K_\delta, \quad (4.12)$$

где  $K_\delta = \int_{r_0}^{\infty} \frac{g_0(r) dr}{r^3} = const$  – известная постоянная ( $m^{-3}$ ).

Давление частиц твердого материала в произвольном направлении  $R$ , образующем угол  $\varphi$  с осью  $OX$ :

$$P_R^* = \frac{\gamma_T}{2g\alpha_{0R}} (1 - \varepsilon) \omega_0^2 l_0^3 K_\delta. \quad (4.13)$$

Составим уравнение равновесия псевдоожженного слоя в объеме  $S_x dx$ .

1. Сила, действующая на твердую фазу со стороны псевдоожижающего агента ( $Re = 10-10^3$ ):

$$dF_1 = K \omega_x^{3/2} S_x (1 - \varepsilon) dx; \quad (4.14)$$

$$K = 4.875 \sqrt{\frac{\mu \rho}{2}} \cdot \frac{1}{G^*} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{g_0(r)}{r^{3/2}} dr = const, \quad (4.15)$$

где  $\mu$  - динамическая вязкость газа.

2. Сила, определяемая давлением частиц в направлении оси  $+OX$

$$F_2 = \frac{\gamma_T}{2g\alpha_0} (1 - \varepsilon) \omega_0^2 l_0^3 S_x K_\delta, \quad (4.16)$$

где

$$K_\delta = \frac{1}{G^*} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{g_0(r) dr}{r^3} = const. \quad (4.17)$$

3. Сила, вызываемая давлением твердых частиц в направлении оси  $-OX$

$$F_3 = F_2 + \frac{\gamma_T}{2g\alpha_0} (1 - \varepsilon) \omega_0^2 l_0^3 S_x K_\delta \frac{dS_x}{dx} dx. \quad (4.18)$$

4. Сила тяжести твердых частиц в слое (вес выделенного участка слоя)

$$dF_4 = \gamma_T (1 - \varepsilon) S_x dx. \quad (4.19)$$

5. Сила реакции стенки камеры, определяемая давлением частиц (при малых значениях  $\varphi$   $\alpha_{OR} \approx \beta_0$ )

$$dF_5 = P_R m m_1 h \cos \varphi = \frac{\gamma_T (1 - \varepsilon) \omega_0^2 l_0^3 K_\delta \cos \varphi dS_x}{4g\alpha_{OR} \cos \varphi dx}, \quad (4.20)$$

где  $m m_1 = \frac{dl_x}{\cos \varphi}$ ;  $2l_x h = S_x$ ;  $dl_x = \frac{dS_x}{2h}$ .

6. Результирующая сила, действующая на твердую фазу со стороны нагревателей, находящихся в объеме высотой  $dx$

$$dF_6 = -\xi \frac{K_\delta 2\gamma_T (1 - \varepsilon) R_h a \omega_0^2 l_0^3 N_h}{(l_0 + l) H g} \left( \frac{1}{\beta_0} + \frac{2}{\alpha_0} \right) l_x dx. \quad (4.21)$$

7. Результирующая сила, действующая на твердую фазу со стороны тормозящих пластин (направлена под углом  $\varphi$  к оси  $OX$ ):

$$dF_7 = -\xi \frac{K_\delta \gamma_T (1 - \varepsilon) ab h a \omega_0^2 l_0^3 N_h}{(l_0 + l) H g} \left( \frac{\sin^2 \varphi}{\beta_0} + \frac{\cos^2 \varphi}{\alpha_0} \right) \cos \varphi l_x dx. \quad (4.22)$$

Коэффициенты  $\xi'$  и  $\xi''$  находятся по экспериментальным данным. Поскольку система находится в равновесии, то  $\sum_{i=1}^7 F_i = 0$ .

Спроектируем все силы на ось  $OX$ , после преобразований получим:

$$\frac{\gamma_T K_\delta a \omega_0^2 l_0^3}{2g} \left( \frac{1}{\alpha_0} - \frac{1}{\beta_0} \right) \frac{dl_x}{dx} - l_x (K \omega_x^{3/2} - \gamma_{**}) = 0, \quad (4.23)$$

где  $\gamma_{**} = \gamma_T + \nu_1 + \nu_2$ , причем

$$\nu_1 = \xi \frac{\gamma_T K_\delta R_n N_n \omega_0^2 l_0^3}{3(l_0 + l) Hg} \left( \frac{1}{\beta_0} + \frac{2}{\alpha_0} \right) = const, \quad (4.24)$$

$$\nu_2 = \xi \frac{\gamma_T K_\delta N_n a b \omega_0^2 l_0^3}{2(l_0 + l) Hg h} \left( \frac{\sin^2 \varphi_1}{\beta_0} + \frac{\cos^2 \varphi_1}{\alpha_0} \right) \cos \varphi_1 = const, \quad (4.25)$$

где  $N_n$  – количество ТЭНов,  $N_n$  - количество тормозящих пластин.

Из уравнения (4.23), заменив предварительно  $\omega_x = \frac{\omega_0 l_0}{l_x}$  и

$\frac{K_\delta \gamma_T \omega_0^2 l_0^3}{2q} \left( \frac{1}{\alpha_0} - \frac{1}{\beta_0} \right) = A$ , получим  $\frac{d}{dx} l_x^{3/2} + \frac{3\gamma_{**} l_x^{3/2}}{2A} - \frac{3K}{2A} (\omega_0 l_0)^{3/2} = 0$  - линейное неоднородное дифференциальное уравнение, решая которое, окончательно имеем

$$l_x = \left[ e^{-ZX} (l_0^{3/2} - X) + X \right]^{\frac{2}{3}}, \quad (4.26)$$

где  $Z = \frac{3\gamma_{**}}{2A}$  и  $X = \frac{K(\omega_0 l_0)^{3/2}}{\gamma_{**}}$ .

Уравнение (4.26) определяет профиль стенки камеры с псевдоожженным слоем теплоносителя, внутри которого установлены электронагреватели и тормозящие пластины при постоянной средней порозности слоя  $\varepsilon$ .

Коэффициент  $\gamma_{**}$  рассчитывается из условия

$$\gamma_{**} = K \omega^{3/2}. \quad (4.27)$$

Расчет реакционной камеры аппарата с организованным слоем инертного псевдоожженного теплоносителя при известных параметрах ( $\gamma$ ,  $\omega_0$ ,  $l_0$ ,  $K$ ,  $K_\delta$ ,  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\varphi_1$ ,  $a$ ,  $b$ ) сводится к определению профиля стенки камеры и количества тормозящих пластин.

Таким образом, порядок расчета следующий:

1. По тепловому балансу реакционной камеры определяют количество и габариты ТЭНов.

2. Назначим ширину камеры  $2l$ .

3. Рассчитывается скорость ожигающего агента на выходе из камеры:

$$\omega = \frac{l_0 \omega_0}{l}, \quad (4.28)$$

где  $2l_0$  – ширина горловины дутьевой камеры,  $\omega_0$  - скорость ожигающего агента при выходе из горловины.

4. Рассчитывается коэффициент  $\gamma_{**}$ :

$$\gamma_{**} = K \omega^{3/2}. \quad (4.29)$$

5. Принимается коэффициент  $\xi = \xi' = \xi''$ .

6. По известному числу и габаритам ТЭНов рассчитывается  $\nu_1$ , а затем рассчитывается  $\nu_2$  из формулы

$$\gamma_{**} - \gamma_T = v_1 + v_2 . \quad (4.30)$$

7. Определяется число тормозящих пластин (отсекателей)

$$N_n = \frac{2v_2 \cdot V \cdot g}{\xi \gamma_T K_\delta \omega_0^2 l_0^3 ab \left( \frac{\sin^2 \varphi_1}{\beta_0} + \frac{\cos^2 \varphi_1}{\alpha_0} \right) \cos \varphi_1}, \quad (4.31)$$

где  $V$  – объем реакционной камеры,  $\varphi_1$  – угол наклона тормозящих пластин.

Ниже приведены рассчитанные значения коэффициента  $K$  и  $\gamma_{**}$ .

Таблица 4.1

**Зависимость коэффициента  $K$  от температуры**

T, K	$\mu, H \cdot c/m^2$	$\rho, H \cdot c/m^4$	$\mu \cdot \rho$	$\sqrt{\mu \cdot \rho}$	$K \cdot 10^{-3}$ $H \cdot c^{3/2}/m^{9/2}$
273	$0,022 \cdot 10^{-3}$	0,916	$0,0201 \cdot 10^{-3}$	$0,449 \cdot 10^{-2}$	1,44
323	$0,0235 \cdot 10^{-3}$	0,808	$0,019 \cdot 10^{-3}$	$0,436 \cdot 10^{-2}$	1,4
373	$0,025 \cdot 10^{-3}$	0,728	$0,0181 \cdot 10^{-3}$	$0,427 \cdot 10^{-2}$	1,37
423	$0,0275 \cdot 10^{-3}$	0,658	$0,01795 \cdot 10^{-3}$	$0,424 \cdot 10^{-2}$	1,36
473	$0,029 \cdot 10^{-3}$	0,596	$0,0178 \cdot 10^{-3}$	$0,416 \cdot 10^{-2}$	1,34
523	$0,0305 \cdot 10^{-3}$	0,549	$0,0168 \cdot 10^{-3}$	$0,41 \cdot 10^{-2}$	1,319
573	$0,033 \cdot 10^{-3}$	0,508	$0,0168 \cdot 10^{-3}$	$0,41 \cdot 10^{-2}$	1,319
623	$0,034 \cdot 10^{-3}$	0,479	$0,0168 \cdot 10^{-3}$	$0,404 \cdot 10^{-2}$	1,3
673	$0,035 \cdot 10^{-3}$	0,45	$0,01575 \cdot 10^{-3}$	$0,396 \cdot 10^{-2}$	1,275

Таблица 4.2

**Расчетные значения  $\gamma_{**}$**

$\omega, m/c$	$\gamma_{**} \cdot 10^{-3}$					$\omega^{3/2}, m/c$
	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K	
2	12,8	12,1	11,9	11,7	11,37	2,84
4	36,2	34,4	33,6	33,1	32	8
6	66,5	63,2	61,8	60,9	58,8	14,7
8	101,8	97	94,6	93,1	90	22,5
10	142,1	135,4	132	130	126	31,5
12	188	178,5	174,3	172	166	41,5
14	237,5	226	221	217	209,2	52,3
16	290	275	268	265	256	64
18	344	327	319	814	304	76
20	405	385	376	370	358	89,5
22	466	443	433	427	412	103
24	534	507	496	488	472	118
26	597	569	555	547	528	132
28	670	637	622	613	592	148

Для всех частиц должно выполняться равенство

$$\overline{\rho_H} = \overline{\rho_B} = \overline{\rho_{\Sigma}} = \rho_{opt},$$

где  $H$ ,  $B$ ,  $\Sigma$  - нижняя половина, верхняя половина камеры, вся камера.

Если объем камеры без учета внутренних элементов выражен в метрах, то уравнение для определения оптимального веса загрузки:

$$G_{opt} = 540 \cdot V_{cam}. \quad (4.32)$$

#### 4.2. Термовой расчет реакционной камеры для вулканизации тканей

Проведем расчет количества теплоты, необходимого для термообработки ткани в аппарате с псевдоожженном слое инертного зернистого теплоносителя.

Суммарный расход теплоты будет равен:

$$\sum Q = Q_n + Q_r + Q_2 + Q_5,$$

где  $Q_n$  – расход тепла на испарение летучих компонентов, содержащихся в полимерном покрытии;

$Q_r$  – расход теплоты на нагрев ткани;

$Q_2$  – потери теплоты с отходящими газами;

$Q_5$  – потери теплоты в окружающую среду.

$$Q_n = \frac{W}{3600} \cdot (2493 \cdot 10^3 + 1,96 \cdot 10^3 \cdot T_2 - 4,19 \cdot 10^3 \cdot T_1) \text{ (Вт)},$$

где  $T_2$  – конечная температура газов, К;

$T_1$  – начальная температура ткани с полимерным покрытием, К;

$W$  – количество испаряемых летучих, кг/ч.

$$Q_r = \frac{G_r C_r (T_2 - T_1)}{3600} \text{ (Вт)},$$

где  $G_r$  – производительность аппарата ткани, кг/ч;

$C_r$  – средняя теплоемкость ткани с полимерным покрытием, Дж/(кг К);

$T_2$  – температура ткани на выходе из аппарата, К;

$T_1$  – температура ткани с полимерным покрытием при известной температуре псевдоожженного слоя по уравнению температурного поля, К.

$$Q_2 = \frac{G_r (I_2 - I_0)}{3600} \text{ (Вт)},$$

где  $G_r$  – часовой расход других газов, кг/ч;

$I_2$  – энталпия отходящих газов при температуре  $T_2$  и начальном влагосодержании  $d_0$ , Дж/кг;

$I_0$  – энталпия наружного воздуха, Дж/кг.

$$Q_5 = \alpha S (T_{cp} - T_0) \text{ (Вт)},$$

где  $S$  – наружная поверхность аппарата,  $\text{м}^2$ ;

$T_{cp}$  – средняя температура в аппарате, К;

$T_0$  – температура в цехе, К;

$\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $\text{Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ .

По приведенным зависимостям рассчитаем количество теплоты, необходимое для вулканизации плащевой диагоналевой ткани:

$$\sum Q = Q_n + Q_t + Q_2 + Q_5.$$

$$Q_n = \frac{W}{3600} \cdot (2493 \cdot 10^3 + 1,96 \cdot 10^3 \cdot T_2 - 4,19 \cdot 10^3 \cdot Q_1) =$$

$$= \frac{20}{3600} \cdot (2493 \cdot 10^3 + 1,96 \cdot 10^3 \cdot 473 - 4,19 \cdot 10^3 \cdot 303) = 11797$$

$$Q_t = \frac{G_2 C_t (T_2 - T_1)}{3600} = 453 \cdot 1,67 \frac{(473 - 303)}{3600} \cdot 10^3 = 35724,$$

$$Q_2 = \frac{G_r (I_2 - I_0)}{3600} = \frac{1,01 \cdot 10^3 \cdot 360 (473 - 303)}{3600} = 17170,$$

теплопотери в окружающую среду принимаются равными 10 % от общего количества тепла, идущего на нагрев воздуха и ткани

$$\sum Q = Q_n + Q_t + Q_2 = 11797 + 35724 + 17170 = 64691 \text{ Вт},$$

значит,  $Q_5 = 0,1 \cdot 64691 = 6469 \text{ Вт}$ . Тогда общий расход теплоты

$$\sum Q = 64691 + 6469 = 71160 \text{ Вт.}$$

#### 4.3. Технико-экономические показатели эффективности установки для вулканизации полимерных покрытий на тканях

В табл. 4.3 представлены технико-экономические показатели установки для вулканизации тканей с полимерными покрытиями в псевдоожженном слое инертного зернистого теплоносителя и промышленной установки барабанного вулканизатора Тверского комбината «Искож». Производительность установки: 12000 п. м/ч вулканизированной ткани.

Из данных таблиц видно, что установка для вулканизации тканей с полимерными покрытиями позволяет:

- повысить скорость термообработки;
- осуществить непрерывный процесс вулканизации;
- сократить производственные площади;
- сократить производственные затраты.

Таблица 4.3

**Технико-экономические показатели установки для вулканизации тканей с полимерными покрытиями в псевдоожженном слое инертного зернистого теплоносителя**

Показатели	Характеристики	
	Установка для вулканизации плащевых тканей Тверского комбината «Искож»	Аппарат для вулканизации в псевдоожженном слое инертного зернистого теплоносителя
Рабочая скорость движения ткани через аппарат	5 м/мин	20 м/мин
Требуемый объем производственного помещения	42 м <sup>2</sup>	12 м <sup>2</sup>
Длительность термообработки одного рулона в 250 п.м/ч	50 м/рулон	17 м/рулон
Удельный расход тепла на 1 п.м/ч вулканизированной ткани	992 кДж	1032 кДж
Удельный расход воздуха в м <sup>3</sup> на погонный метр вулканизированной ткани	2,3 м <sup>3</sup> /п.м	1,2 м <sup>3</sup> /п.м
Численность обслуживающего персонала в смену	9	2
Трудовые затраты в человеко-часах на 1000 п.м/ч ткани	7,4	2,1

Таблица 4.4

**Экономическая эффективность проведения вулканизации в аппарате с псевдоожженном слое**

Показатели	Затраты в руб. на вулканизацию 1000 м прорезиненной ткани (автента)	
	Тип оборудования	
Зарплата основных рабочих	Вулканизационный барабан	Аппарат с псевдоожженным слоем
Дополнительная зарплата	4070	1360
Отчисления в соцстрах	500	200
Нар технологический при стоимости 1кг 0,7руб.	118	39,44
Электроэнергия при стоимости 1кВт/ч 1,75 руб.	952	250,6
Амортизационные отчисления	425,25	943,25
Текущий ремонт и содержание машин	244,7	89,18
Итого	155,7	56,7
	6166	2490

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.С. № 1017892 СССР кл. Г. 26 В 13/02. Устройство для термообработки длинномерных материалов / В.Д. Гвоздев, С.В. Логинов, И.Г. Соловьев.
2. А.С. № 1229056А1 СССР, МКИЗ В29 С35/06, 71/02//F26 В13/06. Устройство для термообработки длинномерных материалов / В.Д. Гвоздев, И.Г. Соловьев, А.Н. Чохонелидзе.
3. А.С. № 430210 СССР. М. Кл Д06С1/10. Аппарат для непрерывной обработки ткани под избыточным давлением / С.И. Анюхин, В.М. Спицын.
4. А.С. SU № 1553394А1 Аппарат для термообработки в псевдоожиженном слое инертного зернистого теплоносителя / Ю.Р. Осипов, Н.Ю. Ногтев.
5. Аваев, А.А. Исследование процессов сушки листовых коллоидных дисперсных капиллярнопористых тел и термообработка полимерных покрытий в псевдоожиженном слое инертного теплоносителя, основанное на формальной аналогии рассматриваемых процессов / А.А. Аваев: дисс... уч. степ. к.т.н.- Калинин: КПИ, 1975.
6. Аваев, А.А. Исследование характера движения частиц зернистого теплоносителя в аппарате с организованным псевдоожиженным слоем / А.А. Аваев // Автоматизированная подготовка машиностроительного производства, технология и надежность машин, приборов и оборудования: материалы Международной научно-технической конференции. – Вологда: ВоГТУ, 2005. – С.49-50.
7. Аваев, А.А.. Обобщенная математическая модель нестационарной тепlopроводности в пластине при граничных условиях 3 рода / А.А. Аваев // Повышение эффективности теплообменных процессов и систем: материалы 4-й Международной научно-технической конференции. – Вологда: ВоГТУ, 2004. – С.259-262.
8. Аваев, А.А. Особенности моделирования процесса тепlopроводности при вулканизации эластомерных покрытий на тканях в аппаратах непрерывного действия с псевдоожиженным слоем зернистого теплоносителя /А.А. Аваев, А.Ю.Лукичева // Моделирование, оптимизация и интенсификация производственных процессов и систем: материалы второй Международной научно-технической конференции. - Вологда: ВоГТУ, 2004.- С.102-105.
9. Анохин, А.Б. Математическое моделирование и оптимизация как метод решения проблем энергосбережения и экологии промышленных районов /А.Б. Анохин, В.И. Ситас, И.А. Султангузин и др. // Теплоэнергетика, 1994, №6. - С.38-41.
10. Асеев, Д.И. Повышение эффективности тепловой обработки текстильных материалов в конвективных аппаратах / Д.И. Асеев: дисс... уч. степ. к.т.н.- Ярославль: ЯГИ, 1986.
11. Аэрсов, М.Э. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со

- стационарным и кипящим зернистым слоем / М.Э. Аэров, О.М. Тодес.. Л.: Химия, 1968. - 512 с.
12. Аэров, М.Э. Основы работы аппаратов / М.Э. Аэров, О.М. Тодес.- М.: Химия, 1968.- 260 с.
13. Белозеров, Н.В. Технология резины / Н.В. Белозеров.- М.: Химия, 1964. - 472 с.
14. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов: пер. с фр. / П. Барре.- М.: Мир, 1976. - 400 с.
15. Бартенев, Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г.М. Бартенев. - М.: Химия, 1984. - 280 с.
16. Бартенев, Г.М. Структура и релаксационные свойства полимеров / Г.М. Бартенев. - М.: Химия, 1979.- 228 с.
17. Беляев, Н.М. Методы нестационарной теплопроводности / Н.М. Беляев, А.А. Рядно. - М.: Высш. школа, 1978. - 328 с.
18. Беляев, Н.М. Методы теории теплопроводности / Н.М. Беляев, А.А. Рядно. - М.: Высш. школа, 1982. - 352 с.
19. Беляева, В.А. Теплофизические и вулканизационные характеристики резиновых смесей и их использование в расчетах режимов вулканизации / В.А. Беляева, В.С. Конгаров, И.П. Пятецкая, О.И. Рождественский. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972.- 81 с.
20. Бешелев, С.Д. Математико-статистические методы экспериментальных оценок / С.Д. Бешелев, Ф.Г. Гурвич. -М.: Статистика, 1980. - 263 с.
21. Боданкин, Л.М. Исследование влияния переменного температурного поля в аппарате с разбавленной фазой псевдоожиженного инертного теплоносителя на процесс вулканизации прорезиненных тканей / Л.М. Боданкин: дисс... уч. степ. к.т.н.- Калинин: КПИ, 1979.
22. Болотин, В.В. Механика многослойных конструкций / В.В. Болотин, Ю.Н. Новичков. - М.: Машиностроение, 1980.- 375 с.
23. Борисова, Е.В. Исследование процесса одновременной сушки и вулканизации хлопчатобумажной ткани в псевдоожиженном слое высокотемпературного инертного теплоносителя / Е.В. Борисова: дисс... уч. степ. к.т.н.- Калинин: КПИ, 1979.
24. Боттерилл, Дж. Теплообмен в псевдоожиженном слое / Дж. Боттерилл. - М.: Энергия, 1980. - 344 с.
25. Браун, М. Реакции твердых тел: пер. с англ. / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. - М.: Мир, 1985. - 360 с.
26. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. - М.: Стройиздат, 1974. - 423 с.
27. Бунин, О.А. Машины для сушки и термообработки ткани / О.А. Бунин, Ю.А. Малков. - М.: Машиностроение, 1971. - 304 с.
28. Вулканизация эластомеров / под ред. Г. Аллигера, И. Сьетуна.- М.: Химия, 1967. - 428 с.

29. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. – М.: Ростехиздат, 1960. – 320 с.
30. Гвоздев, В.Д. Одновременная сушка и термообработка тентовой ткани в аппарате с ОПС / В.Д. Гвоздев, Е.В. Борисова, И.Г. Соловьев и др.– Калинин: КПИ, 1974. – С. 68-76.
31. Гвоздев, В.Д. Многофункциональный аппарат с активным гидродинамическим режимом для термообработки длинномерных материалов / В.Д. Гвоздев, И.Г. Соловьев, А.Н. Чохонолидзе и др. // Материалы и технология резинового производства: препринты Международной конференции по каучуку и резине «Rubber-84». - М.- 1984. - Т.1. – Секц. С. – Доклад 30–10 с.
32. Гвоздев, В.Д. Интенсификация процесса термообработки прорезиненных тканей в аппарате с псевдоожиженным теплоносителем / В.Д. Гвоздев, Л.М. Боданкин, Н.И. Петрунин // Каучук и резина.- 1977.- №7. – 30 с.
33. Гвоздев, В.Д. Исследование и аппаратурное оформление процесса термообработки плащевых тканей в аппарате с АГР: промеж. отчет, Т. №35, № 80046419 / В.Д. Гвоздев, И.Г. Соловьев, В.Б. Гукежев и др. – Калинин: КПИ, 1981. – 129 с.
34. Гвоздев, В.Д. Исследование некоторых процессов термообработки материалов в инертном псевдоожиженном теплоносителе и их аппаратурное оформление / В.Д. Гвоздев: дис... уч. степ. д.т.н.- М.: МИХМ, 1973.
35. Гвоздев, В.Д. Математическая модель процесса термообработки длинномерных материалов в аппарате с АГР / В.Д. Гвоздев, И.Г. Соловьев, А.Н. Чохонелидзе и др. // Повышение эффективности тепломассообменных и гидродинамических процессов в текстильной промышленности и производстве химических волокон: материалы межвуз. сб. науч. тр. – М.: МТИ, 1985. – С. 95-98.
36. Гвоздев, В.Д. Сушка тканей в псевдоожиженном слое инертного зернистого теплоносителя / В.Д. Гвоздев // Изв. высш. учеб. заведений. Технология текстильной промышленности.- 1962.- № 1.
37. Гвоздев, В.Д. Теплообмен в канале аппарата типа АГР для термообработки рулонных материалов / В.Д. Гвоздев, А.В. Беляев, В.М. Буряков и др. // Тепломассообмен в химико-технологических устройствах: тезисы докл. Минского международного форума по тепломассообмену. – Минск, 1988. – С. 27-29.
38. Гейман, С. Теплопередача в производстве и эксплуатации резины / С. Гейман.- М.: Мир, 1968. - С.103-207.
39. Гельперин, Н.И. Основы техники псевдоожижения / Н.И. Гельперин, В.Г. Айнштейн, В.Б. Кваша. - М.: Химия, 1967. – 652 с.
40. Горелик, Б.М. Высокотемпературная вулканизация прорезиненных тканей инфракрасными лучами / Б.М. Горелик, В.Г. Айнштейн, В.Б. Кваша // Каучук и резина.- 1957.- № 9. – 30 с.

41. Гофман, В. Вулканизация и вулканизующие агенты / В. Гофман. – Л.: Химия, 1968. – 464 с.
42. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных процессов: пер. с фр./ Б. Дельмон. - М.: Мир, 1972. - 224 с.
43. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин. – М.: Химия, 1982. – 392 с.
44. Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомера / А.А. Донцов. - М.: Химия, 1978. – 287 с.
45. Дульнев, Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. - Л.: Энергоатомиздат, 1974. - 264 с.
46. Дыбан, Е.П. Конвективный теплообмен при струйном обтекании тел / Е.П. Дыбан, А.И. Мазур. – Киев: Наук. Думка, 1982. – 303 с.
47. Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии / Ю.И. Дытнерский.- М.: Химия, 1993. - 636 с.
48. Ейтс, Дж. Основы механики псевдоожижения с приложениями / Дж. Ейтс. –М.: Мир, 1986. – 288 с.
49. Забродский, С.С. Гидродинамика и теплообмен в псевдоожженном слое / С.С. Забродский. - М.: Госэнергоиздат, 1963. – 324 с.
50. Зайцев, В.А. Процессы термической обработки сыпучих и листовых материалов в аппаратах интенсивного действия / В.А. Зайцев: дисс... уч. степ. д.т.н.- Иваново: ИГХТА, 1996. – 302 с.
51. Зайцев, В.А. Термическая обработка листовых и дисперсных материалов / В.А. Зайцев // В сб. междунар. науч. конф. «Теоретические и экспериментальные основы создания нового оборудования». - Иваново: Плес, 1993. - С. 134-141.
52. Зарубин, В.С. Инженерные методы решения задач теплопроводности / В.С. Зарубин. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 328 с.
53. Зильberman, Е.Н. Реакции нитросодержащих полимеров / Е.Н. Зильberman // Успехи химии.- 1986.- Т. 55.- № 1.- С. 62-78.
54. Зубов, П.И. Структура и свойства полимерных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1982. – 283 с.
55. Интенсификация теплообмена: тем. сб. под ред. А.А. Жукаускаса, Э.К. Калинина. – Вильнюс: Мокслас, 1988. – 187 с.
56. Исаев, С.И. Теория тепломассообмена / С.И. Исаев, И.А. Кожинов, В.И. Кафанов и др. – М.: Выш. школа, 1979. – 495 с.
57. Исаченко, В.П. Теплопередача / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Су-комел. - М.: Энергия, 1975. - 486 с.
58. Карпачев, П.С. Машины и аппараты производств искусственной кожи и пленочных материалов / П.С. Карпачев, М.М. Майзель, П.Ф. Плевако.- М.: Легкая индустрия, 1964. – 560 с.
59. Карташов, Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел / Э.М. Карташов.- М.: Высшая школа, 2001. – 552 с.

60. Карташов, Э.М. Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами / Э.М. Карташов // Известия академии наук. Энергетика.- М., 1999. - 34 с.
61. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. - М.: Химия, 1971.- 784 с.
62. Кафаров, В.В. Основы массопередачи / В.В. Кафаров. - М.: Химия, 1972. - 494 с.
63. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии. Статистические методы идентификации процессов химической технологии / В.В. Кафаров. И.Н. Дорохов, Л.Н. Липатов.- М.: Наука, 1982.- 344 с.
64. Каширин, И.С. Повышение эффективности камер термообработки шинного корда с применением конвективно-инфракрасного тепlopодвода / И.С. Каширин: дисс... уч. степ. к.т.н.- Ярославль: ЯГТУ, 2002.
65. Клименко, А.Л. Исследование теплообмена и разработка методики теплового расчета аппарата для вулканизации полимерных покрытий на тканях в инертном псевдоожженном теплоносителе / А.Л. Клименко: дисс... уч. степ. к.т.н.-Калинин: КПИ, 1971.
66. Коздoba, Л.А. Методы решения обратных задач теплопереноса / Л.А. Коздoba, П.Г. Круковский.- Киев: Наук. Думка, 1982. – 358 с.
67. Коновалов, В.И. Оборудование для адгезионной и термической обработки текстильных материалов в резинотехнической промышленности / В.И. Коновалов, А.М.Коваль // Тр. ВНИИРГМАШ.- Тамбов.- Вып.2, 1968. – С. 17-55.
68. Коновалов, В.И. Описание кинетических кривых сушки и нагрева тонких материалов / В.И. Коновалов, П.Г. Романков, В.Н. Соколов. – ТОХТ.- 1975.- Т. 9.- № 2.- С. 203-209.
69. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. - М.: Наука, 1974.- 832 с.
70. Коробова И.Л. Влияние кинетики сушки и термообработки на качественные показатели полимерных кордных материалов резинотехники (применение аппарата нейронных сетей и теории нечетких множеств) / И.Л. Коробова: дисс... уч. степ. к.т.н.-Тамбов: ТГТУ, 2001.
71. Кошелев, Ф.Ф. Зависимость тепловых эффектов вулканизации натурального и синтетического каучуков от дозировки серы, температуры и типа ускорителя / Ф.Ф. Кошелев, Н.А. Занемонец // Каучук и резина.- 1981.- № 1. – С.15-18.
72. Кошелев, Ф.Ф. Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, Н.С. Климов. – М.: Химия, 1968. – 472 с.
73. Кошкин, В.К. Нестационарный теплообмен / В.К. Кошкин, Э.К. Калкин, Г.А. Дрейцер и др. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.- 48 с.

74. Кошляков, Ф.Ф. Основные дифференциальные уравнения математической физики / Ф.Ф. Кошляков, Э.Б. Глинер, М.М. Смирнов. - М.: Физматгиз, 1963. - 768 с.
75. Кудинов, В.А. Аналитические решения задач тепломассопереноса и термоупругости для многослойных конструкций / В.А. Кудинов, Э.М. Карташов, В.В. Калащеиков. - М.: Высшая школа, 2005. - 324 с.
76. Кудинов, А.А. Теплообмен в многослойных конструкциях: инж. методы / А.А.Кудинов. - Саратов: Сарат.ун-та, 1992. - 132 с.
77. Кудрявцев, Е.В. Нестационарный теплообмен / Е.В. Кудрявцев, К.Н. Чакалев, Н.В. Шумаков.- М.: Изд-во АН СССР, 1961.- 158 с.
78. Кукин, Г.Н. Текстильное материаловедение / Г.Н. Кукин, Г.Н.Соловьев. - М.: Легкая промышленность, 1987.- Ч.3. - 302 с.
79. Кулаков, М.В. Измерение температуры поверхности твердых тел / М.В. Кулаков, Б.И.Макаров. - М.: Энергия, 1969. - 142 с.
80. Кулезнев, Р.Н. Смеси полимеров / Р.Н. Кулезнев. - М.: Химия, 1980. - 304 с.
81. Кутателадзе, С.С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление / С.С. Кутателадзе. - М.: Энергоатомиздат, 1990.- 367 с.
82. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. - М.: Высшая школа, 1990. - 520 с.
83. Лепетов, В.А. Резиновые технические изделия. Резина / В.А. Лепетов. - М.: Химия, 1976. - 420 с.
84. Лепетов, В.А. Расчеты и конструирование резиновых изделий / В.А. Лепетов, Л.Н. Юрцев. - Л.: Химия, 1987. - 406 с.
85. Лукичева, А.Ю. Повышение эффективности процессов термообработки тканей в камерах конвективного типа / А.Ю. Лукичева// Материалы всероссийской научной конференции студентов и аспирантов «Молодые исследователи – регионам».- Вологда: ВоГТУ, 2005. - С. 17-18.
86. Лукомская, А.И. Определение эквивалентного времени и фактической скорости неизотермической вулканизации / А.И. Лукомская, Л.П. Устругов, В.И. Сапрыкин, И.Г. Тула // Каучук и резина.- 1982.- №5. - С.10-11.
87. Лукомская, А.И. Механические свойства резинокордных систем / А.И. Лукомская. - М.: Химия, 1981. - 281 с.
88. Лукомская, А.И. Тепловые основы вулканизации резиновых изделий / А.И. Лукомская, П.Ф. Баденков, А.М. Кеперша. - М.: Химия, 1972. - 359 с.
89. Лукомская, А.И. Оценка степени вулканизации резин в изделиях / А.И. Лукомская, Е.Т. Минаев, Л.М. Кеперша и др. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972. - 44 с.
90. Лукомская, А.И. Оценка кинематики неизотермической вулканизации / А.И. Лукомская, В.И. Сапрыкин, Е.М. Милкова и др. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. - 66 с.
91. Лыков, А.В. Теория сушки / А.В. Лыков. - М.: Энергия, 1968. - 471 с.

92. Лыков, А.В. Теория тепло- и массопереноса / А.В. Лыков.- М.: ГЭИ, 1963. - 535 с.
93. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. - М.: Высшая школа, 1967. - 600 с.
94. Лыков, А.В. Тепломассообмен. Справочник / А.В. Лыков. - М.: Энергия, 1978. - 480 с.
95. Лыков, А.В. Явление переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. - М.: Гостехиздат, 1954. - 296 с.
96. Любов, Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б.Я. Любов. - М.: Наука, 1981.- 295 с.
97. Любошиц, А.И. Вопросы интенсификации переноса тепла и массы в сушильных и термических процессах / А.И. Любошиц, В.И. Каспер, М.В. Кучерявый.- Минск: Наука и техника, 1967. - 235 с.
98. Мак-Адамс, В.Х. Теплопередача / В.Х. Мак-Адамс. - М.: Энергия, 1991. - 686 с.
99. Маньковский, О.В. Теплообменная аппаратура химических производств / О.В. Маньковский, А.Р. Толчинский, М.В. Александров. - Л.: Химия, 1976. - 368 с.
100. Маркушевич, А.И. Теория аналитических функций / А.И. Маркушевич.- М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1950. -704 с.
101. Масленникова, В.Н. Дифференциальные уравнения в частных производных / В.Н. Масленникова. - М.: Изд-во Российской ун-та дружбы народов, 1997. - 445 с.
102. Маслов, В.П. Математическое моделирование процессов тепломассопереноса. Эволюция диссипативных структур / В.П. Маслов, В.Г. Данилов, К.А. Волосов.- М.: Наука, 1987. - 352 с.
103. Мартыненко, О.Г. Асимптотические методы в теории свободноконвективного теплообмена / О.Г. Мартыненко, А.А. Березовский, Ю.А. Соколовашиц.- М.: Наука и техника, 1979.- 168 с.
104. Минаев, Н.Т. О приведении многослойной пластины к "эквивалентной однородной пластине" / Н.Т. Минаев // Каучук и резина.- 1972.- №4 .- С. 31-33.
105. Михайлов, М.Д. Нестационарный тепло- массоперенос в одномерных телах / М.Д. Михайлов. - Минск: Наука и техника, 1969. - 184 с.
106. Михайлов, Ю.А. Сушка перегретым паром / Ю.А. Михайлов.- М.: Энергия, 1967. - 200 с.
107. Многофункциональный аппарат с активным гидродинамическим режимом для термообработки длинномерных материалов / В.Д. Гвоздев, И.Г. Соловьев, А.Н. Чохонелидзе / Материалы и технология резинового производства. Предпр. международ. конф. по каучуку и резине "Rubber-84". Москва, 4-8 сентября 1984 г. Секция С. Доклад 30. - 10 с.

108. Нашокин, В.В. Техническая термодинамика и теплопередача / В.В. Нашокин – М.: Высшая школа, 1980. - 469 с.
109. Несесенко, Г.А. Пограничный слой в нестационарных температурных полях твердых тел / Г.А. Несесенко.- М.: Изд-во МГЗПИ, 1991.- 102 с.
110. Осипов, Ю.Р. Влияние некоторых факторов на механизм тепломассообмена при термообработке в псевдоожженном слое / Ю.Р. Осипов, В.В. Чебыкин // Моделирование, оптимизация и интенсификация производственных процессов и систем: материалы международной научно-технической конференции. – Вологда: ВоГТУ, 2001. – С. 49-51.
111. Осипов, Ю.Р. Решение задачи нестационарной теплопроводности процесса термообработки рулонных материалов / Ю.Р. Осипов, А.Ю. Лукичева // Материалы второй всероссийской научной конференции «Математическое моделирование и красивые задачи». – Самара: СГТУ, 2005. – С. 200-203.
112. Осипов, Ю.Р. О совмещении процессов сушки и вулканизации полимерных покрытий на подложке из ткани / Ю.Р. Осипов, А.Ю. Белянина // Техника и технология.- 2006.- № 2.- С. 90-91.
113. Осипов, С.Ю. Обобщенный критерий эффективности как основа управления процессом термообработки гуммировочных покрытий / С.Ю. Осипов, Ю.Р. Осипов, В.В. Чебыкин // Моделирование, оптимизация и интенсификация производственных процессов и систем: материалы Международной научно-технической конференции. – Вологда: ВоГТУ, 2004. – С.75-78.
114. Осипов, Ю.Р. Особенности кинетики процесса вулканизации полимерных покрытий на тканевой подложке / Ю.Р. Осипов, А.Ю.Белянина (Архангельск).
115. Осипов, Ю.Р. Основные факторы, влияющие на интенсивность процесса термообработки полимерных покрытий на тканях / Ю.Р. Осипов, А.Ю. Белянина (форум).
116. Осипов, С.Ю. Основные этапы построения САПР тепловых режимов и теплообменной аппаратуры для термообработки изделий с полимерными покрытиями / С.Ю. Осипов, Ю.Р. Осипов, А.Ю. Лукичева, С.Ю. Загребин // Современные проблемы строительства и реконструкции зданий и сооружений: материалы Международной научно-технической конференции. – Вологда: ВоГТУ, 2003.- С.200-202.
117. Осипов, Ю.Р. Повышение эффективности процесса термообработки рулонных материалов на тканой подложке / Ю.Р. Осипов, А.Ю. Белянина // Прогрессивные процессы и оборудование металлургического производства: материалы пятой Международной научно-технической конференции. – Череповец: ЧГУ, 2005.
118. Осипов, Ю.Р. Производство гуммированных объектов на автоматизированной поточной линии / Ю.Р. Осипов, С.Ю. Осипов, В.В. Чебыкин // Резино-

- вая промышленность, сырье, материалы, технология: материалы восьмой научно-практической конференции. – М.: НИИШП, 2001. – С. 35-38.
119. Осипов, Ю.Р. Процессы термической обработки гуммированных объектов и разработка методов их расчета / Ю.Р. Осипов: дис...уч.степ. д.т.н.- Иваново: ИГАСА, 1997. - 463 с.
120. Осипов, Ю.Р. Теоретический анализ теплообмена между поверхностью и слоем на основе комбинированной модели теплопереноса / Ю.Р. Осипов, А.Ю. Лукичева, А.А. Аваев // Материалы второй всероссийской научно-технической конференции «Вузовская наука - региону». – Вологда: ВоГТУ, 2004.- С. 67-69.
121. Осипов, Ю.Р. Тегловой расчет термообработки полимерных покрытий на подложке из ткани / Ю.Р. Осипов, А.Ю. Лукичева // Материалы симпозиума «Композиты XXI века». – Саратов: СГТУ, 2005.- С. 276 -280.
122. Осипов, Ю.Р. Теплоперенос в процессах термообработки рулонных материалов в аппаратах интенсивного действия / Ю.Р. Осипов, А.Ю. Лукичева // Моделирование, оптимизация и интенсификация производственных процессов и систем: материалы второй Международной научно-технической конференции. – Вологда: ВоГТУ, 2004.- С. 86-90.
123. Осипов, Ю.Р. Теплоперенос при термообработке полимерных покрытий на подложке из ткани / Ю.Р. Осипов, А.Ю. Лукичева // Техника и технология.- 2005.- № 4.- С. 80-82.
124. Островский, Г.М. Оптимизация химико-технологических процессов. Теория и практика / Г.М. Островский, Т.А. Бережинский. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
125. Павловский, Г.И. Теплопроводность в двухслойной пластине при граничных условиях III рода / Г.И. Павловский // Инж.-физ. журнал.- 1962.- № 4. – С. 86-88.
126. Патент Российской Федерации RU 2167228 C1 D 06 C 7/00.
127. Петрунин, Н.И. Исследование процесса и разработка оборудования для вулканизации полимерных покрытий на тканях в псевдоожженном слое инертного мелкозернистого теплоносителя / Н.И. Петрунин: дис... канд. техн. наук. – Калинин: КПИ, 1970.
128. Пехович, А.И. Расчеты теплового режима твердых тел / А.И. Пехович, В.М. Жидких.- Л.: Энергия, 1976.- 351 с.
129. Пляцко, Г.В. Нестационарные задачи теплопроводности и термоупругости / Г.В. Пляцко. – Киев: Издательство АН УССР, 1960. -105 с.
130. Подстригач, Я.С. Термоупругость тел при переменных коэффициентах теплоотдачи / Я.С. Подстригач, Ю.М. Коляно и др.- Киев: Наук. Думка, 1977.- 160 с.
131. Полянин, А.Д. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса / А.Д. Полянин, А.В. Вязьмин, А.И. Журов, Д.А. Казенин. – М.: Факториал, 1998.- 367 с.

132. Попов, В.М. Теплообмен через соединения на kleях / В.М. Попов. – М.: Энергия, 1974. – 304 с.
133. Промышленная теплоэнергетика и теплотехника: справочник / под общ. ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. – М.: Энергоатомиздат, 1983. Разд. 2.5.
134. Промышленные тепломассообменные процессы и установки: справочник / А.М. Бакластов, В.А. Горбенко, О.Л. Данилов; под ред. А.М. Бакластов. – М.: Энергоатомиздат. 1986. – Гл. 5,6.
135. Расчеты аппаратов кипящего слоя: справочник // под ред. И.П. Мухленова, Б.С. Сажина, В.Ф. Фролова. - Л.: Химия, 1986. - 352 с.
136. Ребу, П. Кипящий слой / П. Ребу; под ред. Ю.Н. Лейзеровича. - М.: ЦИИЦветмет, 1959.
137. Роди, В. Модели турбулентности окружающей среды. Методы расчета турбулентных течений / В.Роди.- М.: Мир, 1984. – С. 227-322.
138. Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. - М.: Химия, 1974. - 224 с.
139. Романков, П.Г. Сушка в кипящем слое / П.Г. Романков, Н.Б. Рацковская.- М.: Химия, 1964.- 536 с.
140. Романков, П.Г. Сушка во взвешенном состоянии / П.Г. Романков, Н.Б. Рацковская. - Л.: Химия,1968. - 960 с.
141. Рудобашта, С.П. Диффузия в химико-технологических процессах / С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов. - М.: Химия, 1993.- 209 с.
142. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. - М.: Химия, 1980. - 248 с.
143. Сабуров, Э.Н. Аэродинамика и конвективный теплообмен в циклонных нагревательных устройствах / Э.Н. Сабуров. - Л.: ЛГУ, 1982. - 239 с.
144. Сабуров, Э.Н. Аэродинамика и теплообмен закрученного потока в циклонной камере / Э.Н. Сабуров, Э.Л. Леухин // ИФЖ.- 1985.- Т. 48.- № 3. - С. 369-636.
145. Сажин, Б.С. Основы техники сушки / Б.С. Сажин. - М.: Химия, 1984.- 319 с.
146. Самарский, А.А. Теория разностных схем /А.А. Самарский.- М.: Наука, 1983.- 616 с.
147. Соловьев, И.Г. Исследование аэродинамики истечения оживающего агента в аппаратах для термообработки рулонных материалов в организованном псевдоожиженнном слое / И.Г. Соловьев: дис...уч. степ. к.т.н - Калинин,: КПИ, 1978.
148. Соловьев, И.Г. Непрерывные процессы вулканизации прорезиненных тканей с использованием активного гидродинамического режима / И.Г. Соловьев, Л.М. Боданкин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. – 69 с.
149. Сукомел, А.С. Теплообмен и трение при турбулентном течении газа в коротких каналах / А.С. Сукомел, В.И. Величко, Ю.Г. Абросимов. – М.: Энергия, 1979. – 216 с.

150. Таганов, И.Н. Моделирование процессов массо - и энергопереноса. Нелинейные системы / И.Н. Таганов. - Л.: Химия, 1979. - 208 с.
151. Тепло - и массообмен. Теплотехнический эксперимент: справочник / под общ.ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. - М.: Энергоиздат, 1982. - 512 с.
152. Федосов, С.В. Академик А.В. Лыков и развитие учения о тепломассопереносе / С.В. Федосов // Изв. ив. отдел. петр. акад. наук и искусств.- 1995.- Вып. 1. - С. 158-164.
153. Федосов, С.В. Процессы термической обработки дисперсных материалов с фазовыми и химическими превращениями / С.В. Федосов: дисс... уч. степ. д.т.н. - Л.: ЛТИ им Ленсовета, 1987.
154. Филоненко, Г.К. Сушильные установки / Г.К. Филоненко, П.Д. Лебедев. - М.: ГЭИ, 1952. - 264 с.
155. Фихтенгольц, Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления / Г.М. Фихтенгольц. Т. 3. - СПб.: Лань, 1997. - 672 с.
156. Фогель, В.О. Теплофизические основы и тепловые режимы процесса вулканизации / В.О. Фогель: дис... уч. степ. д.т.н. - М.: МПТХТ, 1963.
157. Фролов, В.Ф. Исследование тепло-, массообмена в процессах химической технологии с дисперсной твердой фазой / В.Ф. Фролов: дисс... уч. степ. д.т.н. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1974.
158. Цой, Б. Разрушение тонких полимерных пленок и волокон / Б. Цой, Э.М. Карташов, В.В. Шевелев, А.А. Валишин. - М.: Химия, 1997. - 344 с.
159. Цой, П.В. Методы расчета отдельных задач тепломассопереноса / П.В. Цой. - М.: Энергия, 1971. - 384 с.
160. Цой, П.В. Методы расчета задач тепломассопереноса / П.В. Цой. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - 412 с.
161. Чебыкин, В.В. Непрерывные процессы термообработки рулонных материалов конвективным способом / В.В. Чебыкин, Ю.Р. Осипов, А.Ю. Лукичева // Повышение эффективности теплообменных процессов и систем: материалы четвертой Международной научно-технической конференции. - Вологда: ВоГТУ, 2004. - С.259-262.
162. Чебыкин, В.В. Влияние условий теплопередачи на эффективность теплообменных процессов при сушке рулонных материалов / В.В. Чебыкин: дисс... уч. степ. к.т.н.- Череповец, 2005.
163. Чебыкин, И.В.
164. Чохонелидзе, А.Н, Орлов М.М. Программная реализация численных моделей и методов расчета процесса термообработки вспененных материалов / А.Н. Чохонелидзе, М.М. Орлов // Программные продукты и системы.- 1996.- № 1. - С. 22 - 27.
165. Чохонелидзе, А.Н. Влияние внутренних тепловыделений ткани на продолжительность процесса термообработки / А.Н. Чохонелидзе // Сб.науч. тр. - М.: МТИ, 1988. - С. 133-135.
166. Чохонелидзе, А.Н. Непрерывный процесс термообработки прорезинен-

- ных тканей в активном гидродинамическом режиме / А.Н. Чохонелидзе: дисс... уч. степ. д.т.н.- М.:НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1997.
167. Чохонелидзе, А.Н. Современные представления и способы описания химического вспенивания эластомерных материалов / А.Н. Чохонелидзе // Математические методы в химии и химической технологии: сб. тр. международ. конф. – Тверь: ТвГТУ, 1995. – С. 51-52.
168. Чохонелидзе, А.Н. Термообработка в активном гидродинамическом режиме / А.Н.Чохонелидзе. - Киев: Науч. Думка, 1994. - 128 с.
169. Чохонелидзе, А.Н. Математические методы оптимизации режимов термообработки. Динамика процессов и аппаратов химической технологии / А.Н. Чохонелидзе, Б.В. Палюх // Тез. докл. 4 Всероссийск. науч. конф. – Ярославль: ЯГТУ, 1994. – С.170-171.
170. Шашков, А.Г. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / А.Г. Шашков, Г.М. Волохов, Т.М. Абраменко, В.П. Козлов. – М.: Энергия, 1974. – 304 с.
171. Шенк, Х. Теория инженерного эксперимента / Х. Шенк. - М.: Мир, 1972. - 381 с.
172. Шмелев, А.Л. Непрерывный способ получения водорастворимых полимеров на основе полиакрилонитрила с высоким содержанием основного вещества / А.Л. Шмелев: дисс... уч. степ. к.т.н. – Иваново:ИХТИ, 1988.
173. Acetta, A. Calculation of temperature and extent of reaction during the vulcanization of powdered rubber. A. Acetta // Rubber chemistry and technology. – 1994, V.59. - №4. P.678-701.
174. Chokhonelidze, A.N. The problem of the mathematical model for the area limited vulcanization./ A.N. Chokhonelidze, V.I. Kurlichenko. Praha, 17-20 september, 1993 – 12 p. (Pre-prints / rubber materials and processes. – Section C. – P.512-524.)
175. Douglas, J. On the numerical integration of implicit methods. / J. Douglas – J. Soe. Judusky and Appl. Math, 1993,V.3, №1. – P. 42-46.
176. Griffiths, D.F. Numerical analysis. / D.F.Griffiths, G.A.Watson. – Longman Scientific & Technical. – 1986.
177. Keey, R.B. Drying principles and practice. / R.B. Keey. – New York: Pergamon Press, 1972, - 358 p.
178. Slattery, J.P. Momentum energy and mass transfer in continua. / J.P. Slattery. – New York.: Vc. Graw Hill, 1972.
179. Zhicheng, G. Existence and continuous dependence of the solution for a class of freezing problems in porous media./ G. Zhicheng, S. Muzeng. -Booll. Union Math Ital. "B", 1988, V.2.- P.163-167.

## Приложение

Таблица 1

**Расчетные данные определения температурного поля  
хлопчатобумажной ткани (толщина 2 мм) с полимерным покрытием  
при нагреве в псевдоожженном слое**

Темпера- тура слоя, К	$\alpha, \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}}$	$Bi$	$Fo$	Темпера- тура по- верх- ности, К	Темпера- тура сере- дины тка- ни, К	Допустимое время нагрева, с
493	290	0,37	1,6	389	367	180
493	290	0,37	3,0	413	427	180
493	290	0,37	3,75	443	433	180
493	406	0,51	1,6	387	383	190
493	406	0,51	3,0	449	431	120
493	406	0,51	3,75	463	451	120
493	522	0,73	1,6	431	409	100
493	522	0,73	3,0	465	455	100
493	522	0,73	3,75	476	469	100
573	290	0,37	1,6	427	396	20
573	290	0,37	3,0	470	461	20
573	290	0,37	3,75	503	489	20
673	290	0,37	1,6	475	433	6
673	290	0,37	3,0	547	521	6
673	290	0,37	3,75	578	559	6
573	406	0,51	1,6	425	424	9
573	406	0,51	3,0	511	494	9
573	406	0,51	3,75	531	514	9
673	406	0,51	1,6	473	464	2,8
673	406	0,51	3,0	589	566	2,8
673	406	0,51	3,75	616	593	2,8
573	522	0,73	1,6	486	455	8
573	522	0,73	3,0	534	513	8
573	522	0,73	3,75	549	539	8
673	522	0,73	1,6	555	473	2,1
673	522	0,73	3,0	619	600	2,1

Таблица 2

**Расчетные данные определения температурного поля ткани  
капрон (толщина ткани 0,6 мм) с полимерным покрытием  
при нагреве в псевдоожженном слое**

Температура слоя, К	$\alpha, \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}}$	$Bi$	$Fo$	Температура поверхности, К	Температура середины ткани, К
493	406	0,154	4,1	386,8	378,9
493	406	0,154	8,25	438,5	432,4
493	406	0,154	12,4	461,16	458,9
493	406	0,154	16,4	474,8	474,8
493	522	0,198	4,1	403	393
493	522	0,198	8,25	453	448
493	522	0,198	12,4	473,5	469,4
493	522	0,198	16,4	484	483
573	290	0,11	4,1	395,7	382,6
573	290	0,11	8,25	463,9	454
573	290	0,11	12,4	500,2	497,4
573	290	0,11	16,4	524,4	524,4
573	406	0,154	4,1	424,6	413,4
573	406	0,154	8,25	496,5	486,2
573	406	0,154	12,4	498,5	525,4
573	406	0,154	16,4	547	547
573	522	0,198	4,1	447	433
573	522	0,198	8,25	517	510,5
573	522	0,198	12,4	546,8	539,4
573	522	0,198	16,4	560	558
673	290	0,11	4,1	433,6	414,6

Таблица 3

## Сравнительные качественные показатели плащевых тканей

Ткань	Привес клеевого слоя, г/м <sup>2</sup>							Режимы вулканизации
	Содержание свободной серы, %	Убыль веса, %	Набухание, г/1г первоначального веса	Адгезия, %	Бензинопроницаемость, мин	Водопроницаемость		
Производственный капрон	125 0,319	9 1,5	10 1200	30 2880	0,1 0		25 мин, 400 К	
Опытный капрон	125 0,310	5 0,26	1200 2880	0 0	15 с, 473 К, псевдоожженный теплоноситель			
Опытный капрон	125 0,256	4,8 0,41	1200 2000	0 0	30 с, 453 К, псевдоожженный теплоноситель			
Производственная саржа	140 0,544	8,8 -	20 1200	30 1200	- 0		5 мин, 423 К	
Опытная саржа	140 0,312	1,5 -	1200 1200	0 0	20 с, 473 К, псевдоожженный теплоноситель			
Производственная диагональная	181 0,360	2,8 0,58	1200 1200	1200 0			25 мин, 400 К	
Опытная диагональ Т.В.З.	181 0,350	2,0 0,13	4300 4320	4320 0	30 с, 473 К, псевдоожженный теплоноситель			

Таблица 4

**Сравнительная характеристика агрегатов для вулканизации полимерных покрытий на подложке из ткани**

№ п/п	Наименование по- казателя	Тип агрегата					
		Петлевой (фестон- ный) вул- каниза- тор	Барабанный вулканизатор	Установка ин- фракрасного излучения	Барабанный вулканизатор с индуктором	Агрегат для од- носторонней обработки пла- щевых тканей	Аппарат для тер- мообработки в псевдоожиженном слое инертного те- плоносителя
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Характер обработки	Вулканизация полимерных покрытий на тканях					
2	Вид ткани	диагональ Т.В.З.	капрон, маро- кен, саржа	прорезиненная ткань	односторон- ние прома- занные ткани	односторонние плащевые тка- ни	односторонние, двухсторонние и дублированные ткани
3	Способ обработки	конвекция	конвекция	инфракрасное облучение	контактный	контактно- конвективный	псевдоожиженный слой
4	Температура обра- ботки, К	393-403 К	413-453 К	453-473 К	413-473 К	443-453 К	до 523 К
5	Продолжитель- ность обработки, с (мин)	1200-1800 (20-30)	300-600 (5-10)	18-30 (0,3-0,5)	-	120-180 (2-3)	0,15-30 (0,25-0,5)
6	Скорость движе- ния ткани, м/мин	2-8	7,7	до 30	10-20	12,0	до 30
1	2	3	4	5	6	7	8
7	Производитель- ность, м/ч	До 1300	720	до 1800	до 1200	до 1000	до 1800
8	Мощность уста- новленных элек- тродвигателей, кВт	22,0	12,2	-	5,1	12,5	30,0

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8
9	Расход пара, кДж/м	3200	3290	-	-	2070	740
10	Расход электро- энергии на нагрев теплоносителя, кВт·ч/м	-	-	-	0,0667	-	0,092
11	Расход воздуха, $m^3 / m_{\text{тк}}$	2,3	отсос газов	2,0	-	2,0	1,3
12	Габариты установ- ки, м	20×4×4	9,3×4,55×3,5	8,5×2,36×4,2	5,5×3,7×1,925	9,3×8,5×4,55	3,0×2,8×2,8 без воздуховки
13	Вес установки, т	15,0	23,0	-	8,0	23,0	7,0
14	Длина заправки ткани, м	240	72,0	-	-	32	6,0
15	Суммарные энер- гетические затра- ты, кДж/м	3261	3351	-	-	2115	1131

**Научное издание**

**Сергей Юрьевич Осипов  
Юрий Романович Осипов  
Анна Юрьевна Белянина**

**Процессы тепломассопереноса при формировании  
адгезионных соединений резинотехнических изделий**

**Монография**

**Редактор Л.А. Перерукова**

**Подписано в печать 05.09.2012 г.  
Формат 60x90/16. Бумага офисная.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 7.4.  
Тираж 300 экз. Заказ 370.**

---

**Отпечатано: РИО ВоГТУ  
160000, г. Вологда, ул. Ленина, 15.**

