

УДК 678.4.06:675.134

Е.И. Геращенко, Л.А. Устюжанинова

ПОВЫШЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ И ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Розроблено способи підвищення стійкості гум до атмосферного та озонного старіння за допомогою дифузійної стабілізації. В якості можливих стабілізаторів досліджено діафен ФП (продукт 4010 NN, сантофлекс JP) та інші.

Одним из актуальных и перспективных направлений улучшения свойств полимерных изделий является увеличение ресурса их работоспособности, вплоть до достижения ими сроков работоспособности узлов и механизмов в целом, и исключения или значительного сокращения на этом основании производства и применения запасных РТИ. Одними из наиболее распространенных областей техники и народного хозяйства, в которых широко используют запасные РТИ, являются различные виды транспорта и другие механизмы, в которых используются минеральные и синтетические смазки и топлива.

Основной ассортимент РТИ для этих отраслей изготавливают из резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК), т.к. они обеспечивают наиболее высокую бензо- и маслостойкость, термостойкость при высоком уровне технологических свойств резиновых смесей и конструкционных свойств вулканизатов. С другой стороны резины на основе БНК имеют сравнительно низкую стойкость к воздействию атмосферного и техногенного озона (с концентрацией в окружающей среде, контактирующей с РТИ, от $1 \cdot 10^{-5}$ % об.), особенно при эксплуатации в напряженном состоянии и динамических режимах. К таким изделиям относятся различного вида чехлы, колпачки патрубки, рукава и т.д.

Многочисленные попытки эффективной замены резин на основе БНК другими материалами сталкивались с ограничениями экономического, технологического и конструкционного характера. По этим причинам в течение многих лет во всем мире широко разрабатываются различные методы модификации масло- и бензостойких резин, направленных на повышение их атмосферо- и озоностойкости. Параллельно проводятся работы, направленные на повышение масло- и бензостойкости атмосферостойких резин, улучшения теплостойкости полиуретанов, технологичности и конструкционных свойств резин на основе кремнийорганических и фтористых каучуков.

Исходя из этих предпосылок, в УНИКТИ «ДИНТЭМ» были проведены НИР по разработке способов повышения стойкости резин к различным видам старения [1], в том числе и промышленных резин на основе БНК от атмосферного и озонного старения с помощью диффузионной стабилизации. В качестве возможных стабилизаторов исследовали промышленные продукты класса замещенных вторичных ароматических диаминов, в частности, диафен ФП (про-

дукт 4010 NA, сантофлекс JP) и др. На первой стадии работы было установлено, что введение защитных агентов в рецептуры резиновых смесей в процессе их переработки (вулканизации) приводит к их взаимодействию и дезактивации с компонентами вулканизирующей группы. Таким образом, после вулканизации в РТИ остается примерно 30 % от первоначального количества стабилизатора, введенного в резиновую смесь. Увеличение дозировок стабилизаторов в резиновых смесях технически невозможно, т. к. при этом значительно ухудшаются как технологические свойства резиновых смесей, так и конструкционные свойства вулканизатов. Например, введение в резиновую смесь на основе каучука СКН-26, содержащую в качестве вулканизирующего агента дикумилпероксид, 8-10 % диафена ФП практически подавляет процесс вулканизации. Необходимо отметить также, что при традиционном использовании стабилизаторов они равномерно распределены по всему объему РТИ, а с точки зрения эффективности защиты от старения целесообразно создавать более высокие концентрации в поверхностных слоях, поскольку воздействие факторов старения происходит именно с поверхности, где и начинается процесс их разрушения. Анализ известных способов поверхностной модификации РТИ показал, что они достаточно эффективны при эксплуатации изделий в статических условиях. Эксплуатация модифицированных РТИ в поле механических напряжений (динамических режимах) приводит к отслоению поверхностного слоя вследствие резких отличий его физических свойств от массива вулканизата с дальнейшим разрушением материала изделия по свободно-радикальному механизму в незащищенном режиме.

Исходя из этих предпосылок для введения стабилизаторов в наших работах был использован принцип диффузионного насыщения РТИ из инертных сред [2]. В принятом варианте возможно обеспечение в РТИ практически любой необходимой концентрации стабилизатора. Градиентное распределение стабилизатора по сечению РТИ обеспечивает максимальную концентрацию его в поверхностных слоях, т.е. там, где это необходимо при эксплуатации. Лимитирующим фактором процесса диффузионной стабилизации являлось изменение геометрических размеров РТИ, приводящее к выходу размеров из полей допусков на них. Практически можно вводить до 6-8 % стабилизаторов без заметного изменения размеров РТИ. Затраты на проведение диффузионной стабилизации составляли примерно 10-15 % от стоимости обрабатываемых РТИ. Производительность диффузионной обработки превышала технологические возможности формующего и вулканизационного оборудования в десятки раз.

На следующем этапе работы была проведена сравнительная оценка эффективности защиты модельных образцов и непосредственно РТИ, изготовленных из промышленных резин на основе БНК и подвергнутых диффузионной стабилизации диафеном ФП [3]. Установлено, что стойкость вулканизатов к озонному старению увеличивается пропорционально количеству введенного диффузионным способом антиозонанта. В качестве критерия стойкости использовали значение времени до появления первых трещин, видимых невооруженным глазом на растянутых на 20-30 % образцах экспонированных в среде содержащей $(1-10) \cdot 10^{-5}$ об. % озона при температуре 30 °С.

Для оценки устойчивости эффекта диффузионной стабилизации в процессе эксплуатации РТИ были проведены испытания на ускоренное термическое старение и рассчитаны гарантийные сроки их хранения и эксплуатации. На основании полученных результатов было показано, что эффект диффузионной стабилизации устойчиво сохраняется при испытаниях, моделирующих эксплуатацию резин до 10 лет. Так, оконные уплотнители троллейбусов, изготовленные из резины на основе бутадиенстирольного каучука после диффузионной стабилизации диафеном ФП не растрескивались при озонном старении в течение 72 ч., в то время как не стабилизированные разрушались через 30-40 мин контакта с озоном (концентрация озона $5 \cdot 10^{-4}$ об.% при 50 °С).

Одновременно с испытаниями образцов проводили натурные испытания на полигоне ПО "АвтоЗАЗ" серийных и диффузионно стабилизированных РТИ восьми наименований для автомобиля "Таврия", изготовленных из резин 4161 и 7-В-14. Если на РТИ, изготовленных из серийных резин, поверхностные трещины появились уже после 7-14 дней эксплуатации, то диффузионно стабилизированные отработали гарантийный ресурс полностью без изменения внешнего вида их поверхности.

Таким образом, на практике подтверждена эффективность использования разработанной технологии диффузионной стабилизации РТИ. Применение разработанной технологии для повышения ресурса работоспособности приводных ремней кассетных магнитофонов позволила сократить их количество в составе ЗИП (с 6 до 1 шт.), значительно снизить брак продукции по показателю детонации. Ресурс работоспособности РТИ повысился более чем в 30-50 раз и полностью удовлетворил требования разработчиков изделий. При этом пропорционально снизилось количество необходимых запасных РТИ и уменьшились затраты на их производство. Технология внедрена на ряде предприятий Украины и России. Разработанную технологию диффузионной стабилизации можно рекомендовать для обработки РТИ, изготавливаемых из промышленных резин на основе ненасыщенных каучуков, в частности бутадиен-нитрильных, как на заводах РТИ, так и непосредственно у потребителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геращенко Е.И., Утленко Е.В. Способ модификации резинотехнических изделий: А.С. (СССР). - Оpub. в Б.И. 1980. -№ 5.
2. Геращенко Е.И., Ангерт Л.Г. Диффузионная стабилизация вулканизатов // Пр-во шин, РТИ и АТИ. -1983. -№ 12.
3. Геращенко Е.И., Утленко Е.В., Балашов А.П. Применение диффузионной стабилизации для повышения работоспособности резиновых уплотнителей: Тем. обзор. // Производство резинотехнических и асбестотехнических изделий. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985.