

УДК 629.7.06-533.6

С. А. Бигун, д-р техн. наук В. С. Евчик, канд. техн. наук М. С. Хорольский

О ВЫБОРЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ РУКАВОВ СТЫКОВКИ СИСТЕМ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ РКН

Предложен ряд материалов для создания рукавов узлов стыковки систем термостатирования воздухом низкого давления ракет космического назначения. Рассмотрены проблемные вопросы проектирования материалов с учетом специфики рукавов как специальных резинотехнических изделий стартовых комплексов ракет-носителей.

Запропоновано ряд матеріалів для створення рукавів вузлів стикування систем термостатування повітрям низького тиску ракет космічного призначення. Розглянуто проблемні питання проектування матеріалів з урахуванням специфіки рукавів як спеціальних гумотехнічних виробів стартових комплексів ракет-носіїв.

A series of materials is proposed for creation of space launch vehicle low-pressure air thermostating systems joints hoses. The topical issues are considered of materials designing with consideration for specific features of the hoses as special industrial rubber articles of launch vehicle launch sites.

Введение

В процессе создания рукавов узлов стыковки (УС) систем термостатирования современных РКН многие вопросы решались впервые. Среди них – выбор материалов. Заказчики рукавов УС предъявляли чрезвычайно жесткие требования к стойкости и живучести в условиях тропического влажного климата, защите от воздействия биологических вредителей, солнечной радиации, осаждения хлоридов на наружную поверхность и целый ряд других специальных требований.

ГП «УНИКТИ «ДИНТЭМ», как предприятие-разработчик и изготовитель рукавов, проведя совместно с заказчиком определенную аналитическую работу, пришло к выводу, что реализация указанных требований во многом зависит от правильного выбора материалов. Решение поставленной задачи усложнялось отсутствием методик и информации о направлении работ.

Анализ состояния сырьевой базы для изготовления резинотехнических изделий специального назначения в Украине

ГП «УНИКТИ «ДИНТЭМ» за весь период существования с 1966 г. создало и испытало большое количество эластомерных материалов для изготовления специальных резинотехнических изделий (РТИ). Многие материалы и требования к ним включены

в ТУ 38005924-84 «Смеси резиновые специальные».

При создании РТИ специального назначения, как критической наукоемкой технологии, всегда учитывалась концепция безопасности государства, которая ориентировала разработчиков на применение материалов, изготовленных исключительно с использованием отечественного сырья.

В момент создания данных материалов их качество было исключительно высоким и соответствовало уровню лучших мировых образцов [1]. Даже в наше время некоторые материалы, созданные до 1991 г., обеспечивают выполнение требований и задач современной ракетно-космической техники (РКТ). Однако в целом, как отмечается в [1], обозначилась тенденция отставания от мирового уровня, в том числе из-за отсутствия нового поколения материалов.

Реальными факторами и причинами, сдерживающими создание материалов и РТИ специального назначения в Украине, являются:

1) отсутствие государственной политики по поддержке отечественных товаропроизводителей РКТ;

2) отсутствие собственного производства наиболее важных видов сырья (каучуков, химикатов-добавок), а ранее применявшиеся стали недоступными на рынке Украины;

3) меняющийся ассортимент российского сырья;

4) отсутствие национальной нормативной документации на материалы для специальных РТИ;

5) недостаточное количество собственных рецептурных разработок;

б) малые объемы и большая номенклатура применяемого сырья и материалов.

Использование сырья для изготовления резиновых смесей, не предусмотренного нормативной документацией, без дополнительных исследований невозможно.

В настоящее время в Украине из-за указанных выше причин не может быть организовано собственное производство всех необходимых ингредиентов и каучуков для резиноперерабатывающих отраслей промышленности.

Стабильность химического состава и молекулярно-массовой структуры любого каучука определяют технические характеристики резин и эксплуатационные характеристики изделий на их основе. Особенно это важно для РТИ, эксплуатируемых в экстремальных условиях, что характерно для объектов РКТ и их составных частей (СЧ).

Широкое применение в объектах РКТ и их СЧ получили РТИ из резин на основе бутадиеннитрильных, хлоропреновых, этиленпропиленовых, бутадиенстирольных, фтористых и других марок каучуков.

Анализируя состояние производства каучуков в России, как одном из поставщиков на мировом рынке, следует отметить, что практически все производства претерпели переоснащение в связи с реконструкцией и соблюдением экологической безопасности, что повлекло за собой изменение технологии синтеза.

Указанные изменения не могли не сказаться на качестве каучуков, что еще больше усложнило ситуацию с рецептурами резин для РТИ специального назначения.

В связи с заменой устаревших технологий производства бутадиеннитрильных каучуков (БНК), которые не отвечают экологическим требованиям, в России сменилось несколько марок серийных БНК.

Так, при переходе синтеза некалиевых БНК марок СКН на сульфатные, а потом на парафинатные каучуки марок БНКС возник ряд проблем, связанных с нестабильностью свойств резин на их основе. Это прежде всего: большой разброс или недостаточный уровень физико-механических показателей, более интенсивное их изменение в процессе хранения, что вызывает необходимость обязательной рецептурно-технологической проработки практически каждого рецепта резиновой смеси [2-4]. Каучуки марок БНКС выпускаются серийно и имеют необходимую техническую документацию (ТУ 38.30313-94).

Ранее считалось, что природа эмульгатора мало влияет на свойства БНК, резиновых смесей на их основе и РТИ [3]. Однако теперь установлено, что на стадии синтеза эмульгатор влияет на молекулярные характеристики каучука, его коллоидную структуру и, следовательно, на свойства резин и РТИ. При изготовлении резиновых смесей и вулканизации изделий эмульгатор действует как поверхностно-активное вещество (ПАВ) и влияет на распределение ингредиентов. Одновременно он участвует в процессе вулканизации и тем самым влияет на конечные свойства вулканизатов (резин) и изделий.

Кроме БНК претерпевают изменения ассортимента и другие каучуки [5-8].

Этиленпропиленовые каучуки (СКЭПТ-40, -50) широко используются в мировой практике для изготовления свето-, погодо-, озоноустойчивых РТИ.

Благодаря разработанным на ГП «УНИКТИ «ДИНТЭМ» совместно со специалистами Национального технического университета Украины «Львовская политехника» технологиям синтеза пероксидного соединения монопероксин, который по структуре является значительно активнее импортного пероксида типа пероксимон F-40, этиленпропиленовые каучуки стали полностью независимыми от импортных пероксидов типа пероксимон F-40 и пероксид кумила. Применение в рецептурах резин на основе этиленпропиленового каучука различных добавок с монопероксином значительно

улучшает технические характеристики резин [9-12].

Разработаны и внедряются эффективные вулканизирующие системы для фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 изготовления Кирово-Чепецкого химкомбината (Россия). Используемые для изготовления фторкаучуков системы вулканизации являются токсичными, выделяющими в окружающую среду вредные вещества, что ограничивает их применение. В последние годы разработаны новые принципы структурирования каучуков. Сегодня для фторкаучуков внедрены принципиально новые вулканизирующие системы, такие как вулкафтор Ф с катализатором триэтилбензиламмонийхлорид для СКФ-26 и медон-комплект, куда входит основной сшивающий агент триаллилизотианурат, для СКФ-32, которые позволили создать экологически безопасные резины, значительно улучшить технологичность и теплостойкость резин [13, 14].

В рецептурах резиновых смесей в качестве стабилизаторов-противостарителей использовали токсичные или морально устаревшие ингредиенты, такие как нафтам-2 (неозон-Д), параоксинеозон и альдоль- α -нафтиламин, которые сняты с производства.

В последние годы расширился ассортимент стабилизаторов, которые содержат высокоэффективные диафен ФП, ацетонанил Р, ацетонанил Н. Однако ни один из перечисленных стабилизаторов не является универсальным и не используется так, как ранее нафтам-2. Следует отметить, что на украинском рынке сырья для резиноперерабатывающих отраслей присутствует продукция известных зарубежных фирм, таких как Exxon mobil, Witco, Du Pont, Bayer, Rhodia, Sehill+Seicher, Uniroyal Chemical, Alpha Technologies, предлагающих практически все виды сырья: каучуки, наполнители, вулканизирующие системы, пластификаторы, стабилизаторы и другие ингредиенты, – но они не проверены в конкретных резиновых смесях и в РТИ, что для РКТ недопустимо.

Как видно из анализа рынка сырья, в настоящее время изготовить специальные резиновые смеси в полном соответствии с требованиями нормативной документации (ТУ 38005924-84, ТУ 380051166-87) и Правил...УРКТ-01.01 не представляется возможным [15]. Поэтому по каждому конкретному случаю необходимо принять соответствующее решение, согласованное со всеми заинтересованными сторонами без регламентации производителя сырья, предусматривающее обязательное выполнение требований технического задания.

Цель работы

Обоснование выбора на основе анализа рецептурного состава резиновых смесей для разработки рукавов УС систем термостатирования согласно требованиям технического задания.

Объекты исследования

В качестве объектов исследований приведены компоненты, применяемые при изготовлении резиновых смесей с учетом возможности их использования для разработки рукавов УС систем термостатирования.

Критерии выбора материалов

Анализируя требования технического задания на рукава УС систем термостатирования РКН, можно сделать вывод, что в качестве основного материала для рукавов необходимо применять резину с определенными свойствами. Из множества существующих на рынке Украины марок каучуков (более 100 наименований) и ингредиентов (более 300 наименований) необходимо выбрать именно те виды сырья, применяя которые можно создать резину с требуемыми свойствами, основные из которых следующие:

- 1) высокие упругопрочностные характеристики;
- 2) достаточные озono- и теплостойкость;
- 3) сохранение технических характеристик на достаточно высоком уровне в заданных условиях в течение всего гарантий-

ного срока хранения и эксплуатации (не менее 12,5 лет);

4) стойкость к солнечной радиации и оседанию хлоридов на наружную поверхность рукавов;

5) стойкость к биологическим вредителям.

Из приведенных критериев следует, что этим требованиям в наибольшей степени могут удовлетворять резины соответствующей рецептуры на основе этиленпропиленовых и хлоропреновых каучуков или их комбинации с другими каучуками. Рассмотрим компоненты резиновых смесей более подробно.

Назначение компонентов, входящих в состав резиновых смесей

Этиленпропиленовые каучуки

Двойные (СКЭП-40, -50) и тройные (СКЭПТ-40, -50) этиленпропиленовые каучуки получают каталитической сополимеризацией этилена с пропиленом или этилена с пропиленом и несопряженным диеном, количество звеньев которого колеблется от 1 до 10% (мол.) соответственно. В качестве исходных несопряженных диенов применяют 5-этилиден-2-норборнен, дидициклопентадиен и 1,4-гексадиен [16-18]. Насыщенность двойных сополимеров и малая ненасыщенность тройных обуславливают их высокую озono-, атмосферо- и теплостойкость, стойкость к перегретому пару, а углеводородная природа каучука – высокую стойкость изделий к действию агрессивных сред (кислот, щелочей, полярных растворителей, гидравлических жидкостей и др.). Они характеризуются также высокими механическими, электрическими показателями, трекингстойкостью, морозостойкостью, удовлетворительной стойкостью к воздействию радиации, низкой плотностью.

Бутадиеннитрильные каучуки

Бутадиеннитрильные каучуки получают радикальной полимеризацией. Исходными мономерами служат бутадиен-1,3 и нитрилакриловая кислота (НАК).

Основной особенностью БНК является наличие полярных нитрильных групп, которые придают ему специфические свойства:

стойкость к действию масел и алифатических углеводородов, повышенную теплостойкость. Свойства вулканизатов БНК зависят прежде всего от содержания нитрильных групп. С увеличением содержания нитрильных групп улучшаются механические свойства резин на основе БНК, повышаются сопротивление тепловому старению, масло- и бензостойкость и снижаются эластичность и морозостойкость. В зависимости от содержания НАК в настоящее время выпускают каучуки марок БНКС-18, -26, -40 и др., в которых число показывает процентное содержание НАК в каучуке.

БНК хорошо совмещается с этиленпропиленовыми, хлоропреновыми и другими каучуками, на основе которых изготавливают различные резиновые смеси.

Хлоропреновые каучуки

Хлоропреновые каучуки получают радикальной гомо- или сополимеризацией хлоропрена (2-хлорбутадиен-1,3) в водных эмульсиях. Макромолекула хлоропренового каучука может содержать структуру из четырех типов звеньев: транс-1,4, цис-1,4, а также небольшого количества 1,2 и 3,4 присоединений. Тип полученной структуры зависит от температуры полимеризации и степени конверсии. При низких температурах полимеризации (до минус 40°C) макромолекула полихлоропрена главным образом состоит из транс-1,4-звеньев и составляет 94%. Высокая регулярность получаемого полимера связана с ориентирующим действием полярного электроотрицательного атома хлора.

Хлоропреновые каучуки сочетают высокую стойкость к атмосферным воздействиям, озono-, масло-, бензо- и огнестойкость с высокими прочностными характеристиками, удовлетворительной теплостойкостью и хорошими технологическими свойствами. Они хорошо совмещаются с другими каучуками, придавая им требуемые свойства. Они также отличаются высокой химической стойкостью и стойкостью к различным видам старения.

Наличие хлора в полихлоропрене придает ему негорючесть, а полярность полимера –

стойкость к набуханию в средах нефтяного происхождения и высокую адгезию к металлам и тканям.

Газонепроницаемость полихлоропрена в 2-3 раза ниже газопроницаемости бутадиеннитрильных каучуков. Свежеприготовленные резиновые смеси обладают хорошей клейкостью.

Вулканизирующие системы

В результате вулканизации происходит изменение свойств каучука и введенных в смесь ингредиентов путем образования сложной пространственной сетчатой структуры вулканизата. Под воздействием температуры, давления и различных структурирующих агентов происходит образование между молекулами каучука поперечных химических связей [17].

Неорганические вулканизирующие агенты. Вулканизация серой

Основным вулканизирующим агентом неперехлоридных (содержащих двойные связи) каучуков является сера, содержащаяся в резиновой смеси в количестве до 3% массы каучука.

В процессе вулканизации наблюдается постепенное изменение свойств каучука. При этом в начале вулканизации свойства изменяются быстро, а в конце – медленно. Резиновая смесь из пластического состояния переходит в эластичное с соответствующими свойствами.

Оксиды металлов

В качестве вулканизирующих агентов хлоропреновых и карбоксилсодержащих каучуков применяются некоторые оксиды металлов. Наибольшее практическое применение имеют оксиды магния, цинка и свинца. Для других типов каучуков они являются активаторами вулканизации.

Оксид магния (магнезия жженая)

Оксид магния применяется в основном для вулканизации хлоропреновых каучуков в качестве вулканизирующего агента, акцептора хлороводорода, замедлителя подвулканизации. Рекомендуемые дозировки составляют 3-5 массовых частей на 100 массовых частей

каучука. В хлоропреновых резинах предпочтительно применение активных марок магнезии.

Оксид цинка (цинковые белила)

Оксид цинка также применяется для вулканизации хлоропреновых каучуков, обычно с добавлением оксида магния. Он несколько замедляет действие ускорителей вулканизации щелочного характера, уменьшает опасность подвулканизации.

Оксид свинца

Применяется для вулканизации хлоропреновых каучуков и как составная часть вулканизирующей группы для бутилкаучуков.

Органические вулканизирующие агенты

В качестве органических вулканизирующих агентов могут применяться самые различные классы соединений.

Для вулканизации тройных этиленпропиленовых каучуков можно применять органические пероксиды, тиурамы, фенолформальдегидные смолы и др.

N, N' - дитиодиморфолин (ДТДМ)

Является вулканизирующим агентом и ускорителем вулканизации с температурой плавления 122°C для резиновых смесей на основе тройных этиленпропиленовых каучуков. Получаемые резины характеризуются высокой теплостойкостью, сопротивлением старению и меньшей склонностью к преждевременной вулканизации. Рекомендуемые дозировки: в качестве первичного ускорителя 1-2,5 массовой части на 100 массовых частей каучука и в качестве вторичного ускорителя 0,5-1,5 массовой части.

ДТДМ горюч, пылевоздушные смеси взрывоопасны.

Пероксидные соединения

Вулканизация каучуков пероксидами протекает по свободному радикальному механизму.

Возникающие полимерные радикалы взаимодействуют между собой, образуя поперечные связи –С–С–, которые обуславливают более высокую стойкость вулканизатов к тепловому старению. К наиболее распространенным пероксидам, используемым в резиновой промышленности, относятся [18]:

– пероксид кумила;

- пероксид пераксимон F-40;
- пероксид 2,4-дихлорбензола;
- пероксид перкодокс 14/40.

Ускорители вулканизации

В настоящее время в основном применяются органические ускорители. По химическому составу они подразделяются на следующие классы: дитиокарбаматы, тиурамы, тиазолы, сульфенамиды, гуанидины [18].

Дитиокарбаматы

Ускорители этой группы относятся к ультраускорителям и проявляют свое действие при температуре ниже 100 °С. Используются в самовулканизирующихся клеях.

Тиурамы

Тиурамы получают путем окисления дитиокарбаматов окислами азота, хлора или брома. В промышленности наиболее распространенным ускорителем этого класса является тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д). Температура вулканизации 120-145°С.

Тиурам Д является ускорителем высокой активности, вызывает подвулканизацию резиновых смесей, содержащих серу, характеризуется высокой скоростью вулканизации.

Тиазолы

Тиазолы – гетероциклические соединения. Характеризуются наличием цинка и серы.

Важнейший ускоритель этого класса – меркаптобензтиазол, называемый каптаксом, является одним из наиболее распространенных в резиновой промышленности.

Каптакс придает резинам хорошее сопротивление старению, имеет широкое плато вулканизации (период, в течение которого не наблюдается резких изменений свойств).

Другим ускорителем этой группы является дибензтиазолилдисульфид – альтакс, который получают в результате окисления каптакса. Он придает резиновым смесям высокую стойкость к преждевременной вулканизации. При высокой температуре вулканизации разлагается с образованием каптакса.

Сульфенамиды

Широкое применение нашли ускорители торговых марок "Сульфенамид Ц" и "Сульфенамид М".

Резиновые смеси с сульфенамидами имеют замедленный начальный период вулканизации и поэтому обладают повышенной устойчивостью к преждевременной вулканизации. Сульфенамиды значительно повышают модуль и прочность при растяжении вулканизатов, придают резинам повышенное сопротивление истиранию, раздиру и действию многократных деформаций.

Гуанидины

В качестве ускорителей средней активности применяют производные гуанидина – дифенилгуанидин (ДФГ).

ДФГ часто применяют для резиновых смесей на основе бутадиевстирольных, бутадиевнитрильных и других каучуков вместе с каптаксом или альтаксом, сильно активируя их действие. Дозировки составляют 1-2 массовые части на 100 массовых частей каучука.

Наполнители резиновых смесей

Наполнители подразделяются на активные и неактивные. Они облегчают обработку резиновых смесей, изменяют в широких пределах механические свойства резин, придают резине специфические свойства, повышают электрическую проводимость (технический углерод), химическую стойкость, теплостойкость.

Технический углерод

Наиболее распространенным активным наполнителем является технический углерод (ТУ), который вводится в резиновую смесь для улучшения технологических свойств, повышения физико-механических показателей резин, придания им определенных специфических свойств и снижения стоимости продукции. ТУ образуется в газовой фазе при термическом или термоокислительном разложении углеродсодержащих веществ, преимущественно углеводородов. ГП «УНИКТИ «ДИНТЭМ» исследовало различные ТУ серии N, изготавливаемые

мые по номенклатуре ASTM D1765 и стандартам ISO производства Кременчугского завода в резиновых смесях, применяемых в специальной технике.

По результатам исследований сделан вывод, что использование ТУ новых марок серии N, выпускаемого по международной классификации, повышает качество резин и изделий из них [4].

При отработке рукавов УС систем термостатирования в качестве наполнителей будут использоваться ТУ серии N взамен ранее применяемых серии П.

Пластификаторы

К пластификаторам резиновых смесей предъявляют следующие основные требования:

- совместимость с каучуком;
- химическая и термическая стойкость во время вулканизации;
- малая летучесть при температурах обработки и вулканизации;
- как можно более высокая температура вспышки;
- отсутствие токсического воздействия на организм человека.

Для повышения морозостойкости резин чаще всего применяются морозостойкие пластификаторы из сложных эфиров на основе ортофталиевой кислоты (дибутилфталата) и алифатических карбоновых кислот и алифатических спиртов (дибутилсебацата). Дибутилфталат является наиболее распространенным пластификатором, однако он обеспечивает морозостойкость резин лишь до минус 40°C.

Более высокоэффективным пластификатором, значительно повышающим морозостойкость резин, является дибутилсебацат. Он хорошо совмещается с каучуками и имеет низкие вязкость, летучесть, высокую стойкость к экстрагированию водой, мылами и моющими средствами. Применяется для изготовления резин на основе хлоропренового и бутадиеннитрильного каучу-

ков. Его введение обеспечивает кратковременную морозостойкость до минус 60 °С.

Дибутилфталат и дибутилсебацат повышают эластичность и морозостойкость, понижают твердость вулканизатов на основе хлоропреновых и бутадиеннитрильных каучуков.

В зависимости от происхождения мягчители подразделяются на следующие группы:

- продукты переработки нефти;
- продукты переработки каменного угля;
- продукты растительного происхождения;
- жирные кислоты.

Мягчители – продукты переработки нефти

Из данной группы мягчителей можно выделить применительно к УС систем термостатирования хлорированные парафиновые углеводороды – огнестойкие мягчители. К ним относятся твердый парафин ХП-1100, содержащий 70% хлора, и жидкий парафин ХП-333, содержащий 24% хлора. Хлорпарафин ХП-1100 придает резинам способность к самозатуханию. Жидкий хлорпарафин ХП-333 применяется для частичной замены дибутилфталата в резинах на основе бутадиеннитрильных каучуков.

Мягчители – продукты переработки каменного угля

К этой группе мягчителей относятся кумароно-инденные смолы (КИС). КИС обладают хорошей теплостойкостью и высокими диэлектрическими свойствами. Они улучшают обрабатываемость резиновых смесей на производственном оборудовании, повышают клейкость и адгезию к тканям и металлам, сопротивление раздиранию и разрастанию трещин вулканизатов. КИС замедляют процесс вулканизации, поэтому при их использовании требуется увеличение дозировки серы. КИС можно использовать при разработке комплектов рукавов УС систем термостатирования.

Мягчители растительного происхождения

К этой группе мягчителей относятся сосновая смола, канифоль, фактисы. Из указанных мягчителей наибольшее применение в резиновых смесях имеет канифоль или эфир канифоли, получаемый после отгонки скипидара и воды из живицы хвойных деревьев.

Жирные кислоты

Типичным представителем жирных кислот – ПАВ является стеариновая кислота, которая является не только пластификатором, но и активатором вулканизации. Активирующее действие обусловлено взаимодействием с оксидом цинка и образованием растворимого в каучуке стеарата цинка, который участвует в процессе вулканизации. Техническая стеариновая кислота (стеарин) всегда содержит примесь других жирных кислот – олеиновой и пальмитиновой. Выпускается в виде порошка или хлопьев белого, серого или светло-коричневого цветов.

Противостарители

При хранении и эксплуатации резиновых изделий происходит неизбежный процесс старения, приводящий к ухудшению их свойств.

Старение – результат воздействия на каучук кислорода, температуры (нагревания), света и особенно озона. Для повышения стойкости каучуков и резин к старению в них вводят противостарители, которые замедляют окисление и старение.

Существует очень много различных химических противостарителей, относящихся к вторичным ароматическим аминам и диаминам и обладающих свойствами антиозонантов. Типичными их представителями являются:

- а) фенил-β-нафтиламин (неозон Д);
- б) п-оксифенил-β-нафтиламин (параокси-неозон);

с) N-фенил-п'-изопропил-п-фенилендиамин (диафен ФП);

д) полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (ацетонанил).

Они эффективно защищают резины от теплового старения, повышают их стойкость при многократных деформациях. Дозировки – 0,5-2,0 массовой части на 100 массовых частей каучука.

Универсальным противостарителем данного типа является ацетонанил. По защитному действию ацетонанил превосходит неозон Д и параоксинеозон. Может применяться в сочетании с диафеном ФП.

Специальные добавки

Специальные добавки используются для придания резинам каких-либо специфических свойств. С учетом технических требований комплектов рукавов УС систем термостатирования представляют интерес те материалы и ингредиенты, которые повышают стойкость резинового покрытия к воздействию биологических вредителей и внешних климатических факторов.

Фенолформальдегидные смолы (ФФС)

ФФС получают после выведения из водных растворов продуктов конденсации фенола с формальдегидом в присутствии кислых катализаторов. Применяются для улучшения обрабатываемости смесей и повышения теплостойкости. В зависимости от смолы можно получать вулканизаты от мягких эластичных до твердых эбонитовых.

Основные компоненты для создания комплекта рукавов УС системы термостатирования, их производители и поставщики представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Наименование компонента	Документ	Назначение компонента	Завод-изготовитель
1.	СКЭПТ-50	ТУ 38103252-92	Основа резиновой смеси (каучук)	Башкирский завод синтетического спирта, г. Уфа, Россия
2.	СКЭПТ-40	ТУ 38103252-92	Основа резиновой смеси (каучук)	Башкирский завод синтетического спирта, г. Уфа, Россия

№ п/п	Наименование компонента	Документ	Назначение компонента	Завод-изготовитель
3.	СКН-26	ТУ 3830313-98	Основа резиновой смеси (каучук)	Красноярский завод СК, Россия
4.	Наирит ДН	ТУ РА 00204145.0651-97	Основа резиновой смеси (каучук)	НПО «Наирит», г. Ереван, Армения
5.	Наирит ДСР	ТУ РА 00204145.0652-97	Основа резиновой смеси (каучук)	НПО «Наирит», г. Ереван, Армения
6.	Техническая сера	ГОСТ 127-76	Вулканизирующий агент	ПО «Сера», г. Новый Раздол, Львовская обл., Украина
7.	Тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д)	ГОСТ 740-76	Ускоритель вулканизации	АО «Бератон», г. Березняки, Россия
8.	2,2-дибензтиазолилдисульфид (альтакс)	ГОСТ 7087-75	Ускоритель вулканизации	Химкомбинат, г. Рубежное, Украина
9.	N,N'-дитиодиморфолин	ТУ 6-14-321-79	Ускоритель вулканизации	Завод органического синтеза, г. Ивано-Франковск, Украина
10.	2-меркаптобензтиазол (каптакс)	ГОСТ 769-74	Ускоритель вулканизации	Химкомбинат, г. Рубежное, Украина
11.	Оксид цинка (цинковые белила)	ГОСТ 202-76	Активатор вулканизации	ООО "Гартмет -ХХ1", г. Вольнянск, Запорожская обл., Украина
12.	Стеариновая кислота	ГОСТ 6484-64	Мягчитель, диспергатор	Химкомбинат, г. Казань, Россия
13.	Инденкумароновая смола	ОСТ 14-30-77	Модификатор для повышения клейкости	ПО "Кивиранд", г. Таллинн, Эстония
14.	Эфир канифоли	ОСТ 81-26-71	Пластификатор для повышения клейкости	Завод «Янтарь», г. Коростень, Украина
15.	Дибутилсебацинат	ГОСТ 8728-77	Пластификатор для повышения морозостойкости	Химкомбинат, г. Нижний Тагил, Россия
16.	Техуглерод N220	ГОСТ 7885-86	Активный наполнитель	Кременчугский завод ТУ, Полтавская обл., Украина
17.	Техуглерод N330	ГОСТ 7885-86	Активный наполнитель	Кременчугский завод ТУ, Полтавская обл., Украина

В процессе анализа данных табл.1 установлено, что все каучуки (поз. 1-5) изготавливают в странах ближнего зарубежья. Из некоторых стран ближнего зарубежья поставка сырья затруднительна, но на украинском рынке присутствуют практически все виды сырья и материалов известных фирм дальнего зарубежья (Германия, США, Италия, Япония и др.), качественные параметры и стабильность воспроизведения свойств которых достаточно высоки.

Очевидно, что в Украине в настоящее время не может быть организовано производство всех необходимых ингредиентов и каучуков для промышленности. При этом производства каучуков в России, как основном поставщике, претерпели глубокие изменения, связанные с совершенствовани-

ем синтеза и их получения, с учетом экологической безопасности производства. Поэтому сегодня не должно являться неожиданностью использование для производства резинотехнических изделий специального назначения зарубежных аналогов сырья, имеющих сертификат качества [5-8].

Вулканизирующие системы резиновых смесей (п. 6, 8-11 табл. 1) изготавливают в основном в Украине, за исключением ультраускорителя тиурама Д (п. 7 табл.1), который производится в России.

Наполнители резиновых смесей (технические углероды) (п. 16, 17) изготавливают в Украине на Кременчугском заводе технических углеродов.

Остальные технологические и модифицирующие добавки (п. 12-15) изготавливают: в России – 2 наименования, в Украине – 1 наименование, в Эстонии – 1 наименование.

Таким образом, из 17 компонентов резиновых смесей, указанных в табл. 1, в Украине изготавливают 8 наименований ингредиентов. Остальные ингредиенты необходимо приобретать в фирмах дальнего зарубежья.

Учитывая сложившуюся в последнее время ситуацию между Украиной и Российской Федерацией, чтобы не попасть в полную зависимость от поставок сырья из Российской Федерации, целесообразно сделать анализ возможного замещения того сырья, которое понадобится для производства рукавов УС систем термостатирования современных РКН.

Так, аналогами тройного этиленпропиленового каучука (СКЭПТ) российского производства могут быть каучук типа Dutral итальянского производства, быстровулканизирующиеся каучуки ISR EP 24 (фирма «Дже-Ас-Ар», Япония), EPDM 5465 (фирма «Полисар-Байер», Канада). Комплекс упругопрочностных свойств, озоностойкость и теплостойкость этих резин лучше, чем у резин, содержащих каучуки СКЭПТ-40 [18-23].

При использовании нитрильных парафинатных каучуков различных марок БНКС вместо сульфонатных БНК, снятых с производства в России, возник ряд проблем, связанных с нестабильностью свойств данных каучуков, которые влекут за собой обязательную рецептурно-технологическую проработку и корректировку практически каждого рецепта резиновой смеси.

Указанные недостатки парафинатных каучуков (БНКС) могут быть частично устранены путем использования каучуков марок Perbunan (Германия).

Вместо российского каучука СКН-26С ТУ 38 30313-98 с содержанием НАК 27-30% может использоваться каучук Perbunan NT2865 с содержанием НАК 28% и вязкостью по Муни при 100°C 70 единиц или Perbunan NT2895 с тем же содержанием НАК и вязкостью по Муни при 100 °C 95 единиц, производимых Lanxess Buna GH (Германия). С аналогичными или близкими свойствами можно использовать каучук CAROM NBR 28 румынской компании CAROM S.A. с содержанием НАК 26-30% и вязкостью по Муни при 100°C в пределах 30-120 единиц. Указанные компании выпускают широкое разнообразие бутадиеннитрильных каучуков, и при необходимости можно использовать каучуки с другими показателями НАК и вязкости по Муни.

Вместо хлоропреновых марок ДП, ДСР, ДН армянского производства могут использоваться каучуки фирмы Lanxess (Германия) и Du Pont (США).

Например, вместо каучука ДСР-50 с вязкостью по Муни при 100 °C 54-70 единиц может использоваться каучук фирмы Lanxess марки 110 меркаптанового регулирования с вязкостью по Муни 58-72 единицы или каучук GN-M-2 фирмы Du Pont с вязкостью по Муни 54-70 единиц.

Аналогом тиурама Д, как ускорителя вулканизации, может использоваться Accelerator D китайского производства. Также могут использоваться вместо дибутилсебагината российского производства, как пластификатора, повышающего морозостойкость, пластификаторы Santocur CBS (Flexys, Бельгия), Vulcazit CZ (Lanxess, Германия), Durax (Vanderbilt, США), Rubenamid C (General Quimica, Испания) или Accelerator CBS китайского производства.

Альтернативой российской стеариновой кислоте может быть продукт Stearic acid, представляющий собой хлопья белого цвета китайского и индонезийского производства с температурой застывания 53-58°C. При этом вместо инден-кумароновой смолы в резиновой смеси на основе хлоропренового каучука в качестве модификатора, повышающего адгезионные свойства резины, можно использовать продукт кивирол ПА, производителем которого является ПО «Кивиранд» (Эстония) [18].

Учитывая изложенное, следует отметить, что Российская Федерация не является единоличным монополистом-производителем не только сырья для резиновой промышленности Украины в части рукавов УС систем термостатирования, но и другого сырья для иных изделий.

Однако, применяя сырье новых производителей-поставщиков для объектов ракетно-космической техники и их составных частей в соответствии с Правилами... УРКТ-01.01, необходимо отрабатывать рецептуру с выпуском национальной нормативной документации как на резины, так и на изделия из них.

Основные виды и конструкции рукавов

Рукава различных видов служат для передачи жидких, сыпучих, вязких веществ и газов. Передача этих материалов по рукавам осуществляется или под давлением, оказываемым на материал, или под действием вакуума, создаваемого в соединенном с рукавом аппарате.

Рукава, предназначенные для работы под давлением, носят общее групповое название «напорные рукава».

Резина, текстиль и металлоарматура представляют собой основные детали, обеспечивающие прочность, устойчивость и герметичность.

Повышенную прочность и одновременно гибкость рукава с текстильными прокладками можно обеспечить, применяя более прочные и тонкие материалы.

Лабораторные испытания рукавов

Как правило, испытания рукавов на прочность осуществляются гидравлическим давлением, на герметичность – воздушным давлением по специальным программам.

Оценка стойкости материалов в условиях воздействия биологических вредителей и внешних климатических факторов

В соответствии с требованиями и исходными данными ГП «КБ «Южное» наземный комплекс

КРК «Циклон-4» и его составные части должны быть защищены от повреждения биологическими вредителями в условиях влажного тропического климата. Основными биологическими вредителями, характерными для района Алкантары (Федеративная Республика Бразилия), являются грызуны, насекомые и микроорганизмы [28].

Крыс и мышей в районе Алкантары насчитывается 236 видов.

Среди насекомых-вредителей различного вида бабочки, жуки, муравьи, термиты и их личинки.

К микроорганизмам относятся бактерии, микробактерии, дрожжи, простейшие организмы, некоторые водоросли, микрогрибки, риккетсии, актиномицеты, спирохеты.

Виды воздействия биовредителей на полимерные материалы и эластомеры

1. Защита от воздействия грызунов и насекомых должна базироваться на применении комплекса мероприятий, предотвращающих проникновение грызунов и насекомых к объектам.

Если полная защита помещений от проникновения грызунов и насекомых не обеспечивается, могут быть приняты дополнительные меры:

- установка ловушек, металлических сеток с соответствующим размером ячеек, отпугивающих устройств и др.;

- применение ядохимикатов, отравленных приманок, инсектицидов и др.

Для полной и надежной защиты от грызунов и насекомых кабели, рукава, гибкие шланги должны быть изготовлены с металлической оплеткой.

2. Повреждения полимеров микроорганизмами является распространенным явлением. Первое место занимают повреждения микрогрибками. При воз-

действии грибков полимеры изменяют цвет, структуру, ухудшается герметичность, прочность.

Биологическая стойкость полимерных материалов снижается в процессе их старения. По степени повреждаемости грибами в условиях эксплуатации все эластомеры на основе синтетических и натуральных каучуков, резины и ингредиенты резин разделяют на стойкие, полустойкие и нестойкие группы. Резины, не содержащие фунгицидных добавок, повреждаются более интенсивно. Характерными признаками биоповреждений резин являются потускнение поверхности, слизистые пятна, специфический запах, сетка мелких трещин, налет мицелия грибов, снижение диэлектрических свойств [25].

Принципы выбора и создания рецептуры резин РТИ для тропического климата

РТИ для тропического климата в зависимости от условий эксплуатации в соответствии с табл. 2 подразделяют на три категории – А, Н и П [26].

В течение многих лет (1960-1976) в Советском Союзе проводили ряд работ по оценке стойкости образцов резин многих марок на основе различных каучуков: СКИ-3, НК, СКМС-10, СКН-18, СКФ-32, СКТВ-1, СКЭП-50, СКЭПТ, наирит и комбинации каучуков СКН-18 + наирит, СКИ-3 + СКД и др. По оценке устойчивости резин к повреждению термитами испытания проводили на термитном полигоне в течение трех лет в условиях тропиков при Институте зоологии АН Туркменской ССР. Резины, содержащие тетраметилтиурамдисульфид, показали положительные результаты [27].

Таблица 2

Категория	Характеристика
А	Предназначены для работы на открытом воздухе
Н	Предназначены для работы под навесами, на верандах, в крытых транспортных средствах, палатках, не подвергаются воздействию солнечной радиации и дождя
П	Предназначены для работы в помещениях, не подвергаются резким изменениям температуры, режима внешней среды и воздействию солнечной радиации, дождя и пыли

Проводились также исследования стойкости широкого спектра резин на судах, ходивших в тропических широтах (Атлантика и Индийский океан). По результатам испытаний образцов был установлен гарантийный срок работо-

способности РТИ [28]. Испытания по стойкости резины к воздействию плесневых грибов показали, что наиболее устойчивыми являются резины на основе фторсодержащих каучуков, а также эластомеры, содержащие в своем соста-

ве тиурам не менее 1,5 массовой части на 100 массовых частей полимера [29].

Защитные средства для резин в тропическом климате

Защитные средства для резин от воздействия внешних климатических факторов зависят от категории РТИ (табл. 2) и их температуры эксплуатации.

Резины на основе стойких к старению каучуков (СКФ, СКТВ, СКЭПТ) могут изготавливаться по обычным рецептам и не требовать дополнительной защиты [24, 28] согласно исходным данным ГП «КБ «Южное».

Для резин на основе бутилкаучука, наирита, НК СКИ-3, наирит + СКН в качестве защиты от старения широко применяются противостарители: диафен, ацетонанил, нафтам-2, параоксизезон и их комбинации в дозировках 1,5-2,0 массовой части на 100 массовых частей каучука.

В качестве агентов физической защиты от воздействия озона предусматриваются в отдельных случаях воскоподобные материалы (озокерит, Аф-1, антилюкс и др.).

Однако надо иметь в виду, что в некоторых случаях введение в рецепт защитного воска может вызвать снижение адгезионных свойств.

Выводы по выбору материалов для создания рукавов специального назначения

1. Приведены и обоснованы критерии по выбору материалов для рукавов УС систем термостатирования РКН.

2. Дана характеристика каучуков и основных компонентов, применяемых в резиновых смесях с учетом требований ГП «КБ «Южное» по разработке УС систем термостатирования.

3. Проведена оценка стойкости материалов в условиях воздействия биологических вредителей, внешних воздействующих факторов и рекомендованы средства защиты от них.

4. Проведен анализ возможных замен и поиска альтернативных производителей сырья для изготовления резиновых смесей специального назначения.

Рекомендации

На основании проработки патентов, научно-технической литературы, анализа требований ГП «КБ «Южное» к комплекту рукавов УС систем термостатирования по физико-механическим, защитным, теплофизическим параметрам, по внешним воздействующим факторам и методам борьбы против биологических вредителей выбраны и рекомендованы следующие материалы:

– основа резиновой смеси – каучук наирит плюс БНК;

– в качестве защиты от биологических вредителей – тетраметилтиурамдисульфид в количестве не менее 1,5 массовой части на 100 массовых частей каучука;

– для защиты от старения и внешних воздействующих факторов – противостарители ацетонанил и диафен.

Следует также активизировать разработку отечественной нормативной документации на резиновые смеси и изделия на их основе для объектов РКТ и их составных частей.

Список использованной литературы

1. Сырье и материалы // Инф. бюл. – М.: ГУП НИИШП, 1999. – №1. – 44 с.

2. Світлична Р. Ф., Лотаков В. С., Чумічева Н. П. Стан та перспективи використання каучуків нового покоління у гумовій промисловості України: Наук.-техн. звіт. – Київ: Хімічна промисловість України, 2001. – №3. – 13 с.

3. Нестерова Л. А., Резниченко С. В., Носкова Л. Ф. и др. Опыт применения парафинатного нитрильного каучука БНКС в рецептурах маслостойких резин различного назначения в АО «Уральский завод РТИ» // Тез. докл. на мед. конф. по каучуку и резине. – М., 2000. – №4. – 121 с.

4. Исследование по выбору оптимальных вариантов замены сырья и резин с установлением гарантийных сроков хранения и эксплуатации РТИ, комплектующих изделия спецтехники: Науч.-техн. отчет ДО-473-2002 ГП «УНИКТИ «ДИНТЭМ». – 2002. – 47 с.

5. Сырье и материалы // Инф. бюл. – М.: ГУП НИИШП, 1999. – №5. – 55 с.
6. Сырье и материалы // Инф. бюл. – М.: ГУП НИИШП, 2001. – №3. – 90 с.
7. Сырье и материалы // Инф. бюл. – М.: ГУП НИИШП, 2001. – №3. – 96 с.
8. Сырье и материалы // Инф. бюл. – М.: ГУП НИИШП, 2000. – №3. – 43 с.
9. Лотаков В. С., Евчик В. С., Утленко Е. В. и др. Исследование работоспособности резин с адгезионными добавками в резинометаллических клапанах. Производство шин, РТИ и АТИ. – М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1980. – №4. – С. 43-44.
10. Лотаков В. С., Евчик В. С., Маркова Л. А. и др. Исследование влияния щелочи на адгезионные свойства этиленпропиленовых вулканизатов. Каучук и резина: Науч.-техн. отчет ГП «УНИКТИ «ДИНТЭМ». – 1981. – №6. – С. 18-19.
11. Світлична Р. Ф., Богуцька Є. О., Лотаков В. С. та ін. Технічний вуглець серії N. Перспективи використання у гумових сумішах каучуків нового покоління: Науч.-техн. звіт. – Київ: Хімічна промисловість України, 2006. – №3. – С. 17-20.
12. Евчик В. С., Богуцкая Е. А., Хорольский М. С. Исследования по выбору оптимальных вариантов замены сырья и резин с установлением гарантийных сроков хранения и эксплуатации РТИ, комплектующих изделие 11К77: Науч.-техн. отчет ДО-468-2000, ГП «УНИКТИ «ДИНТЭМ». – 2000. – 55 с.
13. Нудельман З. Н., Лаврова Л. Н. Эффективная вулканизация фторкаучуков // Тез. докл. III Укр. междунар. науч.-техн. конф. резинщиков. – Днепропетровск, 2000. – 43 с.
14. Семенов Г. Д., Евчик В. С., Зайцева Т. П., Лотаков В. С. Перспективы использования новых вулканизирующих систем в резиновых смесях на основе фторэластомеров: Науч.-техн. отчет. – Киев: Химическая промышленность Украины, 2001. – №3. – 18 с.
15. Евчик В. С., Зайцева Т. П., Хорольский М. С. Исследования физико-механических характеристик резин на основе каучуков нового поколения: Науч.-техн. отчет ДО-387-89, ДФ ВНИИЭМИ. – Днепропетровск, 2000. – 61 с.
16. Белозеров Н. В. Технология резины. – М.: Химия, 1979. – 201 с.
17. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков. – М.: Химия, 1964. – 156 с.
18. Большой справочник резинщика в 2-х ч. Ч.1. Каучуки и ингредиенты/ Под общ. ред. С. В. Резниченко и Ю. Л. Морозова. – М.: Изд. центр «Техинформ», 2012. – 740 с.
19. Химия и технология полиуретанов/ Сб. докл. на конф. – Манчестер, 1967. – 254 с.
20. Дегтева Т. Г. и др. Влияние добавок на термическое старение резин и модельных уплотнений из СКЭП. Каучук и резина. – М.: 1984. – №8. – С. 17-19.
21. Лепетов В. А. Резиновые технические изделия. – Л.: Химия, 1976. – 440 с.
22. Лепетов В. А., Юрцев Л. Н. Расчеты и конструирование резиновых изделий и технологической оснастки. – М.: НППА «Истек», 2009. – 417 с.
23. Новые перспективные рукава и дефицитные и неперспективные каучуки, ингредиенты и материалы/ Рекомендация № 51-PM-22/38/57/50-1050-83. – М., 1983. – 42 с.
24. Корнев А. Е. и др. Технология эластомерных материалов. – М.: НППА «Истек», 2009. – 504 с.
25. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. – М.: Машиностроение, 1984. – 92 с.
26. Принципы построения рецептуры и применения резин для РТИ в тропическом исполнении: Рекомендация № 51-PM-26-48-66. – М., 1966. – 56 с.
27. Оценка устойчивости резин к повреждению термитами: Рекомендация № 51-PM-4-622-75. – М., 1975. – 36 с.
28. Увеличение сроков сохранения работоспособности РТИ в условиях тропического климата: Рекомендация № 51-PM-4-697-76. – М., 1976. – 23 с.
29. Оценка стойкости резин к воздействию плесневых грибков: Рекомендация № 51-PM-4-407-73. – М., 1976. – 42 с.

Статья поступила 03.10.2016