

## ДИФФУЗИОННАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ РЕЗИН И РТИ

**Герашенко Е.И., Устюжанинова Л.А., УНИКТИ «ДИНТЭМ»,  
г. Днепропетровск**

Качество резинотехнических изделий (РТИ) в значительной мере определяется свойствами используемых для их изготовления резин, в том числе их стойкостью к различным видам старения. В настоящее время практически уже сложился ассортимент резин, который более или менее удовлетворяет конструкционным требованиям выдвинутым разработчиками узлов, в которых применяются РТИ.

В современных условиях более актуальной представляется задача обеспечения сохранения исходного комплекса конструкционных свойств резин в течение всего времени эксплуатации РТИ и максимально возможном продлении гарантийных сроков их хранения и эксплуатации, в идеале эквивалентном долговечности узла или механизма в целом. Одной из причин, обуславливающих такой подход являются потери, связанные с простоем техники во время плановых или внеочередных замен РТИ. В ближайшее время, из-за известного состояния отечественной науки и техники, нельзя рассчитывать на появление принципиально новых эластомерных материалов, которые займут существенные объемы потребления в различных областях промышленности, решая таким образом вопрос повышения качества РТИ. Гораздо более реальным способом увеличения долговечности РТИ представляется использование различных способов модификации известных полимеров, оптимизация рецептур резиновых смесей, расширение ассортимента и объемов применения специальных добавок к ним, в том числе и защитных – стабилизаторов.

Однако, традиционные способы использования стабилизаторов в составе рецептур резиновых смесей уже во многом исчерпали возможность улучшения эксплуатационных свойств РТИ. Одной из самых существенных причин, почему не удастся достичь теоретически возможной эффективности действия стабилизаторов, является то, что резиновая смесь представляет собой сложную гетерогенную систему химически активных компонентов, которая приобретает свои товарные свойства в процессе вулканизации. Входящие в ее состав ингредиенты (вулканизирующие агенты, ускорители, пластификаторы, наполнители, защитные добавки и т. д.) в процессе смешения и вулканизации химически взаимодействуют друг с другом, т.е. происходит нерациональная потеря функциональной активности компонентов. Особенно заметное влияние на процесс вулканизации оказывают активные защитные агенты, так как они должны замедлять протекание радикальных процессов, которые в большинстве случаев характерны для вулканизации резиновых смесей. Так, введение 1 масс. ч. диафена ФП в рецептуру резиновой смеси на основе СКН-26, вулканизуемой дикумилпероксидом, вызывает снижение величины условной прочности при разрыве на 30%, увеличение относительного удлинения при разрыве более чем в 2 раза. По степени увеличения влияния на вулканизацию резиновых смесей на основе СКН-26 дикумилпероксидом наиболее широко применяемые промышленные стабилизаторы можно расположить в следующий ряд: нафтам 2, диафен 13, агидол 2, нафтам 0, диафен ФП.

Исходя из этих представлений, в настоящее время получили широкое распро-

странение работы, направленные на различного рода обработку поверхности РТИ с помощью химически активных веществ, энергетического воздействия (температура, электромагнитные поля, плазма и т.д.), а также их комбинаций. Однако, во многом эффект модификации справедлив лишь для РТИ, эксплуатируемых в статических режимах. Основной причиной низкой эффективности известных способов модификации поверхностных свойств, по-видимому, является то, что при обработке появляется граница раздела свойств массива резины и ее поверхности. Для РТИ, эксплуатируемых в динамических режимах с постоянной сменой деформации сжатия и растяжения, подобные способы обработки практически неприемлемы. Были проведены сравнительные испытания резиновых колец 16-2,5, изготовленных из резин на основе СКЭП-60, СКИ-3, БНК, СКФ, подвергнутых плазмохимической модификации, бромированию, бромированию с добавками дисульфида молибдена, нанесению фторопластового состава ЛФ-32ЛН, поли-п-ксилилена (ППК), а также диффузионной стабилизации диафеном ФП. Бромирование и бромирование с добавками дисульфида молибдена и нанесение покрытия ЛФ-32ЛН на кольца, изготовленные из резин на основе БНК, привели к потере герметичности имитаторов уже при монтаже уплотнителей. Нанесение покрытия из ППК резко снизило ресурс работы колец. Плазмохимическая обработка увеличила ресурс работы колец на основе СКЭП-60 в 1,2 раза, СКИ-3 - в 1,4 раза, СКФ - в 1,7 раза. Диффузионная стабилизация диафеном ФП увеличила ресурс работы колец на основе СКИ-3 в 1,5 раза, БНК- в 1,7 раза, СКФ - в 4,8 раза, СКЭП-60 - в 6,1 раза. Испытания проводили в имитаторах возвратно-поступательного движения при давлении среды (воздуха) 10,0 МПа, температуре 90°С.

В результате анализа известных способов обработки полимерных изделий нами была разработана технология диффузионного насыщения вулканизированных РТИ химически активными защитными добавками. Основными задачами при разработке процесса диффузионного насыщения резин были следующие:

- введение в полимерную систему химически активных веществ производится после завершения формирования вулканизационной сетки, т. е. приобретения материалом товарных свойств;
- возможность введения в резины практически любых типов защитных добавок, независимо от их природы;
- обеспечение в массиве РТИ достаточных концентраций стабилизаторов и обеспечение их диффузии в поверхностные слои, где в основном происходят процессы старения, за счет градиента химического потенциала.

Предварительные исследования показали, что введение в рецептуры резиновых смесей относительно значительных количеств (более 2 масс.ч.) стабилизаторов существенно снижали исходные упругопрочностные свойства резин, особенно вулканизуемых пероксидными системами. Отмечено также, что введение значительных дозировок стабилизаторов приводит к ухудшению технологических свойств, затруднениям в формовании и переработке резиновых смесей, особенно при изготовлении металлоармированных РТИ с применением клеев на основе изоцианатов. Установлено, что в процессе вулканизации происходит снижение фактической концентрации стабилизаторов на 30-70 % в зависимости от типа вулканизирующей системы, природы стабилизатора и температуры вулканизации, что в свою очередь заметно снижает эффективность их защитного действия на стадии эксплуатации РТИ. В работе показано, что эффективность защиты резин на основе ненасыщенных каучуков от действия озо-

на прямо пропорциональна содержанию антиозонанта (диафена ФП). Оптимальные концентрации антиозонантов составляют 3-5 масс.ч. Сравнительные испытания образцов и непосредственно РТИ, изготовленных из промышленных резин на основе БНК, показали, что долговечность диффузионно стабилизированных резин возрастает более чем в 60 раз.

Предложенная технология введения защитных добавок позволила повысить радиационную стойкость резин на основе СКЭП-50, эксплуатируемых в среде воздуха и перегретой воды в 1,5-2,0 раза. Так, при поглощенной дозе 1 МГр у контрольной резины относительное удлинение составляло 100%, а диффузионно насыщенной нафтамом-2 – 280 %. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние диффузионной стабилизации на радиационную стойкость резин

Условия испытаний	Показатели	контр.	НГ-2246	Нафтам О
250 °С, доза 100 МГр	Усл. прочн., МПа	7,3	9,3	9,1
	Отн. удл., %	110	226	160
	Ост. удл., %	5	5	5
150 °С, доза 20 МГр	Усл. прочн., МПа	2,4	4,6	2,9
	Отн. удл., %	190	290	183
	Ост. удл., %	8	8	8
150 °С, вода, доза 40 МГр	Усл. прочн. МПа	8,6	8,5	8,8
	Отн. удл., %	340	415	360
	Ост. удл., %	10	10	10

Большую проблему для РТИ, эксплуатируемых в районах с влажным тропическим и субтропическим климатом, составляет защита от биоповреждений, в частности, плесневых грибов. Известные фунгициды, как правило, являются химически активными веществами, но в процессе вулканизации значительно теряют свою функциональную активность. Так, резиновые смеси, содержащие в рецептуре смесей тиурам Д, должны были обладать высокой стойкостью к воздействию факторов биостарения, однако, на практике этого эффекта не наблюдалось. В то же время, введение диффузионным способом около 0,5% тиурама Д в промышленные резины обеспечивало повышение биостойкости к плесневым грибам в несколько раз. В работе показано, что диффузионным способом можно обеспечить биостойкость практически всех известных промышленных резин и гарантировать биостойкость РТИ в условиях воздействия тропических факторов. Данные приведены в табл. 2. Интересным направлением использования разработанной технологии диффузионного введения стабилизаторов является повышение стойкости к термомеханическому старению. Так диффузионное насыщение резинометаллических подшипников на основе СКФ и армированных манжет, изготовленных из резин на основе БНК, позволило уменьшить их износ, снизить температуру в зоне трения, повысить удельные нагрузки на РТИ и увеличить ресурс их работы (см. табл. 3).

Аналогичные результаты были достигнуты и при диффузионной стабилизации изделий из полиамида 610 и поликарбонатов (дифлона и дифлона НКС). Коэффициент трения после диффузионной стабилизации диафеном ФП для дифлона снизился в 9 раз, дифлона НКС - в 7 раз, полиамида 610 - в 5 раз. Износ материалов также снижался в 2 раза.

Таблица 2 - Эффективность диффузионной защиты от биоповреждений

Полимерная основа	Конц. фунгицида, %	Степень биоповр. контр. резин, балл	Степень биоповр. дифф. стабилиз. резин, балл
СКФ	0,20	5	0
СКН	0,55	5	0
СКН +наирит	0,86	4	0
Наирит	0,88	3	0
СКТФТ	1,39	2	0
СКЭП	0,47	3	0
СКТВ-1	0,19	3	0

Таблица 3 - Влияние диффузионной стабилизации нафтамом 2 на эксплуатационные свойства торцевых уплотнителей

Контроль			Диффуз. стабилизация диафеном ФП		
Усил. прижат.	Т, °С	Сост. поверхн.	Усил. прижат.	Т, °С	Сост. поверхн.
226	200	хорошее	-	-	-
265	350	сильн. износ	265		хорошее
			330	330	хорошее
			460	380	хорошее

Исходя из полученных результатов сравнительных испытаний в условиях воздействия различных факторов старения, можно утверждать, что диффузионная стабилизация позволяет существенно увеличить долговечность резин и РТИ, повысить надежность их в эксплуатации, уменьшить расходы, связанные с заменой РТИ. Разработанная технология может применяться как непосредственно заводами - изготовителями, так и потребителями РТИ, поскольку не требует больших материальных затрат и капитальных вложений.

## ГЕРМЕТИЗАЦИЯ ВАКУУМ-ТЕРМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОСТОЙКИХ РЕЗИНОВЫХ УПЛОТНИТЕЛЕЙ

**Бахмат В.А., Литвинова Н.П., Бурыкин А.С., Хорольский М.С.,  
УНИКТИ «ДИНТЭМ», г. Днепропетровск**

Разработана конструкторская документация, изготовлена технологическая оснастка и отработана технология изготовления термостойких уплотнителей двух типоразмеров: 270-16×16 мм и 1840-20×20 мм. Уплотнители обеспечивают герметичность аппаратов производства губчатого титана в условиях воздействия воздуха атмосферного давления и воздуха избыточного давления (0,05 МПа) в режиме восстановления титана и вакуума (0,13 Па) с агрессивными парами хлористых соединений в процессе сепарации титана, при длительном воздействии температуры 150°С, а также при повышении температуры в аварийных ситуациях до 300°С.

Для герметизации фланцевых соединений аппаратов восстановления и вакуумной сепарации магниетермического производства титана в УНИКТИ «ДИНТЭМ» разработаны и изготовлены вакуумные термостойкие уплотнители двух типоразмеров: 270-16×16 мм и 1840-20×20 мм из эластомера на основе сополимера вини-