Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2010 3) 396-402
~ ~ ~

УДК 678. 8

Разработка резинополимерных армированных материалов для работы в условиях высоких давлений

Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов, О.Е. Попова, Е.Н. Воскресенская*
Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия 660049, Красноярск, ул.К.Маркса, 42 [1]

Received 3.12.2010, received in revised form 10.12.2010, accepted 17.12.2010

Разработан резинополимерный армированный материал, обладающий жесткостью, повышенной твердостью, необходимой прочностью, уникальной стойкостью к истиранию и сохраняющий эластичность. Показано, что оптимальными наполнителями для получения резинополимерных армированных материалов являются модифицированный СВМПЭ и вискозное волокно.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), каучук, армирующее волокно, эластомеры, истирание, уплотнения.

Введение

Треть выхода техники из строя происходит из-за отказа уплотнительных элементов в различных системах машин и механизмов. Основной материал, из которого производится большинство уплотнений, – эластомеры на основе традиционных каучуков. Тип каучука и состав наполнителей определяют свойства эластомеров и изделий из них [1]. Общим свойством этих материалов является эластичность, благодаря чему достигается высокая герметичность при определенных давлениях. Однако с увеличением давления эластичность начинает играть негативную роль – уплотнения начинают деформироваться, нарушается герметичность. Кроме того, при высоких давлениях возрастает контактный износ поверхности уплотнения. Для уменьшения эластичности и повышения каркасности в состав уплотнений вводят слои ткани, предварительно пропитанные резиновой смесью. Такие резинотканевые уплотнения принято называть шевронными.

В условиях возвратно-поступательного движения и высокого давления ресурс их работы сравнительно невысок. Помимо этого, недостатком их выступает высокая стоимость, обусловленная высоким процентом ручного труда при изготовлении.

В настоящее время для изготовления уплотнений все больше используют композитные материалы. Композит рассматривается как система волокон, склеенных матрицей с целью обеспечения совместной деформации

* Corresponding author E-mail address: sgend@icct.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

волокон и реализации высоких упругопрочностных характеристик в объемном материале. При высоких давлениях в такой системе возникает несколько альтернативных механизмов разрушения: дробление волокон, отслоение матрицы и другие [2].

Уплотнения с высокой каркасностью можно изготовить из чисто полимерных материалов (полиуретан, полиэтилен, фторопласт). Однако они имеют свой диапазон условий эксплуатации, и не всегда он удовлетворяет реальным условиям работы [3-5].

Перспективным направлением разработки новых материалов является создание многокомпонентных резинополимерных композиционных материалов, которые сочетают в себе свойства как отдельных полимеров, так и совершенно новые, недостижимые при использовании в композиционном материале только одного полимера [6]. Армирование таких композиционных материалов путем введения в них неориентированных волокон позволит придать определенную жесткость и обеспечит прочностные показатели изделию. Производство уплотнителей из такого материала сводит к минимуму применение ручного труда. Матрицей может быть как эластомер, так и полимер, а также их комбинации.

При проведении работ ориентировались на уплотнения, используемые на Красноярском металлургическом заводе (ООО «КраМЗ»). Манжеты и кольца применяются для штоков и цилиндров гидравлических устройств, работающих при высоких давлениях (до 63 МПа). В частности, ресурс работы шевронных манжет, по данным ООО «КраМЗ» в зависимости от скорости возвратно-поступательного движения плунжера составляет 300-700 ч. Основным фактором, определяющим ресурс шевронных манжет, является физический износ контактирующих поверхностей.

Цель работы – разработка износостойкого армированного конструкционного резинополимерного материала и получение на его основе уплотнительных изделий, обладающих высокой жесткостью и каркасностью при сохранении эластичности.

Экспериментальная часть

Исходя из целей работы выбрали стереорегулярный изопреновый каучук СКИ-3 с содержанием *цис*-1,4-звеньев 92-99 %. Резины на его основе характеризуются высокой эластичностью, морозостойкостью, хорошими динамическими свойствами, износостойкостью, стойкостью к действию слабых растворов кислот и щелочей.

При составлении рецептуры резиновой смеси, являющейся основой для получения конструкционного армированного материала, нами были использованы наиболее распространенные и доступные ингредиенты. В качестве активного наполнителя применяли технический углерод П-324, который, благодаря своей высокой удельной поверхности, выступает усиливающим наполнителем резиновых смесей и применяется для изделий, от которых требуется высокая усталостная выносливость, износостойкость и прочность.

При выборе содержания вулканизующей группы стремились к созданию резины с относительно низким модулем при сохранении ее прочностных свойств и высокой твердости. В связи с этим содержание серы в резине составляет 0,8 % относительно каучука. В качестве ускорителя взят сульфенамид Ц, обладающий большим индукционным периодом и высокой скоростью вулканизации в основном периоде. Активатором служат цинковые белила. Для предотвращения подвулканизации в резиновую смесь вводили фталевый ангидрид. В качестве диспергатора применяли стеариновую кислоту. Для уменьшения ста-

рения под воздействием динамических нагрузок в состав эластомерной матрицы вводили ацетонанил. В качестве мягчителя вводится нетоксол, уменьшающий вязкость резиновой смеси и улучшающий ее технологические свойства.

Смеси готовили на вальцах ПД 320 160/160 при начальной температуре поверхности валков 30 ± 5 °С.

Условную прочность при растяжении, относительное удлинение и остаточное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 270 на образцах типа 1 толщиной (2,0±0,2) мм на разрывной машине германского производства ZMGI 250. Твердость по Шор А определяли в соответствии с ГОСТ 263-75 твердомером 2033 ТИР. Испытания на истираемость проводили на машине «МИ-2» в соответствии с ГОСТ 426-77. Вулканизацию лабораторных образцов проводили на вулканизационном прессе 800х800 при температуре 165 °С при удельном давлении не менее 80 МПа.

Результаты и их обсуждение

Физико-механические характеристики полученной базовой резиновой смеси ШМ1-9 (без волокон и СВМПЭ) приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, базовая резина имеет высокую прочность при растяжении, хорошую эластичность; близкими параметрами обладают резиновые смеси на основе изопренового каучука СКИ-3 по ТУ38-005204-84, ТУ 005216-75. Полученная нами базовая резиновая смесь служит основой для введения в нее модифицированного СВМПЭ и волокна.

Для получения конструкционного материала, работающего в условиях повышенного износа, в качестве полимера-наполнителя базовой резиновой смеси вводили порошок модифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Модифицирование СВМПЭ производили на активаторе планетарном фрикционном дискретном типа АГО-2С [7-8]. Эта операция необходима, поскольку каучук и СВМПЭ являются полимерами разной природы и простое перемешивание не дает желаемого результата. Модифицированный СВМПЭ формирует на поверхности износостойкий слой, который придает материалу требуемые триботехнические свойства и позволяет сохранить работоспособность в условиях высоких нагрузок. Достоинством СВМПЭ считается его химическая инертность, высокая износостойкость. Использование СВМПЭ в составе резин приводит во всех случаях к увеличению стойкости к истиранию [1, 7]. Кроме того, введение модифицированного СВМПЭ сопровождается увеличением твердости и каркасности изделия. Симбиоз СВМПЭ с гибкими волокнами в рецептуре резин должен дать желаемый эффект.

В качестве армирующих материалов для введения в полученную базовую резиновую смесь использовали вискозные, полипропиленовые и полиэфирные (лавсан) синтетические волокна. Выбор волокон был сделан исходя из прочности и относительного удлинения волокон. Характеристики используемых волокон приведены в табл. 2.

Если волокно имеет бесконечную длину, то при растяжении волокно и матрица растягиваются одинаково. Тогда напряжения пропорциональны модулям упругости матрицы и волокна. Если волокна имеют ограниченную длину, то напряжение на концах волокон будет отсутствовать. При этом возникают касательные напряжения на границе волокно-матрица. Минимальный размер волокон определяется из условия прочности волокон и предела текучести матрицы. Чем короче волокно, тем меньше его эффективность. Исходя из этого минимальный размер

Таблица 1. Физико-механические характеристики базовой резиновой смеси ШМ1-9

Наименование показателя	Значение
Условная прочность при растяжении, МПа	21,3
Относительное удлинение при разрыве, %	480
Остаточное удлинение, %	6
Твердость по Шор А	63
Истираемость, $см^3$/кВт ·ч.	147

Таблица 2. Характеристики используемых синтетических волокон

Наименование волокна	Плотность, г/$см^3$	Линейная плотность, текс	Относительная прочность, сН/текс	Относит. удлинение при разрыве, %	Модуль деформации растяжения, ГПа	Число двойных изгибов до разрушения (нагрузка 100 МПа), тыс.
Вискозное обычное	1,50-1,56	0,17-0,56	16-25	19-26	3-5	7-16
Полипропиленовое	0,91-0,92	0,3-0,6	30-45	60-90	2-4	-
Полиэфирное (лавсан)	1,5-1,56	0,3-0,9	11-14	8-13	6-6,5	4,5-15

волокон должен быть не менее 6 мм с учетом неидеального расположения волокон по оси напряжений.

В ходе работы было выяснено, что для лучшего распределения нитей в резиновой смеси длина их отрезков должна быть не более 25-30 мм. В качестве таких волокон использовали отходы при производстве волокон, что удешевляет стоимость разрабатываемого материала. Отходы резали на отрезки длиной от 6 до 15 мм. Были исследованы различные дозировки армирующих волокон от 20 до 80 массовых частей относительно базового каучука. Волокна вводили в состав резиновой смеси при минимальном зазоре валков и температуре не выше 55 ^{0}С. Общее время смешивания 45-55 мин.

После введения в состав базовой смеси модифицированного СВМПЭ и волокон были получены резинополимерные армированные материалы с характеристиками, представленными в табл. 3.

Из полученных материалов были изготовлены опытные образцы уплотнений в соответствии с размерами, указанными в ГОСТ 22704-77.

Из табл. 3 видно, что с увеличением содержания вводимых волокон характеристики ведут себя по-разному. Так, с увеличением содержания полипропиленовых волокон растет прочность материала и истираемость, в то время как при введении лавсана и вискозного волокна прочность и истираемость уменьшаются. Это можно объяснить тем, что прочность полипропиленовых волокон выше. Прочность лавсановых волокон минимальная среди исследованных образцов, соответственно, прочность армированного лавсаном материала является минимальной и падает с увеличением содержания волокон. Истираемость определяется совокупностью причин и оказывается минимальной при введении вискозного волокна. Удлинение при разрыве во всех случаях уменьшается, поскольку во-

Таблица 3. Характеристики резинополимерного армированного материала

Наименование показателей	ШМ1-9П 25	ШМ1-9П 50	ШМ1-9П 70	ШМ1-9Л 32	ШМ1-9Л 64	ШМ1- 9Л80	ШМ1-9В 25	ШМ1-9В 50	ШМ1-9В70
Тип волокна. Содержание относительно каучука, %	П-пропилен 25	П-пропилен 50	П-пропилен 70	Лавсан 32	Лавсан 64	Лавсан 80	Вискоза 25	Вискоза 50	Вискоза 70
Усл. прочность при растяжении, МПа	5,9	6,3	6,8	6,2	5,0	4,7	7,7	7,3	6,4
Относительное удлинение при разрыве, %	20	16	4	49	40	40	65	53	41
Остаточное удлинение, %	4	4	-	8	4	4	8	2	2
Твердость по Шор А	89	90	94	93	93	95	86	93	96
Истираемость, $см^3$/кВт ч	49,7	52,6	84,9	133,1	84,1	36,3	88,6	47,1	32,2

Таблица 4. Результаты промышленных испытаний опытных партий манжет

№ п/п	Тип оборудования	Размер уплотнений, мм	Число ходов в мин	Ход плунжера, мм	Кол-во в комплекте, шт.	Существующий ресурс уплотнений, ч	Фактический ресурс опытных уплотнений, ч	Увеличение рабочего ресурса
1	Насос Г-305 А	50х70	130	350	5	300	528	1,6
2	Пресс П-8743	20х35	1	350	6	300	1200 Находятся в эксплуатации	более 6
2	Пресс П-8743	250х290	1	1000	6	670	900 находятся в эксплуатации	более 1,5
3	Пресс П-8743	150х180	1	1300	5	700	900 находятся в эксплуатации	более 1,3
4	Пресс ПА 8739	Кольцо 80х68	1	2160	5	240	2160 находятся в эксплуатации	более 9

локна тянутся во много раз меньше резиновой матрицы. Твердость увеличивается с введением волокон во всех случаях.

Из табл. 3 следует, что лучшим материалом для изготовления уплотнений является резинополимерная смесь ШМ1-9В 50 или ШМ1-9В 70. Однако выбор материала для изготовления уплотнений определяется не только техническими характеристиками материала, но и технологичностью работы с ним на стандартном оборудовании. После изготовления опытной партии уплотнений было установлено, что из материала ШМ1-9В 70 не всегда удается получить уплотнения с ровными краями и чистой контактной поверхностью. По-видимому, повышенная твердость материала не позволяет на данном технологическом оборудовании получить уплотнения с высокой чистотой поверхности.

Из разработанного ШМ1-9В 50 материала были изготовлены уплотнения и переданы на опытную эксплуатацию на ООО «КраМЗ». В качестве рабочей жидкости использовалась вода с содержанием эмульсола СП-3 в количестве 0.8 %. Результаты промышленных испытаний приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что уплотнения из разработанного материала обладают большим рабочим ресурсом. При этом подавляющее число экспериментальных уплотнений продолжает находиться в работе.

Выводы

Разработан резинополимерный армированный материал, обладающий жесткостью, повышенной твердостью, необходимой прочностью, уникальной стойкостью к истиранию и сохраняющий эластичность.

Экспериментально установлено, что оптимальными наполнителями для получения резинополимерных армированных материалов являются модифицированный СВМПЭ и вискозное волокно.

Установлено, что в производственных условиях ресурс уплотнений, изготовленных из разработанных материалов, превышает существующий аналог в 1,5-9 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

Список литературы

1. Соколова М.Д., Адрианова О.А., Черский И.Н., Попов С.Н. Физико-механические и триботехнические свойства модифицированных резин для подвижных герметизаторов // Трение и износ. -1999. – № 4. – С. 406-411.

2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: Учеб. пособие/под ред. А.А.Берлина. – СПб.: Профессия, 2009. 560с.

3. Патент РФ № 2072921. Плужнов С.К., Мурадян Э.Х., Козлова Т.С., Морозова М.Р., Казаков Ю.М., Кисанова Н.Н., Щеславская Т.А. Композиционный материал (1997)

4. Патент КНР (CN) 1454928. Yang Fanwen. Ultrahigh wear-resistant thermoplastic elastomer material for shoe-sole. (2003).

5. Stephens, C. P.; Benson, R. S.; Ling, X.; Song, H.; Ham, H. J.; Buchanan, R. A.; Chipara, M Proton irradiation of ultra high molecular weight polyethylene for space applications// Materials Science and Engineering, University of Tennessee, Knoxville, TN, USA. e-Polymers (2008) P. 514-521.

6. Селютин Г.Е., Ермакова З.А., Гаврилов Ю.Ю., В.А.Ворошилов, В.Е.Редькин Влияние новых модифицирующих добавок на физико-механические свойства резины В-14// Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. – Красноярск, 2006. – С.315-317.

7. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская Е.Н., Захаров В.А., Никитин В.Е., Полубояров В.А. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования //Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т.18, №3. – С.375-388.

8. Патент № 2381242. МПК C08L 23/26 (2006.01), B82B 1/00 (2006.01). Композиционный износостойкий материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)/ Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Попова О.Е., Воскресенская Е.Н., Полубояров В.А., Ворошилов В.А., Турушев А.В. Заявка № 2381242. Заявлено 15.04.2008 г. Опубл. 10.02.2010 г. Бюл. № 4.

Development of a Rubber-Polymer Constructive Reinforced Materials to Operate under Conditions of Powerful Deformation

Gennady E. Selyutin, Yuri Yu. Gavrilov, Olympiada E. Popova and Elena N. Voskresenskaya
Institute of Chemistry & Chemical Technology SB RAS, 42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

A rubber-polymer reinforced materials with high rigidity and hardness, required mechanical strength, unique abrasion resistance and essential flexibility were developed. It was shown that modified ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and viscose fibre are the best fillers to produce the rubber-polymer reinforced materials.

Keywords: ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), rubber, reinforced fibre, elastomer, abrasion.