

2. Показано, що введення дисперсій, отриманих полімеризацією ненасиченої фракції C_9 , в полівінілацетатну дисперсію забезпечує її контрольоване струнгування та покращення адгезійних властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1998. – 168 с.
2. Лакокрасочные материалы и их применение / Лившиц Р.М., Рудная Г.В., Борисова И.Н. и др. – М. – 1980. – №1. – С. 12-14.
3. Заіченко О.С., Воронов С.А. Мітіна Н.С. // Доповіді НАН України. – 1998. – № 9. – С. 152-157.
4. Low-temperature surface-active complex-radical oligo (di-tert.alkyl) peroxide initiators and curing agents / Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M., Artym I., Voronov S. // Macromol. Symp. (React. Pol.). – 2001. – №164. – P.P. 47-71.
5. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.А. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 356 с.
6. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Нейман Р.Э., Вережников В.Н., Кирдеева А.П. и др.; Под ред. Неймана Р.Э. – М.: Высшая школа, 1972. – 176 с.
7. С.Г. Багажков, Н.А. Суханова. Практикум по технологии лакокрасочных покрытий. – М.: Химия, 1982. – 240 с.

УДК 678.4.041.2; 678.762.2-134.532; 678.742.2-134.23.074

Сечін К.Л., Савчук О.Ф., Геращенко Є.І.

ЕФЕКТИВНІСТЬ ПОВЕРХНЕВОЇ ТА ДИФУЗІЙНОЇ МОДИФІКАЦІЙ УЩІЛЬНЮВАЧІВ, ЩО ПРАЦЮЮТЬ В ПОВІТРІ ВИСОКОГО ТИСКУ ТА ВИВЧЕННЯ РОЗПОДІЛУ СТАБІЛІЗАТОРА В ГУМАХ НА ОСНОВІ СКН-18 І СКЕП-50

Проведены сравнительные испытания эффективности различных видов модификации РТИ к воздействию воздуха высокого давления.

EFFICIENCY UPDATINGS OF THE SEALANTS WORKING IN AIR OF A HIGH PRESSURE AND STUDYING OF DISTRIBUTION OF THE STABILIZER IN RUBBERS ON THE BASIS OF SEN-18 AND SEEP-5

Comparative tests of efficiency of various kinds of updating РТИ to influence of air of a high pressure are lead.

Для підвищення якості ГТВ, збільшення ресурсу роботоздатності за рахунок підвищення стійкості до старіння використовують різні види як поверхневої, так і дифузійної стабілізації [1,2], реалізація яких багато в чому визначається кількістю і характером розподілу стабілізаторів по об'єму зразків.

Відомо, що індукційний період ланцюгових радикальних процесів старіння, що корелює з довговічністю матеріалів, залежить від співвідношення фактичної та критичної концентрацій стабілізатора в гумах. Також, для збільшення ресурсу роботоздатності гумових ущільнювачів, особливо працюючих в рухомих з'єднаннях, для зменшення тертя і прилипання до контактуючих металевих поверхонь використовується поверхнева модифікація (плазмохімічна обробка, галогенування або нанесення плівкових покриттів з полімерних матеріалів). Але, внаслідок невеликої товщини захисних плівок, немає різкої відмінності їх основних фізико-механічних характеристик (твердості, еластичності, міцності,

тощо) від аналогічних властивостей основного матеріалу ущільнювачів, вірогідна поява дефектів на границі розділу плівка (покриття) – основний матеріал. При експлуатації таких ГТВ у контакті з агресивними середовищами можливе катастрофічне розростання цих дефектів і, відповідно, втрата роботоздатності ущільнювача. В результаті ефект поверхневої обробки (модифікації) ГТВ є нестабільним, який досить важко відтворити. Було цікавим провести порівняльні випробування ефективності найбільш відомих способів поверхневої модифікації: плазмохімічної обробки, бромовання, бромовання з домішками дисульфиду молібдену, нанесення полі-п-ксилілену, покриття ЛФ32-ЛН (фторопласт) і дифузійної стабілізації захисними домішками, які використовуються в гумовій промисловості.

В якості зразків, для порівняльних випробувань, використовували кільця 1-16-2,5, які виготовляли з серійних гум на основі СКН-18, СКЕП -50, СКФ-26, СКФ-32 і СКІ-3. Випробування проводили в імітаторах зворотньо-поступального руху, які виготовлені з нержавіючої сталі, в повітряному середовищі. Тиск робочого середовища складав до 230 кг/см². За критерій для оцінки ефективності модифікації використовували кількість подвійних ходів плунжеру в імітаторах з дослідними ущільнювачами (кільцями) до втрати герметичності в робочій ємності, яку контролювали за показниками манометрів, з'єднаних з об'ємом, що герметизується. Переміщення плунжеру з установленими на ньому кільцями забезпечували від окремої пневмосистеми низького тиску. Ход плунжеру складав 20 мм. Ступінь деформації кілець складала 20 %. Показання манометрів дублювались датчиками опору, виведеними на прилад КСП-4.

При виготовленні зразків для проведення випробувань на кільця з гуми на основі СКЕП-60 плівку з ЛФ-32ЛН, полі-п-ксілілену та галогеноване покриття, в тому числі з домішками дисульфиду молібдену було нанесено плівку товщиною до 5 мкм. При перевірці герметичності імітаторів було встановлено, що вони не тримають тиску повітря. Вірогідно, що при монтажу ущільнювачів руйнувалась поверхнева плівка за рахунок низького кріплення її до гуми або замалої товщини покриття. Збільшувати товщину було неможливо виходячи з вимог до імітаторів.

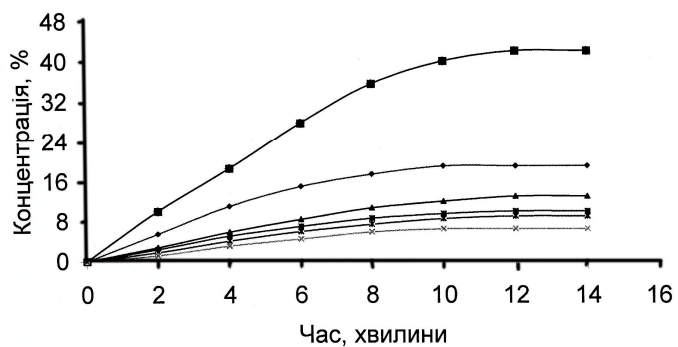
В ході випробувань встановлено, що кільця, які виготовлені з гуми на основі каучуку СКЕП-60 після плазмохімічної обробки працювали на 20 % довше, ніж контрольні, на основі СКІ-3 на 40 %. на основі СКФ-32 – на 70 %. Ефективність плазмохімічної обробки ГТВ можна пояснити тим, що немає різниці у властивостях суто поверхні ГТВ та внутрішніх шарів матеріалу. Дифузійне насичення кілець діафеном ФП дозволило збільшити ресурс роботи ущільнень для кілець на основі СКІ-3 на 30 %, на основі СКН-26 – на 70 %, на основі СКФ-32 – на 480 %, на основі СКЕП-60 – на 610 %. Таким чином, можна зробити висновок, що дифузійна та плазмохімічна стабілізація ущільнювачів рухомих з'єднань є суттєво ефективнішою ніж відомі способи поверхневої модифікації ГТВ.

Було цікавим оцінити ефективність дифузійної стабілізації гум у зв'язку з глибиною проникнення стабілізаторів. Чисто поверхнева обробка не дозволяє

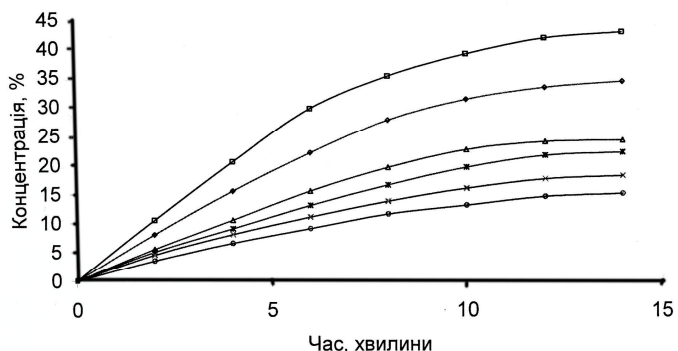
створити в гумі досить великих концентрацій стабілізаторів. Захисний ефект у цьому випадку ідентичний нанесенню плівкового покриття. При експлуатації таких ГТВ можливі механічні ушкодження, локальний знос нанесеного шару (плівки) за рахунок контакту металевих поверхонь з ущільнювачем. У зв'язку з цим було актуальним досліджувати кінетику дифузійного насичення і розподілу стабілізаторів у зразках. Для дослідження використовували модельні гуми на основі полярного СКН-18 і неполярного СКЕП-50 каучуків і найбільш розповсюджений у промисловості стабілізатор поліфункціонального призначення нафтам-2.

Дослідження проводили на зразках у вигляді пакетів, кожний з яких складався з набору гумових пластин товщиною 0,4-0,6 мм, які щільно укладалися одна на одну до заданої товщини пакета 1-3 мм. При цьому забезпечували збіг торців пластин, які ізолювали від насичуючої композиції для виключення граничних ефектів. Пакет поміщали в оболонку з насичуючої композиції і обробляли за відомою методикою [3]. Одночасно з пакетом обробляли монолітний зразок, товщина якого відповідала товщині пакета. Паралельно обробляли другий пакет і монолітний зразок гуми на основі каучуку СКТ (контрольний дослід). Індиферентність дисперсійного середовища насичуючих композицій (СКТ) до вулканізаторів дозволила виключити її вплив на процес насичення. Після модифікації гравіметричним і хімічним (фотоколориметрією спиртових екстрактів зразків) способами визначали концентрацію нафтаму-2 у кожній складовій частині пакета (пластинці). Порівняльна оцінка зміни маси монолітних зразків і пакетів свідчить про відсутність дифузійних опорів на границі розділу пластин у пакетах. Зміна геометричних розмірів складових пластин пакету, що відбувається винятково за рахунок сорбції стабілізатора, була незначною і це не відбилося на результатах досліджень.

На рис. 1 представлено кінетичні залежності дифузійного насичення зразків різної товщини при 140°C. З наведених даних видно, що збільшення товщини зразка приводить до пропорційного зниження об'ємної концентрації введеного стабілізатора. Відповідно змінюється і швидкість насичення зразків. Так,



а) гума на основі СКП-18;



б) гума на основі СКЕП-50

Рис. 1 – Вплив товщини зразків гум на дифузійне насичення нафтамом-2 при температурі 140°C

збільшення товщини зразків від 0,5 до 3 мм приводить до зменшення швидкості насичення нафтамом-2 у 3,75 рази для гуми на основі СКЕП-50 і в 13 разів для гуми на основі СКН-18. Це відноситься до стаціонарного періоду процесу насичення, який виключає вихідні та кінцеві стадії, що визначені особливостями досліджуваної системи, тобто встановленням рівноважної температури чи виснажуванням насичувальної композиції. Збільшення товщини зразків приводить до певного росту абсолютної кількості сорбованого стабілізатора.

Характерно, що зі збільшенням тривалості обробки різниця концентрацій стабілізатора, введенного в зразки різної товщини, зростає (рис. 2). З

приведених результатів випливає, що одним з визначальних факторів ефективності дифузійного насичення є співвідношення поверхні контакту насичуючої композиції і вулканізату з масою зразка.

Порівнюючи вплив полімерної основи гуми на процес дифузійного насичення, видно, що швидкість насичення і кількість сорбованого нафтаму-2 для зразків на основі СКН-18 набагато вищі, ніж для зразків на основі СКЕП-50. Похибку можна пояснити більш високою розчинністю нафтаму-2 в каучуку СКН-18. Загальний характер дифузійної залежності в обох випадках однаковий. Робочий вміст стабілізатора досягається після декількох хвилин обробки, незважаючи на значну різницю у швидкостях процесів для досліджуваних гум.

Концентрацію нафтаму-2 у гумових зразках в процесі дифузійного насичення можна виразити формулою:

$$\tilde{N} = K_{i\tilde{E}} \cdot K_p \cdot (\tau^{0,5} \cdot \ell)^{-1},$$

де C – концентрація стабілізатора у зразку;

τ – тривалість обробки;

ℓ – товщина зразка;

K_{HK}, K_p – константи, що характеризують склад насичуючої композиції і властивості оброблюваного матеріалу.

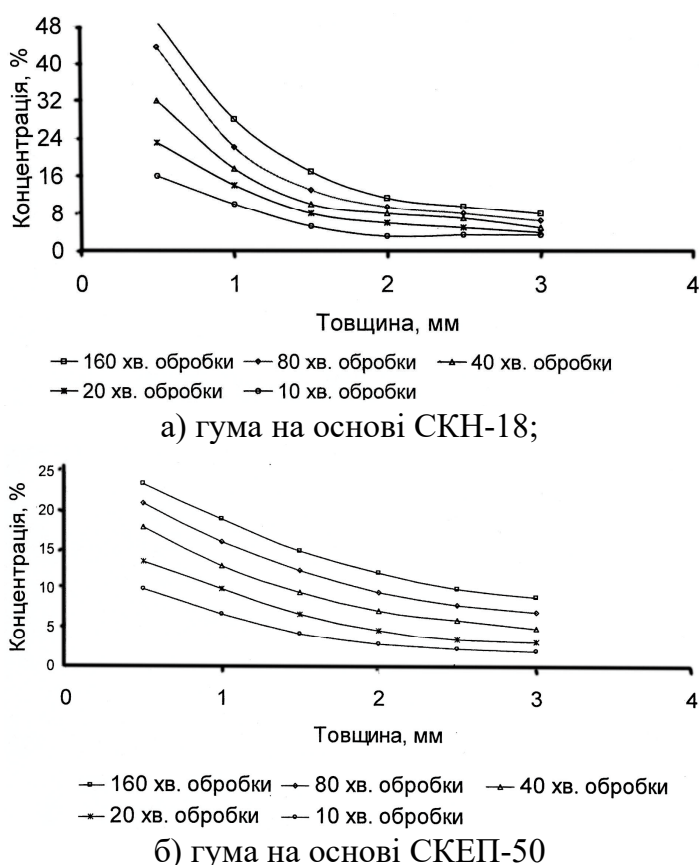


Рис. 2 – Ізохрони дифузійного насичення нафтамом-2 зразків гум різної товщини при температурі 140°C

Аналіз ізохрон насичення пакетів різної товщини з гуми на основі СКЕП-50 показав, що для зразків малої товщини характерне швидке зростання концентрації нафтаму-2 зі збільшенням тривалості обробки. Вміст стабілізатора в поверхневих шарах і центральній частині пакета різко відрізняється. Так, якщо концентрація нафтаму-2 у крайніх пластинах пакета товщиною 3 мм після 10 хв. обробки складала 5 %, то в центрі 0,2-2,6 % в залежності від товщини пакета. Зі збільшенням тривалості обробки різниця концентрації стабілізатора між окремими шарами помітно зменшувалася, тоді як для пакета товщиною 3 мм вона спочатку складала 4,8 %, то після 160 хв. обробки – 1,3 %.

Нівелювання концентрації нафтаму-2 по перерізу зразків у процесі дифузійного насичення можна пояснити поступовим установленням рівноваги в досліджуваній системі, яка визначається співвідношенням розчинності нафтаму-2 при температурі експозиції в каучуках СКТ і СКЕП-50, а також процесом виснажування насичуючої композиції. Характерним показником процесу насичення є збільшення абсолютного вмісту нафтаму-2 у зразках з часом.

Трохи інакше відбувається дифузійне насичення зразків з гуми на основі полярного каучуку СКН-18. В міру збільшення тривалості обробки зразків в насичуючій композиції ізохрони, що характеризують розподіл нафтаму-2 по перерізу пакета, вирівнюються значно повільніше, тобто градієнт концентрацій стабілізатора в поверхневих шарах і центральній частині зберігається. Так, після 10 хв обробки при температурі 140°C в композиції, що містить 8 мас. ч. нафтаму-2 на 100 мас. ч. СКТ, концентрація стабілізатора в крайніх пластинах пакетів товщиною 3 і 1,5 мм складала 5,6 і 9 %, а після 160 хв. обробки – 11 і 16,2 %. Різниця концентрацій нафтаму-2 між поверхневою і центральною частиною пакетів товщиною 1,5 і 3 мм після 10 хв обробки в цих умовах складала 8 і 5,4 %, а після 160 хв. – 15,2 і 4,2 % відповідно. Це пояснюється надзвичайно високою розчинністю нафтаму-2 у СКН-18, що перешкоджає встановленню рівноважного стану до вичерпання стабілізатора в насичуючій композиції.

При обробці гуми з СКН-18 досягається більш високий рівень дозування стабілізатора. Однак загальна кількість нафтаму-2, сорбованого зразками з СКН-18 і СКЕП-50, приблизно однаково, що пояснюється розходженням у складі вулканізаторів: вміст сорбційно – активного матеріалу для зразків зі СКН-18 був значно нижчим.

В результаті досліджень встановлено, що процес дифузійної модифікації гум з композицій на основі СКТ носить об'ємний характер, що дозволяє вводити в ГТВ достатню (для прояву захисного ефекту) кількість стабілізатора (більш 0,5÷2 %). Градієнтний розподіл стабілізаторів по об'єму ГТВ визначається типом полімерної основи гуми, умовами та тривалістю обробки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.С. №729209 СССР // Опубл. Б.И., 1980. – № 15.
2. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов. – М.: Химия, 1980. – 264 с.
3. Gerastchenko E.J., Angert L.G. Diffusion stabilisation of vulkanisats // Int. Polym. Sci. and Tech. – 1984. – № 3. – P. 78.