

Преимущества применения нитрильных резин перекисной вулканизации для достижения повышенной работоспособности подвижных и неподвижных уплотнений гидравлических устройств

Тихонова С.В., Бычкова Т.В., Пятов И.С., ООО «РЕАМ-РТИ», Снопков В.А., «НИИСУ».

Данная статья обобщает опыт ООО «РЕАМ-РТИ» по разработке, изготовлению и применению маслобензостойких резиновых смесей перекисной вулканизации на примере применения РТИ из резиновой смеси марки РС-26ч по ТУ 2512-013-46521402-2003.

Предприятия, разрабатывающие и эксплуатирующие современные машины и механизмы, предъявляют все более жесткие требования к гарантированной работоспособности деталей уплотнительных устройств, выполненных из эластомерных материалов по диапазонам температур и давлений, по стойкости к агрессивному воздействию рабочих и окружающих сред при одновременном увеличении гарантийных сроков эксплуатации и хранения.

Особенно эти ужесточения технических требований проявляется в авиационной промышленности, в транспортном машиностроении и в нефтедобывающей и газовой промышленности (автомобили и мобильная техника, нефтедобывающее оборудование).

Например, уплотнительные устройства, комплектующие гидравлическую, топливную и другие системы самолетов должны сохранять работоспособность в течение десятков тысяч летных часов. Гарантированные сроки эксплуатации уплотнений в грузовых автомобилях должны существенно превышать 10 лет, а в погружных насосах для нефтедобычи уплотнения должны обеспечивать до трех лет непрерывной работы.

Такие показатели работоспособности уплотнений до последнего времени часто не выполняются изготовителями ответственных резинотехнических изделий (РТИ) России, однако, они достигаются ведущими зарубежными фирмами-изготовителями, что нередко предопределяет применение РТИ по импорту для обеспечения конкурентоспособности изделий.

Например, в стандарте MIL-E-5007D, устанавливающем общие технические требования к проектированию и испытаниям авиационных газотурбинных двигателей для ВВС и ВМФ США, установлено требование: «Все детали из резины должны быть изготовлены из материалов, имеющих неограниченный срок хранения».

Двигатели фирмы “Pratt & Whitney” комплектуются уплотнительными резиновыми деталями, которые не имеют никаких ограничений по календарному сроку службы и ресурсу. При этом двигатели, находящиеся в эксплуатации, не подлежат ремонту по причине ограничения ресурса резиновых уплотнений.

В части хранения ОСТ 1 00980-80 устанавливает двухлетний срок хранения резиновых уплотнительных колец в свободном состоянии. Стандарт ISO 2230 «Резиновые изделия. Инструкция по хранению» устанавливает суммарный срок хранения резиновых деталей до 15 лет при условии их упаковки в индивидуальные герметичные пакеты.

Это положение не в последнюю очередь сложилось из-за укоренившейся практики использования ограниченного ассортимента резиновых смесей, рецептуры которых удобны и практичны в производстве. Как правило, это резиновые смеси серной вулканизации.

Для относительно сложных температурных условий и агрессивности нефтяных сред наиболее востребованы из них нитрильные резиновые смеси для общего машиностроения и авиации типа В-14, ИРП-1078, ИРП-1353, 51-1668 по ТУ 38 005 1166-98.

Так сложилось исторически, что из-за ряда причин новые нитрильные резиновые смеси перекисной вулканизации редко разрабатываются в России и, соответственно, редко применяются для производства ответственных РТИ.

Недостатками резин перекисной вулканизации являются:

- повышенная стоимость вулканизирующих систем и переработки резиновых смесей с перекисными вулканизирующими системами;
- интерференция с антидеградантами;
- высококачественное изготовление формирующих поверхностей пресс-форм с полировкой до и после нанесения хромового покрытия и подбор соответствующей смазки для устранения липучести в присутствии кислорода (трудность извлечения РТД из пресс-форм).

Преимуществами резин перекисной вулканизации являются:

- очень высокая термостабильность;
- минимальная остаточная деформация сжатия при повышенных температурах;
- невозвратность реактивности вулканизации;
- хорошая стабильность складского хранения;
- вулканизация гидрированных полимеров;
- совулканизация различных смесей друг с другом;
- простота смесеприготовления (крашения);
- возможность технологической переработки при высоких температурах без скорчинга
- более высокое сопротивление раздиру в горячем состоянии;
- более высокие динамические свойства;
- простота смесеприготовления (крашения);
- более высокое сопротивление раздиру в горячем состоянии;
- более высокие динамические свойства.

Безусловно, отечественным разработчикам рецептур резин перечисленные преимущества перекисной вулканизации резиновых смесей известны.

Однако ориентация на тоннажное производство, цеховые проблемы (чистка оснастки, отказ от хромированных пресс-форм и большой ряд других причин), а также естественное стремление к снижению внутризаводских затрат до сих пор являются проблемой производства товарных резиновых смесей с агентами перекисной вулканизации.

Общество с ограниченной ответственностью «РЕАМ РТИ» было организовано в 1991 году как научно-производственное предприятие для разработки и производства ответственных резинотехнических изделий. В настоящее время предприятие ежегодно выпускает более 5 миллионов изделий свыше 100 наименований. Среди заказчиков «РЕАМ РТИ» предприятия автомобильного и сельскохозяйственного машиностроения, производители нефтегазодобывающего оборудования, моторостроения, электротехники и ряд других.

ООО «РЕАМ РТИ» ориентируется на импортозамещающее производство ответственных РТИ в интересах автомобильной промышленности, а в последние годы и в производстве ответственных изделий для погружных насосных нефтяных установок и ряда изделий других отраслей промышленности.

К сожалению, изделия из резиновых смесей серной вулканизации, в том числе тиурамной, подвержены довулканизации в процессе эксплуатации изделий при наличии в окружающей среде сероводорода и меркаптанов, что приводит к потере упругих свойств, затвердеванию РТД и превращению их в конечном итоге в растрескавшиеся эбониты.

Именно по этой причине за рубежом РТИ для нефтяной промышленности изготавливаются из резиновых смесей бессерной вулканизации.

В статье [1] обосновывается более высокая термостабильность резиновых смесей перекисной вулканизации по сравнению с резиновыми смесями серной вулканизации.

В обычной серной системе вулканизации поперечные связи образованы случайным образом из моносульфидов, дисульфидов и полимерных сульфидов.

Это так называемая «нормальная» сетка серной вулканизации, для разрушения связей которой требуется порядка 49 кило/калорий.

В «совершенных» моносульфидных системах вулканизации для разрушения связей требуется 64 кило/калории.

В углерод-углеродной сетке, которая обычно обеспечивается перекисными вулканизирующими агентами, для разрушения связей необходимо порядка 84 кило/калории.

Эта разница в тепловой работе, необходимой для разрушения связей, и является главным фактором, обуславливающим преимущества по теплостойкости и тепловому старению перекисных вулканизирующих систем, что в конечном итоге предопределяет их большую работоспособность (ресурс, сроки хранения и эксплуатации) по сравнению с системами серной вулканизации.

Сопоставляя указанные величины энергии разрушения сеток, можно предположить, что стойкость к тепловому старению резин перекисной вулканизации должна быть примерно в 1,7 раза больше по сравнению с резинами серной вулканизации. Очевидно, что данное предположение должно быть экспериментально проверено.

В совместной работе ФГУП «НИИСУ» с ОАО «СКБ ПА» были проведены сравнительные испытания на старение неподвижных торцевых уплотнительных устройств (имитаторов изделий) с уплотнительными кольцами круглого сечения и одновременно исследования накопления остаточной деформации и релаксации напряжений в стандартных образцах, изготовленных из резин марок 51-1669 серной вулканизации и резины марки РС-26ч перекисной вулканизации.

Испытания проводились в трансмиссионном масле ТСЗП-8 при температуре 120 °С в течение 648 часов со следующими контрольными этапами по времени: 0, 24, 72, 144, 216, 288, 360, 432, 504, 576 и 648 часов с соблюдением технических требований государственных стандартов и технических условий [2 – 7].

Были получены следующие результаты:

- уплотнительные кольца из резины РС-26ч в имитаторах обеспечивают большую степень герметичности уплотнительных устройств и имеют больший ресурс работы по сравнению с такими же кольцами из резины 51-1669;

- имитаторы неподвижных торцевых уплотнительных устройств с уплотнительными кольцами из обеих марок резин сохранили герметичность соединений в соответствии с заданными техническими требованиями в процессе всех испытаний;

- резина марки РС-26ч обладает существенно большей стойкостью к старению по показателям старения (по накоплению остаточной деформации и релаксации напряжений в стандартных образцах) по сравнению с резиной марки 51-1669;

- накопление остаточной деформации, равное 80% (обычно данное значение считается критическим для уплотнительных устройств с кольцами круглого сечения), в образцах из резины 51-1669 произошло при испытаниях после наработки чуть меньше 300 часов;

- накопление остаточной деформации в образцах из резины РС-26ч после наработки 650 часов составляет в среднем не более 70%, что, очевидно, подтверждает большую стойкость указанной резины к старению и подтверждает результаты работы, изложенные в статье [1].

Таким образом, на основании проведенных испытаний можно утверждать, что стойкость к старению резины РС-26ч в масле ТСЗП не менее чем в два раза больше по сравнению с

резиной 51-1669, а гарантийный срок хранения резины РС-26ч не меньше гарантийного срока хранения резины 51-1669.

Для иллюстрации на рисунке 1 представлены сравнительные результаты испытаний по накоплению остаточной деформации в стандартных образцах из резин РС-26ч и 51-1669 при температуре 120 °С в трансмиссионном масле ТСЗП.

Методом наименьших квадратов подобраны линейная и квадратичная зависимости накопления остаточной деформации по средним значениям в зависимости от продолжительности испытаний.

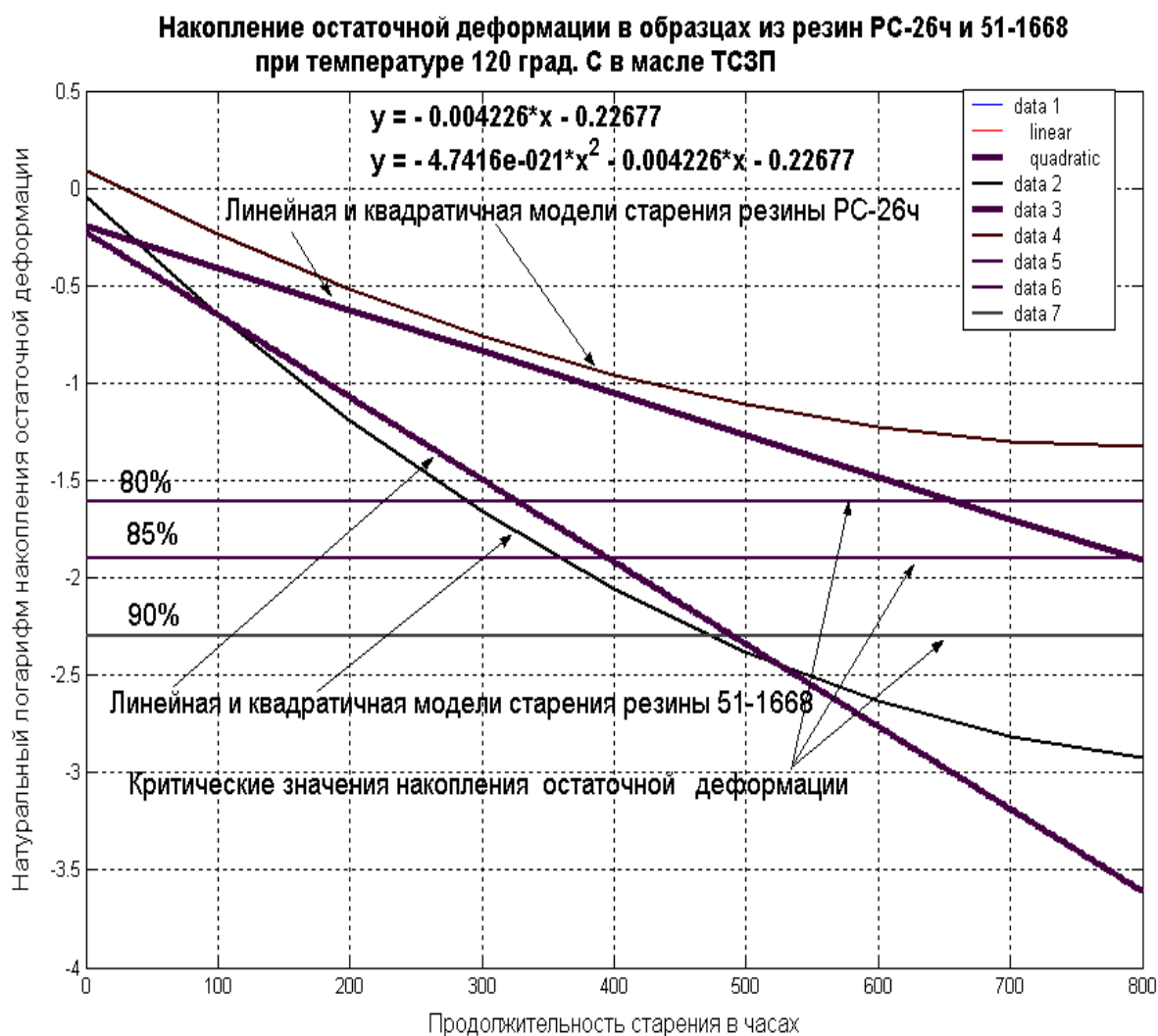


Рисунок 1

В соответствии с РТМ 38 40541-84 для резин марок ИРП-1353, 51-1668, 51-1669 общий гарантийный срок хранения составляет 12,5 лет.

В соответствии с ГОСТ 9.707-81 (метод 3) по результатам сравнительных ускоренных испытаний исследуемого материала (РС-26ч) и материала-аналога (51-1669) с известным сроком хранения (12,5 лет) исследуемому материалу (РС-26ч) может быть установлен срок хранения, равный сроку хранения материала-аналога (12,5 лет).

На рисунке 2 в графическом виде представлены сравнительные результаты испытаний на релаксацию напряжений в стандартных образцах из резин РС-26ч и 51-1669 при температуре 120 °С в трансмиссионном масле ТСЗП.

Методом наименьших квадратов подобраны линейные зависимости релаксации напряжений по средним значениям в зависимости от продолжительности испытаний.

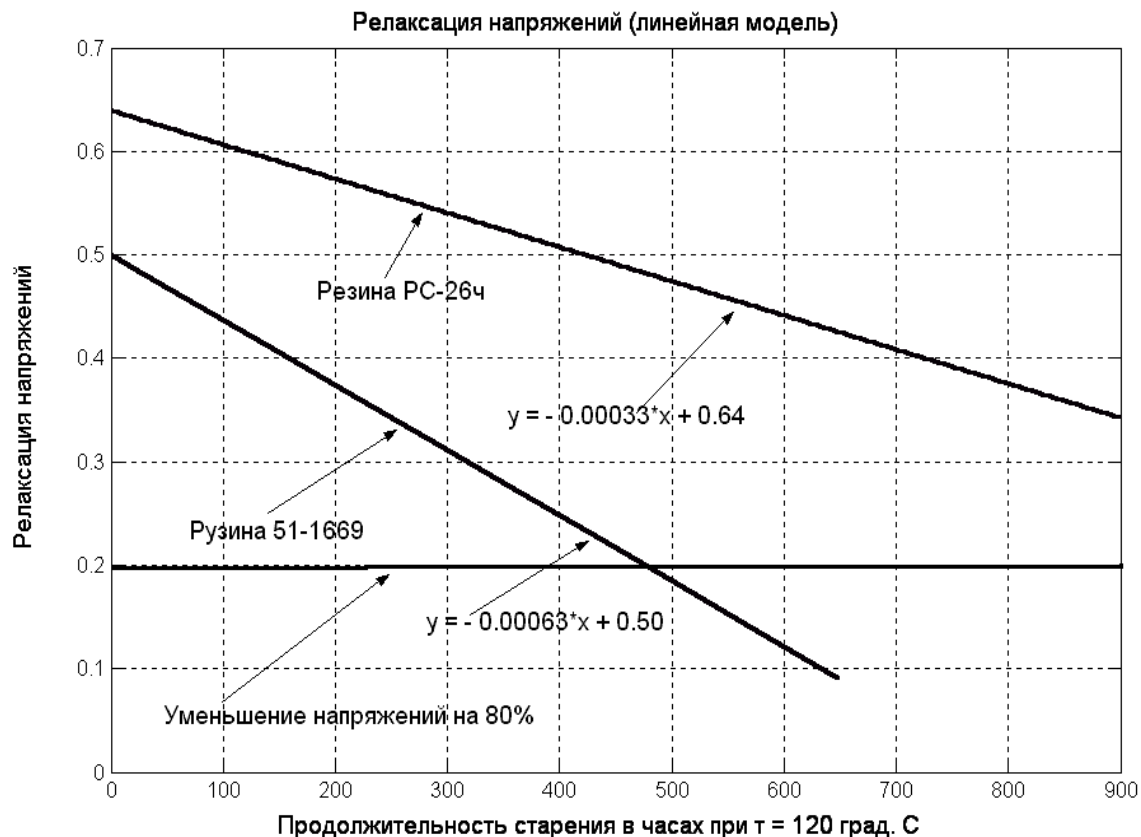


Рисунок 2

Из представленных графиков видно, что релаксация напряжений в образцах из резины 51-1669 происходит значительно быстрее по сравнению с релаксацией напряжений в образцах из резины РС-26ч.

Таким образом, можно считать обоснованным, что стойкость к старению резины РС-26ч в масле ТСЗП по показателю релаксации напряжений существенно выше стойкости к старению резины 51-1669 и таким образом гарантийный срок хранения резины РС-26ч существенно больше гарантийного срока хранения резины 51-1669.

Полученные положительные результаты испытаний и их анализ позволили обосновать Гарантийный протокол сохранения работоспособности уплотнительных устройств с уплотнительными кольцами из резины марки РС-26ч, работающими в трансмиссионном масле ТСЗП-8, для изделий ОАО «СКБ ПА» в течение 12,5 лет.

В отраслевом стандарте ОСТ 1 00149-82 «Гидроприводы систем управления летательных аппаратов. Расчет режимов ускоренных испытаний» регламентированы коэффициенты старения ряда резин при изменении температур испытаний на ± 10 °С и в том числе для резины марки 51-1668, широко применяемой в гидравлических агрегатах в диапазоне температур от минус 60 °С до +100 °С и более.

Данные коэффициенты показывают, во сколько раз изменяется скорость старения резин при изменении температуры рабочей среды на каждые 10 °С, что позволяет снизить продолжительность тепловых испытаний при соответствующем изменении температуры проведения испытаний.

Указанный стандарт широко применяется на предприятиях авиационной промышленности при проведении ускоренных эквивалентных ресурсных испытаний ряда агрегатов, в которых «критическим элементом», обуславливающим ресурс работы, являются резиновые уплотнения.

Прочностные показатели резин ИРП-1353, 51-1668 и 51-1669 в соответствии с ТУ 38 005 1166-98 отличаются незначительно. Регламентируемая стойкость резин 51-1668 и 51-1669 к старению полностью одинакова, так как значения относительной остаточной деформации сжатия стандартных образцов при первоначальном сжатии, равном 20% после выдержки при температуре 150 °С в рабочих средах в течение 24 часов полностью одинаковы и не должны превышать 25%.

Очевидно, что коэффициенты старения резин 51-1668 и 51-1669 практически равны друг другу.

На рисунке 3 представлены результаты оптимального подбора методом наименьших квадратов зависимости коэффициентов старения резины 51-1669, установленных в ОСТ 1 00149-80, от температуры испытаний.

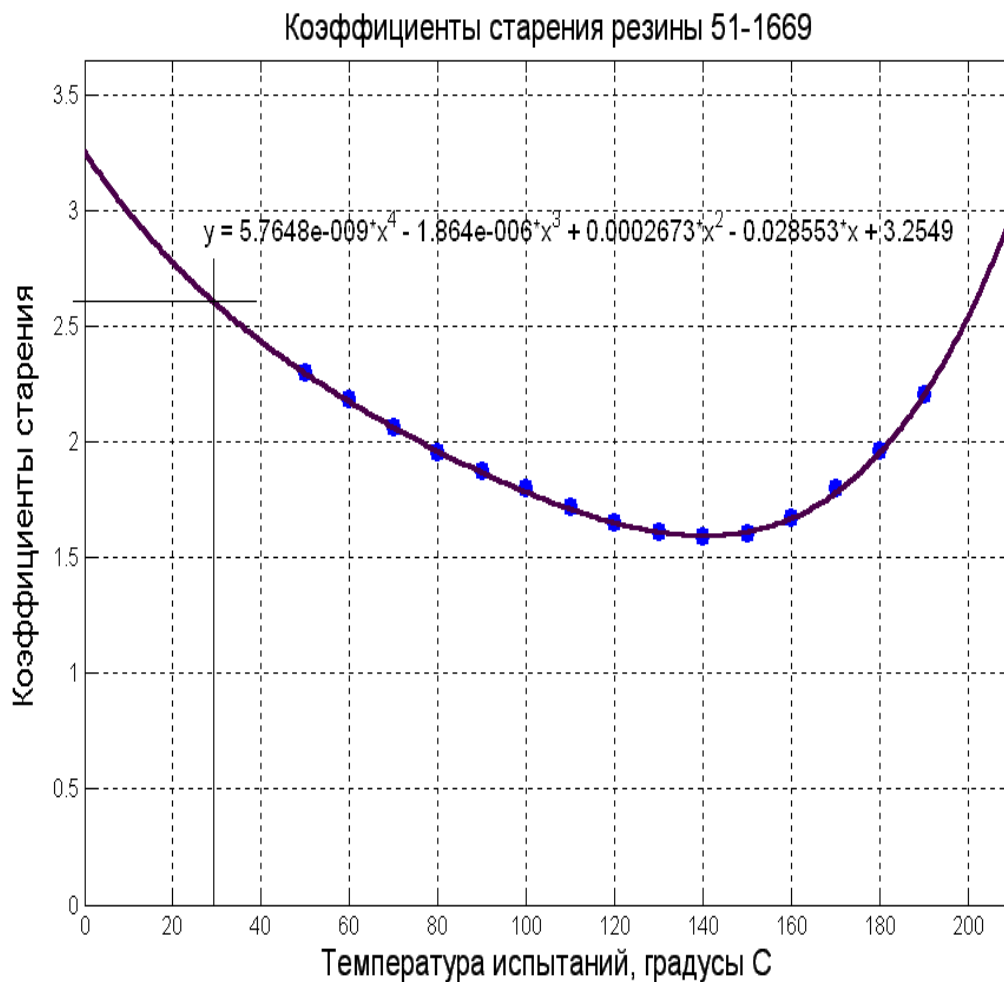


Рисунок 3

Принимая, что ресурс работы и срок хранения резины 51-1669 при температуре 120 °С равен 300 часов (по результатам испытаний в масле ТСЗП-8 при температуре 120 °С с накоплением остаточной деформации не более 80%, см. рисунок 1) и равен сроку хранения при указанных условиях, произведя пересчет срока хранения по коэффициентам старения по ОСТ 1 00149-82 на температуру 30 °С, получим значение срока хранения, равное 12,5 лет с коэффициентом запаса не менее 3,3.

Принимая, что ресурс работы и срок хранения резины РС-26ч при температуре 120 °С равен 650 часов (по результатам испытаний в масле ТСЗП-8 при температуре 120 °С с накоплением остаточной деформации не более 80%, см. рисунок 1) и произведя пересчет ресурса по вышеуказанным коэффициентам старения на температуру 30 °С, получим гарантийный срок хранения, равный 15,5 годам с коэффициентом запаса около 6,0.

Представленный анализ результатов испытаний на старение и анализ коэффициентов старения резины 51-1669 по отраслевой документации убедительно обосновывает оформление Гарантийного протокола сохранения работоспособности уплотнительных устройств с уплотнительными кольцами из резины марки РС-26ч в масле ТСЗП в течение 15,5 лет с избыточным коэффициентом запаса.

В целом проведенные испытания однозначно подтверждают преимущества применения резиновых смесей перекисной вулканизации для изготовления РТИ по сравнению с резинами серной (тиурамной) вулканизации по ресурсам работы и гарантийным срокам хранения и эксплуатации.

ООО «РЕАМ-РТИ» располагает всеми необходимыми и достаточными условиями для качественного производства резиновых смесей перекисной вулканизации и изготовления РТИ для опытной и серийной эксплуатации изделий ряда отраслей промышленности.

Очевидна целесообразность дальнейшего исследования работоспособности уплотнений из перекисных резин для различных систем летательных аппаратов.

Литература

1. Б.А. Догадкин. Химия эластомеров. Изд. Химия. 1972 г.
Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, А.М. Буканов. Общая технология резины.
Изд. Химия. 1978 г.
Статья по обоснованию преимущества перекисных систем вулканизации –
2. ГОСТ 9.707-81 «Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение»;
3. ГОСТ 9982-76 «Резина. Методы определения релаксации напряжения при сжатии»;
4. РТМ 38 40541-84 «Резины, применяемые для изготовления деталей, уплотняющих неподвижные соединения»;
5. ОСТ 1 00149-82 «Гидроприводы систем управления летательных аппаратов.
Расчет режимов ускоренных испытаний»;
6. ТУ 38 005 1166-98 «Смеси резиновые для деталей авиационной техники.
Технические условия»;
7. ТУ 2512-013-46521402-2003 «Смесь резиновая невулканизованная серии «РС» марки РС-26ч».