

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»;

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



Гаврилов Юрий Юрьевич

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С ДОБАВКАМИ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОЙ
СТРУКТУРНОЙ ИЕРАРХИИ
ДЛЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ УПЛОТНЕНИЙ
С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Редькин Виктор Ефимович

Красноярск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 АНАЛИЗ ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ УПЛОТНЕНИЙ (РТУ)	12
1.1 Модифицирование резиновых смесей (объемная модификация)	13
1.2 Модифицирование поверхности РТУ (поверхностная модификация)..	24
Выводы по главе	31
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	32
2.1 Объекты исследования	32
2.2 Методы исследования дисперсных наполнителей и резинопolyмерных композиционных материалов (РПКМ).....	32
2.2.1 Метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.....	32
2.2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	32
2.2.3 Рентгенофазовый анализ (РФА)	33
2.2.4 Метод оптической микроскопии	33
2.2.5 Метод ИК-спектроскопии	33
2.3 Изготовление образцов для физико-механических испытаний РПКМ.....	34
2.4 Физико-механические испытания РПКМ и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)	36
3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МОДИФИКАЦИЕЙ РЕЗИНЫ ПОРОШКАМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРНОЙ ИЕРАРХИИ	39
3.1 Обоснование выбора базового рецепта и наполнителя	39
3.2 Подбор модификаторов	43
3.3 Технология приготовления композиционного материала (РПКМ).....	47
3.3.1 Подготовка ингредиентов перед смешением	48
3.3.2 Смешение ингредиентов	48
3.4 Определение оптимальной дозировки модификаторов	50
3.5 Подбор дозировок СВМПЭ с различными модификаторами для получения «матрицы» для дальнейших исследований	52

3.6	Механоактивация СВМПЭ (технология, режимы).....	57
3.7	Изучение влияния механоактивированного СВМПЭ на физико-механические характеристики РПКМ.....	65
3.7.1	Выявление взаимосвязи между молекулярной массой СВМПЭ и эксплуатационными характеристиками полученных материалов.....	69
3.8	Изготовление опытных образцов для промышленных испытаний	74
	Выводы по главе.....	75
	4 РАЗРАБОТКА СОСТАВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ УПЛОТНЕНИЙ	77
4.1	Обоснование предлагаемого метода обработки уплотнений	77
4.2	Выбор исходных компонентов	77
4.3	Подготовка компонентов.....	79
4.4	Получение рабочих суспензий.....	82
4.5	Подготовка поверхности РТУ для нанесения защитного покрытия	83
4.6	Технология нанесения защитного покрытия	83
4.7	Разработка стенда для сравнительных триботехнических испытаний	84
4.8	Результаты испытаний разработанных составов	86
4.9	Результаты производственных испытаний.....	91
	Выводы по главе.....	94
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	95
	Список сокращений	97
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	98
	ПРИЛОЖЕНИЯ	115
	Приложение 1 – Акт испытаний (ОАО «КраМЗ»)	115
	Приложение 2 – Акт испытаний (ГС СО РАН, г. Новосибирск)	116
	Приложение 3 – Акт передачи технологии (ООО «КРАСЭЛАСТ»)	117
	Приложение 4 – Акт испытаний (ОАО «Сибинстрем»)	119
	Приложение 5 – Акт испытаний (ОАО «Сибинстрем»)	120

ВВЕДЕНИЕ

Повышение надежности и долговечности машин непосредственно связаны с развитием фундаментальных и прикладных исследований в области трения, смазок и износа, поскольку именно подвижные сопряжения являются наименее надежными элементами техники и вызывают огромные материальные и энергетические потери.

К одним из наиболее распространенных в технике подвижных сопряжений относятся резинотехнические уплотнения (РТУ). Они являются важными элементами машин. Часто именно рабочий ресурс РТУ в значительной степени определяет надежность и долговечность машин в целом. При отказе уплотнений во многих случаях не реализуется принцип работы машины или увеличивается вероятность аварийных ситуаций, угрожающих безопасности людей.

Настоящая работа посвящена решению одной из важнейших проблем современного практического материаловедения – созданию нового поколения композиционных материалов для РТУ машин и механизмов, работающих в условиях интенсивного абразивного износа при пониженных температурах. Значимость этой работы сложно переоценить, т.к. она обусловлена следующим:

- во первых, существенная часть отказов и аварий машин и механизмов, в особенности, работающих в условиях Севера и Сибири, вызывается качеством резинотехнических уплотнений;
- во-вторых, существенным ростом горнодобывающей промышленности и техники в этих регионах.

Уплотнения предназначены для обеспечения требуемой степени герметичности. «Отказы», возникающие в результате эксплуатации уплотнений, вызываются рядом факторов: наличием скрытых дефектов эластомерного материала или разрушением уплотнителя при чрезмерных деформациях (внезапные отказы), а также воздействием термических факторов, изменением внутренней структуры и свойств резины в результате ее старения («внутренний износ») и изменением размеров уплотнения («внешний износ») – (постепенные

отказы). Наиболее распространенной причиной потери работоспособности уплотнений является внешний износ. Как показано в работе В.В. Буренина /1/, предполагается, что именно «износные» отказы уплотнений определяют их работоспособность.

В настоящее время для увеличения сроков службы уплотнений широко используют различные способы поверхностных упрочнений, в том числе модифицирующие добавки и композиционные полимерные покрытия.

В зависимости от условий эксплуатации, к резинам, применяемым для производства РТУ, предъявляется комплекс определенных требований, включающий в себя такие характеристики, как жесткость, эластичность, стойкость при высоких и низких температурах, механическую прочность, стойкость к действию различных веществ (смазочных материалов, топлива, кислот, щелочей и многих других), электроизолирующие свойства, цвет, нетоксичность и т.д. Это ставит весьма сложные задачи по созданию материалов с нужным комплексом свойств.

Современные резинопolyмерные композиционные материалы (РПКМ) позволяют решить задачу повышения эксплуатационного ресурса и надежности машин, обеспечив при этом значительные материальные выгоды и экономический эффект /2 – 4/.

Для улучшения антифрикционных свойств уплотнений применяют различные методы: введение антифрикционных добавок, поверхностную модификацию фторсодержащими, полимерными, композиционными или фторлоновыми покрытиями, бромирование и др. /5/.

Выбор направления создания РПКМ обусловлен конкретными требованиями: экономическими, конструктивными, технологическими, эксплуатационными и др.

Создание РПКМ, сочетающих в себе как свойства отдельных полимеров, так и совершенно новые, недостижимые при использовании одного полимера, является перспективным направлением разработки новых эластомерных материалов.

Актуальность темы исследования

В конструкции современных машин и механизмов имеется значительное количество уплотнительных устройств, от работоспособности, надежности и долговечности которых зависит в значительной степени надежность функционирования всего механизма. Материалы РТУ, применяемые в современном отечественном машиностроении, не обладают достаточной морозо- и износостойкостью. Для техники Сибири и Севера, где основной объем работы производится на открытом воздухе, низкая работоспособность уплотнений становится причиной от 30 до 50 % отказов, что приводит к простоям техники, и к затратам на ремонтно-восстановительные работы. Как показывает анализ эффективности работы этой техники, ее производительность в зимний период снижается в 1,5 раза, наработка до отказа падает в 2...3 раза, фактический срок службы сокращается в 2...3,5 раза /6/. Исходя из вышеизложенного следует, что новые исследования по разработке перспективных антифрикционных материалов с улучшенным комплексом физико-механических свойств, которые смогут обеспечить работоспособность и необходимый ресурс РТУ в экстремальных условиях, является актуальной проблемой экономического развития северных регионов страны.

В настоящей работе предлагается два способа улучшения эксплуатационных характеристик резинотехнических уплотнений:

- разработка РПКМ для изготовления РТУ с улучшенными эксплуатационными характеристиками;
- создание защитного слоя на поверхности РТУ, обеспечивающего увеличение ресурса.

Целью работы является:

- создание маслобензостойких резинопolyмерных композиционных материалов с заданными свойствами для РТУ, работающих в среде масел при низких температурах и в абразивной среде;
- создание защитного слоя на поверхности РТУ, работающих в режиме сухого трения или водной среде.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие Задачи:

1. Разработать маслобензостойкие РПКМ на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АН (БНКС) и механоактивированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с улучшенными эксплуатационными свойствами.
2. Разработать технологию механоактивации смеси порошков СВМПЭ и порошков как обычной дисперсности (1 – 40мкм), так и ультрадисперсных.
3. Снизить температуру хрупкости и уменьшить истираемость полученных резинопolyмерных композиционных материалов, по сравнению с серийной резиновой смесью «В-14».
4. Разработать защитный состав и способ его нанесения на поверхности уплотнений.
5. Исследовать возможность и предложить технологию измельчения частиц гидратированного силиката магния, используя метод механоактивации.
6. Определить физико-механические и эксплуатационные свойства полученных композиционных материалов и РТУ.

Объекты исследования:

- РПКМ на основе бутадиен-нитрильного каучука и модифицированного СВМПЭ;
- наполнители – дисперсные порошки различной структурной иерархии.

Научная новизна:

- впервые применен метод модифицирования СВМПЭ карбосилом или карбидом кремния с последующей механоактивацией. Обоснованы режимы механоактивации. Объяснены явления, происходящие в процессе механоактивации и приводящие к увеличению эластических свойств и морозостойкости композиционного материала. Показано, что эффективным критерием механоактивации является интенсивность и ширина полос деформационных CH_2 колебаний СВМПЭ;

- установлено оптимальное время измельчения гидратированного силиката магния (размерностью до 0,04 мкм) на активаторе «АГО-2С», которое составило 5 мин. в водной среде (15% воды), при центростремительном ускорении барабанов 1000 м/с^{-2} .

Практическая значимость

- Созданы маслобензостойкие РПКМ с заданными свойствами на основе бутадиен-нитрильного каучука и СВМПЭ, модифицированного порошками различной дисперсности, с последующей механоактивацией для уплотнений, работающих в среде масел при низких температурах и в абразивной среде;

- разработан состав защитного покрытия на РПКМ и способ его нанесения на рабочие поверхности РТУ, работающих в режиме сухого трения или водной среде (рабочий ресурс увеличен до 8 раз в водной среде).

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке задач, отработке технологии изготовления лабораторных образцов и изделий (РТУ), анализе полученных результатов, подготовке отчетов и патентов. Лично им получены основные экспериментальные результаты.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных спектральных методов научных исследований, воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных различными методами, высокими техническими и эксплуатационными характеристиками разработанных материалов и изделий на их основе.

Автор выражает особую благодарность за помощь в проведении данной работы кандидату технических наук, ведущему научному сотруднику ИХХТ СО РАН **Г.Е. Селютину**, ведущему технологу лаборатории 7 ИХХТ СО РАН **О.Е. Поповой** и доктору химических наук, профессору, ведущему научному сотруднику ИХТТ и МХ СО РАН **В.А. Полубоярову**, совместные исследования с которыми способствовали формированию изложенных в диссертации положений.

За проведенные спектральные исследования и помощь в интерпретации результатов автор выражает благодарность кандидату химических наук, старшему научному сотруднику ИХХТ СО РАН **Н.И. Павленко** и младшему научному сотруднику ИХХТ СО РАН **И.В. Корольковой**.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выбор исходных компонентов и разработка состава маслобензостойких резинопolyмерных композиционных материалов для изготовления РТУ с улучшенными эксплуатационными свойствами.

2. Выбор исходных компонентов, разработка состава и способ его нанесения на поверхности РТУ с целью улучшения эксплуатационных характеристик.

3. Результаты влияния механоактивации при введении дисперсных порошков различной структурной иерархии в СВМПЭ на структуру и свойства полученных РПКМ.

4. Физико-механические и эксплуатационные характеристики полученных РПКМ и РТУ, разработанных на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АН и СВМПЭ, модифицированного порошками различной дисперсности.

5. Результаты промышленных испытаний изделий на основе разработанных материалов.

Использование полученных результатов

1. Получено 9 патентов на разработанные РПКМ.

2. Технология поверхностного модифицирования внедрена на ОАО «ГМК «Норильский никель» с экономическим эффектом около одного миллиона рублей в год (ресурс увеличен до 8 раз – в водной среде).

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на:

- совместных семинарах кафедры «Высокоэнергетические процессы обработки материалов» СФУ (ранее КГТУ) и проблемной научно-исследовательской лаборатории ультрадисперсных материалов СФУ;

- семинарах ИХХТ СО РАН;

- Втором Евразийском Симпозиуме «Полимерные композиционные материалы и изделия для эксплуатации в условиях холодного климата (Якутск, 2004, 16-20 август);

- 47-й научно-технической конференции студентов, сотрудников и преподавателей КГТУ «Увеличение рабочего ресурса уплотнений за счет применения ультрадисперсных порошковых наполнителей на основе полимеров» (47-я научно-техническая конференция студентов, сотрудников и преподавателей КГТУ: Секция «Новые материалы и технологии». – Красноярск, 2005);

- Всероссийских НТК с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (IV Ставеровские чтения. 2006г. и V Ставеровские чтения. 2009 г.) – Красноярск;

- Первой международной конференции «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина (Нано-2008). Минск, 22-25 апреля 2008 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке:

- Государственного контракта с Федеральным агентством по науке и инновациям (Роснаука) № 02.513.11.3218 от 16 мая 2007 г. «Разработка научно-технологических основ получения новых нанокomпозиционных полимерных материалов конструкционного назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), модифицированного ультра- и нанодисперсными порошками», шифр 2007-3-1.3-26-03-021;

- Государственного контракта с Федеральным агентством по промышленности (Роспром) № ПБ/07/429/НТБ/к от 18.07.2007 г. «Технологии производства нового поколения полимерных композиционных материалов, включая материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полиакрилонитрила, для экстремальных условий эксплуатации», шифр – «Экстрим»;

- Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект от 10.03.2010 г. «Разработка технологии получения резинопolyмерных конструкционных армированных материалов для работы в условиях высоких нагрузок»).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 25 работ, в том числе 3 статьи из перечня, рекомендованного ВАК, 3 статьи в сборнике трудов, 10 тезисов докладов на конференциях, 9 патентов.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста (в т.ч. приложения), содержит 19 рисунков, 21 таблица. Список литературы состоит из 121 наименований.

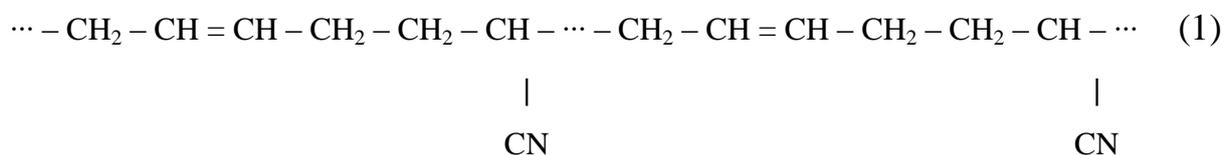
1 АНАЛИЗ ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ резиновых уплотнений (РТУ)

Повышение безотказности, долговечности и надежности конструкционных материалов, применяемых в современном машиностроении, является одной из приоритетных задач. Эта задача в значительной степени касается и полимерных материалов, которые широко используются для изготовления уплотнительных деталей различных устройств. По своим физико-механическим свойствам полимеры существенно отличаются от металлов /7/. Однако высокий (часто более 1) коэффициент трения большинства марок резин обуславливает их повышенный износ и преждевременную потерю герметизирующей способности. При неподвижном контакте под нагрузкой нередко наблюдается прилипание резины к ответной поверхности. Эти недостатки чаще проявляются в случаях, когда уплотнительные элементы вынуждены работать в экстремальных условиях (высокие и низкие температуры, большие давления, вакуум и т. д.). Именно в этих случаях наиболее часто применяются резины на основе силоксановых каучуков. Температура, при которой они эксплуатируются, достигает 180 °С, но кратковременно они могут использоваться и при более высоких температурах /8/. Это обусловлено, в первую очередь, их стойкостью к тепловому старению и сохранению эластичности при низких температурах, как показано в работе Э.Ф. Абдрашитова /9/. Недостатком силоксановых каучуков является их высокая стоимость.

Для изготовления РТУ, работающих в условиях масла и бензина, широко используют бутадиеннитрильные каучуки (БНКС) с различным содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК), которые получают радикальной полимеризацией в водных эмульсиях /10/. С увеличением содержания НАК в каучуке улучшаются такие свойства вулканизаторов, как износостойкость, масло – и бензостойкость, прочность, но значительно ухудшается морозостойкость. Этим и обусловлено применение в зонах холодного климата резины на основе каучука БНКС-18АН, содержащего наименьшее количество НАК из

промышленно выпускаемых марок БНКС. Исходными мономерами служат бутадиен-1,3 и НАК. Молекулы БНКС состоят из чередующихся звеньев бутадиена, полимеризующихся в основном в положении 1,4 и частично в положении 1,2 и НАК.

Структурная формула БНКС:



БНКС относится к некристаллизующимся каучукам.

Основной особенностью БНКС является наличие полярных нитрильных групп, которые придают ему специфические свойства: стойкость к действию масел и алифатических углеводородов, повышенную теплостойкость, но пониженные эластичность, морозостойкость и триботехнические свойства.

Одним из путей повышения работоспособности резин для уплотнений является улучшение их антифрикционных свойств. Последнее достигается введением в их состав специальных добавок (объемная модификация) /11 – 15/ или использованием различных методов физического и химического воздействия на поверхность резиновых уплотнений (поверхностная модификация).

1.1 Модифицирование резиновых смесей (объемная модификация)

Одним из наиболее эффективных методов модифицирования резин является метод совмещения каучуков с полимерами. Наиболее распространенными полимерными наполнителями для резин являются полиэтилены различных марок. Полиэтилен обладает высокой химической стойкостью, механической прочностью, износостойкостью. Его свойства описаны в работе 1. Harvey /16/. Полиэтилен хорошо обрабатывается на технологическом оборудовании. Эти свойства являются основой для его использования в качестве ингредиента резиновых смесей.

В работе А.Г. Шварца и Б.Н. Динзбурга /17/ показано, что улучшение свойств резин происходит при введении в них полиэтиленов низкого давления (ПЭНД), причем, чем выше молекулярная масса полиэтилена, тем выше усиливающий эффект. При введении ПЭНД в резины существенно повышается их прочность и износостойкость, снижается коэффициент трения, улучшаются усталостные свойства. В этой связи большой интерес вызывает использование сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), относящегося к классу ПЭНД, но обладающего уникальными структурными и физико-механическими свойствами.

Для защиты оборудования от ударных воздействий используют двухслойные изделия из СВМПЭ и резины /18/. Нижний резиновый слой обеспечивает необходимые свойства пластичности, а верхний слой из СВМПЭ – низкий коэффициент трения и высокую стойкость к истиранию.

В патенте Yang Fanwen (КНР) показано, что при введении СВМПЭ в состав резиновой подошвы увеличивается стойкость к истиранию /19/.

Материалы на основе СВМПЭ до настоящего времени остаются единственными, способными сохранять эластические свойства, необходимые для обеспечения работоспособности узлов трения в условиях низких температур и повышенных нагрузок и скоростей скольжения. СВМПЭ производится методом суспензионной полимеризации этилена в среде углеводородного растворителя с использованием современных нанесенных катализаторов типа Циглера-Натта /20 – 21/. Конечным продуктом процесса полимеризации является порошок СВМПЭ со средним размером частиц 50...200 мкм. Материал СВМПЭ обладает уникальным комплексом физико-механических свойств, востребован в разнообразных областях применения. Применение СВМПЭ как триботехнического материала обусловлено его высокой износостойкостью, увеличивающейся с ростом молекулярной массы, и низким коэффициентом трения (при трении без смазочного материала – 0,07...0,20; со смазыванием – 0,05...0,10).

Поведение СВМПЭ с точки зрения трибологии, в целом, незначительно отличается от поведения других кристаллических полимеров, в частности, ПТФЭ. Для СВМПЭ характерны аналогичные зависимости триботехнических характеристик от скорости скольжения, нагрузки и температуры. В процессе трения СВМПЭ также образуется пленка переноса на сопрягаемой поверхности /22/. Строение этой пленки по толщине неоднородно, что связано, вероятно, с низкой величиной поверхностной энергии этого полимера.

Свойства и применение СВМПЭ описаны в работах И.Н. Андреевой «Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности» /23/, Л.Н. Распопова «Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Синтез и свойства» /24/, в патенте Kerrinnes Heinz-Juergen и др. /25/.

Известно, что полиэтилены состоят из кристаллической и аморфной фазы /25/. Также известно, что СВМПЭ состоит из трех фаз, полностью кристаллической, полностью аморфной и промежуточной, как показано в работе D. Barron и C. Birkinshaw /26/. Так СВМПЭ со степенью кристалличности (50%) меньшей, чем у серийного ПЭНД (72%), т. е. с большей долей аморфной области, имеет более высокие прочностные, триботехнические, агрессивно – и морозостойкие характеристики за счет более развитого межмолекулярного взаимодействия, связанного с увеличением длины макромолекул.

Молекулярная масса является одним из важнейших параметров, определяющих физико-механические свойства полиэтилена. На рисунке 1.1 приведена зависимость истираемости СВМПЭ от молекулярной массы.

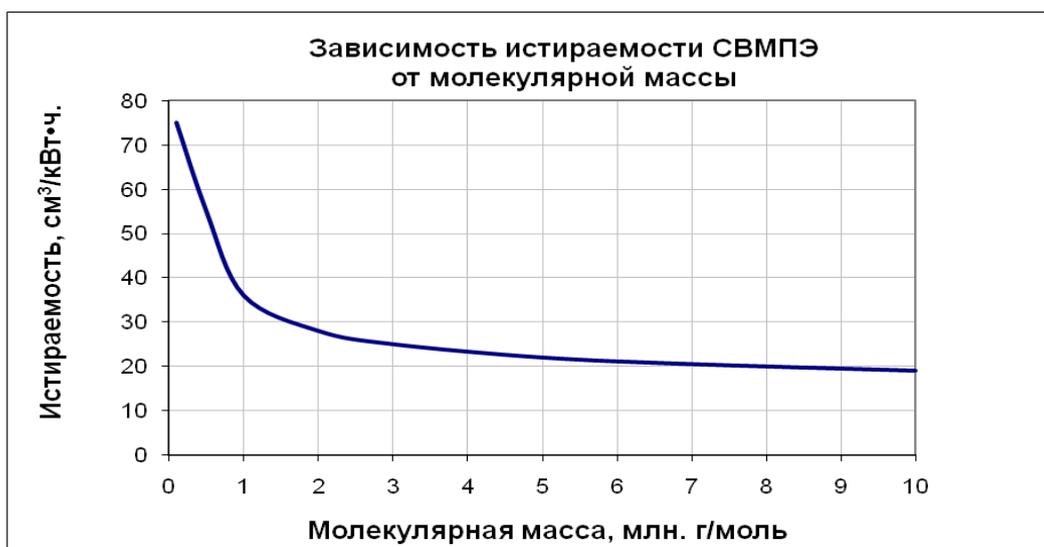


Рисунок 1.1 – Зависимость истираемости СВМПЭ от молекулярной массы

Как видно, с увеличением молекулярной массы наблюдается значительное улучшение показателя истираемости.

В работе И.Н. Андреевой и др. /27/ показано, что в СВМПЭ всегда имеется некоторое количество физических узлов (зацеплений) и «проходных» макромолекул. Все это способствует получению композиций с высокими прочностными характеристиками и высокой износостойкостью. В работе показана возможность совмещения объемной и поверхностной модификации /27/. СВМПЭ на поверхности обеспечивает высокий уровень триботехнических и агрессивностойких свойств. Образование двухфазной системы с различными (по прочности и морозостойкости) свойствами способствует улучшению усталостных и морозостойких свойств композиций.

Показатели эластичности РПКМ связывают с содержанием пластификатора. Однако повышение содержания пластификатора не решает кардинально проблему увеличения морозостойкости резин /28/, так как пластификатор вымывается углеводородными средами. Поскольку СВМПЭ не является хрупким даже при криогенных температурах и обладает рекордно низкой истираемостью, то применение его в составе резин должно существенно улучшить стойкость к истиранию и морозостойкость.

Для повышения стойкости к истиранию СВМПЭ применяют модифицирование его различными методами /29, 30/, что позволяет сохранить индивидуальность СВМПЭ и одновременно придать ему новые качества: высокие износостойкость, несущую способность, термостойкость, необходимые для эксплуатации в составе высоконагруженных узлов трения.

Как показано в работе Л.С. Пинчук /31/, модифицирование порошка СВМПЭ дисперсными частицами с использованием метода механоактивации приводит к увеличению поляризационного заряда. Благодаря его появлению, а также увеличению эффективной поверхности частиц СВМПЭ при механоактивации возможно усиление взаимодействий каучука и СВМПЭ частиц, в результате чего показатели эластичности могут улучшаться.

В работе Г.Е. Селютина и др. /32/ было показано, что размеры вводимых частиц должны быть значительно меньше частиц СВМПЭ. При малых размерах вводимых частиц и концентрациях до 1 % происходит увеличение показателя прочности на разрыв. Дальнейшее увеличение вводимых частиц приводит к его снижению. Полученные результаты можно объяснить, используя модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители, которая предложена в работе Л.С. Пинчук и др. /31/ (рисунок 1.2).

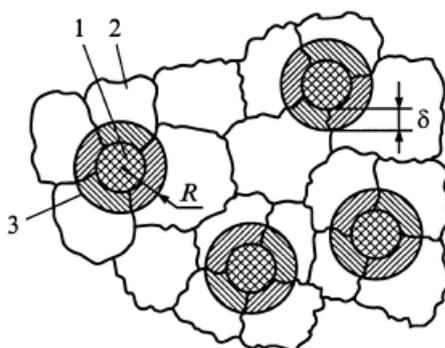


Рисунок 1.2 – Схема формирования структуры полимера при его наполнении модифицирующими керамическими частицами

1 – частица модификатора;

2 – частица полимера;

z – поверхностный слой полимера на границе с модифицирующей частицей;

R – радиус действия поля поляризационного заряда частицы;

δ – толщина поверхностного слоя.

В этой работе методом термостимулированной деполяризации показано наличие спонтанного поляризационного заряда в наполненных термопластах. Установлено, что поляризационное поле частиц наполнителя вызывает наведение дипольных моментов и дополнительных электростатических взаимодействий в полимере, за счет чего увеличивается прочность. Зарегистрированы изменения кристалличности и температуры плавления термопласта в этом слое.

S.V. Panin /33/ и A.A. Okhlopkoва /34/ сделали заключение о многократном увеличении износостойкости СВМПЭ при его модифицировании введением частиц неорганических материалов с использованием метода механохимии.

При введении ультрадисперсных частиц активированной шпинели меди с размерами порядка 0,1 мкм уменьшается коэффициент трения при одновременном росте износостойкости /35/. Полученные композиты обладают повышенной ударной вязкостью /36, 37/. Значительный рост износостойкости наблюдался также при введении в СВМПЭ многослойных углеродных нанотрубок /38/.

При введении короткорубленного углеродного волокна до 15 массовых % (масс. %) в СВМПЭ наблюдается как улучшение одних показателей, так и ухудшение других /39, 40/.

В работе В.Н. Адери́ха /41/ показано, что при модификации СВМПЭ аэросилом повышается его кристалличность, твердость и уменьшается изнашивание при трении о стальной вал.

Наполнение СВМПЭ графитом до 40 масс. % приводит к увеличению pv -фактора (p - давление, v - скорость) до 3-4 МПа·м/с и уменьшению на порядок скорости изнашивания полимерного композита /42/. Так же, на скорость изнашивания влияет характер контактирующей поверхности /43/. Подобные закономерности в изменении технических характеристик и свойств были

получены при наполнении фторопластов частицами различной иерархии, т.е. различной природы и размерности /39 – 43, 44 – 47/.

Введение добавок неорганических частиц различной структурной иерархии – аэросила, талька, оксидов алюминия, фуллереновой сажи, как показано в работах Feng Yang /48/, G.E Selyutin, /49/, А.Д. Помогайло /50/, Б.М. Гинзбурга /51/, улучшает физико-механические свойства полимеров. При этом повышаются стойкость к истиранию и растрескиванию, изменяется и ряд других свойств.

Основными задачами при разработке новых РПКМ для изготовления РТУ являются улучшение таких важных свойств как износо-, масло-, бензо- и морозостойкость. Существуют различные рецепты и способы получения морозо- и износостойких материалов /49 – 55, 57 – 59/. Высокая материалоемкость резинотехнической промышленности (рецептуры резиновых смесей содержат до десятка ингредиентов) вызывает большие трудности, как при разработке новой рецептуры резиновых смесей, так и при переходе к серийному выпуску продукции. Поэтому модификацию резинотехнических композиций наиболее целесообразно производить на основе существующей рецептуры смесей с учетом целенаправленного улучшения потребительских свойств, применительно к условиям эксплуатации. Наиболее удачными для маслобензостойких изделий в России следует считать резинотехнические композиции на основе каучука БНКС-18АН и производных резин марок «В-14» /56/.

В работе М.Д. Соколовой /57/ модифицирование резины «В-14» введением СВМПЭ привело к значительному улучшению важнейших эксплуатационных свойств: износостойкость возросла на 25 %, коэффициент трения снизился до 40 %, температура в зоне трения снизилась в среднем на 10...15 °С, массовый износ уменьшился на 35...65 %, в зависимости от наполнения. При этом ухудшились показатели эластичности, которые обусловлены отличиями в природе поверхностных групп каучуков и полиэтилена. Два полимера различных по природе не взаимодействуют между собой. Введение СВМПЭ позволило уменьшить степень набухания на 35 %. Морозостойкость материала возросла по сравнению с резиной, не наполненной СВМПЭ. Таким образом, получены

материалы на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 и сверхвысокомолекулярного полиэтилена с улучшенными эксплуатационными свойствами и повышенной долговечностью, предназначенные для использования в уплотнительной технике /57/. При этом разработанные материалы имеют пониженные прочностные характеристики и низкую эластичность.

В патенте /58/ представлена маслобензостойкая резиновая смесь, на основе трех каучуков (бутадиен-нитрильный БНКС-40АМН, изопреновый СКИ-3, метилстирольный СКМС-30 АРКМ-15). Изобретение позволяет снизить себестоимость резиновой смеси за счет введения более дешевых технологических добавок, а также повысить условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, снизить показатели истираемости.

Существуют способы модифицирования резины с последующей обработкой поверхности готового РТУ, один из которых представлен в патенте /59/. Указанный способ включает введение в состав резиновой смеси модифицирующих добавок (порошок оксида металла, порошок карбида металла, дисперсия политетрафторэтилена в минеральном масле, фторированный эфир, фторированный спирт-теломер, парафин, в количестве 0,2-40,0 массовых частей (масс. ч.) и заключительную обработку готового изделия фторсодержащим веществом – смесью фтора с инертным газом или смеси фтора и кислорода с инертным газом.

В качестве модифицирующих добавок так же применяются и другие материалы: силикаты магния, карбид кремния /60/, карбосил, аэросил.

Известно, что материалы на основе ПТФЭ и ультрадисперсных детонационных алмазов отличаются повышенной нагрузочной способностью. Порошки ультрадисперсных детонационных алмазов, полученные детонационным методом из взрывчатых веществ с недостаточным кислородным балансом /61/, обладают рядом специфических свойств, обеспечивающих их применение в качестве модификаторов структуры полимеров: высокая каталитическая способность и химическая активность при температуре 200...400 °С, аномально высокие значения коэффициента поглощения электромагнитного

излучения в УФ-видимой, ИК-областях спектра и в радиочастотном диапазонах /62/.

В работе П.Н. Брощевой /63/ исследованы физико-механические и триботехнические характеристики, а также, структура ПТФЭ, наполненного природными алмазными порошками (ПАП), подвергнутыми механическому активированию. Показано, что механическое активирование наполнителей существенно влияет на процессы формирования надмолекулярной структуры полимерной матрицы и приводит к улучшению эксплуатационных свойств композитов. Наполнение ПТФЭ активированными ПАП сопровождается процессами образования сферолитоподобных структур, имеющих четко выраженные границы. Частица ПАП выступает центром кристаллизации ПТФЭ, от которого идет рост и развитие сферолитных образований. Увеличение времени активирования ПАП до пяти минут приводит к некоторому изменению геометрической формы и уменьшению размеров сферолитов. Сферолиты характеризуются однородной и несколько вытянутой формой, что свидетельствует об определенной ориентации макромолекул ПТФЭ, наполненного активированными ПАП. Данные электронно-микроскопических исследований хорошо согласуются с результатами триботехнических испытаний: наименьший износ зарегистрирован для композитов с более упорядоченной надмолекулярной структурой.

В работе О.А. Андриановой /64/ были исследованы РПКМ на основе ПТФЭ и УДА в качестве модификаторов. Однако механизм модифицирующего действия УДА до сих пор исследован недостаточно.

Материалы на основе ПТФЭ не имеют ограничений по химической стойкости и применению их в одной паре трения с металлическими и неметаллическими материалами, в условиях недостаточного количества смазочного материала и даже его отсутствии. Однако низкая износостойкость и склонность чистого ПТФЭ к текучести под нагрузкой позволяет использовать его в узлах трения лишь при невысоких удельных нагрузках и скоростях скольжения. Это вызывает необходимость разработки наполненных материалов на основе

ПТФЭ, которые по своим антифрикционным свойствам остаются близкими к исходному ПТФЭ, а по износостойкости и механической прочности значительно превосходят последний, как показано в работах Г.А. Голубева /65/ и Н.П. Истомина /66/.

В отличие от известных полимерных антифрикционных материалов, содержащих традиционные наполнители типа кокса и дисульфида молибдена, структура РПКМ с ультрадисперсными соединениями характеризуется, как более совершенная, мелкосферолитная, с высокой плотностью упаковки структурных элементов /65/. Локализуясь в граничных областях и координируясь друг с другом, частицы образуют кластерные структуры в объеме полимера. Это приводит к существенному повышению износостойкости композитов с высокодисперсными наполнителями при сохранении присущих ПТФЭ прочности, эластичности и химической стойкости.

Известно, что введение наполнителей в ПТФЭ может приводить к увеличению износостойкости в сотни раз, сопротивления ползучести в 2...3 раза, сопротивления деформации под нагрузкой до 60 %, твердости на 10...15 % /67/. В качестве наполнителей применяют волокна различной природы, порошки металлов, графит, кокс, дисульфид молибдена, силикаты, керамику и др. Особенно эффективно применение наполнителей в ультрадисперсном состоянии. Однако эффективность простых наполнителей резко снижается при повышенных температурах и нагрузках. Кроме того, вследствие химической инертности ПТФЭ имеет крайне низкую адгезию практически ко всем наполнителям, что не позволяет реализовать потенциальные возможности композитов. Некоторые типы наполнителей существенно снижают ударную вязкость, относительное удлинение при растяжении и химическую стойкость ПТФЭ, а также могут вызывать ускоренное изнашивание сопряженного металлического контртела.

В работе И.И. Злотникова /68/ изучены триботехнические свойства и особенности трения и изнашивания ПТФЭ, наполненного специально разработанными наполнителями – органокремнеземами.

В работе А.А. Охлопковой и А.В. Виноградова /69/ представлены Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик.

В работе В.Е. Рогова /70/ исследованы антифрикционные композиции с использованием в качестве наполнителей свинецсодержащих соединений: свинцовый порошок (промышленный), свинцовый порошок из отработанных аккумуляторов и двуокись свинца. Установлено, что композиции, содержащие 50 масс. % порошка из отработанных аккумуляторов, спеченные в среде диссоциированного аммиака, и 50 масс. % двуокиси свинца, термообработанные на воздухе, обладают хорошими механическими свойствами, стабильными фрикционными и повышенными износостойкими характеристиками, превышающими в 1,3...3 раза таковые для промышленного материала Ф4К20. Сравнительный анализ полученных результатов свидетельствует, что наибольшей прочностью обладают композиции на основе свинцового порошка марки «ПСА» (ГОСТ 16138-78) и свинцового порошка, полученного из отработанных аккумуляторов, подвергнутые термообработке в среде диссоциированного аммиака. Образцы, содержащие свинцовый порошок марки «ПСА», хотя и имеют повышенные механические свойства по сравнению с другими композициями, но при длительных испытаниях на трение на стальном контртеле происходит образование свинцового покрытия, которое приводит к значительному росту коэффициента трения (до 0,34) и катастрофическому изнашиванию. На основании проведенных исследований было установлено, что наиболее износостойкими являются композиции с двуокисью свинца (около 50 %), спеченные на воздухе, а также, композиции, содержащие свинцовый порошок (около 50 %), полученный из аккумуляторных отходов, спеченные в среде диссоциированного аммиака. Таким образом показано, что композиции на основе ПТФЭ, содержащие 50 масс. % свинцового порошка, полученного из отработанных аккумуляторов, спеченные в среде диссоциированного аммиака, и 50 масс. % двуокиси свинца, термообработанные на воздухе, имеют высокую износостойкость при трении по

стали 45: износостойкость в 1,3...3 раза выше, по сравнению с промышленным композиционным материалом Ф4К20.

В работе Д.В. Ершова, В.Е. Редькина, А.А. Иваненко и др. /71/ исследованы свойства эластомеров, модифицированных ультрадисперсными (нано) частицами.

В работе Д.В. Ершова /72/ показано влияние нанодисперсных углеродных наполнителей различной природы на свойства эластомерных композиций.

В работе А.И. Лямкина, В.Е. Редькина, Г.А. Чигановой и др. /73/ описаны получение, свойства и применение детонационного наноуглерода в эластомерных композициях.

Анализ вышеуказанных статей показал, что порошки разной дисперсности, в том числе и ультрадисперсные, могут быть использованы в качестве модификаторов в композиционных материалах на основе СВМПЭ для повышения износостойкости при работе в условиях низких температур и наличии агрессивных сред.

1.2 Модифицирование поверхности РТУ (поверхностная модификация)

Нанесение тонких полимерных покрытий на поверхность РТУ является эффективным технологическим приемом снижения коэффициента трения. При этом на его значение существенное влияние оказывает природа полимерного покрытия и его структура. Для создания покрытий используются различные композиционные материалы, содержащие связующее, функциональные добавки и технологические модификаторы.

В работе А.В. Рогачева /74/ определена эффективность воздействия предварительной активационной обработки поверхности, проведенной различными методами, а также установлено влияние на нее предварительного одноосного деформирования резины. Изучено влияние модифицирования резины на основе СКН-26 путем воздействия ионов азота, плазмы тлеющего разряда, нанесения покрытия ПТФЭ на ее триботехнические характеристики. Обработка

поверхности резины производилась пучком ионов азота с энергией $E=3$ кэВ и плотностью потока $J=1,2$ А/м², генерируемых с помощью ионного источника «Радикал».

В работе С.С. Сидорского /75/ покрытие ПТФЭ наносилось методом осаждения активной газовой фазы, получаемой электронно-лучевым диспергированием исходного полимера в вакууме. Толщина покрытия составляла 0,5 мкм. Перед активационной обработкой и нанесением покрытия образцы подвергались одноосному растяжению с относительной деформацией 50 %. Активационная обработка образца в плазме тлеющего разряда (в азоте) приводит к значительному снижению, а затем, стабилизации коэффициента трения (до 0,9), по сравнению с образцами, не прошедшими такую обработку. Последующее нанесение покрытия ПТФЭ из активной газовой фазы как на предварительно деформированные, так и недеформированные резины способствует дальнейшему снижению коэффициента трения. Для предварительно деформированных и модифицированных в активной газовой фазе резин характерно появление анизотропии триботехнических свойств. На начальных стадиях трения наиболее значительные различия в значениях коэффициента трения наблюдаются при ионной обработке деформированных резин. Наличие на поверхности полимерного покрытия в определенной степени снижает проявление анизотропного эффекта, т.к. в процессе нанесения покрытия в активной газовой фазе имеет место диффузия фрагментов макромолекул и образуется модифицированный поверхностный слой толщиной до 80 мкм.

Таким образом, на основании исследований А.В. Рогачева /74/ и С.С. Сидорского /75/ показано, что наиболее низкие значения коэффициента трения достигаются при проведении комплексного модифицирования, включающего ионную обработку и нанесение покрытия ПТФЭ из активной газовой фазы на предварительно деформированные резины.

В отличие от обычных полимеров свойства олигомеров сильно зависят от изменения количества повторяющихся звеньев в молекуле и природы концевых групп /31/. В работах В.А. Струк /76/ и Л.Г. Гулянского /77/ были исследованы

физико-механические свойства и триботехнические характеристики РТУ, обработанных фторсодержащими олигомерами. Установлено, что независимо от технологии модифицирования тонкопленочные покрытия, образующиеся на поверхности РТУ, увеличивают стойкость резин к воздействию эксплуатационных сред, снижают коэффициент трения и увеличивают их износостойкость – и термостойкость. Улучшение триботехнических характеристик объяснялось снижением адгезионного взаимодействия в зоне трения. Был отмечен эффект повышения износостойкости при воздействии мягкого рентгеновского излучения. Однако проведенные работы не дают ясного ответа о преобладающем механизме трения для модифицированной резины, тем более что испытания велись по схеме вал-пленка, которая не является типичной, т. к. обычно схема трения чаще всего представляет собой «цилиндр-плоскость» или «вал-частичный вкладыш».

В работе Е.В. Овчинникова /78/ приведены результаты исследований структуры тонких пленок фторсодержащих олигомеров, нанесенных на резино-технические уплотнения (РТУ). Установлено, что обработка фторсодержащими олигомерами приводит к повышению стойкости РТУ к воздействию жидких сред.

Исследования, проведенные Д.Г. Точильниковым /79/, показали, что введение малых добавок (1 %) фуллереновой сажи в антифрикционные материалы на основе фторопласта, приводит к заметному снижению коэффициента трения покоя при давлениях в контакте более 2 МПа.

Существуют различные способы модифицирования поверхностей РТУ, отличающиеся вариантами предварительной обработки поверхности, составом наносимого на поверхность материала и способами последующей обработки.

Значительное количество вариантов предлагаемых способов включает обработку поверхности в плазме тлеющего разряда – Патент 1656851 /80/. При этом, как считают авторы патента /81/, перфторалканы с 10-20 атомами углерода прививаются к поверхности резины. При этом на поверхности образуется фторполимерная пленка близкая по структуре к фторкаучуку. Структура привитой пленки не зависит от типа каучука, на основе которого изготовлена резина. Далее наносится адгезионный слой на основе фторкаучука в органическом

растворителе с аминным отвердителем. При повышении температуры отвердитель встраивается в структуру каучука, высвобождая атомы фтора. Таким образом, каучук пришивается к полимерной пленке, ранее привитой к поверхности. Кроме того, происходит сшивание молекул каучука между собой, возможно, с частичным структурированием. Основной антифрикционный слой наносят далее в виде водной суспензии ПТФЭ. Закрепление последнего осуществляется термическим ударом (500...550 °С) в течение 0,5...1,0 сек. Закрепление может осуществляться сушкой при 80-120 °С в течение 30...40 мин. Достоинством такого способа модифицирования поверхности является высокая адгезия дополнительного покрытия к резиновой подложке. Недостатком является большие затраты на единицу продукции, оснащение сложным оборудованием, высокая квалификация обслуживающего персонала. Необходим плазмохимический реактор, вакуумная техника, контроль за состоянием паров фторорганических соединений в плазмохимическом реакторе.

Другие авторы /82/ также предлагают способ поверхностного плазмохимического модифицирования (ПХМ) готовых РТУ. Изобретение позволяет улучшить антифрикционные и антиадгезионные свойства изделий и ускорить процедуру модифицирования. Сначала проводят предварительную обработку изделий в тлеющем разряде в инертной газовой среде при давлении 0,005...0,01 мм рт. ст. в течение 20...30 мин, а затем проводят обработку в среде насыщенных паров перфторуглеродов, содержащих 15...18 атомов углерода в молекуле, в течение 25...40 мин при давлении 0,1... 0,05 мм рт. ст. А так же, другой способ /83/.

В работе Э.Ф. Абдрашитова /84/ представлены результаты измерений фрикционных характеристик после ПХМ резин при различных температурах и условиях трения. В результате ПХМ, существенно изменяется физико-химическая природа поверхности эластомера. Образованная в результате обработки и последующего нанесения и закрепления суспензии ПТФЭ образующаяся пленка вызывает не только уменьшение коэффициента трения, но и снижение адгезии поверхности резины к стальному контртелу более чем на два порядка (от 2,3 до

0,01 МПа). Это обусловлено физико-химическими свойствами ПТФЭ, широко известного своими уникальными характеристиками, выражающимися, в частности, в чрезвычайно малой величине коэффициента трения и адгезии, а также, в способности самосмазывания.

В работе Э.Ф. Абдрашитова /85/ также описаны методы ПХМ резинотехнических изделий. Проведены сравнительные триботехнические и физико-механические испытания модифицированных резин. Установлено, что модифицирование приводит к существенному снижению коэффициента трения и повышению износостойкости резин. Показано, что ПХМ резин практически не влияет на их объемные физико-механические свойства.

К существенным достоинствам метода авторы относят то, что его применение не требует изменения рецептуры резин, технологии и технической оснастки при их производстве. Метод ПХМ в очень незначительной степени влияет на объемные свойства большинства марок резин, т. к. затрагивает лишь тонкие приповерхностные слои толщиной от единиц до десятка микрон. Несмотря на столь незначительную глубину химических превращений, ПХМ обработка позволяет в ряде случаев повысить срок службы РТУ в несколько раз.

В патенте РФ № 2144930 М.А. Тигашова и др. /86/ описан способ модификации поверхности резинотехнических изделий. Модификацию поверхности изделий осуществляют путем обезжиривания тампонированием поверхности резиновых изделий в том же растворителе, в котором проводят последующую обработку поверхности раствором модификатора. Последний представляет собой 1,5...2,0 %-ный раствор производных перфторполиоксаалкиленкарбоновых кислот или сульфокислот во фтор- или фторхлорсодержащем растворителе. Обработку проводят в течение 1...2 мин. при температуре кипения раствора модификатора с последующей сушкой при 60...80 °С в течение 1,5...2,0 ч. в потоке воздуха. Технический результат – снижение многостадийности процесса модификации при придании антифрикционных свойств поверхности изделия.

В патенте /87/ описан способ модификации поверхности резинотехнических изделий на основе нитрильных каучуков путем образования поверхностной пленки, отличающийся тем, что пленку получают обработкой поверхности готового изделия после вулканизации в прессе продуктом реакции аминопропилтриэтоксисилана и дихлорэтана-1,2.

В патенте /88/ описан способ поверхностного модифицирования, включающий обработку резины раствором реакционноспособных веществ в органическом растворителе с последующей обработкой при температуре вулканизации в течение 40...60 мин, отличающийся тем, что в качестве реакционноспособных веществ используют меркаптобензтиазол и серу в сочетании с ультрадисперсным порошком твердых смазочных материалов при концентрации 4-5, 1-2 и 8-10 масс. % соответственно и обработку резины осуществляют в течение 5...7 ч.

В патенте /89/ описан способ нанесения покрытий, который включает в себя обработку поверхности изделия очищающим агентом, сушку, нагрев поверхности до температуры, превышающей температуру кипения эпилама, нанесение на поверхность эпилама - раствора фторорганического поверхностно-активного вещества (Фтор-ПАВ) - перфторполиоксиалкиленового или перфторированного соединения полиалкиленоксида. Изобретение позволяет получать антифрикционные полимерные покрытия с высокими триботехническими свойствами на поверхности изделий с большими габаритами.

В патенте /90/ описана полимерная антифрикционная композиция, содержащая, масс. %: капролактан – 97 – 98, металлический натрий – 0,07, толуиленадиизоцианат – 0,257 и смесь меркупраля и дитизона при соотношении 10:1 - 0,29 – 0,98. Композиция обладает улучшенными физико-механическими свойствами.

Также существуют и другие способы поверхностной модификации и нанесения покрытий /91 – 98/.

Значительно более близким к предлагаемому нами способу обработки поверхности является вариант, предлагаемый в патенте /99/, в котором описана

антифрикционная композиция, включающая растворимый сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом, органические растворители - ацетон, этилацетат, циклогексанон и амилацетат, низкомолекулярную эпоксидную диановую смолу марки ЭД-8 или ЭД-10, аминный отвердитель - продукт конденсации формальдегида и фенола с этилендиамином марки АФ-2, разбавитель – этилцеллозольв (моноэтиловый эфир этиленгликоля) и дополнительно наполнитель – графит или дисульфид молибдена при заявленном соотношении компонентов. Технический результат - предложенная композиция позволяет получить покрытия, повышающие износостойкость и долговечность резиновых уплотнительных элементов.

Выводы по главе

1. Повышение эксплуатационных свойств РТУ осуществляется разработкой новых составов резинопolyмерных смесей и формированием разделительного слоя на поверхности РТУ. Если первый вариант ведет к значительному увеличению стоимости изделия, то второй вариант менее затратный.
2. Наиболее перспективными материалами для модифицирования РПКМ являются полимерные материалы с низкой поверхностной энергией. К ним относятся, прежде всего, ПТФЭ и сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Для уменьшения истираемости этих материалов и уменьшения коэффициента трения необходимо введение наполнителей. В зависимости от условий эксплуатации наполнители могут быть самыми различными.
3. Достоинством композитов на основе ПТФЭ является низкий коэффициент трения, высокая предельная температура эксплуатации. Недостатком является высокий уровень износа, текучесть под давлением.
4. Достоинством композитов на основе СВМПЭ является высокая стойкость к истиранию, низкая текучесть под давлением. Недостатком является низкий верхний температурный предел эксплуатации. По этой причине изделия из СВМПЭ в качестве подшипников могут работать на низких оборотах или в смазках, в частности, в водных средах.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются:

- каучук БНКС-18АН (ГОСТ Р 54556-2011);
- СВМПЭ торговой марки «Тинолен» (Технические условия 2211-001-98386801-2007);
- гидратированный силикат магния – $(Mg_6/Si_4O_{10}/(OH)_8)$;
- Технический карбид кремния зеленый марки 64С (ГОСТ 26327-84);
- Карбосил – О-Si-O (Технические условия 5716-004-75625634-2006);
- «Аэросил» марки А-300 – SiO_2 (ГОСТ 14922-77).

2.2 Методы исследования дисперсных наполнителей и резинопolyмерных композиционных материалов (РПКМ)

2.2.1 Метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения

Методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения исследовали модифицированные и активированные порошки СВМПЭ, для получения информации о форме и строении частиц. Для получения экспериментальных кривых малоуглового рассеяния использовались малоугловые дифрактометры с регистрацией рассеянного излучения в непосредственной близости от первичного пучка. Использовалась длина волны: $\lambda = 1,520 \text{ \AA}$ синхротронного излучения.

2.2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) определяли степень кристалличности СВМПЭ, температуру плавления СВМПЭ.

Использовали прибор для синхронного термического анализа (дериватограф) Netzsch STA 449 C Jupiter, предназначенный для определения характеристических температур и тепловых эффектов, связанных с плавлением, кристаллизацией.

2.2.3 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ (РФА) был использован для изучения фазового состава образцов материалов. Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительным интенсивностям (I) соответствующих линий на рентгенограмме.

Использовали рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия).

2.2.4 Метод оптической микроскопии

Метод оптической микроскопии применяли для определения формы и размеров частиц модифицированного СВМПЭ. Фотографии исходного и активированных образцов сделаны на оптическом микроскопе Carl Zeiss Stemi 2000 – С.

2.2.5 Метод ИК–спектроскопии

Метод ИК–спектроскопии использовался для исследования состава и структуры полимеров. Спектры колебательной спектроскопии регистрировали на ИК-Фурье спектрометрах Vector 22 и Tensor 27 (Bruker, Германия). Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программ OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК спектров готовились в виде таблеток в матрице бромистого калия. Условия приготовления образцов одинаковы. Концентрация вещества постоянна и составляет 3 мг вещества/1000 мг KBr.

Рабочими элементами приставки МНПВО служат кристаллы KRS-5, халькогенидное стекло, монокристаллы Si и Ge, обеспечивающие не менее 25 исходных отражений анализирующего луча при углах падения 30–60°. Использование современных приборов – ИК–Фурье–спектрометров (например, Bruker IFS66 FTIR, Nicolet Impact 400 IRF) позволяет не только получить высокое разрешение полос поглощения, но и фиксировать профили концентраций определенных структур на глубину до 10 нм.

2.3 Изготовление образцов для физико-механических испытаний РПКМ

Изготовление образцов для физико-механических испытаний РПКМ производилось в следующей последовательности:

1. Смешивание ингредиентов на вальцах.
2. Отбор РПКМ для испытаний (не ранее, чем через четыре часа после смешения ингредиентов на вальцах).
3. Вулканизация РПКМ для получения образцов, предусмотренных нормативно-технической документацией для исследования прочностных, износостойких и других свойств.

Для вулканизации образцов был разработан и изготовлен пресс вулканизационный 250x250 с электрическим обогревом плит. На рисунке 2.1 приведена фотография прессы. Технические характеристики прессы приведены в таблице 2.1.

Заготовки материала закраивались по «каландровому эффекту» так, чтобы масса заготовки была на 18...20 % выше теоретической массы образца. Образец закладывали в предварительно нагретую пресс-форму и выдерживали при температуре 165 °С в течение 10 мин.



Рисунок 2.1 – Пресс вулканизационный лабораторный 250x250

Таблица 2.1 – Технические характеристики прессы вулканизационного лабораторного 250x250

№ п/п	Характеристики	Значение
1	Габаритные размеры, мм, не более:	
	- длина	700
	- ширина	750
	- высота	1550
2	Масса, кг не более	200
3	Максимальное давление насоса, атм.	714
4	Диаметр плунжера, мм	100
5	Длина хода плунжера, мм	150
6	Просвет между плитами, мм	203
7	Размер обогреваемых плит, мм	250 x 250
8	Прессовое усилие, кг	56000
9	Рабочее напряжение плит, В	220
10	Температура плит, °С	0...250
11	Потребляемая мощность, кВт	3

Экспериментально установлено, что при вулканизации композиционных материалов, содержащих модифицированный СВМПЭ, удельное давление должно быть не менее 55...60 кгс/см². При меньшем, общепринятом значении

удельного давления 30...35 кгс/см², лабораторные образцы после вулканизации имели дефекты «недопрессовка», «пузыри», «вмятины».

Режим вулканизации РПКМ (температура, давление и время), количество подпрессовок определялось экспериментальным путем. Контроль режимов вулканизации осуществляли по приборам, которыми оснащен вулканизационный пресс. Разъем пресс-форм производили вручную. Образцы из гнезда извлекаются с помощью крючков из мягких металлов. Горячая выпрессовка обрывалась вручную.

Все образцы после вулканизации перед испытаниями кондиционировали при температуре 23 ± 2 °С не менее 1 ч.

2.4 Физико-механические испытания РПКМ и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)

Подготовку и испытания всех образцов проводили в соответствии с ГОСТ 269-66 «Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний» и с ГОСТами на каждый вид испытания.

- Условную условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве РПКМ определяли на разрывной машине производства ZMGI 250 в соответствии с ГОСТ 270-75 «Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении». Тип образца II.

Сущность метода заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва. Фиксируются усилие, при котором произошел разрыв, а также удлинение при разрыве.

- Изменение объема образцов РПКМ после воздействия смеси изооктан : толуол (7:3) при 23 °С в течение 24 часов определяли по ГОСТ 9.030-74 «Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред». Настоящий стандарт распространяется на резины и резиновые изделия и устанавливает методы испытаний на стойкость в

ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред по одному или нескольким показателям:

- изменению массы, объема и размеров образца (метод А);
- массе веществ, экстрагированных средой из образца (метод Б);
- изменению физико-механических свойств образца (метод В).

Метод А (используется в данной работе)

Сущность метода заключается в том, что образцы в ненапряженном состоянии подвергают воздействию сред при заданных температуре и продолжительности и определяют их стойкость к указанному воздействию по изменению массы, объема или размеров.

- Испытания на истираемость РПКМ и СВМПЭ проводили на машине МИ-2 в соответствии с ГОСТ 426-77 «Метод определения сопротивления истиранию при скольжении».

Образцы для испытания изготавливали методом горячего прессования (для СВМПЭ) и вулканизацией (для РПКМ) на прессе вулканизационном лабораторном 250x250 (см. фото в главе 3).

Сущность метода заключается в истирании образцов, прижатых к абразивной поверхности вращающегося с постоянной скоростью диска, при постоянной нормальной силе и определении показателей сопротивления истиранию или истираемости.

- Температуру хрупкости образцов определяли на приборе ВН 5202 в соответствии с ГОСТ 7912-74 «Метод определения температурного предела хрупкости».

Сущность метода заключается в определении температурного предела хрупкости резины, т. е., самой низкой температуры, при которой резина в условиях испытаний не разрушается.

- Твердость РПКМ по Шору А в соответствии с ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А» определяли твердомером 2033 ТИР.

Сущность метода: твердомер устанавливается на испытываемую поверхность и удерживается с усилием около одного кг в течение пяти секунд.

3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МОДИФИКАЦИЕЙ РЕЗИНЫ ПОРОШКАМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРНОЙ ИЕРАРХИИ

Целью работы в данном разделе является разработка нового РПКМ на основе каучука БНКС-18АН с заданными свойствами и создание на его основе морозостойких эластомерных изделий, имеющих высокую стойкость к истиранию, воздействию масел, топлив.

3.1 Обоснование выбора базового рецепта и наполнителя

Резинотехническая промышленность выпускает большое количество изделий различного назначения, для изготовления которых широко применяется предназначенная для изготовления уплотнительных манжет, резина «В-14» на основе бутадиен-нитрильного каучука /100/, прокладок, колец, работающих в среде масел, топлив, смазок и нефти. Недостатком данной резиновой смеси является потеря эластических свойств при низких температурах и очень низкая стойкость к истиранию, характерная для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Исследования, приведенные в данной работе, направлены на улучшение эксплуатационных характеристик резиновой смеси «В-14», которая является одной из самых применяемых в настоящее время масло-бензостойких резин, слабым звеном которой является низкая морозостойкость и износостойкость. В таблице 3.1 приведен рецепт серийной резины «В-14».

Высокая стоимость разработки новых рецептур резинотехнических композиционных материалов и их испытаний показывает целесообразность корректировки существующих, практически применяемых резиновых смесей. В частности, улучшение физико-механических свойств прогнозируется при введении СВМПЭ в серийно выпускаемые резиновые смеси. При этом,

основными задачами являются улучшение таких важных свойств, как износостойкость, масло-, бензо- и морозостойкость.

Таблица 3.1 – Рецепт серийной резиновой смеси «В-14»

Наименование ингредиентов	Содержание компонентов, масс. ч.	% от массы рецепта
БНКС-18АН	100,0	36,39
Сера	2,6	0,95
Сульфенамид Ц	3,0	1,09
Гуанид Ф	0,2	0,07
Белила цинковые	3,0	1,09
Диафен ФП	1,0	0,36
Ацетонанил Н	2,0	0,73
Канифоль	2,0	0,73
Стеарин	1,0	0,36
Техуглерод П-803	125,5	45,49
Диоктилфталат	35,0	12,74
Итого	274,8	100,00

Теоретическая плотность серийной смеси – $1,26 \pm 0,05$ г/см³

Поскольку одной из задач работы является улучшение эксплуатационных характеристик, в частности, улучшение износостойкости РТУ, целесообразно привести ниже сравнительные характеристики различных материалов по истираемости (рисунок 3.1).

Условные обозначения материалов: 1 – СВМПЭ, 2 – нейлон, 3 – полипропилен, 4 – поливинилхлорид, 5 – полиметилметакрилат, 6 – фторопласт, 7 – эпоксидная смола.

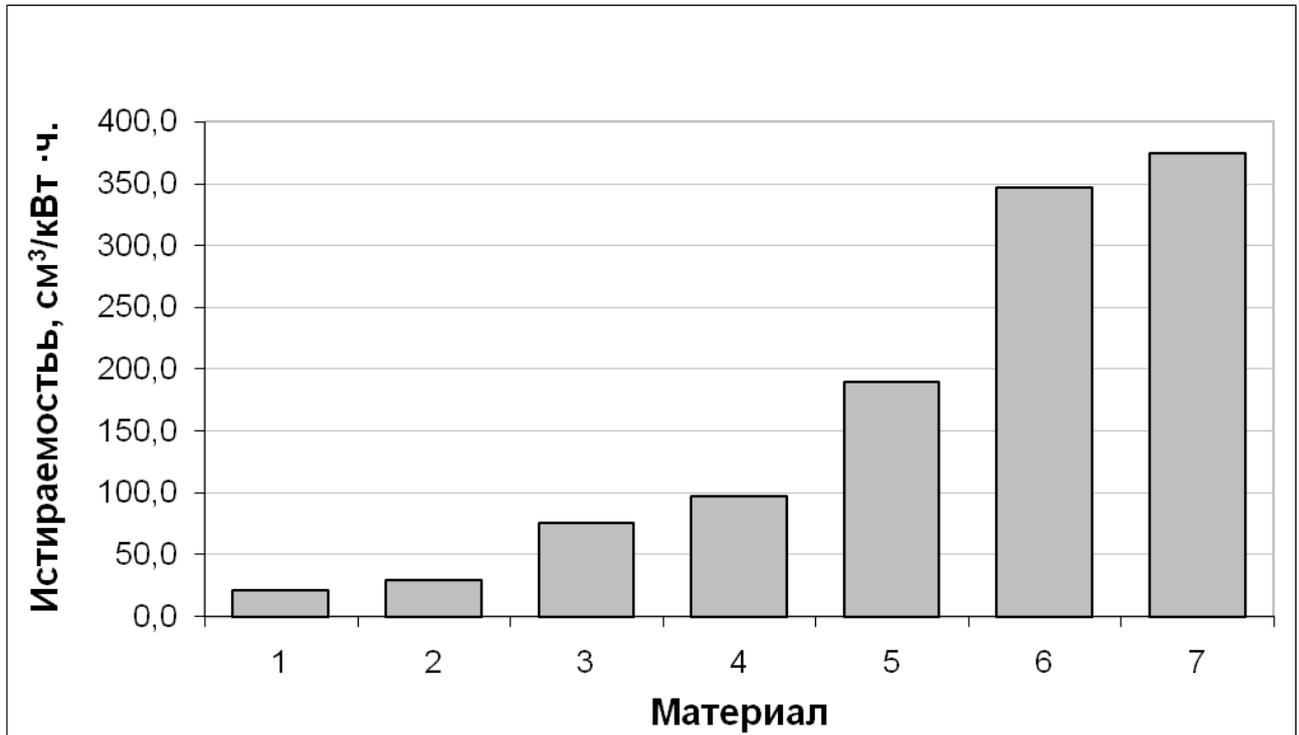


Рисунок 3.1 – Истираемость различных материалов

Как показано выше, СВМПЭ обладает наименьшей истираемостью, а также, известно, что он обладает рекордно низкой температурой хрупкости (до минус 200°C), что является наиболее важным критерием выбора наполнителя для разработки новых РПКМ.

Исходя из вышеизложенного, в качестве наполнителя для введения в резиновую смесь «В-14» был выбран СВМПЭ торговой марки «Тинолен» (Технические условия 2211-001-98386801-2007) производства ООО «Томскнефтехим», молекула которого содержит более одного млн. атомов углерода, получаемый полимеризацией этилена с использованием модификаций катализатора ИКТ-8-20, разработанного Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

В таблице 3.2 приведены характеристики СВМПЭ.

Таблица 3.2 – Характеристики СВМПЭ

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Плотность, г/см ³	0,92...0,94
2	Средний размер частиц, мкм	50...200
3	Прочность при разрыве, не менее, МПа	30
4	Относительное удлинение при разрыве, не менее, %	300
5	Модуль упругости при растяжении, не менее, ГПа при 23 °С при минус 269 °С	0,69 2,97
6	Коэффициент трения по стали: при сухом трении в водной среде в среде масел	0,1...0,2 0,05...0,1 0,01...0,08
7	Температура перехода в пластическое состояние, °С	138...142
8	Твердость по «Шор А»	95...98
9	Коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁴ /К минус 200 до минус 100 °С 20...100 °С	0,5 2,0
10	Электрическое сопротивление, Ω	5 × 10 ⁴
11	Диэлектрическая прочность, кВ/см	900
12	Предельный рабочий температурный диапазон, °С	от 100 до минус 200

Применяя различные способы совмещения полимеров, почти любую пару можно смешать на вальцах или в резиносмесителе. Вследствие высокой вязкости пары полимеров - БНКС и СВМПЭ - полученная при их смешении макрооднородная система не расслаивается на макроскопические фазы, как, например, вода и бензин.

Как показали исследования О.О. Николаева /101/ и М.Д. Соколовой /102/, применение «чистого» СВМПЭ в качестве наполнителя, для введения в резину «В-14» не обеспечивает достаточную стойкость к истиранию и морозостойкость. Поэтому необходимо создание композиционных материалов на основе СВМПЭ, модифицированного различными добавками /65, 101, 102/, что позволит получить материалы с широким набором заданных свойств. На начальной стадии работы для выбора типа и определения оптимального количества модификатора для СВМПЭ, а также дозировки СВМПЭ в резиновую смесь мы использовали порошок СВМПЭ с молекулярной массой 3,2 млн. г/моль.

Одним из способов решения этой проблемы является структурная модификация СВМПЭ порошками различной дисперсности и структурной

иерархии, которые могут взаимодействовать с СВМПЭ, возмущая его электронную структуру. Это приводит к межмолекулярному взаимодействию СВМПЭ-модификатор.

3.2 Подбор модификаторов

Введение «чистого» СВМПЭ в каучук при смешении вызывает технологические трудности – при смешении он плохо распределяется в композиции, образуя трудноразрушающиеся агломераты.

Для улучшения структуры, механических свойств материала, обеспечения прочностных и триботехнических характеристик производилась модификация СВМПЭ дисперсными порошками различной структурной иерархии.

С этой целью был выполнен ряд работ по модифицированию порошка СВМПЭ. При этом были использованы различные методы модифицирования: обработка в плазме, введение частиц неорганических материалов различной природы и размерности, механохимическая активация, введение металлорганических соединений с температурой разложения, близкой к температуре горячего прессования. Общим выводом проведенных исследований является повышение износостойкости полученных материалов. Прочностные показатели зависят от типа вводимых частиц, их размеров и концентрации и метода модифицирования.

Путем возмущения частиц СВМПЭ, увеличения их эффективной поверхности и изменения надмолекулярной структуры можно увеличить энергию взаимодействия между частицами. Вводимые частицы в зависимости от химической активности и размерности могут взаимодействовать с молекулами СВМПЭ, увеличивая эффективный дипольный момент частицы, менять характер межмолекулярного взаимодействия и внедряться в структуру СВМПЭ. При плавлении с последующей кристаллизацией могут изменять соотношение между кристаллической и аморфной фазами.

Таким образом, введение в состав полимера частиц твердых кристаллических порошковых материалов влияет на его внутреннюю организацию. Для модификации СВМПЭ вводили частицы неорганических материалов различной природы и дисперсности. Предположительно, введение порошковых материалов в СВМПЭ приводит к изменению конформаций части молекул, входящих в его аморфную часть, что в свою очередь приводит к увеличению энергии их взаимодействия между собой и, в конечном счете, к увеличению износостойкости СВМПЭ.

Затем, уже модифицированный СВМПЭ вводили в резиновую смесь. Это приводит к лучшему распределению СВМПЭ в каучуке; износостойкость, и морозостойкость РПКМ значительно повышаются.

Задачей на данном этапе работы был выбор типов модификаторов и подбор их оптимальных дозировок для модификации СВМПЭ.

В качестве объектов для дальнейших исследований нами выбраны следующие модификаторы:

- гидратированный силикат магния ($Mg_6/Si_4O_{10}/(OH)_8$). Размер частиц после измельчения 1...40 мкм;
- технический карбид кремния (SiC) зеленый марки 64С. ГОСТ 26327-84. Размер частиц 6...12 мкм;
- карбосил (O-Si-O) марки Т-20. Технические условия 5716-004-75625634-2006. Размер частиц 3...5 мкм;
- аэросил (SiO_2) марки А-300. Технические условия ГОСТ 14922-77. Размер частиц 0,005...0,040 мкм.

Гидратированный силикат магния – обладает слоистой структурой, легко измельчается, уменьшает коэффициент трения в композиционных материалах.

Благодаря пластинчатой форме частиц силикат магния придает наполненным материалам повышенную жесткость. Применение силиката магния позволяет избежать характерной для наполнения дисперсными частицами снижения стойкости к ударным нагрузкам.

Состав непостоянный, в значительной мере зависит от переменного содержания воды. Приблизительный состав: окись магния (MgO) 4...9%, окись алюминия (Al_2O_3) 11...22%, окись железа (Fe_2O_3) 5% и больше, вода (H_2O) 12...24%; кроме того, в минерале присутствует окись калия (K_2O), окись натрия (Na_2O) и окись кальция (CaO) (до 3,5%).

На рисунке 3.2 представлен спектр рентгенофазового анализа (РФА), используемого в работе гидратированного силиката магния.

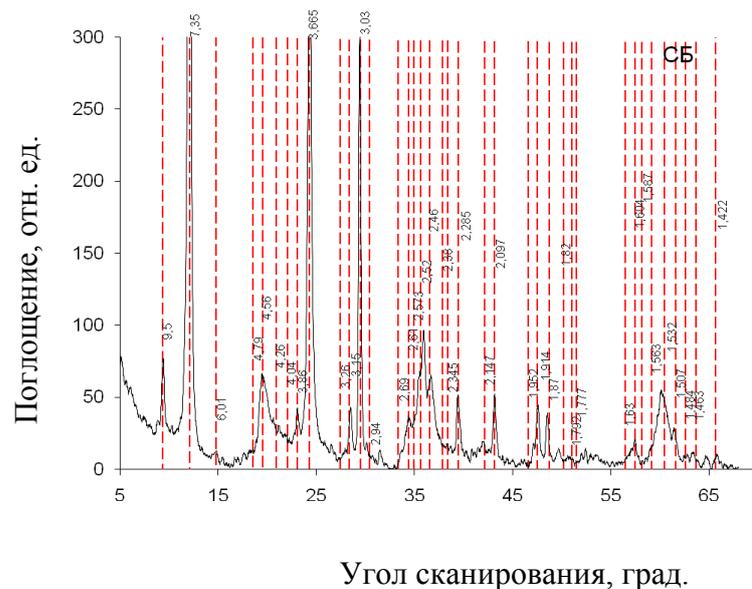


Рисунок 3.2 – Спектр порошка РФА гидратированного силиката магния

Карбид кремния – углеродосодержащий материал, бесцветный, при наличии примесей, темно-серый, черный, зеленый. Состоит из нитевидных кристаллов, представляющих собой монокристаллы с большим отношением длины к диаметру, вследствие чего обладающих механическими свойствами близкими к свойствам идеальных кристаллов (модуль Юнга, усилие на разрыв и т.д.); Известен в двух модификациях - а и b:

- a-SiC имеет слоистую структуру с гексагональной (H) решеткой;
- b-SiC имеет гранецентрированную кубическую решетку, метастабилен, выше 2100 °С превращается в a-SiC; выше 1200 °С и давлении выше 3 ГПа наблюдается переход a-b. Температура плавления 2830 °С.

Применяют кремния карбид как абразивный (для шлифовальных брусков, кругов), огнеупорный (футеровка печей, литейных машин), износостойкий (гидроциклоны, сопла для распыления абразивных пульп), электротехнический материал (нагреватели), для изготовления вариаторов, выпрямительных полупроводниковых диодов и фотодиодов /60/.

Карбосил – применяется в производстве резиновых технических, лакокрасочных, фрикционных и прокладочных изделий, а также в шинной промышленности. Это тонкодисперсный порошок, уникальный по составу и структуре. Имеет высокую плотность, химическую стойкость. Обладает биполярными свойствами, взаимодействует с полярными и неполярными веществами, легко смешивается, образуя устойчивые гомогенные смеси со всеми связующими как органической, так и неорганической природы. Карбосил имеет максимальный уровень необходимых физико-механических свойств для минералонаполненных композиций, низкое водопоглощение в композиционных материалах, рациональную плотность, хорошую смачиваемость жидкостями и расплавами полимеров (органофильность). Не горюч, не имеет запаха даже при повышенных температурах, экологически чист. Имеет высокую химическую стойкость. Без проблем совмещается практически со всеми термопластичными и терморезактивными полимерными материалами. В таблице 3.3 приведены характеристики карбосила.

«Аэросил» – представляет собой высокодисперсный высокоактивный аморфный пирогенный диоксид кремния (SiO_2) с размером частиц от 0,005 до 0,040 мкм, получаемый пламенным гидролизом четыреххлористого кремния (SiCl_4) высокой чистоты. Характеризуется максимальной удельной поверхностью из всех порошкообразных наполнителей, величина которой достигает $380 \text{ м}^2/\text{г}$. Повышает физико-механические свойства эластомеров. Имеющиеся на поверхности частиц аэросила силанольные группы способствуют образованию системы водородных связей между частицами. Характеристики аэросила приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.3 – Характеристики карбосила

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Внешний вид	Порошок от темно-серого до черного цвета
2	Насыпная плотность, кг/м ³	500...600
3	Влагосодержание, %	0,5...1,5
	Потери при прокаливании, %	8...14
4	рН водной вытяжки	7...9
5	Абсорбция дибутилфталата, см ³ /100г	28...35
6	Массовая доля остатка на сите №0045	0,01...0,05
7	Содержание частиц размером менее 20 мкм, %	97...99
8	Средний (медианный) размер частиц, мкм	3...5

Таблица 3.4 – Характеристики аэросила

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Удельная поверхность (БЕТ), м ² /г	300...380
2	Средний размер первичных частиц, мкм	0,007
3	Насыпная плотность *, г/л	50
4	Содержание влаги * (2 часа при 105 °С), %	1,5
5	Потери в массе при прокаливании (2 часа при 1000 °С), %	2,0
6	рН (4% водной суспензии)	3,7...4,7
7	Содержание SiO ₂ в прокаленном продукте, %	99,8
8	Содержание углерода, %	-

3.3 Технология приготовления композиционного материала (РПКМ)

Основной задачей процесса изготовления РПКМ является равномерное распределение ингредиентов в каучуке и получение однородной в каждой точке объема массы. Для обеспечения однородности необходимо строгое соблюдение технологического процесса на всех стадиях производства - порядок введения ингредиентов, время их ввода, температура валков вальцев, общее время смешения.

3.3.1 Подготовка ингредиентов перед смешением

Взвешивание каучука и других ингредиентов производили на весах настольных электронных «ШТРИХ М 6-2», модификация НПВ или весах лабораторных равноплечих 2 класса «ВЛР-200г» строго по рецептурной карте. Тип весов выбирали в зависимости от требуемой массы ингредиентов.

Ингредиенты взвешивали согласно рецептурным картам на весах в пластмассовую тару.

Если несколько ингредиентов вводится на вальцах одновременно, то они навешиваются в одну тару.

Подготовка ингредиентов для модификации СВМПЭ производилась аналогично. Модификация СВМПЭ осуществлялась на диспергаторе «Multi Pro 900» с объемом 1,5 л (загрузка по массе). Время смешения, для каждого модификатора определялось экспериментальным путем.

Дозирование жидких мягчителей производили по объему в специальных мерных емкостях.

3.3.2 Смешение ингредиентов

Смешение производилось на вальцах «ПД 320 160/160» (рисунок 3.3).

Каучук, до образования между его молекулами поперечных связей, находится в вязкотекучем состоянии и обладает пластическими свойствами, т.е. способностью к механически необратимым деформациям. Ингредиенты в массе каучука распределяются под действием деформации сдвига, возникающей при обработке каучука и ингредиентов в специальных машинах, в частности, на вальцах. Были опробованы различные технологические приемы при смешении СВМПЭ с ингредиентами РПКМ: двухстадийное смешение, варьирование порядка ввода ингредиентов. В результате был отработан наиболее оптимальный режим смешения (таб. 3.5), в котором указаны: порядок ввода ингредиентов, время ввода, температурный режим смешения.



Рисунок 3.3 – Вальцы ПД 320 160/160

Экспериментально установлено, что максимально равномерное распределение модифицированного СВМПЭ и остальных ингредиентов в каучуке обеспечивается при изготовлении резинопolyмерной смеси в определенной последовательности и режиме смешения, которые приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Режим смешения

Операция смешения	Время начала смешения с момента подачи каучука на вальцы, мин.	Время обработки, мин.
Роспуск БНКС-18АН	0	3
Модифицированный СВМПЭ	4	5
Сульфенамид Ц, гуанид Ф	9	2
Белила цинковые	11	2
Диафен ФП, ацетонанил Н	13	2
Канифоль, стеарин	15	3
Техуглерод, П-803, диоктилфталат	18	7
Сера	25	2
Пропуск «на тонкую» 3 раза	27	2
Срез готовой резины	29	1
Итого	30	30

Общая масса загрузки материала составляет 140 г.

Температура валков при смешении:

переднего: 35...45 °С, заднего: 45...50 °С.

После окончания процесса смешения смесь срезают с вальцов в виде листов, и раскладывают для охлаждения на специальные металлические поддоны.

3.4 Определение оптимальной дозировки модификаторов

Для модификации СВМПЭ мы выбрали 4 материала и использовали следующие условные обозначения модифицированного различными модификаторами:

СМ – гидратированным силикатом магния;

КР – карбидом кремния;

К – карбосилом;

А – аэросилом.

Для определения оптимальной дозировки каждого модификатора мы изготовили 16 композиционных материалов на основе резиновой смеси «В-14» с содержанием модифицированного СВМПЭ 15 масс. ч. (по 4 рецепта материала с различным содержанием в СВМПЭ каждого модификатора):

- с модификатором СМ (содержание 3; 7; 11; 15 % от массы СВМПЭ);
- с модификатором КР (содержание 3; 7; 11; 15 % от массы СВМПЭ);
- с модификатором К (содержание 3; 7; 11; 15 % от массы СВМПЭ);
- с модификатором А (содержание 3; 7; 11; 15 % от массы СВМПЭ).

В качестве исходного был изготовлен РПКМ на основе резиновой смеси «В-14» с содержанием в качестве наполнителя 15 масс. ч. СВМПЭ без модификатора.

Для определения показателей истираемости и температуры хрупкости, являющихся основными по задаче настоящей работы, из всех полученных материалов были изготовлены образцы для испытаний. В таблице 3.6 приведены показатели истираемости и температуры хрупкости композиционных материалов, изготовленных с применением СВМПЭ с различными модификаторами в

дозировках 3; 7; 11; 15 %. Также приведены показатели исходного рецепта («В-14» с введением СВМПЭ без модификатора).

Таблица 3.6 – Подбор оптимального количества модификаторов

Наименование показателя	Исходный (СВМПЭ без модифик.)	СМ (гидр. силикат магния)				К (карбосил)			
		Содержание модификатора от массы СВМПЭ				Содержание модификатора от массы СВМПЭ			
		3 %	7 %	11 %	15 %	3 %	7 %	11 %	15 %
Истираемость, см ³ /кВт·ч.	286	159	138	140	137	152	116	117	119
Температура хрупкости, °С	-50	-51	-52	-51	-51	-51	-52	-52	-51

Продолжение таблицы 3.6

Наименование показателя	Исходный (СВМПЭ без модифик.)	КР				А			
		Содержание модификатора от массы СВМПЭ				Содержание модификатора от массы СВМПЭ			
		3 %	7 %	11 %	15 %	3 %	7 %	11 %	15 %
Истираемость, см ³ /кВт·час	286	172	150	149	145	201	180	173	166
Температура хрупкости, °С	-50	-50	-52	-52	-51	-51	-52	-51	-52

Содержание СВМПЭ в каждом случае 15 масс. ч.

В таблице 3.6 показано, что введение даже 3 % любого указанного модификатора в наполнитель (СВМПЭ) во всех случаях оказывает положительное влияние на показатели истираемости.

Введение 15 масс. ч. СВМПЭ, модифицированного любым из указанных модификаторов, значительно улучшает износостойкие характеристики РПКМ на основе рецепта резины «В-14».

В результате подбора модификаторов установлено:

- оптимальная дозировка модификатора составляет порядка 7 % от массы СВМПЭ;

- увеличение дозировки модификатора более 7% не приводит к значительному улучшению контролируемых показателей и не является целесообразным.

Необходимо изучить влияние различных дозировок модифицированного СВМПЭ на физико-механические и пласто-эластические свойства РПКМ.

3.5 Подбор дозировок СВМПЭ с различными модификаторами для получения «матрицы» для дальнейших исследований

При выборе оптимальной дозировки СВМПЭ для получения резинотехнических изделий с улучшенными свойствами в качестве базового был использован рецепт резиновой смеси «В-14», в состав которого вводили 10; 15; 25 масс. ч. СВМПЭ, модифицированного введением различных типов модификаторов в количестве 7 %. Как показали наши исследования (п. 3.3), указанное количество модификаторов является оптимальным.

В таблице 3.7 приведены рецептуры исследуемых композиционных материалов. Содержание модификатора в каждом случае составляет 7 % от массы СВМПЭ.

Таблица 3.7 – Рецептуры композиционных материалов приготовленных на основе бутадиеннитрильного каучука и СВМПЭ

Наименование ингредиентов	Шифры рецептов, содержание компонентов, масс. ч.											
	СМ1	СМ2	СМ3	К1	К2	К3	КР1	КР2	КР3	А1	А2	А3
Модифицированный СВМПЭ	10,0	15,0	25,0	10,0	15,0	25,0	10,0	15,0	25,0	10,0	15,0	25,0
БНКС-18АН	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Сера	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Сульфенамид Ц	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Гуанид Ф	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Белила цинковые	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Диафен ФП	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ацетонанил Н	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Канифоль	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Стеарин	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Техуглерод П803	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0
Диоктилфталат	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Итого	274,8	274,8	274,8	274,8	274,8	274,8	274,8	274,8	274,8	274,8	274,8	274,8

Принятые условные обозначения модификаторов и, соответственно, шифров композиционных материалов:

СМ – СВМПЭ, модифицированный гидратированным силикатом магния; К – СВМПЭ, модифицированный карбосилом; КР – СВМПЭ, модифицированный карбидом кремния; А – СВМПЭ, модифицированный аэросилом.

Для каждого РПКМ из перечисленных в таблице 3.7 шифров, модификация СВМПЭ, подготовка ингредиентов, режим смешения РПКМ осуществлялись в одинаковых условиях и описаны выше в данной главе.

Таблица 3.8 – Характеристики РПКМ, приготовленного на основе бутадиен-нитрильного каучука и СВМПЭ с различными модификаторами

Наименование показателя	Шифры рецептов (массовые части)												
	СМ1	СМ2	СМ3	К1	К2	К3	КР1	КР2	КР3	А1	А2	А3	Серийная «В-14»
Условная прочность при растяжении, МПа	10,7	10,4	10,1	11,8	11,0	10,8	10,2	9,9	8,6	9,9	9,4	9,5	11,4
Относительное удлинение при разрыве, %	173	152	119	186	174	152	151	134	118	168	146	117	200
Изменение объема после воздействия смеси изооктан:толуол (7:3) при 23°C в течение 24 часов, %	19,3	17,1	18,4	18,2	18,5	16,5	21,8	19,2	29,6	18,3	14,3	11,6	23,2
Истираемость, см ³ /кВт·ч.	154	138	112	170	116	108	223	150	141	194	180	121	415
Температура хрупкости, °С	- 52	-52	-52	-53	-52	-53	-52	-52	-51	-51	-52	-51	-51
Твердость, усл. ед.	74	78	82	73	75	78	74	76	80	76	78	84	72

Принятые условные обозначения модификаторов и, соответственно, шифров композиционных материалов:

СМ-1, СМ-2, СМ-3 – основной рецепт плюс соответственно 10; 15 и 25 массовых частей СВМПЭ, модифицированного гидратированным силикатом магния;

К-1, К-2, К-3 – основной рецепт плюс соответственно 10; 15 и 25 массовых частей СВМПЭ, модифицированного карбосилом;

КР-1, КР-2, КР-3 – основной рецепт плюс соответственно 10; 15 и 25 массовых частей СВМПЭ модифицированного карбидом кремния.

А-1, А-2, А-3 – основной рецепт плюс соответственно 10; 15 и 25 массовых частей СВМПЭ модифицированного Аэросилом.

Задачей на данном этапе работы был выбор конкретного модификатора и оптимального варианта дозировки модифицированного СВМПЭ для дальнейших исследований.

Анализ физико-механических свойств полученных РПКМ (табл. 3.8) показал, что при введении в резиновую смесь модифицированного СВМПЭ показатель истираемости зависит от природы вводимых в СВМПЭ частиц, но стабильно уменьшается по мере увеличения содержания СВМПЭ (для модификатора КР – почти в три раза). При этом стойкость к воздействию органических растворителей увеличивается. Температура хрупкости уменьшается стабильно до 3-х °С, по сравнению с исходной резиной «В-14», что является одной из основных задач данной работы. Однако с увеличением дозировки СВМПЭ уменьшается относительное удлинение при разрыве, т.е. эластичность, которая является одним из определяющих параметров, влияющих на эксплуатационные характеристики изделий. Одновременно ухудшаются прочностные характеристики, остальные показатели находятся на уровне серийных.

При введении в резиновую смесь СВМПЭ, модифицированного гидратированным силикатом магния (СМ) и аэросилом (А), значительно уменьшается условная прочность при растяжении и падает относительное удлинение при разрыве, и, как следствие, падает эластичность (особенно при увеличении дозировки модифицированного СВМПЭ более 15 масс. ч.). Очевидно, что эти модификаторы могут применяться только для композиционных материалов, эксплуатируемых в специфических условиях, где не требуется высокая эластичность и прочность при растяжении, например, при изготовлении манжет для гидравлических устройств.

При введении в резиновую смесь СВМПЭ, модифицированного К и КР, полученный РПКМ при дозировке 15 масс. ч. имеет эластичность и прочность при растяжении несколько ниже серийной смеси «В-14», но выше, чем при использовании СМ и А. При этом значительно улучшается истираемость (для

К до 70%, для КР до 60%). При дальнейшем увеличении дозировки, до 25 масс. ч., прочностные характеристики – условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве значительно падают.

Таким образом, для дальнейших исследований нами выбраны РПКМ, наполненные СВМПЭ, модифицированным К и КР в дозировке 15 масс. частей (К2 и КР2). Однако РПКМ шифров К2 и КР2 имеют недостаточно высокие, по сравнению с серийной резиной «В-14», упруго-прочностные характеристики.

Одним из способов улучшения физико-механических показателей резин при введении СВМПЭ является его предварительная механоактивация, описанная в работе В.А. Полубоярова и др. /103/.

Механоактивация проводится с целью перевода СВМПЭ в возбужденное высокоэнергетическое состояние и повышения его реакционной способности.

3.6 Механоактивация СВМПЭ (технология, режимы)

Экспериментально установлено, что введение модифицированного СВМПЭ в резиновую смесь на основе БНКС значительно улучшает износостойкие и низкотемпературные характеристики, но снижает уровень упругопрочностных свойств полученных РПКМ, особенно – относительного удлинения при разрыве (таб. 3.5). Поэтому, помимо модификации СВМПЭ и корректировки базового рецепта нами дополнительно проводилась механоактивация уже модифицированного СВМПЭ.

Исходя из выводов по таблице 3.5, для исследований влияния режимов механоактивации на структуру СВМПЭ и, следовательно, полученного РПКМ нами выбран модификатор карбосил (К) в количестве 7 % от массы СВМПЭ.

Используя метод механоактивации, можно изменить молекулярное устройство СВМПЭ без разрыва внутримолекулярных связей /104/. Величина удельных энергий при механической активации, вследствие высокой

пластичности СВМПЭ, недостаточна для разрыва С-С связей, но может быть достаточной для частичного изменения надмолекулярной организации полимера, как показано в работе А.Л. Охлопковой /34/. Этим требованиям удовлетворяет механоактиватор «АГО-2С» /105/, который позволяет при ускорениях шаров до 60 g развивать удельную мощность до 100 Вт/г. При этом, благодаря водяному охлаждению, температура в барабанах не поднимается выше 60 °С.

Совместная механоактивация модификаторов и СВМПЭ проводилась на механоактиваторе «АГО-2С» при скоростях вращения барабанов 1290, 1820, 2220 об./мин. Порошки предварительно тщательно перемешивались и просеивались через сита с размерами ячейки 0,5 мм. Процентное содержание модификаторов варьировалось в диапазоне 1-15 масс. %. Время совместной активации от 1 до 20 мин. Оптимальное время активации составило 15 мин.

Полученные образцы модифицированных и активированных порошков СВМПЭ исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, описанным в работе А.Ф. Щурова и др. /106/.

При введении модификаторов в полимерную матрицу происходит уменьшение размеров первичных образований наполненного СВМПЭ по сравнению с исходным, что установлено методом малого углового рассеяния синхротронного излучения. Причем наблюдается это только до определенных концентраций вводимых частиц. Дальнейшее увеличение количества вводимых частиц приводит к увеличению размеров структурных образований и ухудшению показателя истираемости. На образцах с меньшими размерами структурных образований наблюдается минимальное истирание /107/. Эти результаты находятся в соответствии с выводами Varron /26/ и Л.С. Пинчук /31/ о наличии промежуточной фазы.

По результатам ДСК (табл. 3.9) в процессе механоактивации происходит уменьшение количества кристаллической фазы исходного полимера, причем в

большей степени уменьшение это наблюдается при механоактивации порошка СВМПЭ совместно с модифицирующими частицами.

Таблица 3.9 – Сравнительные характеристики ДСК для неактивированного и активированного СВМПЭ

Полимер	Температура плавления*, °С		Степень кристалличности, %	
	T1	T2	X1	X2
СВМПЭ без активации	146±0,2	135,0±0,2	77,6±1,0	54,9±1,0
СВМПЭ+7 % карбосила (К) активированный	145,9±0,2	135,6±0,2	67,3±1,0	51,4±1,0

*Максимум пика на кривых плавления.

Для РПКМ количество кристаллической фазы определяет их эластические свойства и морозостойкость. Введение СВМПЭ активированного с карбосилом в систему, вследствие уменьшения количества кристаллической фазы СВМПЭ, позволяет уменьшить кристаллическую фазу всей системы, за счет чего увеличивается морозостойкость /108/.

Степень кристалличности для активированного СВМПЭ после первого плавления возрастает, в то время как для того же СВМПЭ, активированного с карбосилом, она уменьшается, что объясняется ростом количества приповерхностной фазы /30, 35/. Появление широких интенсивных полос поглощения в КР-спектрах наполненных полимеров связано с поляризацией полимера при введении модификатора.

По результатам ИК-спектроскопии при механоактивации происходит сужение линий валентных CH_2 -колебаний и рост пиковой интенсивности (рис. 3.4, таб. 3.10). Однако при совместной механоактивации порошков СВМПЭ и неорганических ультрадисперсных частиц рост интенсивности валентных CH_2 колебаний (2851 см^{-1} , 1432 см^{-1} , 712 см^{-1}) значительно выше. Эта тенденция наблюдается на порошках СВМПЭ, полученных на различных катализаторах и имеющих различную молекулярную массу.

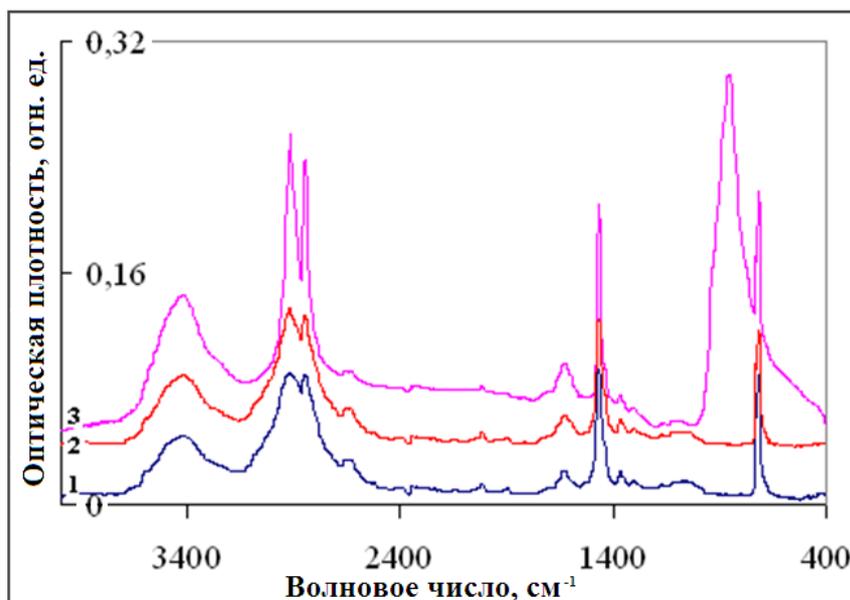


Рисунок 3.4 – ИК-спектры порошков СВМПЭ: 1 – исходный порошок; 2 – активированный в течение 15 мин; 3 – активированный с 7 % карбосила в течение 15 мин. при скорости вращения барабана 2220 об./мин.

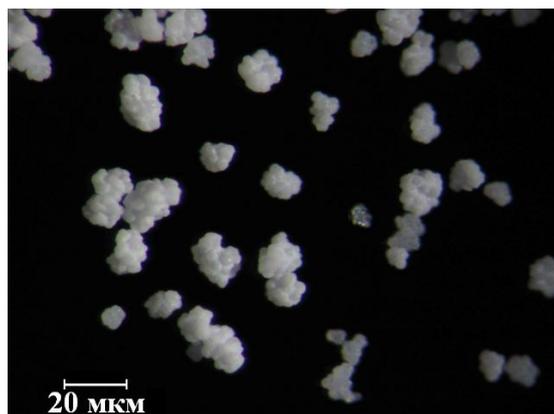
Таблица 3.10 – Спектральные параметры валентных колебаний CH_2 групп

Образец	Пиковая интенсивность	Полуширина полосы поглощения, cm^{-1}
СВМПЭ-исходный	0,125	195
СВМПЭ активация 15 мин.	0,141	177
СВМПЭ + 7 % карбосила, активация 15 мин.	0,227	98

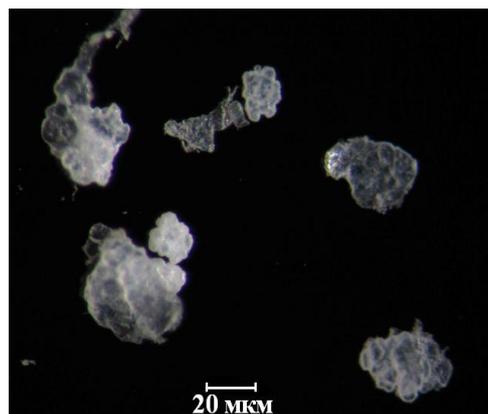
Для всех типов СВМПЭ, независимо от молекулярной массы и типа используемого катализатора, наблюдается аналогичная зависимость пиковой интенсивности C-H_2 колебаний. Рост интенсивности валентных CH_2 колебаний наблюдается при активации порошка СВМПЭ и без наполнителя (таб. 3.10). В этом случае происходит деформация частиц порошка СВМПЭ. Изменение расположения углеводородных цепей происходит в аморфной части, ответственной за прочностные характеристики. Линии сужаются с увеличением времени активации. Однако более существенные изменения наблюдаются при совместной активации порошка СВМПЭ с модификатором

«карбосил» (см. рис. 3.4, кривая 3, таб. 3.10). Рост пиковой интенсивности полос практически адекватен содержанию вводимого модификатора.

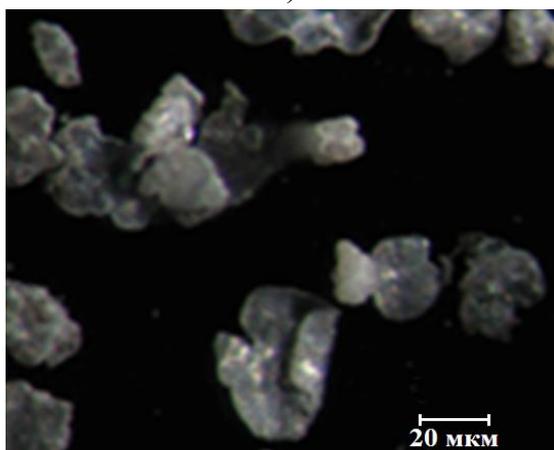
Методом оптической спектроскопии установлено, что механоактивация приводит к пластической деформации частиц СВМПЭ. На рисунке 3.5 приведены фотографии частиц исходного СВМПЭ, активированного без модификатора и активированного совместно с модификатором «карбосил».



а)



б)



в)

Фотографии частиц:

а) исходного СВМПЭ,

б) частиц активированного СВМПЭ;

в) частиц активированного СВМПЭ с карбосилом.

Рисунок 3.5 – фотографии частиц СВМПЭ

Как видно, в процессе механоактивации, почти сферические частицы СВМПЭ раскатываются до полупрозрачных плоских чешуек с размерами 50...300 мкм. Кроме того, частицы значительно темнее за счет внедрения частиц карбосила. Можно предположить, что изменение формы СВМПЭ (в

форме чешуек) позволит улучшить физико-механические показатели резиновых смесей.

На рисунке 3.6 приведены значения истираемости образцов СВМПЭ с различными типами модифицирования.

В качестве модификаторов использовали порошки частиц карбида кремния различной дисперсности.

Испытания проводили по ГОСТ 426-77 «Метод определения сопротивления истиранию при скольжении».

Условные обозначения типов модифицирования:

1 – СВМПЭ (молекулярная масса 5,0 млн. г/моль);

2 – механоактивация СВМПЭ на «АГО-2С» в течение 10 мин.;

3...5 – введение в СВМПЭ 2, 7 и 30 % соответственно дисперсных частиц карбида кремния с размерами 50...200 мкм;

6 – введение в СВМПЭ 5 % карбида кремния с размерами частиц до 1000 мкм.

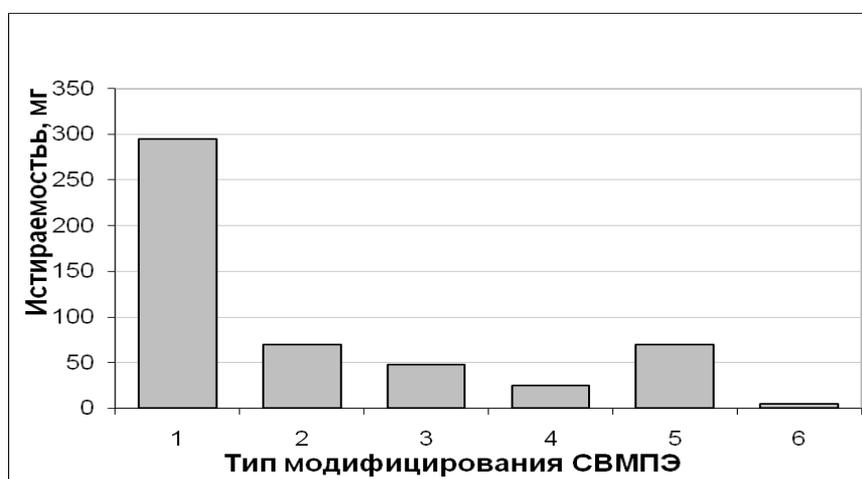


Рисунок 3.6 – Истираемость образцов СВМПЭ с различным типом модифицирования

Показано, что в зависимости от типа модифицирования истираемость может значительно отличаться (в десятки раз). Введение более крупных твердых частиц с одновременным активированием порошка с высоким

уровнем энергий приводит к росту стойкости к истиранию (рис. 3.6, тип модифицирования б), но существенно ухудшает пласто-эластические свойства РПКМ. Частицы карбида кремния размерами более 40 мкм обеспечивают высокую стойкость к истиранию полученных материалов, но приводят к чрезмерному износу контртела.

Частицы СВМПЭ имеют форму близкую к сферической. При получении композиционных материалов методом вулканизации необходимо развить усилия, которые бы смогли деформировать частицы СВМПЭ, до полного удаления воздуха из свободного пространства. При этом энергия связи между частицами определяется водородными связями между углеводородными цепочками соседних молекул и степенью взаимного проникновения цепей аморфной части частиц, а площадь контакта является минимальной. По этой причине РПКМ, с применением в качестве наполнителя СВМПЭ, полученные вулканизацией, не обладают необходимыми прочностными характеристиками.

Как указывалось выше, молекулярное устройство СВМПЭ без разрыва внутримолекулярных связей можно изменить, используя метод механоактивации. При механоактивации порошка СВМПЭ совместно с твердыми модифицирующими добавками последние внедряются в структуру как аморфной, так и кристаллической составляющей СВМПЭ [22]. При этом насыпная плотность активированного материала значительно уменьшается. В процессе механоактивации происходит разрушение агломератов и увеличение поверхностной активности частиц по отношению к полимерной матрице, в результате чего образуется более организованная и упорядоченная надмолекулярная структура, позволяющая получать РПКМ с новыми свойствами.

Для выбора режима механоактивации СВМПЭ исследовалось влияние активированного на различных режимах СВМПЭ на насыпную плотность материала, и, следовательно, в дальнейшем, на физико-механические и пласто-эластические характеристики полученных РПКМ. При этом дозировка

СВМПЭ в РПКМ, принятая как оптимальная оставалась неизменной и составляла 15 массовых частей от содержания каучука.

Механоактивация порошков производилась на активаторе планетарном фрикционном дискретном типа «АГО-2С», технические характеристики которого приведены в Главе 4, таб. 4.1.

Для экспериментов использовали максимальное центростремительное ускорение барабанов (1000 м/с^2). Частота вращения барабанов в переносном движении составляла 2220 об./мин.

Для механоактивации порошков СВМПЭ с модифицирующими добавками в качестве мелющих тел использовали по 150 г стальных шаров диаметром 8 мм на каждый помольный барабан.

Шары помещали в помольный барабан, затем засыпали подготовленный материал.

Предварительно просеянный порошок СВМПЭ с модифицирующей добавкой насыпали по массе – 5 г на 1 помольный барабан.

Использовали различное время активации (от 1 до 20 мин.).

*Экспериментально установлено: чем меньше насыпная плотность активированного материала, тем больше происходят структурные изменения и уменьшается количество кристаллической фазы исходного полимера, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Для определения степени активации модифицированного СВМПЭ нами выбран показатель «насыпная плотность». На рисунке 3.7 приведен график зависимости насыпной плотности порошка СВМПЭ от времени активации, из которого видно, что оптимальное время активации порошка СВМПЭ составляет 15 мин.

Дальнейшее время активации не уменьшает насыпную плотность чистого порошка СВМПЭ и незначительно уменьшает насыпную плотность порошка СВМПЭ с 7 % карбосила – К.

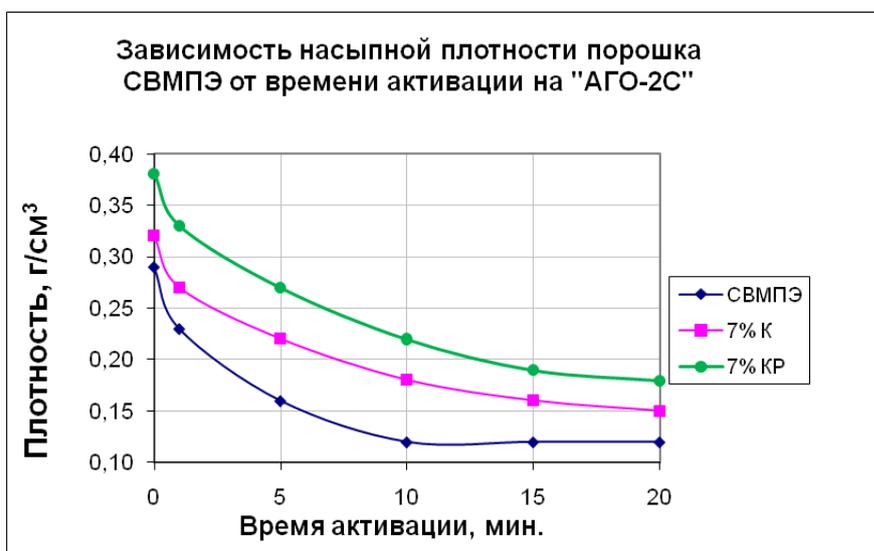


Рисунок 3.7 – Влияние механоактивации на насыпную плотность порошка СВМПЭ

При активации порошков СВМПЭ с модифицирующей добавкой более 15 мин. уменьшение насыпной плотности происходит несоразмерно увеличению времени активации, учитывая, что рекомендуемое время работы активатора составляет 10 мин.

Далее по тексту принято условное обозначение модифицированного с последующей механоактивацией СВМПЭ как «СВМПЭ-ММ».

3.7 Изучение влияния механоактивированного СВМПЭ на физико-механические характеристики РПКМ

Как показано выше, механоактивация приводит к раскатыванию почти сферических частиц СВМПЭ до полупрозрачных плоских чешуек. В процессе механоактивации происходит разрушение агломератов и увеличение поверхностной активности частиц по отношению к полимерной матрице, в результате чего образуется более организованная и упорядоченная надмолекулярная структура. Учитывая, что исследуемые РПКМ с механоактивированным СВМПЭ имеют более высокие физико-механические

показатели (таб. 3.13) можно предположить, что за счет изменения формы частиц СВМПЭ (рис. 3.5), т.е. увеличения их эффективной поверхности, происходит усиление межмолекулярного взаимодействия СВМПЭ – саже-каучуковый гель.

Уменьшение количества кристаллической фазы СВМПЭ и рост количества его приповерхностной фазы предположительно увеличит взаимодействие саже-каучукового геля В.А. Лепетов /108/ и СВМПЭ, что позволит получить РПКМ с улучшенными свойствами.

Поскольку целью механоактивации являлось улучшение упруго-прочностных свойств РПКМ, для дальнейших исследований нами были выбраны РПКМ, наполненные механоактивированным СВМПЭ в дозировке 15 масс. частей, модифицированным К или КР (К2 или КР2) в количестве 7 % от массы СВМПЭ. Однако, как указывалось в выводах таб. 3.8, упруго-прочностные характеристики этих РПКМ имеют недостаточно высокие показатели, по сравнению с серийной резиной «В-14». Для определения роли механоактивированного СВМПЭ мы ввели в состав РПКМ 15 масс. ч. СВМПЭ, активированного в течение 1, 2, 10, 15, 20, мин. при скорости 2220 об./мин⁻¹.

Полученные результаты приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Характеристики РПКМ, приготовленных на основе бутадиен-нитрильного каучука, модифицированного и механоактивированного на различных режимах СВМПЭ

Наименование показателя	Шифры рецептов												Серийная «В-14»
	К2						КР2						
Время активации, мин.	0	1	2	10	15	20	0	1	2	10	15	20	-
Условная прочность при растяжении, МПа	10,8	10,6	10,9	11,6	11,3 11,0*	11,8	9,6	9,8	10,0	10,9	11,6 9,9*	11,7	11,4
Относительное удлинение при разрыве, %	170	170	178	190	205 174*	208	140	138	152	170	180 134*	182	200
Изменение объема после воздействия смеси изооктан:толуол (7:3) при 23 °С в течение 24 часов, %	16,3	15,9	16,0	15,9	15,2 18*	14,9	18,3	18,6	18,0	17,9	17,5 19*	17,0	23,2
Истираемость, см ³ /кВт·ч.	119	121	118	110	103 116*	105	170	168	160	149	131 150*	130	415
Температура хрупк., °С	-51	-51	-52	-54	-57 -52*	-57	-51	-51	-53	-54	-54 -52*	-54	-51
Твердость, усл. ед.	76	76	75	74	74	74	78	80	78	76	78	78	72

К2 – СВМПЭ, модифицированный карбосилом;

КР2 – СВМПЭ, модифицированный карбидом кремния.

*Значения без активации.

В результате введения в РПКМ СВМПЭ, модифицированного К и КР с последующей его механоактивацией, получены РПКМ К2 и КР2.

Установлено, что необходимое время механоактивации для получения РПКМ с оптимальным комплексом характеристик (таб. 3.11) составляет 15 мин.

Обладая низкой истираемостью, ниже серийной на 70 % (таб. 3.11) и температурой хрупкости ниже серийной на 6 °С (таб. 3.11), эти материалы имеют достаточно высокую условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Эти варианты в дальнейшем будут являться основой (матрицей) для дальнейших исследований (таб. 3.12).

Таблица 3.12 – Рецепты матриц

Шифр рецепта	К2	КР2
Модификатор	карбосил	карбид кремния
Шифр матрицы	М1	М2
Состав матриц		
Модифицированный и активированный СВМПЭ*	15,0	15,0
БНКС-18АН	100,0	100,0
Сера	2,6	2,6
Сульфенамид Ц	3,0	3,0
Гуанид Ф	0,2	0,2
Белила цинковые	3,0	3,0
Диафен ФП	1,0	1,0
Ацетонанил Н	2,0	2,0
Канифоль	2,0	2,0
Стеарин	1,0	1,0
Техуглерод П803	125,0	125,0
Диоктилфталат	35,0	35,0
Активация СВМПЭ, мин.	15	15
Итого	274,8	274,8

*Модифицированный СВМПЭ активирован в течение 15 мин.

Как указывалось в п. 3.2, СВМПЭ изготавливается с различной молекулярной массой (от 1,0 до 7,3 млн. г/моль), вследствие чего представляет интерес изучение влияния молекулярной массы СВМПЭ на физико-механические свойства РПКМ.

В дальнейших исследованиях мы установим взаимосвязь между молекулярной массой СВМПЭ и основными физико-механическими характеристиками полученных РПКМ, для чего в качестве наполнителя в резиновую смесь используем СВМПЭ с различной молекулярной массой (от 2,4 до 6,4 млн. г/моль).

3.7.1 Выявление взаимосвязи между молекулярной массой СВМПЭ и эксплуатационными характеристиками полученных материалов

Для создания композиционных материалов с заданными свойствами нами было изучено влияние введения СВМПЭ с разными значениями молекулярной массы в полученную матрицу.

Дальнейшее изучение влияния молекулярной массы СВМПЭ, модифицированного К и КР, на свойства РПКМ будет производиться на основе матриц. В базовый рецепт вводили 15 масс. ч. механоактивированного СВМПЭ с различной молекулярной массой от 3 до 6 млн. г/моль и модификаторами К и КР в количестве 7% от массы СВМПЭ.

Для характеристики эксплуатационных свойств, помимо испытаний, проведенных ранее (таб. 3.8), определяли «относительную остаточную деформацию сжатия на 30% при 70 °С в течение 24 часов». Полученные данные приведены в таблицах 3.13 и 3.14.

Таблица 3.13 – Характеристики РПКМ, приготовленного на основе бутадиен-нитрильного каучука и СВМПЭ с различной молекулярной массой и модификатором К

Наименование показателя	Шифр рецепта резиновой смеси					
	Серийная «В-14»	М1-1	М1-2	М1-3	М1-4	М1-5
Молекулярная масса СВМПЭ, млн. г/моль	-	2,4	2,8	3,0	3,4	6,2
Условная прочность при растяжении, МПа	11,6	11,0	11,5	11,4	10,5	10,4
Относительное удлинение при разрыве, %	222	184	188	163	159	148
Изменение объема после воздействия смеси изооктан:толуол (7:3) при 23°C в течение 24 часов, %	23,2	17,8	18,9	20,2	22,3	22,1
Истираемость, см ³ /кВт·ч.	415	187	160	122	100	68
Температура хрупк., °С	-51	-56	-57	-57	-57	-57
Твердость, усл. ед.	72	73	71	75	76	73

Дозировка механоактивированного СВМПЭ с наполнителем во всех рецептах составляет 15 масс. частей.

Таблица 3.14 – Характеристики РПКМ, приготовленного на основе бутадиен-нитрильного каучука и СВМПЭ с различной молекулярной массой и модификатором КР

Наименование показателя	Шифр рецепта резиновой смеси					
	Серийная «В-14»	М2-1	М2-2	М2-3	М2-4	М2-5
Молекулярная масса СВМПЭ, млн. г/моль	-	2,4	2,8	3,0	3,4	6,2
Условная прочность при растяжении, МПа	11,4	10,5	10,6	10,7	10,4	10,0
Относительное удлинение при разрыве, %	200	180	180	156	148	130
Изменение объема после воздействия смеси изооктан:толуол (7:3) при 23°C в течение 24 часов, %	23,2	18,2	17,6	21,2	21,4	20,1
Истираемость, см ³ /кВт·ч.	415	163	149	113	95	51
Температура хрупк., °С	-51	-55	-57	-57	-57	-57
Твердость, усл. ед.	72	74	71	75	76	74

Дозировка механоактивированного СВМПЭ с наполнителем во всех рецептах составляет 15 масс. частей.

Показатели испытаний РПКМ, содержащих механоактивированный СВМПЭ с разными значениями молекулярной массы и модификатором К (время активации 15 мин.) во всех исследуемых случаях выше показателей смесей с модификатором КР по относительному удлинению при разрыве и условной прочности при растяжении. Истираемость образцов с модификатором К несколько ниже, чем КР.

С увеличением молекулярной массы СВМПЭ истираемость исследуемых РПКМ снижается, при этом относительное удлинение при разрыве падает.

Низкотемпературные характеристики (температура хрупкости) исследуемых РПКМ не зависят от молекулярной массы СВМПЭ, но значительно превосходят серийную резиновую смесь «В-14».

Полученные РПКМ, приведенные в таб. 3.13, не зависимо от молекулярной массы СВМПЭ, имеют показатель «изменение объема после воздействия смеси изооктан:толуол (7:3) при 23 °С» стабильно ниже серийной смеси «В-14», т.е. введение механоактивированного СВМПЭ с наполнителем во всех исследованных случаях со всеми исследованными модификаторами улучшает маслобензостойкость РПКМ.

РПКМ, наполненные СВМПЭ с молекулярной массой от 3,4 до 6,2 млн. г/моль, характеризуется высокими триботехническими и морозоустойчивыми свойствами, могут быть рекомендованы для работы в условиях низких температур и абразивной среды.

Испытания, приведенные в таблицах 3.13 и 3.14, были проведены на композиционных материалах с применением СВМПЭ, изготовленного ООО «Томскнефтехим».

Для расширения эксперимента мы провели сравнительные испытания РПКМ с применением СВМПЭ немецкого производства «Хостален ГУР» с молекулярной массой 5,8 млн. г/моль (таб. 3.15).

Таблица 3.15 – Характеристики РПКМ, приготовленных на основе бутадиен-нитрильного каучука и СВМПЭ разных производителей с модификаторами К и КР

Наименование показателя	Композиционные составы			
	«ГУР»		«Тинолен»	
Молекулярная масса СВМПЭ, млн. г/моль	5,8	5,8	6,2	6,2
Тип модификатора	К	КР	К (М1-5)	КР (М2-5)
Условная прочность при растяжении, МПа	11,7	12,4	10,4	10,0
Относительное удлинение при разрыве, %	196	199	148	130
Изменение объема после воздействия смеси изооктан:толуол (7:3) при 23°С в течение 24 часов, %	20,1	20,7	22,1	20,1
Истираемость, см ³ /кВт·ч.	156	178	68	51
Температура хрупк., °С	-56	-55	-57	-57
Твердость, усл. ед.	73	74	73	74

Условные обозначения СВМПЭ различных производителей:

- «ГУР» – СВМПЭ торговой марки Хостален ГУР 4120 производства Германии (фирма «Тисона» – совместное предприятие фирм Целаниз Корпорейшен оф Америка и Хёхст АГ).

- «Тинолен» – СВМПЭ торговой марки «Тинолен» (разработан Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, производства ООО «Томскнефтехим»).

Анализ результатов испытаний (таблица 3.15) показал, что РПКМ на основе СВМПЭ торговой марки «Хостален ГУР» по показателям условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве несколько превышают наши аналоги торговой марки «Тинолен», но значительно уступают им по показателям, характеризующим эксплуатационные свойства: истиранию (на 70%) и относительной остаточной деформации (на 38%).

3.8 Изготовление опытных образцов для промышленных испытаний

Из разработанных новых РПКМ были изготовлены резинотехнические уплотнения для промышленных испытаний (рисунок 3.8), которые изготавливались на лабораторном оборудовании в соответствии с технологией приготовления РПКМ, приведенной в п. 3.3.

Для испытаний на ОАО «КрАМЗ» были изготовлены РТУ по ГОСТ 22704-77 размерами 50x70 мм; 20x35 мм; 80x68 мм.

Испытания показали, что РТУ из разработанных в рамках данной работы РПКМ, имеют значительно больший рабочий ресурс (до 10 раз), по сравнению с применяемыми в настоящее время, что подтверждается актами промышленных испытаний (Приложения 1...5).



Рисунок 3.8 – РТУ различных размеров, изготовленные из разработанных РПКМ, для проведения промышленных испытаний

Выводы по главе

1. Разработаны РПКМ с высокими эксплуатационными характеристиками на основе каучука БНКС и СВМПЭ с добавлением дисперсных порошков различной структурной иерархии.

2. Установлено, что оптимальная дозировка используемых модификаторов (гидратированный силикат магния с размером частиц 1...40 мкм; технический карбид кремния зеленый марки 64С с размером частиц 6...12 мкм; карбосил с размером частиц 3...5 мкм; аэросил А-300 с размером частиц 0,005...0,040 мкм) составляет 7 % от массы СВМПЭ, при этом лучшие физико-механические показатели полученных РПКМ достигаются при использовании в качестве наполнителя карбосила.

3. Установлено, что оптимальная дозировка модифицированного СВМПЭ в резиновой смеси составляет 15 масс. ч. Введение СВМПЭ свыше 15 масс. ч. в резиновую смесь «В-14» приводит к падению относительного удлинения при разрыве на 12...21 % и увеличению твердости на 5...7 %.

4. Установлено, что оптимальное время механоактивирования сверхвысокомолекулярного полиэтилена с модификатором составляет 15 мин. при центробежном ускорении барабанов 1000 м/с^{-2} .

5. Показано, что введение механоактивированного СВМПЭ с модифицирующими добавками порошков карбосила и карбида кремния в резиновую смесь «В-14» позволяют стабильно снизить температуру хрупкости полученных РПКМ с минус 51 до минус 58 °С и в 3...8 раз уменьшить истираемость, по сравнению резиновой смесью «В-14».

6. Из разработанных РПКМ изготовлена опытная партия РТУ с увеличенным в 3...5 ресурсом работы в условиях ОАО «КрАМЗ».

7. Для получения РПКМ с заданными свойствами, оптимальную дозировку вводимой модифицирующей добавки и молекулярную массу

СВМПЭ необходимо подбирать с учетом назначения материала и условий эксплуатации в каждом конкретном случае.

4 РАЗРАБОТКА СОСТАВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ УПЛОТНЕНИЙ

4.1 Обоснование предлагаемого метода обработки уплотнений

Целью исследований данного раздела является создание защитного покрытия на поверхности резины, которое бы формировалось в режиме трения за счет энергии трения и не требовало бы специального высокотехнологичного оборудования. Покрытие должно характеризоваться низким коэффициентом трения, устойчивостью к истиранию, отсутствием эффекта «прилипания» поверхностей РТУ и вала в период покоя, содержать микропоры. Микропоры на поверхности являются резервуаром жидкости, которая выдавливается на поверхность при деформации в первые акты движения. Это позволяет избежать сухого трения при запуске. Минимум трения может достигаться при самооптимизации формы и структуры покрытия по минимуму энергии трения в рабочем режиме.

Преимущества перед существующими технологиями: простота нанесения (не требуется дополнительного оборудования), низкая себестоимость, высокая эффективность.

4.2 Выбор исходных компонентов

Для поверхностного модифицирования уплотнений использовали:

- гидратированный силикат магния ($Mg_6/Si_4O_{10}/(OH)_8$) природного происхождения (далее – СМ) с исходным размером частиц 1...40 мкм.

Благодаря пластинчатой форме частиц силикат магния придает наполненным материалам повышенную жесткость. Применение силиката магния позволяет избежать характерной для наполнения дисперсными частицами снижения стойкости к ударным нагрузкам.

Состав непостоянный, в значительной мере зависит от переменного содержания воды. Приблизительный состав: окись магния (MgO) 4...9%, окись алюминия (Al_2O_3) 11...22%, окись железа (Fe_2O_3) 5% и больше, вода (H_2O) 12...24%; кроме того, в минерале присутствует окись калия (K_2O), окись натрия (Na_2O) и окись кальция (CaO) (до 3,5%).

Для его измельчения использовали активатор планетарный фрикционный дискретный «АГО-2С». Порошки силикатов магния используются в смазках в качестве компонента, препятствующего схватыванию поверхностей трения /109, 110/.

- политетрафторэтилен (ПТФЭ) Фторопласт-4. ГОСТ 10007-80 марки П, полученный в Институте химии ДВО РАН (размер частиц до 0,5 мкм).

ПТФЭ считается самым скользким материалом. Он широко применяется при изготовлении подшипников, прокладок, втулок и других изделий, а также, в качестве компонента для создания защитного слоя (покрытия) на поверхности уплотнений /111/. Основные физико-химические свойства приведены в таб. 4.1.

Таблица 4.1 – Основные физико-химические свойства ПТФЭ марки П

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Массовая доля влаги, %, не более	0,02
2	Плотность, более	2,18
3	Прочность разрыве незакаленного образца, МПа не менее	26 (260)
4	Относительное удлинение при разрыве незакаленного образца, %, не менее	350
5	Термостабильность, не менее	100
6	Электрическая прочность (толщина образца (0.100+0.005) мм при постоянном напряжении), кВ/мм, не менее	60
7	Относительное удлинение при разрыве строганной пленки в поперечном направлении, %, не менее	175

- Технический углерод П-324 по ГОСТ 7885-86 (размер частиц 0,028...0,036 мкм) с высокой стойкостью к истиранию, печной. Марка по ASTM D1765 «N330».

Технический углерод применяется в качестве усиливающего компонента в производстве резин и других пластических масс, известен своими антифрикционными свойствами. Основные физико-химические свойства приведены в таб. 4.2.

Таблица 4.2 – Основные физико-химические свойства технического углерода П-324

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	75...82
2	Йодное число, г/кг	84±6
3	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	84±4
4	Абсорбция дибутил-фталата, см ³ /100 г	100±5
5	рН водной суспензии	7-9
6	Массовая доля потерь при 105 0С, %, не более	0,9(0,5)
7	Зольность, %, не более	0,45(0,3)
8	Массовая доля общей серы, %, не более	1,1
9	Сопротивление гранул истиранию, %	87-95
10	Массовая доля пыли в гранулированном углероде, X, не более	6
11	Светопропускание толуольного экстракта, %, не менее	85
12	Растягивающее усилие, МПа	22,4
13	Сопротивление истиранию, усл. ед.	1,00

4.3 Подготовка компонентов

ПТФЭ и технический углерод использовали в исходном виде.

Для измельчения гидратированного силиката магния использовали активатор планетарный фрикционный дискретный типа «АГО-2С». Технические характеристики приведены в таблице 4.3. Центроостремительное ускорение барабанов в переносном движении =1000 м/с², барабаны и шары стальные (шары диаметром 5 мм, общая масса шаров на 1 помольный барабан = 200 г). Загрузка в барабан: 10 г минерала (для измельчения была отобрана фракция до 600 мкм).

Помол производили в среде воздуха и воды.

Помол в среде воздуха.

Образцы:

SE-0 – исходный СМ (до 600 мкм);

SE-1 – измельчение 10 с.;

SE-2 – измельчение 30 с.;

SE-3 – измельчение 1 мин.;

SE-4 – измельчение 5 мин.;

SE-5 – измельчение 10 мин.

Таблица 4.3 – Технические характеристики «АГО-2С»

п/п	Характеристика	Значение
1	Режим работы	периодический
2	Допустимое время непрерывной работы, мин.	30
3	Рекомендуемое время работы, мин	не более 10
4	Измельчаемый материал	хрупкий; средней, высокой твердости
5	Влажность материала, не более %	4
6	Максимальный исходный размер кусков материала, мм	3
7	Миним. размер частиц измельчаемого материала, мкм	1-10
8	Количество помольных барабанов, шт.	2
9	Объем одного барабана, мл	150
10	Мелющие тела	шары, диаметр 5 - 8 мм
11	Масса шаровой загрузки одного барабана, кг	0,15-0,20
12	Объем материала, загружаемого в барабан, мл	5-50
13	Частота вращения вала электродвигателя, об./мин.	1395
14	Частота вращения барабанов в переносном движении, об./мин.	1290, 1820, 2220
15	Центростремительное ускорение барабанов в переносном движении, м/с ²	300, 600, 1000
16	Ориентировочное время измельчения материала, мин.	1 - 5
17	Охлаждающая жидкость	вода из системы водоснабж.
18	Давление охлаждающей воды, МПа	0,3
19	Расход воды, л/мин.	2
20	Габариты (д/ш/в), мм	550x365x645

В таблице 4.4 приведены величины удельной поверхности исследованных образцов, измельченных в среде воздуха.

4.4 Получение рабочих суспензий

В качестве вяжущей основы для приготовления составов защитных покрытий использовали различные клеи. Наиболее важными критериями при выборе клея являются его высокая прочность и способность выдерживать высокую динамическую предельно допустимую нагрузку в процессе эксплуатации при температуре до 90 °С. Экспериментально установлено, что двухкомпонентный клей для резинотехнических изделий Tip Top «SC 2000» производства Штальгрубер Отто Грубер ГмбХ и Ко - Германия (далее Клей) с добавлением 4 % отвердителя UT-R 20 отвечает этим требованиям.

Требуемое количество клея тщательно перемешивали с отвердителем Tip Top UT-R 20 (массовая доля 4 %) до получения гомогенной смеси. Смесь необходимо использовать в течение 2-х часов (жизнеспособность клея).

Затем в клей добавлялись различные компоненты (соотношения указаны в массовых частях), соответственно выбранным составам:

- Состав 1: клей / ПТФЭ / СМ = 10/1/1;
- Состав 2: клей / ПТФЭ/ технический углерод = 10/1/0,5;
- Состав 3: клей / ПТФЭ = 10/1;
- Состав 4: клей /ПТФЭ/СМ/ технический углерод = 10/0,5/0,5/0,5.

За контрольный состав принят литол 24 без добавок.

Для равномерного распределения компонентов в вяжущей основе (в клее) использовали ультразвуковой генератор «Волна-М» марки УЗТА-1/22-ОПД мощностью 1 кВт (время смешения 1 мин. при мощности 100 Вт).

Оборудование:

Инструменты:

- кисть,

Расходные материалы:

- наждачная шкурка Aluminium oxide waterproof № 800,
- спирт этиловый (1мл/на манжету),

- ацетон (2мл/на манжету),
- суспензии (составы) антифрикционных материалов (1-1,5 г/на манжету).

4.5 Подготовка поверхности РТУ для нанесения защитного покрытия

Подготовку поверхности РТУ с целью достижения хорошей адгезии к ней материала покрытия производили в следующей последовательности:

- поверхность трения РТУ вскрывали мелкой абразивной шкуркой (Aluminium oxide waterproof № 800) до исчезновения глянца, при этом недопустимо изменение геометрии изделия;

- вскрытая поверхность обезжиривали ветошью, смоченной в ацетоне. При этом полностью должны быть удалены продукты абразивного истирания резины;

- РТУ высушивали при 20...30 °С не менее 10 минут;
- протирали тампоном, смоченным в этиловом спирте;
- высушивали при 20...30 °С в течение не менее 15 минут.

4.6 Технология нанесения защитного покрытия

- Приготовленный состав наносили ровным слоем на рабочую поверхность РТУ короткощетинной кистью. Температура окружающей среды и РТУ при нанесении состава должна находиться в пределах плюс 10...45 °С. Необходимо избегать прямого солнечного света и температуры ниже точки росы (образования конденсационной влаги).

- РТУ с нанесенным защитным покрытием выдерживались при температуре 23±2 °С не менее 8-и часов. Во время сушки обработанная поверхность не должна соприкасаться с другими предметами.

4.7. Разработка стенда для сравнительных триботехнических испытаний

Для выбора оптимального состава поверхностного модифицирования был разработан и изготовлен стенд /112/ на базе пневмоцилиндра с двумя манжетами, установленного на платформе (рисунок 4.1), который включает в себя: устройство для измерения времени прохождения фиксированного участка (таймер), концевые выключатели для автоматического включения и выключения таймера и устройство статического нагружения (платформа с грузом).

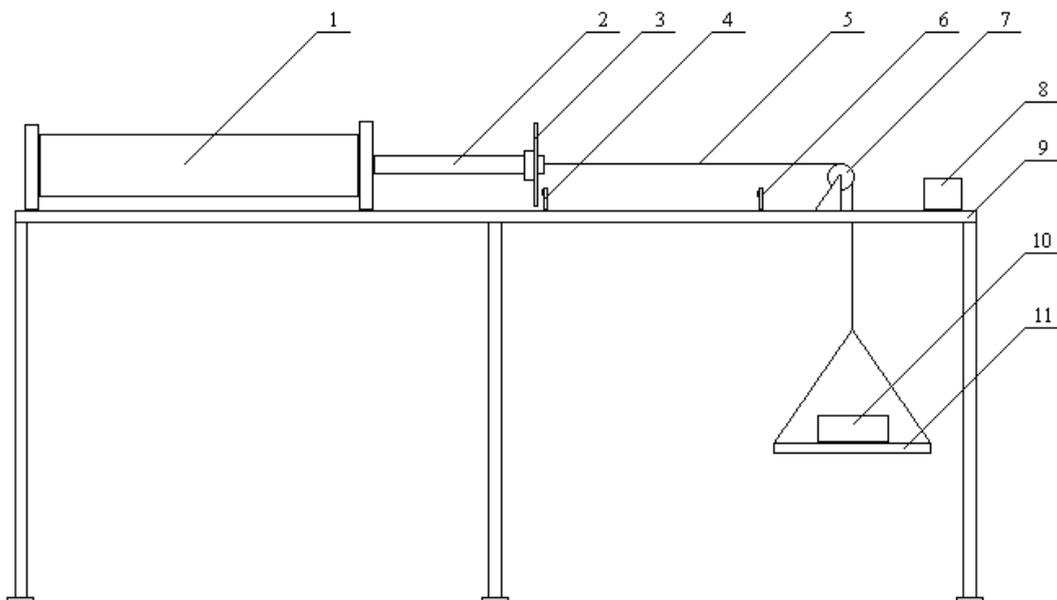


Рисунок 4.1 – Схема стенда для сравнительных триботехнических испытаний

1 – пневмоцилиндр, 2 – шток пневмоцилиндра, 3 – пластина для включения концевых выключателей, 4,6 – концевые выключатели, 5 – нить, 7 – ролик, 8 – таймер, 9 – платформа стенда, 10 – груз, 11 – платформа для груза.

Технические характеристики стенда:

Диаметр пневмоцилиндра, мм 100
 Нагрузка на шток, Н 1...50
 Высота пневмоцилиндра, мм до 400

Количество одновременно используемых манжет, шт. 2

На неподвижной платформе установлен пневмоцилиндр параллельно поверхности стенда. К штоку пневмоцилиндра закреплена нить, к которой через ролик подвешена статическая нагрузка. С помощью устройства статического нагружения шток пневмоцилиндра совершает поступательное движение. Начало и завершение движения фиксируется таймером, который управляется посредством концевых выключателей. Устройство статического нагружения представляет собой платформу с грузом, подвешенную на нити, которая, проходя через ролик, крепится к штоку пневмоцилиндра.

Шток пневмоцилиндра под действием статической нагрузки перемещается с разной скоростью, в зависимости от величины сил трения в трибосопряжениях пневмоцилиндра. Величину нагрузки можно изменять. Также, подбирая статическую нагрузку, можно фиксировать момент страгивания штока пневмоцилиндра, что позволяет определить разницу трения покоя в пневмоцилиндре, в зависимости от качества сопрягаемых элементов.

Испытание проводили не ранее 24 часов после нанесения защитного покрытия. Перед испытаниями на рабочие поверхности РТУ наносили смазку (литол 24).

Для каждого испытания на шток пневмоцилиндра устанавливали 2 РТУ (манжеты) с одинаковым составом покрытия. Каждое испытание повторяли 3 раза, за результат принимали среднее арифметическое значение времени каждого цикла испытаний.

На рисунке 4.2 приведены результаты испытаний манжет с нанесенным защитным покрытием из различных составов:

- состав 1: клей / ПТФЭ / СМ = 10/1/1 (груз 2,0 кг);

- состав 2: клей / ПТФЭ/ технический углерод = 10/1/0,5 (груз 2,0 кг).
- состав 3: клей / ПТФЭ = 10/1 (груз 2,0 кг);
- состав 4: клей /ПТФЭ/СМ/ технический углерод = 10/0,5/0,5/0,5 (груз 2,0 кг).

Литол 24 без добавок (груз 3,1 кг) принят в качестве контрольного.

Поверхность манжет перед нанесением приготовленных составов обработана наждачной шкуркой (Aluminium oxide waterproof № 800), протерта этиловым спиртом и просушена (для каждого испытания).

Составы наносились только на рабочую поверхность РТУ.

Поверхность цилиндра была протерта этиловым спиртом и просушена.

Температура окружающей среды: $22 \pm 1^\circ \text{C}$.

4.8 Результаты испытаний разработанных составов

На рисунке 4.2 приведены результаты стендовых испытаний разработанных составов.

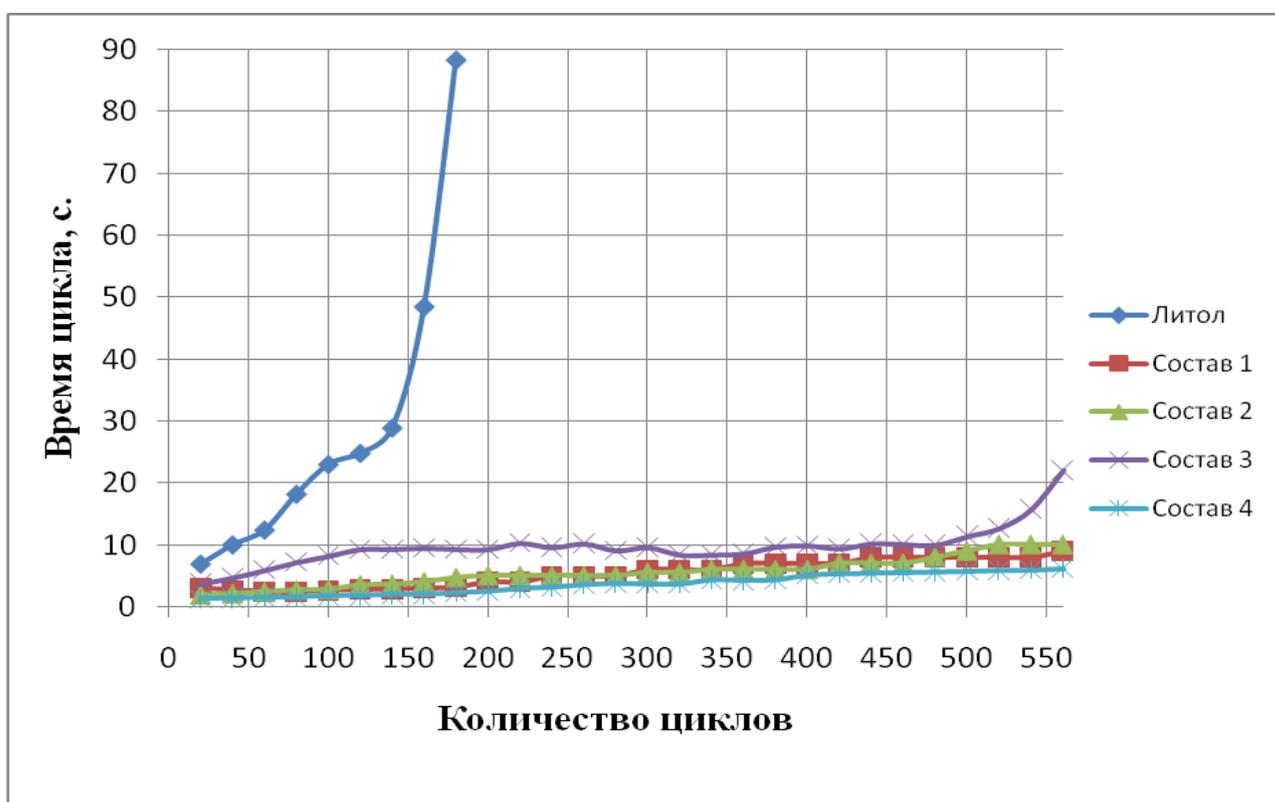


Рисунок 4.2 – Результаты стендовых испытаний разработанных составов

Как видно из рисунка 4.2, время цикла контрольного образца постепенно значительно увеличивается. Это обусловлено увеличением коэффициента трения, т.к. в процессе испытания смазка, которая играет роль разделительного слоя между манжетой и поверхностью цилиндра, смещается к границам дорожки скольжения и ее количество на рабочей поверхности РТУ уменьшается.

При использовании в составе защитного покрытия порошков ПТФЭ и гидратированного силиката магния (СМ) – «состав 1» скорость движения штока значительно увеличивается за счет уменьшения коэффициента трения. При этом массу груза пришлось уменьшить до 2 кг с целью уменьшения ударных нагрузок при завершении цикла движения. За 180 циклов испытания заметных изменений в скорости движения штока не зафиксировано. Использование в составе покрытия порошков ПТФЭ и СМ существенно увеличивает ресурс работы пары трения манжета-внутренняя поверхность пневмоцилиндра. Число циклов, при которых пара работает без дополнительного внесения смазки, возросло до 500. При использовании «состав 4» время работы пары трения становится еще больше. Таким образом, можно утверждать, что использование в составе покрытия манжет порошков ПТФЭ, СМ и технического углерода позволяет паре трения «резинотехническая манжета-внутренняя поверхность пневмоцилиндра» значительно увеличить ресурс работы без дополнительного внесения смазки. Режим сухого трения используется на ОАО «КРАЗ». Изготовителем пневмоцилиндров является ОАО «Сибинстрем». Производственные испытания манжет с защитным покрытием проводились изготовителем пневмоцилиндров в условиях ОАО «Сибинстрем». Испытывались РТУ с защитным покрытием «состав 4». Испытания проводили на пневмоцилиндре КБШК 623.200/400. Состав защитного покрытия наносили на поверхность РТУ и выдерживали в течение 12 часов. Затем, перед испытанием, однократно наносили смазку (литол 24). Испытания проводили

при 80 и 120 °С со скоростью 300 циклов в час. По результатам испытаний контрольная манжета вышла из строя после 2300 циклов. Обработанные РТУ испытывались при 80 °С в течение 41980 циклов, при 120 °С в течение 20500 циклов. Контрольный осмотр показал работоспособность манжет.

Полученное покрытие содержит значительное количество частиц гидратированного силиката магния, имеющего слоистую структуру и обеспечивающего снижение коэффициента трения. Во время движения в период приработки частицы этих материалов за счет абразивных свойств полируют поверхность вала, повышая класс чистоты его поверхности. Повышение чистоты поверхности вала сказывается на уменьшении износа рабочей поверхности РТУ.

Наличие ПТФЭ в защитном слое существенно снижает диффузию на границе контакта трущихся поверхностей в состоянии покоя, минимизирует трение скольжения и препятствует налипанию уплотнения на вал. Вследствие этого сила трения страгивания перестает зависеть от времени покоя. Деформации РТУ в момент запуска уменьшаются. Также уменьшается рост температуры в процессе работы.

Поверхность РТУ оптимизируется по минимуму энергии в процессе приработки. На поверхности РТУ формируется пластичное покрытие, обогащенное тонкодисперсными частицами, ориентированными к поверхности по минимуму трения. Покрытие не является строго однородным, содержит поры, которые являются естественным резервуаром смазки. Она выдавливается на поверхность при начале движения, чем устраняется сухое трение после длительного покоя. Лабораторные испытания показали, что в процессе трения при использовании традиционных углеводородных смазок происходит медленное удаление защитного слоя. Это обусловлено низкой стойкостью пластичных клеев в углеводородах в условиях постоянных деформаций. По этой причине разрабатываемое защитное покрытие является эффективным в условиях сухого трения и в водных средах. На рисунках 4.3...4.6 приведены

фотографии поверхностей РТУ после испытания в режиме трения скольжения на испытательном стенде.

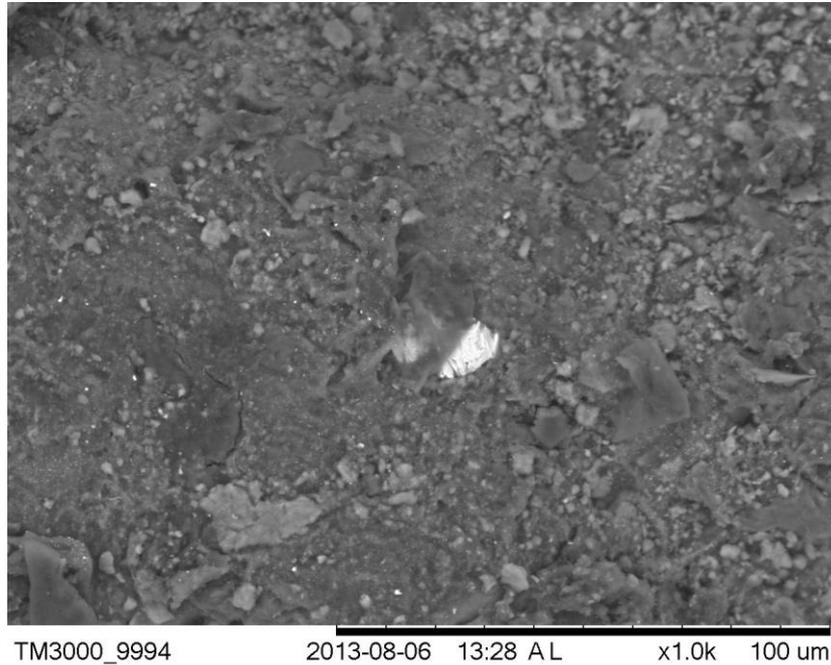


Рисунок 4.3 – Фотография поверхности РТУ с нанесенным антифрикционным составом 1: клей/ПТФЭ/СМ=10/1/1

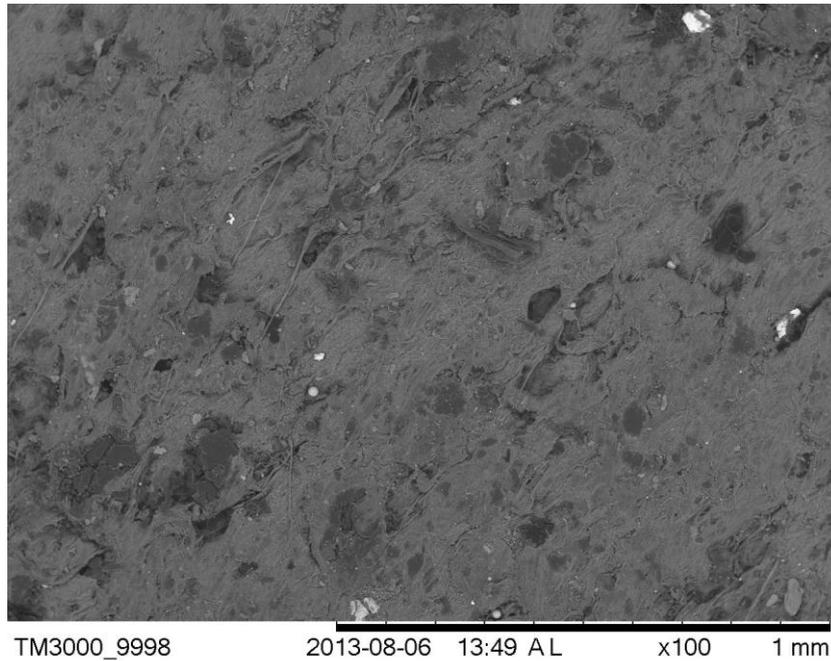


Рисунок 4.4 – Фотография поверхности РТУ с нанесенным антифрикционным составом 2: клей/ПТФЭ/технический углерод=10/1/0.5

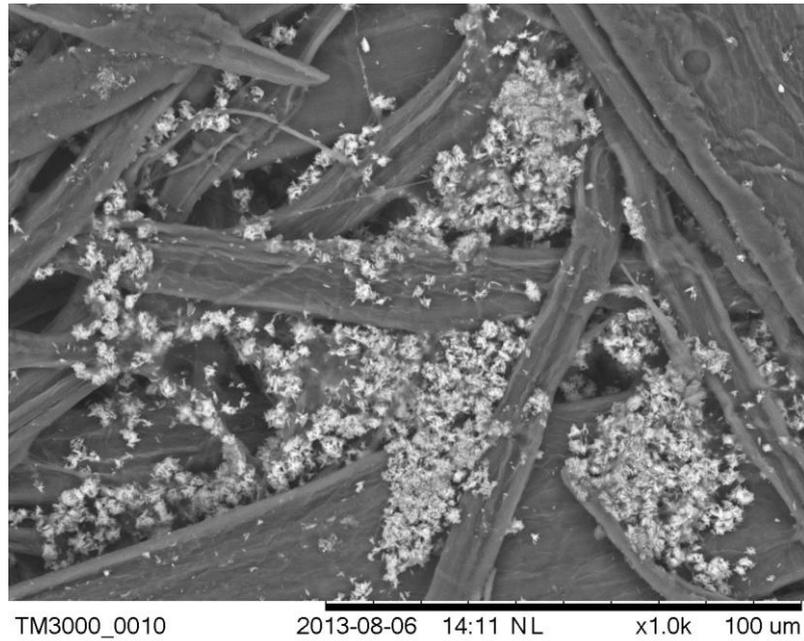


Рисунок 4.5 – Фотография поверхности РТУ с нанесенным антифрикционным составом 3: клей/ПТФЭ=10/1

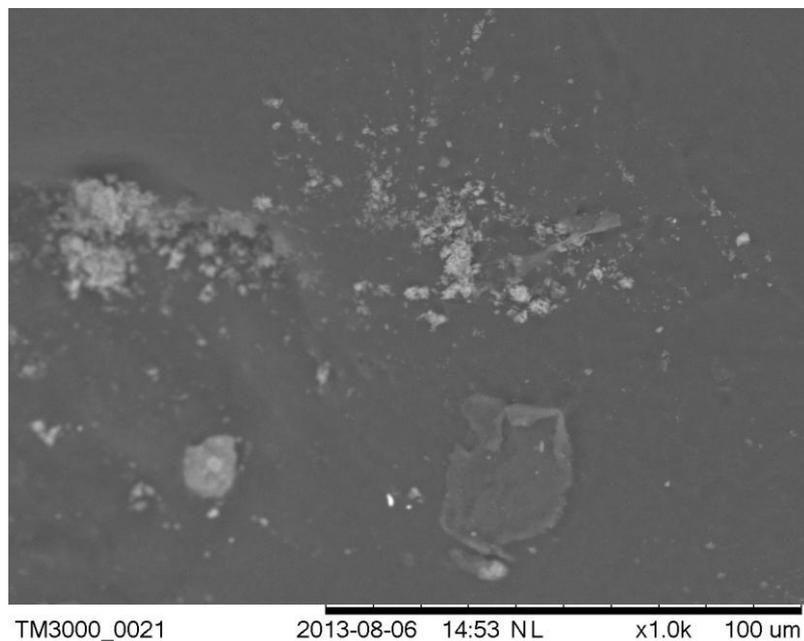


Рисунок 4.6 – Фотография поверхности РТУ с нанесенным антифрикционным составом 4: клей//ПТФЭ/СМ/ технический углерод=10/0.5/0.5/0.5

Как видно из фотографий, в зависимости от состава, наносимого на поверхность, структура поверхности сильно отличается. Наличие частиц

силикатов приводит к формированию поверхности с большим числом пор различных размеров. Частицы ПТФЭ находятся преимущественно в виде агрегатов с размерами порядка единиц мкм. Это наглядно видно на рис. 4.5. Клеевая основа явно проявляется в случае отсутствия в составе сажи и силикатов (рис. 4.5). При добавлении сажи неровности поверхности сглаживаются (рис. 4.4, 4.6).

4.9 Результаты производственных испытаний

Ресурсные испытания проводились на насосах «Интерсолл Рэнд» (США) на обогатительной фабрике «ГМК «Норильский никель», в пневмоцилиндрах КБШК 623.200/400; на Красноярском ОАО «Сибинстрем».

Как показали испытания, покрытие обладает высокой адгезией к резиновой подложке и сохраняется на поверхности резинотехнического уплотнения не менее 1 года в условиях эксплуатации в насосах «Интерсолл Рэнд» на обогатительной фабрике ОАО ГМК «Норильский никель». Нанесение покрытия (состав 4) приводит к уменьшению в 1,3-2 раза потерь на трение, значительно снижает эффект «прилипания» поверхностей РТУ на вал в период покоя.

На рисунке 4.7 показаны сравнительные ресурсные испытания резинотехнических уплотнений на ОАО «ГМК «Норильский никель»: «контроль» – без добавок, «испытание» – с нанесенным защитным слоем (состав 4).

Режим сухого трения используется в пневмоцилиндрах на ОАО «КРАЗ». Изготовителем пневмоцилиндров является ОАО «Сибинстрем». Производственные испытания манжет с защитным покрытием проводились изготовителем пневмоцилиндров в условиях ОАО «Сибинстрем». Испытывались РТУ с защитным покрытием «состав 4». Испытания проводили на пневмоцилиндре КБШК 623.200/400.

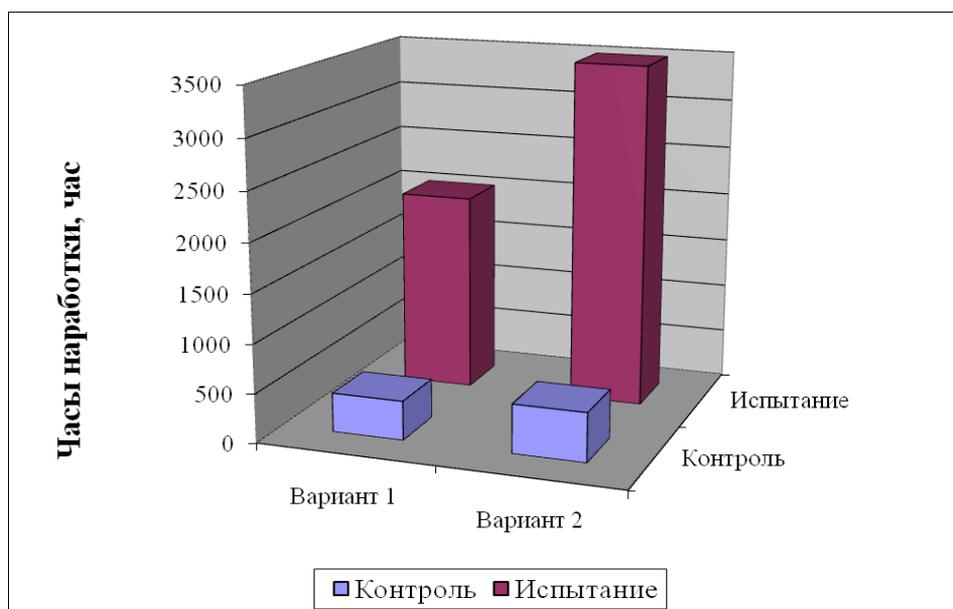


Рисунок 4.7 – Ресурс работы резинотехнических уплотнений: вариант 1 - на перекачке пирротина; 2 - на перекачке отвальных пород («контроль» - без покрытия, «испытание» - с нанесенным защитным слоем)

Состав защитного покрытия наносили на поверхность РТУ и выдерживали в течение 12 часов. Затем, перед испытанием, однократно наносили смазку (литол 24). Испытания проводили при 80 и 120 °С со скоростью 300 циклов в час. По результатам испытаний контрольная манжета вышла из строя после 2300 циклов. Обработанные РТУ испытывались при 80 °С в течение 41980 циклов, при 120 °С в течение 20500 циклов. Контрольный осмотр показал работоспособность манжет.

На рисунке 4.8 приведены фотографии манжет после 2500 циклов эксплуатации в режиме сухого трения.

После испытания контрольная манжета имела неровную поверхность, каверны и неравномерный износ. Манжета с нанесенным защитным слоем имела гладкую поверхность. Износ этого РТУ осуществлялся в виде равномерного истирания рабочей поверхности без трещин и порывов.

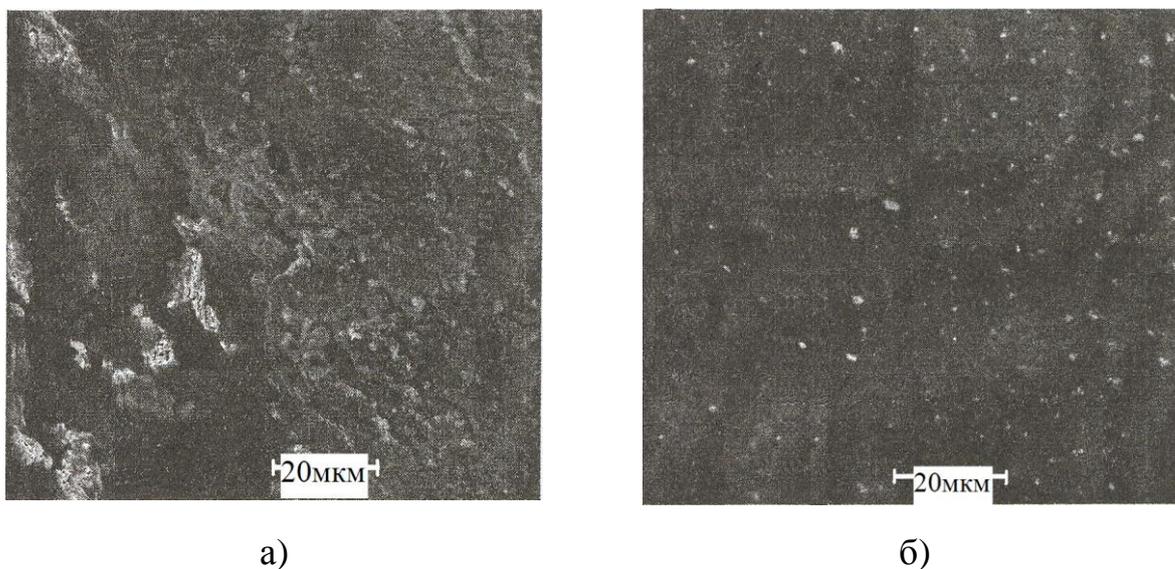


Рисунок 4.8 – Поверхность резинотехнических манжет после 2500 циклов эксплуатации в режиме сухого трения

(а – контрольная манжета, б – манжета с нанесенным защитным слоем)

В результате применения защитного покрытия рабочий ресурс уплотнений увеличился до 8 раз на «ГМК «Норильский никель» (водная среда), в 9 раз на ОАО «Сибинстрем» (на пневмоцилиндре в режиме сухого трения).

Выводы по главе

1. Экспериментально установлено, что в процессе измельчения гидратированного силиката магния (СМ) на активаторе типа «АГО-2С» получение частиц с минимальной размерами (до 0,04 мкм) возможно при продолжительности измельчения в течение 5-и мин. в среде воды (оптимальное содержание воды составило 10-15% от общей массы).
2. Разработаны и испытаны составы поверхностного покрытия резинотехнических уплотнений. Определены оптимальные соотношения порошков политетрафторэтилена (ПТФЭ), гидратированного силиката магния, технического углерода и вяжущей основы (клей «ТИР-ТОР» производства Германии).
3. На основании проведенных лабораторных испытаний установлено, что оптимальный состав содержит клей/ПТФЭ/СМ/технический углерод в соотношении 10/0.5/0.5/0.5 массовых частей.
4. Производственные испытания подтвердили, что РТУ с нанесенным защитным покрытием из разработанного состава 4 имеют увеличенный до 9 раз ресурс в режиме сухого трения по сравнению с используемыми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В работе решена научно-техническая задача по разработке новых композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами и разработке защитного состава и способа его нанесения на поверхности РТУ.

Выводы по результатам исследований приведены в конце соответствующих глав. Ниже приведены основные выводы по работе в целом.

1. Разработаны новые рецептуры резинопolyмерных композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и механоактивированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного порошками различной структурной иерархии, с улучшенными эксплуатационными свойствами.

2. Установлено, что оптимальное время механоактивирования сверхвысокомолекулярного полиэтилена с модификатором составляет 15 мин. при центробежном ускорении барабанов 1000 м/с^2 .

3. Показано, что введение в состав бутадиен-нитрильного каучука механоактивированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена с карбосилом (размер частиц 3...5 мкм) позволяет стабильно снизить температуру хрупкости полученных резинопolyмерных композиционных материалов до минус $57 \text{ }^\circ\text{C}$ (на $6 \text{ }^\circ\text{C}$) и одновременно уменьшить истираемость до $103 \text{ см}^3/\text{кВт}\cdot\text{ч}$ (в 4 раза), по сравнению с серийной резиновой смесью «В-14».

4. Разработан состав и способ нанесения защитного слоя на поверхности резинотехнических уплотнений, позволившие увеличить ресурс до 8 раз в водной среде и до 18 раз в режиме сухого трения.

5. Установлено, что с помощью механоактивации в водной среде (15 % воды) можно получать частицы гидратированного силиката магния с размерами до 0,04 мкм (5 % по массе).

6. Исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства полученных композиционных материалов и РТУ.

Использование полученных результатов

- В результате выполненных исследований разработаны составы новых РПКМ, технологии их изготовления переданы в ООО «КРАСЭЛАС».
- Технология поверхностного модифицирования внедрена на ОАО «ГМК «Норильский никель» /113/ с экономическим эффектом около одного миллиона рублей в год (ресурс увеличен до 8 раз в водной среде и до 18 раз в режиме сухого трения).
- Получено 9 патентов на разработанные РПКМ /112, 114 – 122/.

Список сокращений

- 1 РТУ – резинотехнические уплотнения.
- 2 РПКМ – резинопolyмерный композиционный материал.
- 3 БНКС – бутадиен-нитрильный каучук синтетический.
- 4 СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен.
- 5 ПТФЭ – политетрафторэтилен.
- 6 СМ – гидратированный силикат магния.
- 7 НАК – нитрил акриловой кислоты.
- 8 ПЭНД – полиэтилен низкого давления.
- 9 ПАП – природные алмазные порошки.
- 10 ПХМ – плазмохимическое модифицирование.
- 11 РФА – рентгенофазовый анализ.
- 12 ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.
- 13 Масс. ч. – массовые части.
- 14 Масс. % – массовые проценты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буренин, В.В. Алгоритм оценки долговечности резиновых контактных уплотнений вращающихся валов. /В.В. Буренин, С.В. Иванов // Каучук и резина. - 1997. - № 1. – С. 31-34.
2. Шустов, В.П. Пневмоэкструзионный способ получения полимерных волокнисто-пористых, дискретно-наполненных материалов / В.П. Шустов, А.И. Свириденко, А.В. Сиканевич и др. // В сб. Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. ч. 2. Гродно. 1995. 133 с.
3. Rahul, A. Toughening of dimethacrylate resins by addition of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) particles / A. Rahul, A. Ranade, L. Stephanie, A.Wunder*, R. George, B. Baran // Polymer 47 (2006) 4318–4327.
4. Zhenggui, T. Mechanical properties of elastomeric composite membranes made from the porous biaxially drawn ultrahigh-molecular-weight polyethylene film and polyether polyurethane materials / T. Zhenggui, H. T. Swee // Composites Science and Technology. 2001. V. 61. – P. 2371–2380.
5. Огрель, А.М., Хаймович А.М., Каблов В.Ф. - Изв. вузов. Химия и химические технологии. - 1984. Т. 27. - № 4. – С. 494-495.
6. Кузьмин, В.Р. Прогнозирование хладостойкости конструкций и работоспособности техники на Севере / В.Р. Кузьмин, А.М. Ишков. – М.: Машиностроение, 1996.
7. Энциклопедия полимеров. – М., 1974. – 1032 с. – Т. 2 (Л-П).
8. Милс Р.Н., Льюс Ф.М. Силиконы. – М.: Химия, 1964. – 255 с.
9. Абдрашитов, Э.Ф. Фрикционные свойства силиконовых резин, после плазмохимического модифицирования / Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарев // Трение и износ. - 2001. - № 4. – С. 452-460.
10. Кренцель, Б.А. Металлокомплексный катализ полимеризации α -олефинов / Б.А. Кренцель, Л.А. Нехаева // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 12. – С. 2034-2057.
11. Коршак, В.В. Успехи химии, 1980, т. 49, № 12, с. 2286.

12. Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. - М.: Химия, 1980, 224 с.
13. Назаров, В.Г. Комбинированный метод модификации фрикционных свойств резин / В.Г. Назаров, И.С. Пятов, С.Н. Крылова // Каучук и резина, 1999, № 5, с. 28.
14. Платэ, Н.А. Высокомолекулярные соединения, А. 1990, т. 32, № 9, с. 1795.
15. Химическая модификация резин. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1985, 160 с.
16. Harvey, I. Ultra high molecular weight polyethylene (uhmwpe) / I. Harvey, P. E. Stein // Engineered materials handbook. 1999. vol. 2: engineering plastics.
17. Шварц, А.Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А.Г. Шварц, Б.Н. Динзбург. - М.: Химия, – 1972.
18. Рецептурное приложение к ТУ 38005204-71 – Детали резиновые для автомобильного, тракторного, дорожного и сельскохозяйственного машиностроения и резины, применяемые для их изготовления.
19. Пат. 1454928 КНР (CN). Yang Fanwen. Ultrahigh wear-resistant thermoplastic elastomer material for shoe-sole. (2003).
20. Пат. 2320410 РФ, МПК В01J37/04, В01J32/00, С08F10/02, С08F2/18, С08F4/64, С08F4/654, С08F4/656. Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора / Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, В.А. Захаров, Н.В. Мозгунова; заявитель и патентообладатель Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук, Открытое акционерное общество «Катализатор». – № 2006140557/04; заявл. 16.11.06; опубл. 27.03.08.
21. Пат. 2257263 РФ, МПК⁷ В01J37/00, В01J31/38, С08F10/00, С08F4/654, С08F4/656. Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами с использованием этого катализатора / В.Е. Никитин, Т.Б. Микенас, В.А. Захаров; заявитель и патентообладатель Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского

отделения Российской Академии наук. – № 2004110871/04; заявл. 08.04.04; опубл. 27.07.05.

22. Кренцель, Б.А. Металлокомплексный катализ полимеризации α -олефинов / Б.А. Кренцель, Л.А. Нехаева // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 12. – С. 2034-2057.

23. Андреева, И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности / И.Н. Андреева, Веселовская Е.В., Наливайко Е.Н. // Л., «Химия». 1982. - 80 с.

24. Распопов, Л.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Синтез и свойства / Л.Н. Распопов, Г.П. Белов // Пластические массы. 2008. № 5. – С. 13-19.

25. Пат. 0889087 (EP), МПК С 08К 5/098, С08L 57/02, С 08L 27:12, С 08L 23:06, С 08К 5:00, С 08L 23/06, С08К 5/134, С 08К 5/00, С 08К 5/20, С08L 23/06, С 08К 5:20, С 08К 5:098, С08К 5/20, С08К 5/526, С08L 27/12. Moulding material based on polyethylene of ultra-high molecular weight and its production / Kerrinnes Heinz-Juergen, Pretzsch ilona, Kremtz Christian, Schellenberg juergen, Lohse gerd ; заявитель и патентообладатель Buna sow leuna olefinverb gmbh. – № 98110770 ; заявл. 12.06.98; опубл. 07.01.99.

26. Barron, D. Ultra-high molecular weight polyethylene - Evidence for a three-phase morphology / D. Barron, C. Birkinshaw // Polymer. 2008. 49 (13-14). 3111-3115.

27. Андреева, И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности / И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко и др. // - Л.: Химия. – 1982 80 с.

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

29. Селютин, Г.Е. Применение политетрафторэтилена для повышения надежности работы резинотехнических уплотнений / Г.Е. Селютин, В.А. Ворошилов, Ю.Ю. Гаврилов и др. // Второй Евразийский Симпозиум

«Полимерные композиционные материалы и изделия для эксплуатации в условиях холодного климата. - Якутск, 2004, 16-20 август, Ч.IV. – С. 133.

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

31. Пинчук, Л.С. Поляризационная модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители / Л.С. Пинчук, С.В. Зотов, В.А. Гольдаде, А.В. Виноградов, А.А. Охлопкова, С.А. Слепцова // Журнал технической физики. 2000. Том 70. № 2. – С. 38-42.

32. Селютин, Г.Е. Изменение износостойкости пластин сверхвысокомолекулярного полиэтилена при его модификации механически активированными керамическими нанопорошками / Г.Е. Селютин, В.А. Ворошилов, Ю.Ю. Гаврилов, В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, В.А. Захаров, В.Е. Никитин // Химическая технология. 2009. № 7. – С. 422-425.

33. Panin, S.V. Increasing tribotechnical properties of UHMW-PE based composite materials with nanomodifiers by mechanical and chemical modification and surface irradiation / S.V. Panin, S. Wannasri, T. Pouvadin, L.R. Ivanova, L.A. Kornienko, S.V. Sergeev, A.G. Tkachev, T.V. Fedorova // Abstracts III International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”. Novosibirsk. 2009. – P.58.

34. Okhlopkova, A.A. Mechanical activation – as the factor of improvement of operational properties of a polymeric composite material / A.A. Okhlopkova, P.N. Petrova, S.N. Popov // Abstracts III International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”. Novosibirsk. 2009. – P. 161.

35. Охлопкова, А.Л. Полимерные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ультрадисперсных соединений / А.Л. Охлопкова, О.В. Гоголева, Е.Ю. Шиц // Трение и износ. 2004. (25). №2. – С. 202-206.

36. Zhang, G. Preparation and properties of polypropylene montmorillonite layered nanocomposites / G. Zhang, G. Fu, L. Jiang, Y. Lei // *Polym. Int.* 2000 (49). – P. 1561-1564.
37. Garcia, M. Polypropylene /SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties / M. Garcia, van Vliet G., S. Jain et al. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2004 (6). – P. 169-175.
38. Zoo, Y. S. Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of UHMWPE / Y. S. Zoo, J.-W. An, D. –Ph. Lim, D. –S. Lim // *Tribology Letters.* 2004 (16). № 4. – P. 305-309.
39. Ainsworth, R. An improved bearing material for joint replacement prostheses: carbon fiber-reinforced UHMW polyethylene / R. Ainsworth, G. Firling, D. Bardos // *Nrabs. 3 Soc. Biomater.* 1977. (3). – P.119.
40. McKellop, H. Friction and wear properties of polymer, metal and ceramic prosthetic joint materials evaluated on multichannel screening device / H. McKellop, I. Clarke, K. Markolf, H. Amstutz // *J. Biomed. Mater. Res.* 1981. (15). – P.619-653.
41. Адери́ха, В.Н., О влиянии органофилизации аэросила на трибологические свойства малонаполненных композитов СВМПЭ / В.Н. Адери́ха, В.А. Шаповалов, А.П. Краснов, Ю.Б. Плескачевский // *Трение и износ.* 2008. Т.29. № 4. – С. 421-427.
42. Каргопольцев, В.Н., Применение сверхвысокомолекулярного полиэтилена для подшипниковых материалов на стальной подложке / В.Н. Каргопольцев, Д.М. Могнонов, И.А. Фарион, В.Е. Никитин, В.А. Захаров // *Трение и износ.* 2009. Т.30. № 1. – С. 78-82.
43. Zeng, Zhaoqin. The tribological behavior of Ar ion implanted ultra-high molecular weight polyethylene / Zhaoqin Zeng, Shi, Wen; Xu, Runxiang; Luo, Zhaorui. // *School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, Peop. Rep. China. Runhua Yu Mifeng.* 2008. 33(4). – P. 67-69.

44. Охлопкова, А.А. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями / А.А. Охлопкова, О.А. Андрианова, С.Н. Попов // Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН. 2003. – 187 с.
45. Бузник, В.М., Металлополимерные нанокомпозиты / В.М. Бузник, В.М. Фомин, А.А. Охлопкова и др. // Новосибирск: СО РАН. 2005. - 234 с.
46. Охлопкова, А.А., Полимерные нанокомпозиты триботехнического назначения / А.А. Охлопкова, С.Н. Попов, С.А. Слепцова, П.Н. Петрова, Е.Г. Аввакумов // Журнал структурной химии. 2004. (45). – С. 172-177.
47. Охлопкова, А.А., Фторполимерные композиты триботехнического назначения / А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, О.В. Гоголева, А.Л. Федоров // Трение и износ. 2007. Т 28. № 6. – С. 627-632.
48. Feng Yang, Tuchum Ou, Zhongzhen Yu.// J. Appl. Polym. Sci.1998.V.69. – P. 335.
49. Selyutin, G.E. Influence of modifier mechanical activation on wear resistance of ultrahigh-molecular-weight polyethylene plates / G.E. Selyutin, V.A. Voroshilov, Yu.Yu. Gavrilov, V.A. Poluboyarov, V.A. Zakharov, V.E. Nikitin, D.V. Tsupinin // V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Novosibirsk, 2006. – P. 266-267.
50. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд // – М.: Химия, 2000. – 672 с.
51. Гинзбург, Б.М. Влияние фуллереновой сажи на трибологические свойства фторопласта-4 и фторопластового композита Ф-4К20 / Б.М. Гинзбург, Д.Г. Точильников, А.А. Шепелевский и др. // Трение и износ. – 1999. - № 5. – С. 555-562.
52. Пат. 2294346 РФ, МПК C08L71/02, C08L27/18. Износостойкая смесь на основе пропиленоксидного каучука / Н.Н. Петрова, В.В. Портнягина, Р.Ф. Биклибаева; заявитель и патентообладатель Институт неметаллических материалов СО РАН (RU), Общество с ограниченной ответственностью «Нордэласт» (RU). – № 2005115404/04; заявл. 20.05.05; опубл. 27.02.07.

53. Пат. 2356918 РФ, МПК C08L9/02, C08K3/04, C08K3/06, C08K3/22, C08K5/09, C08K5/47. Морозостойкая резиновая смесь с терморасширенным графитом / М.Д. Соколова, М.Л. Ларионова, Р.Ф. Биклибаева, Ч.Н. Барнаков, Л.Я. Морова; заявитель и патентообладатель Институт проблем нефти и газа СО РАН (RU), ООО «Нордэласт». – № 2007114210/04; заявл. 17.04.07; опубл. 27.10.08.
54. Пат. 2326903 РФ, МПК C08L9/02, C08L23/06. Цеолитосодержащая морозостойкая резиновая смесь / М.Д. Соколова, М.Л. Ларионова, Р.Ф. Биклибаева, С.Н. Попов, Л.Я. Морова, О.А. Адрианова; заявитель и патентообладатель ООО «НОРДЭЛАСТ». – № 2006131397/04; заявл. 31.08.06; опубл. 20.06.08.
55. Пат. 2129131 РФ, МПК⁶ C08L9/00, C08K13/02, C08K13/02, C08K3:04, C08K3:06, C08K3:22, C08K5:01, C08K5:098, C08K5:18, C08K5:20. Резиновая смесь / В.Н. Зеленова, Г.Я. Власов, Г.М. Ищенко; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Нижекамскшина». – № 95119249/04; заявл. 08.11.95; опубл. 20.04.99.
56. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. П.И. Захарченко и др. – М. Химия, 1971 г. 608 с.
57. Соколова, М.Д. Физико-механические и триботехнические свойства модифицированных резин для подвижных герметизаторов / М.Д. Соколова, О.А. Адрианова, И.Н. Черский, С.Н. Попов // Трение и износ. – 1999. - № 4. – С. 406-411.
58. Пат. № 2507221 РФ, МПК C08L9/00, C08L9/02, C08L9/06, C08L17/00, C08K3/04, C08K3/06, C08K3/22, C08K5/09, C08K5/18, C08K5/40, C08K5/44. Маслобензостойкая резиновая смесь / Кольцов Н.И., Яруткина А.В., Ушмарин Н.Ф. Капитонова М.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Чувашский государственный университет

- имени И.Н. Ульянова» (RU). – № 2012128118/05; заявл. 03.07.2012; опубл. 20.02.14.
59. Пат. № 2230077 РФ, МПК C08J7/12, C08J7/14, C08L21/00. Способ модификации резин / Пятов И. С., Назаров В.Г.; заявители и патентообладатели Пятов И. С., Назаров В.Г. (RU). – № 2002111399/04; заявл. 29.04.2002; опубл. 10.06.2004.
60. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин // Карбид кремния, под ред. Г. Хениша, Р. Роя, пер. с англ., М., 1972; М., 1977. П. С. Кислый.
61. Ставер, А.М. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва / А.М. Ставер, Н.В. Губарева, А.И. Лямкин, Е.А. Петров // Физика горения и взрыва - 1984. № 3. – С. 79
62. Петров, Е.А. Условия сохранения алмазов в процессе детонационного получения / Е.А. Петров, Г.В. Сакович, П.Н. Брыляков // Докл. АН СССР. – 1990. - № 4. – С.862-863.
63. Брощева, П.Н. Использование природных алмазных порошков в качестве наполнителя политетрафторэтилена / П.Н. Брощева, А.А. Охлопкова, Т.С. Ючюгяева и др. // Трение и износ. – 2001. - № 6. – С. 684-688.
64. Андрианова, О.А. Перспективы создания абразивного инструмента на основе самосмазывающихся полимеров и алмазов различной дисперсности / О.А. Андрианова, С.Н. Попов, Е.Ю. Щиц // Трение и износ – 1988. - № 1. – С. 71-74.
65. Голубев, Г.А. Контактные уплотнения вращающихся валов / Г.А. Голубев, Г.М. Кукин, Г.Е. Лазарев, А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 1976.
66. Истомин, Н.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров / Н.П. Истомин, А.П. Семенов. – М.: Наука, 1981.
67. Пугачев, А.К. Переработка фторопластов в изделия / А.К. Пугачев, О.А. Росляков. – Л.: Химия, 1987.

68. Злотников, И.И. Особенности трения и изнашивания политетрафторэтилена, наполненного высокодисперсными органокремнеземами / И.И. Злотников, Е.М. Иванова // Трение и износ. – 2003. - № 4. – С. 448-451.
69. Охлопкова, А.А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов // Трение и износ. – 2002. № 6. – С. 653-660.
70. Рогов, В.Е. Свинцосодержащие антифрикционные материалы на основе политетрафторэтилена / В.Е. Рогов, Д.М. Могнонов, Н.В. Корнопольцев и др. // Трение и износ. – 2001. - № 1. – С. 104-108.
71. Ершов, Д.В. Получение и исследование свойств эластомеров, модифицированных ультрадисперсными (нано) частицами / Д.В. Ершов, В.Е. Редькин, А.А. Иваненко, Л.С. Науменко, Е.Ю. Лапковская, А.Г. Ткачѐв // Каучук и резина. 2011. - № 4. – с.19-22. РИНЦ – 0,240 (СА(pt)).
72. Ершов, Д.В. О повышении эффективности применения нанодисперсных углеродных наполнителей различной природы в эластомерных композициях / Д.В. Ершов, Л.С. Науменко, Л. Лесик, М.А. Худолей, В.Е. Редькин, Е.Ю. Лапковская // Каучук и резина. 2015. - № 4. – С.28-31. РИНЦ – 0,240 (СА(pt)).
73. Лямкин, А.И. Получение, свойства и применение детонационного наноуглерода в эластомерных композициях / А.И. Лямкин, В.Е. Редькин, Г.А. Чиганова и др. // Каучук и резина. – 2005. – № 5. 2– С. 25 – 9. РИНЦ – 0,240 (СА(pt)).
74. Рогачев, А.В. Влияние условий и режимов поверхностного модифицирования резин на их триботехнические свойства / А.В. Рогачев, О.А. Саркисов, О.В. Холодилов, М.А. Ярмоленко // Трение и износ. – 2001. - № 5. – С. 540-544.
75. Сидорский, С.С. Влияние обработки резин в активной газовой фазе на их триботехнические свойства / С.С. Сидорский, А.В. Рогачев, С.В. Петров, А.В.

Щебров // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения. Сб. науч. тр. Полоцк: ПГУ. – 2001. – С. 231-234.

76. Струк, В.А. Триботехнические материалы для прецизионных узлов трения / В.А. Струк, Е.В. Овчинников, Ю.С. Бойко // Темат. сб. «Современные материалы, оборудование и технологии упрочнения и восстановления деталей машин». – Новополоцк. – 1997. - № 8.

77. Гулянский, Л.Г. Применение эпиламирования для повышения износостойкости изделия / Л.Г. Гулянский // Трение и износ. – 1992. - № 4. – С. 672-695.

78. Овчинников, Е.В. Триботехнические характеристики резино-технических изделий, модифицированных фторсодержащими олигомерами / Е.В. Овчинников // Трение и износ. – 2004. - № 5. – С. 542-547.

79. Точильников, Д.Г. Влияние фуллереновой сажи на трение покоя фторопластов при упругом контакте со сталью в отсутствии смазочного материала / Д.Г. Точильников, Б.М. Гинзбург // Трение и износ. – 2002. - № 1. – С. 60-63.

80. Пат. 1656851 РФ, МПК⁵ C08J7/04, C08J7/16. Способ получения антифрикционного покрытия на поверхности резинотехнического изделия / Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарев, Т.М. Хмеленко; заявитель и патентообладатель Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН. – № 4310396/05; заявл. 29.09.87; опубл. 15.06.94.

81. Пат. 2144930 РФ, МПК⁷ C08J7/04. Способ модификации поверхности резинотехнических изделий / М.А. Тигашов, Э.Г. Гуринович, О.М. Куканов, С.Г. Удовиченко, В.Д. Суханов, В.Н. Кочетков, В.А. Грешняев; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество Приволжские магистральные нефтепроводы «Приволжскнефтепровод». – № 99116480/04; заявл. 05.08.99; опубл. 27.01.00.

82. Пат. 1438069 РФ МПК⁵ B05D7/04, C08J7/04. Способ поверхностного модифицирования резинотехнических изделий / Э.Ф. Абдрашитов, Л.А. Тихомиров, А.Н. Пономарев, В.Л. Тальрозе; заявитель и патентообладатель Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН. – № 3925822/05; заявл. 09.07.85; опубл. 30.05.94.
83. Пат. 1612562 РФ, МПК⁶ C08J7/04. Способ модифицирования поверхности резинотехнических изделий из термостойких резин / Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарев, Т.М. Хмеленко, А.В. Чулюкина; заявитель и патентообладатель Филиал Института энергетических проблем химической физики АН СССР, Научно-исследовательский институт резиновой промышленности № 4288886/05; заявл. 22.07.1987; опубл. 20.07.1996.
84. Абдрашитов, Э.Ф. Фрикционные свойства силиконовых резин, после плазмохимического модифицирования / Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарев // Трение и износ. - 2001. - № 4. – С. 452-460.
85. Абдрашитов, Э.Ф. Трение и износ плазмохимически модифицированных эластомеров / Э.Ф. Абдрашитов, В.А. Тарасенко, Л.А. Тихомиров, А.Н. Пономарев // Трение и износ. – 2001. - № 2. – С. 190-196.
86. Пат. 2144930 РФ, МПК⁷ C08J7/04. Способ модификации поверхности резинотехнических изделий / М.А. Тигашов, Э.Г. Гуринович, О.М. Куканов, С.Г. Удовиченко, В.Д. Суханов, В.Н. Кочетков, В.А. Грешняев; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество Приволжские магистральные нефтепроводы «Приволжскнефтепровод». – № 99116480/04; заявл. 05.08.99; опубл. 27.01.00.
87. Пат. 2002131248 РФ, М МПК⁷ C08J7/12, C08L9/02. Способ модификации поверхности резинотехнических изделий из резин на основе нитрильных каучуков / В.И. Гольфарб, В.И. Горбань, М.Г. Тоцкая, С.Я. Пичхидзе; заявитель и патентообладатель ЗАО «резинотехника». – № 2002131248/04; заявл. 20.11.02; опубл. 10.08.04.

88. Пат. 97103853 РФ, МПК⁷ C08J7/12, C08L9:00. Способ поверхностного модифицирования резин / Ю.А. Анцупов, В.А. Лукасик, П.В. Поляков, А.М. Огрель, М.Н. Дьяченко; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет. – № 97103853/04; заявл. 12.03.97; опубл. 10.03.99.
89. Пат. № 2401287 РФ, МПК C09D127/12. Способ получения полимерного антифрикционного покрытия / Гайдар С. М., Чумаков А. Г., Конова М. М.; заявители и патентообладатели Гайдар С. М., Чумаков А. Г., Конова М. М (RU). – № 2008148717/05; заявл. 11.12.08; опубл. 20.06.10.
90. Пат. № 2439095 РФ, МПК C08J5/16, C08L77/02, C08K13/02, C08K5/40, C08K3/02. Полимерная антифрикционная композиция / Логинов В. Т., Дерлугян П. Д., Данюшина Г. А. и др.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие Особое конструкторско-технологическое бюро «ОРИОН» (RU). – № 2010129413/05; заявл. 15.07.10; опубл. 10.01.12.
91. Пат. 2129130 РФ, МПК⁶ C08J7/12, C08J7/12, C08L9:00. Способ поверхностного модифицирования резин / Ю.А. Анцупов, В.А. Лукасик, П.В. Поляков, А.М. Огрель, М.Н. Дьяченко; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет . – № 97103853/04; заявл. 12.03.97; опубл. 20.04.99.
92. Пат. 2129129 РФ МПК⁶ C08J7/12, C08J7/12, C08L9:00. Способ поверхностного модифицирования резин / Ю.А. Анцупов, В.А. Лукасик, П.В. Поляков, А.М. Огрель, М.Н. Дьяченко; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет . – № 97103854/04; заявл. 12.03.97; опубл. 20.04.99.
93. Пат. 2129128 РФ МПК⁶ C08J7/12, C08J7/12, C08L9:00. Способ поверхностного модифицирования резин / Ю.А. Анцупов, В.А. Лукасик, П.В. Поляков, А.М. Огрель, М.Н. Дьяченко; заявитель и патентообладатель

Волгоградский государственный технический университет. – № 97103852/04; заявл. 12.03.97; опубл. 20.04.99.

94. Пат. 2307842 РФ МПК C08J7/12, C08L21/00. Способ поверхностного модифицирования резин / Ю.А. Анцупов, В.А. Лукасик, П.В. Поляков; заявитель и патентообладатель Ю.А. Анцупов, В.А. Лукасик, П.В. Поляков. – № 2005133696/04; заявл. 02.11.05; опубл. 10.10.07.

95. Пат. 2202566 РФ МПК C08J7/12, C08L21:00. Способ поверхностного модифицирования резин / В.А. Лукасик, Ю.А. Анцупов, А.М. Огрель, М.Н. Дьяченко, А.А. Рыжков; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет. – № 2000116405/04; заявл. 21.06.00; опубл. 20.04.03.

96. Пат. 1612562 РФ, МПК^б C08J7/04. Способ модифицирования поверхности резинотехнических изделий из термостойких резин / Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарев, Т.М. Хмеленко, А.В. Чулюкина; заявитель и патентообладатель Филиал Института энергетических проблем химической физики АН СССР. – № 4288886/05; заявл. 22.07.87; опубл. 20.07.96.

97. Пузырь А.П. Наноалмазный модификатор трения / А.П. Пузырь, В.С. Бондарь, Г.Е. Селютин и др. // Всероссийский НТК с международным участием. «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (IV Ставеровские чтения. 28-29 сентября 2006 – Красноярск) – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. – С. 278-281.

98. Пат. 1700015А1 РФ, МПК C08J7/12. Способ модификации поверхности резиновых изделий / А.Н. Москвичев, С.Ф. Тумаков, С.А. Воронин, С.Ю. Дудкина, Н.Н. Чуваткин, Л.С. Богуславская, А.В. Карташов; заявитель и патентообладатель Нижегородский филиал Института машиноведения им. А.А. Благоднравова и Научно-исследовательский институт химии и технологи полимеров им. акад. А.В. Каргина с опытным заводом. – № 4655485/05; заявл. 03.01.89; опубл. 23.12.91.

99. Пат. 2323240 РФ, МПК C09D127/18, C09D5/08, C08L27/18. Антифрикционная композиция / Д.Ю. Бушков; заявитель и патентообладатель Бушков Дмитрий Юрьевич. – № 2006107495/04; заявл. 13.03.06; опубл. 27.04.08.

100. Резиновая смесь «В-14». ТУ 005504-84 «Детали резиновые для автомобильного, тракторного, дорожного и сельскохозяйственного машиностроения и резины, применяемые для их изготовления». Москва – 1985.

101. Николаев, О.О. Технология приготовления и модифицирования композиций медицинского назначения на основе смесей сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полисилоксана / О.О. Николаев, В.П. Бриттов, В.В. Богданов // Журн. прикл. химии. 2001. Т.74. № 6. – С. 982-988.

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

103. Полубояров, В.А., Возможности метода механохимических воздействий для приготовления нанодисперсий и модифицирования ими полимеров, металлов, а также для создания керамических материалов / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, Г.Е.Селютин, Ю.Ю. Гаврилов // Перспективные материалы, специальный выпуск 6, часть 2, декабрь 2008. – С. 86-90.

104. Selyutin, G.E. Influence of modifier mechanical activation on wear resistance of ultrahigh-molecular-weight polyethylene plates / G.E. Selyutin, V.A. Voroshilov, Yu.Yu. Gavrilov, V.A. Poluboyarov, V.A. Zakharov, V.E. Nikitin, D.V. Tsupinin // V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Novosibirsk, 2006. – P. 266-267.

105. Пат. 975068 РФ, МПК B02C17/08. Планетарная мельница / Е.Г. Аввакумов, А.Р. Поткин, О.И. Самарин; заявитель и патентообладатель Институт химии

твердого тела и переработки минерального сырья Сибирского отделения АН СССР. – № 3310409/29-33; заявл. 26.06.81; опубл. 23.11.82.

106. Щуров, А.Ф. Малоугловая рентгенография кристаллических и аморфных материалов / А.Ф. Щуров, Т.А. Грачева, Н.Д. Малыгин // Физика твердого тела (лабораторный практикум, методы получения твердых тел и исследование их структуры) под редакцией проф. А.Ф.Хохлова т.1, М., Высшая школа, 2001 г. – С. 141-154.

107. Селютин, Г.Е. Влияние керамических нанодисперсий на наноструктурирование сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Г.Е. Селютин, В.А. Ворошилов, Ю.Ю. Гаврилов, В.А. Полубояров, В.А. Захаров, В.Е. Никитин // Материалы VIII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных нано-систем». БелГУ. Белгород. 2008. – С. 295-297.

108. Лепетов, В.А. Резиновые технические изделия, «Химия» 1979 г. 439 с. гл.2.

109. Цыганок С.В. Улучшение трибологических свойств многоцелевых морозостойких пластичных смазок добавками природных силикатов магния / С.В. Цыганок, Н.М. Лихтерова, И.П. Чулков // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2014. № 7. – С. 21-31.

110. Смирнова О.А. Нанокпозиционные материалы в системе полититанат калия - силикат магния / О.А. Смирнова, А.Н. Кривоногова // Вестник научных конференций. – 2017. № 6-3 (22). – С. 111-113.

111. Фторопласт-4. ГОСТ 10007-80.

112. Пат. № 60218 РФ, G 01 № 3/56. Стенд для испытания образцов на износ / Ю. Ю. Гаврилов, В.Е. Редькин, З.А. Ермакова, Г.Е. Селютин; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Красноярский государственный технический университет (КГТУ) (RU), Институт химии и химической технологии СО РАН (RU). – № 2006131858; заявл. 05.09.06; опубл. 10.01.06 Бюл. № 1.

113. Сушко В.Ю. Научно-техническая деятельность управления главного механика ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» / В.Ю. Сушко, А.А. Соколов //

Электроэнергетика, автоматизация производства, технологические машины: [сб. науч. тр.] / Норильский индустр. ин-т. – Норильск, 2005. С. 71-75.

114. Пат. 2381242 РФ, МПК C08L23/26, B82B1/00. Композиционный износостойкий материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) / Ю.Ю. Гаврилов, О.Е. Попова, Е.Н. Воскресенская, В.А. Полубояров, В.А. Ворошилов, А.В. Турушев; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО РАН (RU). – № 2008114773/02; заявл. 15.04.08; опубл. 10.02.10 Бюл. № 4.

115. Пат. № 2425850 РФ, МПК C08L9/00, C08L23/06, C08L79/04, C08J5/06, C08K3/04, C08K3/06, C08K3/22, C08K5/18, C08K7/02. Композиционный резинопolyмерный износостойкий материал для гидравлических устройств / Г.Е.Селютин, О.Е. Попова, Л.Д. Максимова, Е.Н. Воскресенская, Ю.Ю. Гаврилов, А.В. Турушев; заявители и патентообладатели Институт химии и химической технологии СО РАН (RU), Министерство промышленности и торговли РФ (RU). – № 2009116926/05; заявл. 04.05.09; опубл. 10.08.11 Бюл. №22.

116. Пат. № 2437903 РФ, МПК C08L9/02, C08L23/06, C08L93/04, C08K3/04, C08K3/06, C08K3/22, C08K5/09, C08K5/10, C08K5/18, C08K5/31, C08K5/44. Композиционный масло-бензостойкий износо-морозостойкий материал / Г.Е. Селютин, О.Е. Попова, Ю.Ю. Гаврилов, В.А. Ворошилов, А.В. Турушев; заявители и патентообладатели Институт химии и химической технологии СО РАН (RU), Министерство промышленности и торговли РФ (RU). – № 2008113939/05; заявл. 14.04.08; опубл. 27.12.11 Бюл. № 36.

117. Пат. № 2505562 РФ, МПК C08L9/00, C08L23/06, C08K3/04, B65G15/34. Композиционный материал на основе синтетического цис-изопренового каучука и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для наружных обкладок конвейерных лент / Г.Е. Селютин, О.Е. Попова, Е.Н. Воскресенская, Ю.Ю. Гаврилов; заявители и патентообладатели Федеральное государственное

бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН (RU). – № 2012120958/05; заявл. 22.05.12; опубл. 27.01.14 Бюл. № 3.

118. Пат. № 2476461 РФ, МПК C08L 23/06, C08K 3/22, B82B 1/00. Материал для футеровочных пластин / Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов, О.Е. Попова, Е.Н. Воскресенская; заявители и патентообладатели Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов, О.Е. Попова, Е.Н. Воскресенская (RU). – № 2011126183/04; заявл. 24.06.2011; опубл. 27.02.2013 Бюл. № 6.

119. Пат. № 2008113941 РФ, МПК C08L 23/02. Композиционный резинопolyмерный износостойкий морозоустойчивый материал для шевронных манжет / Г.Е. Селютин, О.Е. Попова, Ю.Ю. Гаврилов, Е.Н. Воскресенская, В.А. Ворошилов; заявители и патентообладатели Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН (RU), Федеральное агентство по промышленности (RU). – № 2008113941/04; заявл. 14.04.2008; опубл. 20.10.2009.

120. Пат. № 2567958 РФ, МПК C08L 23/06, C08J 5/04. Композиционный материал с повышенными демпфирующими свойствами на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) / Г.Е. Селютин, О.Е. Попова, А.В. Турушев, Р.А. Долгий, Ю.Ю. Гаврилов, К.Б. Иванов; заявители и патентообладатели Общество с ограниченной ответственностью "НПО ГЕЛАР" (RU). – № 2013156379/05; заявл. 18.12.2013; опубл. 27.06.2015 Бюл. № 18.

121. Пат. № 2645503 РФ, МПК C08L 9/100, C08L 23/06, C08K 3/04, B04C 5/085. Композиционный материал для внутренней футеровки гидроциклонов / О.Е. Попова, Ю.Ю. Гаврилов, Д.В. Парков; заявители и патентообладатели Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СОРАН) (RU). – № 2016147287; заявл. 01.12.2016; опубл. 21.02.2018 Бюл. № 6.

**АКТ**

промышленных испытаний уплотнительных манжет по ГОСТ 22704-77
 размером 50x70

г. Красноярск

Комиссия в составе:

Председателя

В.Г.Кокоулина, главного инженера ОАО «КрамЗ»

Членов комиссии

В.Ф.Прошина, гл. механика ОАО КрамЗ

О.Е.Поповой., вед. технолога лаб.2-6 ИХХТ СО РАН

Л.Д.Максимовой, технолога ООО «КРАСЭЛАСТ»

составила настоящий акт о том, что для определения эксплуатационных характеристик резинопolyмерных уплотнителей, изготовленных ООО «КРАСЭЛАСТ» из материала, разработанного ИХХТ СО РАН, в соответствии с планом проведения производственных испытаний между ОАО КрамЗ и ИХХТ СО РАН были произведены производственные испытания экспериментальных уплотнительных манжет.

Комиссия установила:

1. Экспериментальные уплотнительные манжеты 50x70 были установлены на горизонтально-гидравлическом прессе № 27 (насос Г-305А) 17 мая 2008г.
2. Экспериментальные уплотнительные манжеты 50x70 эксплуатировались в обычном рабочем режиме.

Выводы:

1. Экспериментальные уплотнительные манжеты 50x70 на 25 сентября 2008г. отработали 3168 часов, что составляет 10,56 ресурса (ресурс 300 час.).
2. Для расширения эксперимента продолжить производственные испытания на ОАО «КрамЗ» других типоразмеров уплотнителей, в частности манжет 20x35.

Председатель

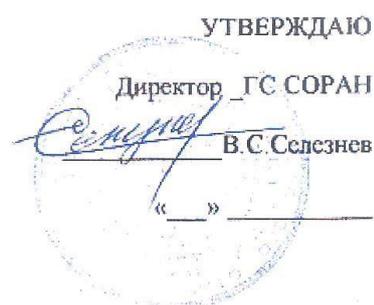
В.Г. Кокоулин
 В.Г. Кокоулин

Члены комиссии

В.Ф. Прошина
 В.Ф. Прошин

О.Е. Попова
 О.Е. Попова

Л.Д. Максимова
 Л.Д. Максимова



АКТ

испытаний уплотнителей

г.Новосибирск

Комиссия в составе Кашуна Владимира Николаевича

Членов комиссии Москаленко Юрия Александровича

Воробьева Александра Сергеевича

Составила настоящий акт в том, что в пневмоисточнике СИБ-1 черт АС.12.00.00 с 5 марта по 30 мая 2009г были проведены испытания уплотнителей АС.12.00.18 , изготовленных в ИХХТ СО РАН из композиционных материалов на основе СВМПЭ.

Комиссия установила:

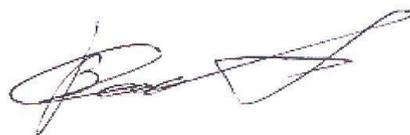
1. Экспериментальные уплотнители были установлены в пневмоисточнике СИБ-1 черт АС.12.00.00

2. Уплотнители эксплуатировались в режиме *периодических ударных нагрузок, под давлением 150 атм.*

3. Экспериментальные уплотнители отработали 12 000 циклов.

Выводы:

1. Ресурс работы экспериментальных уплотнителей из композиционных материалов на основе СВМПЭ более чем в 2раза превысил ресурс работы уплотнителей, выполненных из капрлона. Комиссия рекомендует использовать уплотнители из СВМПЭ в действующих пневмоисточниках.



Председатель Кашун В.Н.



Члены комиссии

Москаленко Ю.А.



Воробьев А.С.



АКТ

о передаче предприятию ООО «КРАСЭЛАСТ» разработанной ИХХТ СО РАН технологии получения материала (СВМПЭ-М), выполненной в рамках государственного контракта № ПБ/07/429/НТБ/К

«Технология производства нового поколения полимерных композиционных материалов, включая материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полиакриланитрила, для экстремальных условий эксплуатации»

г. Красноярск

29 сентября 2008 г.

Комиссия в составе:

Председателя

З.И. Бедианашвили, директора ООО «КРАСЭЛАСТ»

Членов комиссии

В.Г. Самойлова, зам. директора ИХХТ СО РАН

Г.Е. Селютина, в.н.с. лаб.2-6 ИХХТ СО РАН

О.Е. Поповой, в.технолог лаб.2-6 ИХХТ СО РАН

Л.Д. Максимовой, технолога ООО «КРАСЭЛАСТ»

составила настоящий акт о том, что в ИХХТ СО РАН в 2007-2008 г.г. в рамках контракта №ПБ/07/429/НТБ/К была разработана рецептура и технология изготовления маслобензостойкого и износостойкого резинотехнического композиционного материала, работающего при пониженных температурах (СВМПЭ-М).

Комиссия установила:

1. Предприятию ООО «КРАСЭЛАСТ» институтом передана технологическая карта №1 изготовления композиционного материала СВМПЭ-М с указанием рецептуры, технологических режимов смешения, оптимума вулканизации, норм контроля качества.
2. По технологической карте №1 на оборудовании, установленном на ООО «КРАСЭЛАСТ» изготовлен композиционный материал СВМПЭ-М.
3. Проведены испытания „композиционный материал СВМПЭ-М“ на соответствие норм контроля качества.
4. Испытания „композиционный материал СВМПЭ-М“ проводились в соответствии с требованиями ГОСТов на каждое испытание.

Выводы:

1. Изготовлено 3 партии по 32 кг.

2. Изготовление композиционного материала СВМПЭ-М по технологии, переданной ИХХТ СО РАН предприятию ООО «КРАСЭЛАСТ», трудностей при работе на оборудовании не вызывает.

3. Композиционный материал СВМПЭ-М, изготовленный на предприятии ООО «КРАСЭЛАСТ» по технологии, переданной ИХХТ СО РАН, соответствует техническим требованиям п. 3.1.4 государственного контракта № ПБ/07/429/НТБ/К.

4. Предприятием ООО «КРАСЭЛАСТ» композиционный материал СВМПЭ-М используется для изготовления пластин МБС-Т-2 по ГОСТ 7338, колец по ГОСТ 18829

ШВИЛИ

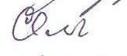
ЭВ

И

ова

Председатель

Члены комиссии

 З.И. Беди
 В.Г. Самс
 Г.Е. Селк
 О.Е. Попс
 Л.Д. Макс

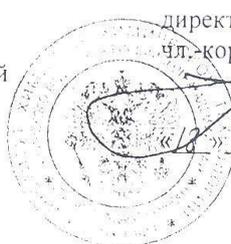
Утверждаю

Исполнительный директор ОАО
«Сибинстрем»
А.В.Мясовский
2002г



Утверждаю

директор ИХХТ СО РАН
чл.-корр. РАН
Г.Л. Пашков
2002г



**АКТ
ИСПЫТАНИЙ АНТИФРИКЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛООРГАНИКИ, НАНЕСЕННОЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ
РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ МАНЖЕТ**

Испытывались резинотехнические манжеты, производства участка РТИ ОАО «Сибинстрем», с нанесенным на рабочую поверхность антифрикционным покрытием по методике ИХХТ СО РАН г.Красноярск в режиме «сухого» трения на испытательном стенде ОАО «Сибинстрем». Манжеты устанавливались в поршень пневмоцилиндра КБШК 623. 200/400. Рабочая поверхность цилиндра не содержала следов смазки. Испытания проводили при температуре 120⁰С со средней скоростью 300 циклов/час. Положение поршня горизонтальное.

Результат:

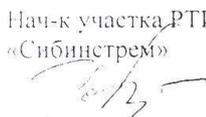
Контрольная пара манжет разрушилась через 2 300 циклов.

Пара манжет с антифрикционным покрытием выдержала 20 500 циклов. После чего испытания были прекращены. При осмотре установлено: поверхность манжет не имеет следов износа, антифрикционный слой визуально не идентифицируется. Пневмоцилиндр находится в рабочем состоянии.

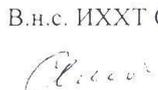
Заключение.

Применение антифрикционных покрытий, разработанных в ИХХТ СО РАН, позволяет не менее, чем в 9раз увеличить ресурс резинотехнических манжет при отсутствии смазки.

Нач-к участка РТИ ОАО
«Сибинстрем»
Н.В.Горчакская



В.н.с. ИХХТ СО РАН, к.ф.-м.н.
Г.Е.Селютин



УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор ОАО
«Сибинстрем»
А.В.Мясовский
« » 2002г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХХТ СО РАН
Чл.-корр. РАН
Г.Л.Пашков
« » 20.12. 2002г.

АКТ ИСПЫТАНИЙ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АНТИФРИКЦИОННОЙ ПАСТЫ ТТТГФ-1, НАНЕСЕННОЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКОЙ МАНЖЕТЫ

Испытывались резинотехнические манжеты, производства участка РТИ ОАО «Сибинстрем», с нанесенным на рабочую поверхность антифрикционным покрытием по методике ИХХТ СО РАН г.Красноярск в режиме «сухого» трения на испытательном стенде ОАО «Сибинстрем». Манжеты устанавливались в поршень пневмоцилиндра КБШК 623.200/400. Предварительно с рабочей поверхности цилиндра удалялись следы смазки. Испытания проводили при температуре 80⁰С со средней скоростью 300 циклов час. Положение поршня горизонтальное.

Результат испытаний:

Пара манжет с антифрикционным покрытием испытывалась в течение 41980 циклов. После чего испытания были прекращены. При осмотре установлено: поверхность манжет не имеет признаков износа, форма манжеты не изменена, износ антифрикционного слоя незначителен, манжета находится в рабочем состоянии.

Контрольная пара манжет разрушилась после 2300 циклов.

Заключение

Применение антифрикционной пасты ТТТГФ-1 позволяет не менее, чем в 18 раз увеличить срок эксплуатации резинотехнических манжет в паре трения сталь-резина в отсутствие смазки.

Пач-к участка РТИ ОАО
«Сибинстрем»
Н.В.Горчаковская

В.л.с ИХХТ СО РАН, к.ф.-м.п.
Г.Е.Селютин