

УДК 678.074:678.028

С.Н. СОЛОВЬЕВ, В.А. МОЗОЛЮК, И.А. КРОТИК

*Национальный университет кораблестроения им. адм. Макарова, Николаев, Украина***СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ  
ПОВЕРХНОСТЕЙ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДВИГАТЕЛЕЙ  
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК**

Представлена, разработанная авторами, технология модифицирования поверхностей резинотехнических изделий (РТИ) фторспиртом в плазмохимическом реакторе, которая повышает эффективность процесса нанесения монослоя на основу резин, обеспечивает экологическую чистоту и увеличивает тепловую стойкость изделий.

**процесс модифицирования РТИ, емкостный высокочастотный газовый разряд, плазмохимический реактор, рабочий агент, фторспирт, фреон, стойкость РТИ к старению**

В современных двигателях и энергетических установках применяются резинотехнические изделия (РТИ), работающие в бензино-масляных и других агрессивных средах. Общая тенденция к увеличению скоростей и нагрузок в современной технике требует повышения ресурса и надежности применяемых в ней резин.

Одним из прогрессивных методов повышения эксплуатационных характеристик РТИ является покрытие их рабочих поверхностей агентами-мономерами (стиролами, акрилатами, голоидами, фторорганическими и др. соединениями) в емкостном высокочастотном газовом разряде [1]. Для образования мономерного слоя на поверхности резины, полученной на основе бутадиен-нитрильного и фторкаучука, используют смеси газообразного аммиака с дифтормонохлорметаном (фреон-22) или тетрафтордихлорэтаном (фреон-114).

Технологический процесс (ТП) (рис. 1) состоит из традиционных операций получения резины: 1 – приготовления резиновой смеси, 2 – формообразования и 3 – вулканизации, а также подготовительной операции 4 и непосредственного модифицирования 5. Подготовка к модифицированию заключается в пропитке поверхности РТИ в жидком фторкеросине и последующей сушке. Процесс модифицирования

(операция 5) осуществляется в плазмохимическом реакторе (ПХР) в виде металлического цилиндра  $\varnothing$  700 мм и длиной 1000 мм, в котором установлены два неподвижных плоских кольцеобразных электрода  $\varnothing$  300 мм с расстоянием между ними 250 мм.

Модифицирование реализуется в два этапа: 5,1 – с помощью высокочастотного источника питания при давлении  $P = 0,133 - 13,3$  Па генерируется плазма с удельной мощностью  $N = 3 - 25$  кВт/м<sup>3</sup> и в плазме РТИ обрабатываются в течение 30 мин; 5,2 – в зоне разряда осуществляют организованный поток рабочего агента (смеси фреона 22 (114) и аммиака с объемным содержанием фреона в смеси 40, 50, 60%). В этой среде РТИ обрабатываются в течение часа при давлении смеси в ПХР 30-90 Па. Фреоны, являясь предельными фторорганическими соединениями, в плазме емкостного высокочастотного разряда ионизируются и путем поверхностной плазмохимической полимеризации образуют на РТИ защитные фтормономерные (тефлоноподобные) покрытия [2]. Общее время модифицирования с учетом подготовки составляет 2 часа, а толщина слоя мономера  $\delta_c = 10^{-3} - 10^{-4}$  мм.

Указанный ТП имеет ряд недостатков. Фреон разрушает озоновый слой Земли. Сложность, про-

должительность и нестабильность процесса модифицирования вызывают его высокую энерго- и трудоемкость. Кроме того, получаемый слой мономера неравномерно располагается на поверхности резины и его толщина незначительна.

В данной работе рассматриваются пути совершенствования технологии модифицирования РТИ в ПХР и вопросы экологичности.

Для реализации экологически чистой и эффективной технологии был разработан, изготовлен и введен в эксплуатацию ПХР оригинальной конструкции, который позволил решить ряд технологических задач.

Применение плоских дисковых электродов вместо кольцеобразных и возможность их осевого перемещения дало возможность обеспечить оптимальное межэлектродное пространство для РТИ разных размеров и снизить энергоемкость процесса.

Специальное крепление РТИ позволило им совершать сложные перемещения в рабочей зоне во время процесса модифицирования для достижения равномерного распределения мономерного слоя по поверхности резины.

Применение в качестве рабочего агента фторспирта в твердом состоянии и размещение его в межэлектродном пространстве позволило улучшить процесс модифицирования и исключить применение озоноразрушающих веществ.

По старой технологии газообразная смесь аммиака и фреона, в качестве рабочего агента, посту-

пала в ПХР с высоким давлением и поэтому, созданный для дегазации и нанесения мономера вакуум в 0,133 – 13,3 Па, нарушался и давление при модифицировании увеличивалось до 30 – 90 Па. Поэтому для осуществления качественного процесса и сокращения его времени необходимо было или повышать разрежение или увеличивать мощность электрического разряда. В новой технологии применен нагрев твердого фторспирта до его расплавления в определенном временном диапазоне непосредственно при выполнении процесса модифицирования. Это позволило получить газообразные ингредиенты рабочего агента непосредственно в зоне тлеющего разряда в небольшом, но достаточном количестве. Поэтому процесс протекает при постоянном вакууме в пределах 0,133 – 13,3 Па, а верхний предел величины удельной мощности разряда не превышает 15 кВт/м<sup>3</sup>. Стабильности процесса способствует и дозированная подача необходимого для модифицирования количества рабочего агента, так как рабочие поверхности электродов в меньшей степени покрываются конденсированными парами мономера, чем при напуске газообразного агента извне во всю полость ПХР.

Изменение технологии было также осуществлено на стадии предварительной обработки РТИ до помещения их в ПХР.

В существующей технологии [2] предусматривается предварительная поверхностная пропитка РТИ фторсодержащим жидким веществом с последую-

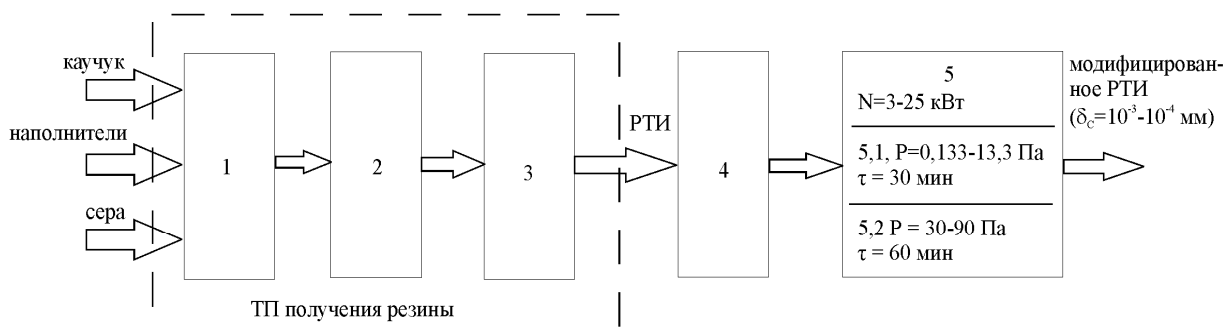


Рис. 1. Схема ТП модифицирования [2]

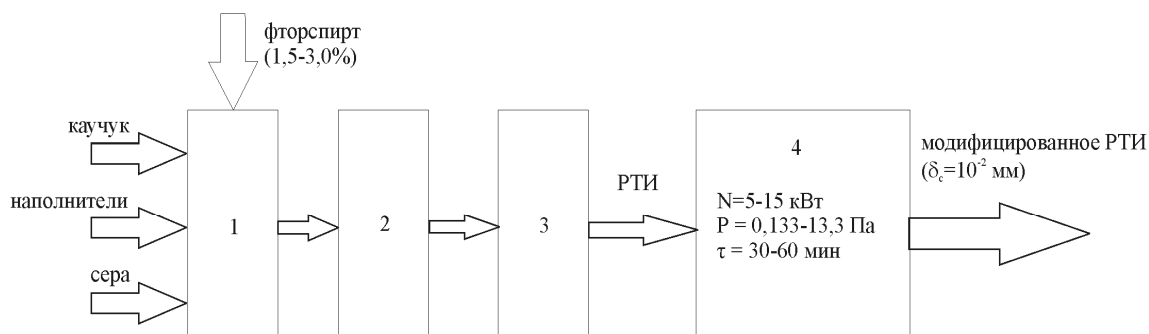


Рис. 2. Схема нового ТП модифицирования

щей его сушкой. В результате модифицирования газоподобный рабочий агент взаимодействует с фторсодержащим веществом, которое содержится на поверхности изделия с образованием тонкого мономерного слоя с явно выраженной границей между слоем и основой.

В предложенной авторами технологии (рис. 2) операция пропитки отсутствует, а вместо нее фторсодержащее вещество (твердый спирт) в количестве 1,5 – 3,0 % по массе от количества каучука вводится

в состав резиновой смеси путем механического перемешивания его до однородной массы (операция 1), из которой традиционным способом (операции 2, 3) изготавливают РТИ. Эта разница в предварительной обработке изменяет механизм формирования мономерного слоя (операция 4), потому, что рабочий агент (газообразные ингредиенты фторспирта) взаимодействуют с фторспиртом, равномерно в составе резины. Вследствие их идентичности процесс модифицирования интенсифицирует-

Таблица 1

Технологические параметры модифицирования и результаты испытаний на старение

Вид модифицирования	Марка резины	Режимы модифицирования				Общее время модифицирования, мин	Температура старения, °С	Время старения, час	Примечание	
		Давление рабочего агента в разряде, Па	Удельная мощность разряда, кВт/м <sup>3</sup>	Рабочий агент						
				Смесь фреона с аммиаком (% содержания фреона Ф22 или Ф114 в смеси)	Фторспирт					
По данным [2]	ИРП1078	30	5	Ф22(40%)	-	120	125±1	60	Гладкие поверхности	
		50	10	Ф114(50%)	-		125±1	62		
		90	20	Ф22(60%)	-		125±1	61		
	ИРП1287	30	5	Ф114(40%)	-		150±1	85		
		50	10	Ф22(50%)	-		150±1	87		
		90	20	Ф114(60%)	-		150±1	86		
По новой технологии	ИРП1078	0,133	5	-	-	Газообразный	60	150±1	82	Гладкие поверхности без нарушения слоя модификации
		1,33	10	-	-		40	150±1	81	
		13,3	15	-	-		30	150±1	83	
	ИРП1287	0,133	5	-	-		60	150±1	134	
		1,33	10	-	-		40	150±1	136	
		13,3	15	-	-		30	150±1	137	

ся, а рабочий агент проникает на большую глубину. Толщина мономерного слоя увеличивается, достигая  $10^{-2}$  мм. Кроме того, между мономерным слоем и резиновой основой нет четкого раздела, что характеризует качественное соединение между ними с хорошей адгезионной связью.

Эксплуатационная эффективность модифицированных резин оценивалась по стойкости резиновых образцов к старению в соответствии с [3]. Образцы в виде цилиндров диаметром  $10 \pm 0,5$  мм и высотой  $10 \pm 2,0$  мм были изготовлены по новой технологии. При испытаниях определялось время старения, в течение которого напряжение в сжатых образцах релаксирует до 20% от начального напряжения при нахождении их в термостате с повышенной температурой.

Полученные данные по новой и существующей технологиям представлены в табл. 1.

Анализ результатов исследований позволяет сделать выводы о том, что использование усовершенствованной технологии модифицирования РТИ обеспечивает:

- стабилизацию технологических параметров процесса, сокращение времени модифицирования в 2 – 4 раза, уменьшение энергоемкости процесса, исключение подготовительной операции по пропит-

ке РТИ фторсодержащим раствором с последующей их сушкой;

- увеличение толщины мономерного слоя в 10 – 20 раз, равномерность его распределения по поверхности РТИ и улучшение качества адгезии слоя с основой;
- увеличение времени старения в 1,3 – 1,6 раза при температуре до 180 °С;
- исключение применения озоноразрушающих веществ.

### Литература

1. Модифицирование поверхности резин в газовом разряде / В.Г. Козлов и др. // Каучук и резина. – 1973. – № 1. – С. 44-45.
2. А.С. 1669932 СССР. Способ модифицирования поверхности резинотехнических изделий / В.Г. Бабкин и др. – Оpubл. 15.08.91. Бюл. № 30.
3. ГОСТ 9.029-74. Резины. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия. – М.: Изд-во стандартов, 1982.

*Поступила в редакцию 9.06.2006*

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. Б.Г. Тимошевский, Национальный университет кораблестроения им. адм. Макарова, Николаев.