

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2018

Работа выполнена в:

- ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»;
- ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент Редькин Виктор Ефимович

Официальные оппоненты:

Ситников Александр Андреевич, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова», Инновационно-технологический центр, директор;

Ершов Дмитрий Васильевич, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», кафедра химической технологии твёрдых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций, доцент.

Ведущая организация:

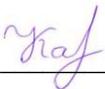
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет».

Защита состоится «20» сентября 2018 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.19, созданного на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660041, г. Красноярск, проспект Свободный, 82, стр. 6, ауд. 3-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан: «_____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета _____  Карпов Игорь Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема повышения надежности и ресурса большинства машин и механизмов связана с задачей повышения износостойкости и срока службы резинотехнических уплотнений (РТУ). Слабым местом их является недостаточно высокая стойкость к истиранию и, что особенно важно для техники Севера, хрупкость при низких температурах. Для техники Севера низкая работоспособность уплотнений становится причиной от 30 до 50 % отказов. Это приводит к простоям техники, затратам на ремонтно-восстановительные работы, в результате чего снижается ее производительность.

В этой связи, актуальным являются исследования направленные на разработку материалов и методик увеличения эксплуатационного ресурса резинотехнических уплотнений.

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

В ранее выполненных исследованиях М.Д. Соколовой и др. авторов (Якутский институт неметаллических материалов) были описаны материалы, полученные с использованием СВМПЭ, модифицированного В-сиалоном и дисульфидом молибдена. Однако полученные материалы имеют пониженные прочностные характеристики и низкую эластичность. Так же авторами был использован метод механоактивации СВМПЭ без модификаторов.

Перспективным направлением разработки новых эластомерных материалов является создание РПКМ, которые сочетают в себе как свойства отдельных полимеров, так и совершенно новые, недостижимые при использовании одного полимера.

Цель и задачи исследования. 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 центробежном ускорении барабанов 1000 м/с².

Практическая значимость:

- созданы маслостойкие 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).

Методология и методы исследования:

- методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения исследовали модифицированные и активированные порошки СВМПЭ, для получения информации о форме и строении частиц;

- дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) определяли степень кристалличности СВМПЭ, температуру плавления СВМПЭ;

- рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для изучения фазового состава образцов;

- метод оптической микроскопии применяли для определения формы и размеров частиц модифицированного СВМПЭ;

- метод ИК-спектроскопии использовался для исследования состава и структуры полимеров.

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

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.

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**.

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 РТУ увеличен до 8 раз в водной среде).

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на:

- совместных семинарах кафедры «Высокоэнергетические процессы обработки материалов» и проблемной научно-исследовательской лаборатории ультрадисперсных материалов КГТУ (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. 2009г.) – 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 таблицу. Список литературы состоит из 121 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы предложенной работы, определены ее цель и задачи, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проанализированы пути повышения работоспособности РТУ, от которых в значительной степени зависит надежность и долговечность механизмов и машин в целом.

В работах Э.Ф. Абдрашитова проведен анализ условий работы и способов повышения износостойкости РТУ, проанализированы причины, приводящие к их износу и разрушению, а также факторы, влияющие на увеличение рабочего ресурса РТУ.

Одним из путей повышения износостойкости РТУ является улучшение их антифрикционных свойств. Последнее достигается использованием различных методов физического и химического воздействия на поверхность РТУ (поверхностная модификация) или введением в их состав специальных добавок (объемная модификация).

Исследованы триботехнические свойства резин, модифицированных фторсодержащими олигомерами (Е.В. Овчинников). При этом образуются квазикристаллические структуры фторполимеров. Изделия из этих материалов обладают повышенными эксплуатационными характеристиками.

В работах В.А. Струк и Л.Г. Гулянского было исследовано влияние фторсодержащих олигомеров (ФСО) на структуру, физико-механические свойства и триботехнические характеристики РТИ, обработанных фторсодержащими олигомерами. Было установлено, что независимо от технологии модифицирования, тонкопленочные покрытия, образующиеся на поверхности РТИ, увеличивают стойкость резин к воздействию эксплуатационных сред, снижают коэффициент трения и увеличивают их износ – 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 РТИ используют в качестве уплотнительных элементов, схема трения которых обычно «цилиндр-плоскость» или «вал-частичный вкладыш».

В исследованиях П.Н. Брощевой показана перспективность использования ультрадисперсных природных алмазных порошков (ПАП), при условии их активирования, с применением в качестве наполнителя политетрафторэтилена (ПТФЭ) для создания композиционных материалов герметизирующего назначения. Эти материалы характеризуются высокими значениями

износостойкости и деформационно-прочностными характеристиками, что является необходимым критерием надежности и долговечности узлов трения техники, эксплуатируемой в условиях Крайнего Севера. Показано, что изменение надмолекулярной структуры ПТФЭ при введении активированных ПАП может быть обусловлено высокой развитой поверхностью твердого наполнителя, вызывающей адсорбцию полимерных слоев на его поверхности и изменением механизма кристаллизации связующего. Формирование более упорядоченной мелкосферолитной структуры ПТФЭ при введении активированных ПАП приводит к существенному повышению износостойкости и деформационных свойств полимерных композиционных материалов.

Одним из наиболее эффективных методов повышения работоспособности РТУ является метод совмещения каучуков с пластиками, при этом наиболее распространенными полимерными наполнителями для резин являются полиэтилены различных марок. Полиэтилен обладает высокой химической стойкостью, механической прочностью, износостойкостью. Эти свойства являются основой для его использования в качестве ингредиента резиновых смесей.

В работе А.Г.Шварца и Б.Н. Динзбурга показано, что улучшение свойств резин происходит при использовании 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 высокодисперсного порошка СВМПЭ, относящегося к классу ПЭНД, но обладающего уникальными структурными и физико-механическими свойствами. СВМПЭ, как перспективный конструкционный материал известен давно. Его свойства и применение описаны в работах И.Н. Андреевой, Л.Н. Распоповой, в патенте KerrinnesHeinz-Juergen и др.

Понимание важности повышения надежности и долговечности РТУ и проведенный анализ возможных путей решения поставленных задач позволили считать выбранную тему диссертационного исследования актуальной.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования исходных компонентов и разработанных РПКМ.

Объектами исследования являются:

- каучук БНКС-18АН (ГОСТ Р 54556-2011);
- СВМПЭ торговой марки «Тинолен» (Технические условия 2211-001-98386801-2007);
- гидратированный силикат магния – (Mg6/Si4O10/ (OH)8);
- технический карбид кремния зеленый марки 64С (ГОСТ 26327-84);
- карбосил – O-Si-O (Технические условия 5716-004-75625634-2006);
- «Аэросил» марки А-300 – SiO₂ (ГОСТ 14922-77).

Для исследования образцов наполнителей в виде модифицированных и активированных порошков СВМПЭ, а так же разработанных РПКМ

применялись следующие методы: метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгенофазовый анализ (РФА), метод оптической микроскопии, метод ИК–спектроскопии.

Исследования физико-механических свойств разработанных РПКМ проводились по стандартным методам: Условную прочность при растяжении, относительное удлинение при по ГОСТ 270-75; Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред по ГОСТ 9.030-74; Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по ГОСТ 426-77; Метод определения температурного предела хрупкости по ГОСТ 7912-74; Метод определения твердости по Шору А по ГОСТ 263-75.

В третьей главе изложена технология изготовления резинопolyмерных композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и модифицированного СВМПЭ с последующим изготовлением из них РТУ.

Для создания нового композиционного материала в качестве объекта исследований была выбрана широко применяемая маслбензостойкая резиновая смесь «В-14», недостатком которой является низкая морозостойкость и износостойкость. Для устранения этого недостатка в резину вводился СВМПЭ, модифицированный порошками различной дисперсности и структурной иерархии. В качестве порошков использовали: гидратированный силикат магния (размер частиц 1...40 мкм); технический карбид кремния зеленый марки 64С (технические условия ГОСТ 26327-84. Размер частиц 6...12 мкм); карбосил (ТУ 5716-004-75625634-2006. Размер частиц 3...5 мкм); аэросил А-300 (технические условия ГОСТ 14922-77. Размер частиц 0,005...0,040 мкм).

Технология приготовления РПКМ включает в себя: модифицирование СВМПЭ с последующей его механоактивацией; изготовление резинопolyмерных композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и модифицированного СВМПЭ и изготовление из них образцов и РТУ для испытаний.

Приняты следующие условные обозначения модификаторов: СМ – гидратированный силикат магния; КР – карбид кремния; К– карбосил; А– аэросил.

Оптимальное содержание каждого модификатора в СВМПЭ определялось по показателю истираемости, как основного критерия износостойкости РПКМ. Изготавливались образцы из СВМПЭ для определения истираемости с содержанием каждого модификатора в них от 0 до 20 масс. %. Наименьшая истираемость для каждого модификатора достигается в районе 4...8%. Принято, что оптимальная дозировка модификаторов составляет 7%, т.к. дальнейшее увеличение их содержания не приводит к значительному уменьшению этого показателя.

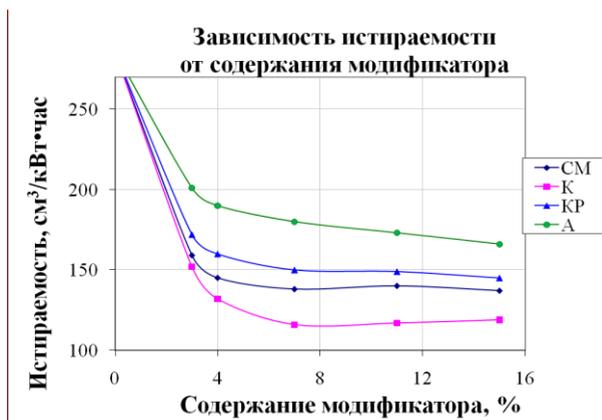


Рисунок 1 – истираемость СВМПЭ с различными модификаторами

При выборе оптимальной дозировки СВМПЭ для получения РТУ с улучшенными свойствами в качестве базового был использован рецепт резиновой смеси «В-14», в состав которого вводили 10, 15, 25 массовых частей СВМПЭ, модифицированного различными типами модификаторов в количестве 7%.

Модификация СВМПЭ, подготовка ингредиентов, режим смешения РПКМ, лабораторные испытания осуществлялись в одинаковых условиях.

На основании анализа данных, представленных в табл. 1, установлено, что РПКМ имеют недостаточно высокие, по сравнению с серийной резиной «В-14» упруго-прочностные характеристики, недостаточно низкая температура хрупкости. При этом вследствие введения модифицированного СВМПЭ улучшились «набухание» и истираемость КМ. Предположительно, что улучшить упруго-прочностные характеристики можно за счет использования метода механоактивации СВМПЭ.

В связи с этим были проведены дополнительные исследования, для которых выбраны РПКМ, содержащие СВМПЭ, модифицированный К и КР в дозировке 15 массовых частей (К2 и КР2), имеющие лучший комплекс свойств.

Известны работы М.Д. Соколовой и др. авторов (Якутский институт неметаллических материалов), в которых были описаны материалы на основе бутадиен-нитрильных каучуков, полученные с использованием СВМПЭ, модифицированного В-сиалоном и дисульфидом молибдена. Однако полученные КМ имеют пониженные прочностные характеристики и низкую эластичность. Так же авторами был использован метод механоактивации СВМПЭ без модификаторов. Эти РТКМ тоже не обладали достаточной морозостойкостью и эластичностью.

Известно, что механическое активирование наполнителей существенно влияет на процессы формирования надмолекулярной структуры полимерной матрицы и приводит к улучшению эксплуатационных свойств композитов. В

настоящей работе впервые проводилась механоактивация порошка СВМПЭ совместно с модификатором на шаровой мельнице планетарного типа АГО-2С на различных режимах (1, 2, 5, 10, 15, 20 мин.).

Установлено, что оптимальное время механоактивации сверхвысокомолекулярного полиэтилена с модификатором составляет 15 мин. при центробежном ускорении шаров 100 м/с^2 , дальнейшее время активации не улучшает физико-механические характеристики материалов.

В таблице 2 приведены характеристики РПКМ, приготовленных на основе бутадиен-нитрильного каучука и СВМПЭ, механоактивированного совместно с модификаторами на различных режимах.

По результатам ИК-спектроскопии при механоактивации происходит сужение линий и увеличение пиковой интенсивности всех полос, характеризующих колебания CH_2 группы (рис. 2, табл. 3). Однако, при совместной механоактивации порошков СВМПЭ и частиц различной структурной иерархии рост интенсивности 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. На рисунке 3 приведены ИК-спектры порошков СВМПЭ до и после механоактивации и механоактивированного с наполнителем (7% карбосила).

При механоактивации происходит деформация частиц порошка СВМПЭ. Линии в ИК-спектрах сужаются с увеличением времени активации. Однако более существенные изменения наблюдаются при совместной активации порошка СВМПЭ с модификаторами. Рост пиковой интенсивности полос практически адекватен содержанию вводимого модификатора.

Таблица 1– Характеристики РПКМ, изготовленных на основе бутадиен-нитрильного каучука и СВМПЭ с различными модификаторами

№ п/п	Наименование показателя	Шифры рецептов (массовые части)												
		СМ1	СМ2	СМ3	К1	К2	К3	КР1	КР2	КР3	А1	А2	А3	«В-14»
1	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
2	Относит. удлинение при разрыве, %	173	152	119	186	174	152	151	134	118	168	146	117	200
3	Изм. объема после воздействия смеси изооктан:толуол (7:3) при 23°С в течение 24 час., %	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
4	Истираемость, см ³ /кВт·ч.	154	138	112	170	116	108	223	150	141	194	180	121	415
5	Температура хрупк., °С	- 52	-52	-52	-53	-52	-53	-52	-52	-51	-51	-52	-51	-51
6	Твердость, усл. ед.	74	78	82	73	75	78	74	76	80	76	78	84	72

Содержание модификатора в каждом случае 7 % от массы СВМПЭ.

Принятые условные обозначения:

СМ1, СМ2, СМ3 – основной рецепт плюс соответственно 10, 15 и 25 масс. частей СВМПЭ, модифицированного гидратированным силикатом магния;

К1, К2, К3 – основной рецепт плюс соответственно 10, 15 и 25 масс. частей СВМПЭ, модифицированного карбосилом;

КР1, КР2, КР3 – основной рецепт плюс соответственно 10; 15 и 25 масс. частей СВМПЭ модифицированного карбидом кремния;

А1, А2, А3 – основной рецепт плюс соответственно 10, 15 и 25 масс. частей СВМПЭ модифицированного аэросилом.

Таблица 2– Характеристики РПКМ, приготовленных на основе бутадиен-нитрильного каучука и СВМПЭ, механоактивированного совместно с модификаторами на различных режимах

№ п/ п	Наименование показателя	Шифры рецептов												Серийная «В-14»
		К2						КР2						
		0	1	2	10	15	20	0	1	2	10	15	20	
	Время активации, мин.	0	1	2	10	15	20	0	1	2	10	15	20	-
1	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
2	Относительное удлинение при разрыве, %	170	170	178	190	205 174*	208	140	138	152	170	180 134*	182	200
3	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
4	Истираемость, см ³ /кВт·ч.	119	121	118	110	103 116*	105	170	168	160	149	131 150*	130	415
5	Температура хруп., °С	-51	-51	-52	-54	-57 -52*	-57	-51	-51	-53	-54	-54 -52*	-54	-51
6	Твердость, усл. ед.	76	76	75	74	74	74	78	80	78	76	78	78	72

Таблица 3 – Спектральные параметры валентных колебаний CH_2 групп

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

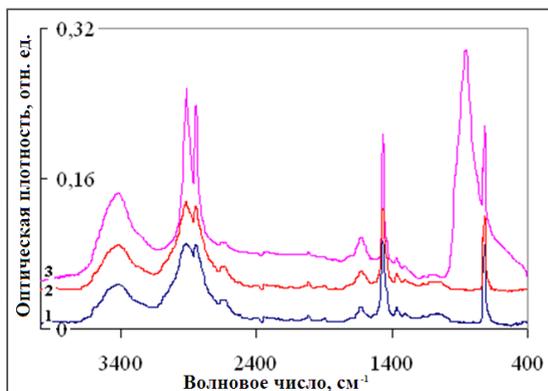


Рисунок 2 – ИК-спектры порошков СВМПЭ:

- 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.

По данным оптической микроскопии механоактивация приводит к пластической деформации частиц СВМПЭ. На рисунке 3 приведены фотографии исходного СВМПЭ, механоактивированного без модификатора и совместно с модификатором (карбосил). Как видно, механоактивация приводит к раскатыванию почти сферических частиц СВМПЭ (исходный размер 50 мкм) до полупрозрачных плоских чешуек с размерами 50-300 мкм. Кроме того, частицы значительно темнее за счет внедрения ультрадисперсных частиц карбосила.

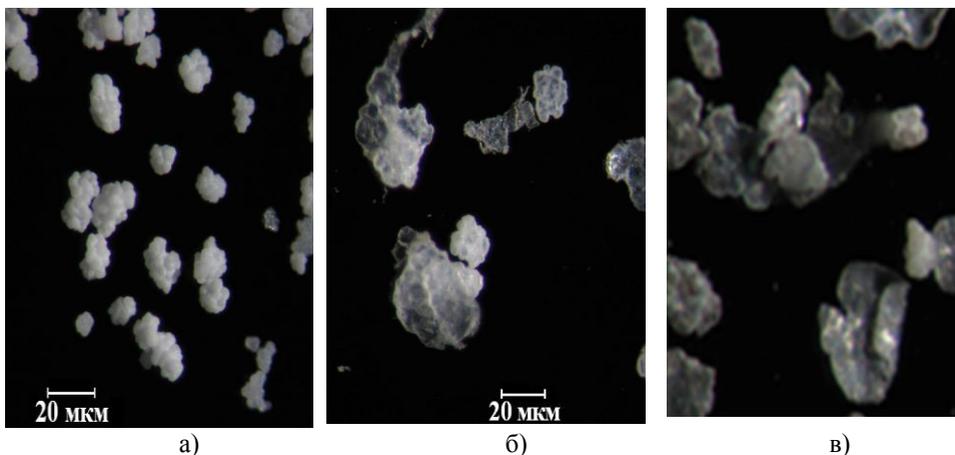


Рисунок 3 – Фотографии исходного и механоактивированного СВМПЭ:
 а – исходного образца СВМПЭ;
 б – частиц механоактивированного СВМПЭ;
 в – частиц механоактивированного СВМПЭ с модификатором «карбосил»

Учитывая, что исследуемые композиционные материалы с механоактивированным СВМПЭ имеют более высокие физико-механические показатели (табл. 2), можно предположить, что за счет изменения формы частиц СВМПЭ, т.е. увеличения его эффективной поверхности, происходит усиление межмолекулярного взаимодействия СВМПЭ – сажа-каучуковый гель.

По результатам дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), приведенным в таблице 4, степень кристалличности при механоактивации уменьшается. Причем в большей степени уменьшается при механоактивации порошка СВМПЭ совместно с модифицирующими частицами. После первого плавления степень кристалличности для механоактивированного СВМПЭ возрастает, в то время как для того же СВМПЭ, механоактивированного с карбосилом, она уменьшается.

Таблица 4 – Сравнительные характеристики ДСК для механоактивированного СВМПЭ

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

*Максимум пика на кривых плавления.

В четвертой главе описаны разработанные автором состав и технология нанесения защитного покрытия на поверхности РТУ.

В составе покрытия в виде высокодисперсных порошков использовали:

- гидратированный силикат магния (СБ-2) с размером исходных частиц до 600 мкм по ГОСТ 19729-74. Для его измельчения (до 0,028-0,037 мкм) использовали активатор планетарный фрикционный дискретный АГО-2С;
- политетрафторэтилен (ПТФЭ) по ГОСТ 10007-80 марки П, полученный в Институте химии ДВО РАН (размер частиц до 0,5 мкм);
- технический углерод П-324 по ГОСТ 7885-86 (размер частиц 38...42 мкм).

В качестве вяжущей основы для приготовления составов защитных покрытий использовали различные клеи. Наиболее важными критериями при выборе клея являются его высокая прочность в начальной фазе, 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 / СБ-2 = 10/1/1;
- Состав 2: клей / ПТФЭ/ технический углерод = 10/1/0,5;
- Состав 3: клей / ПТФЭ = 10/1;
- Состав 4: клей /ПТФЭ/СБ-2/ 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).

Нанесение полученных смесей на рабочую поверхность уплотнений осуществлялось после подготовки поверхности (зачистки) и промывки спиртом. Толщина нанесенного слоя не превышала 500 мкм.

Для выбора оптимального состава поверхностного модифицирования был разработан и изготовлен стенд на базе пневмоцилиндра с двумя манжетами, установленного на платформе (рис. 4), 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).

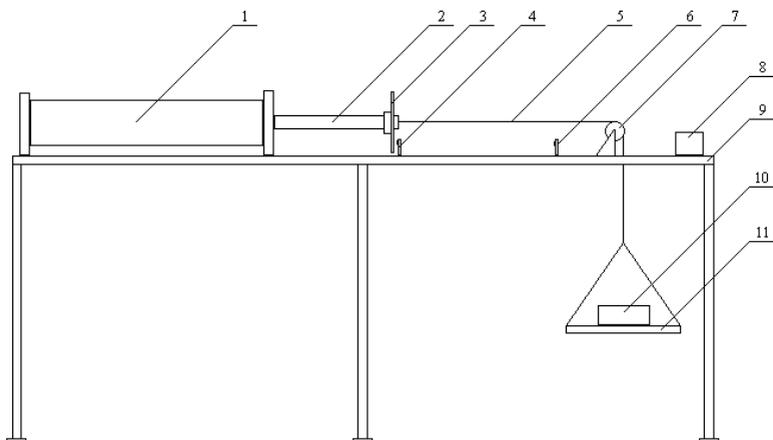


Рисунок 4 – Схема стэнда для сравнительных триботехнических испытаний

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

На рисунке 5 приведены результаты стэндовых испытаний разработанных составов.

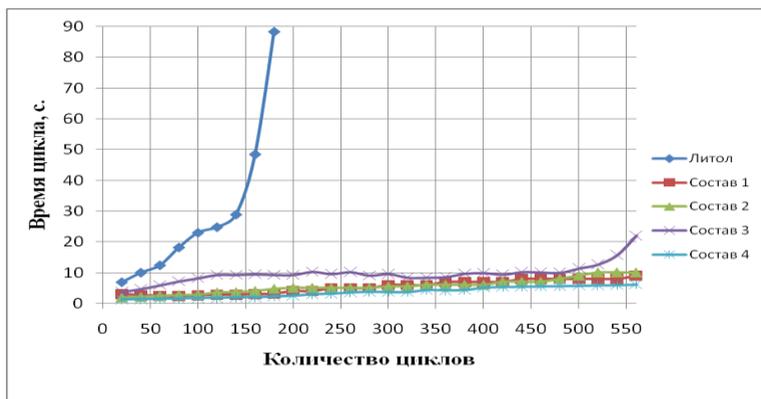


Рисунок 5 – Результаты стэндовых испытаний разработанных составов

Полученное покрытие содержит значительное количество частиц гидратированного силиката магния, имеющего слоистую структуру и обеспечивающего снижение коэффициента трения и ультрадисперсного

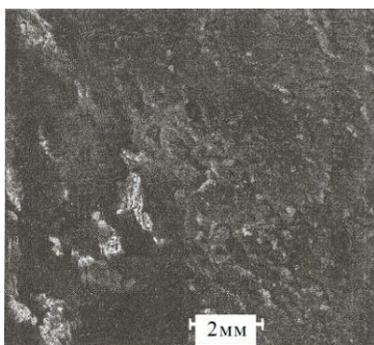
алмазграфитового порошка, характеризующихся сверхмалыми размерами. Во время движения частицы силиката магния и графита, имеющих слоистую структуру, ориентируются по направлению скольжения.

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.

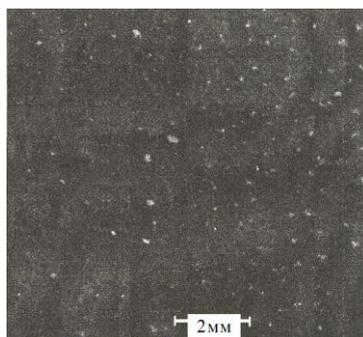
Поверхности системы вал–покрытие в процессе трения оптимизируются по минимуму энергии. На поверхности уплотнения формируется пластичное покрытие, обогащенное высокодисперсными частицами, ориентированными к поверхности по минимуму трения. Покрытие не является строго однородным, содержит поры со среднестатистическим диаметром 1,5 мкм, которые являются естественным резервуаром смазки. Она выдавливается на поверхность при начале движения, чем устраняется сухое трение после длительного покоя.

Таким образом, покрытие обладает высокой адгезией к резиновой подложке и сохраняется на поверхности резинотехнического уплотнения не менее 1 года в условиях эксплуатации в насосах «Ингерсолл Рэнд» на обогатительной фабрике ОАО ГМК «Норильский никель». Нанесение покрытия приводит к уменьшению в 1,3...2 раза потерь на трение, значительно снижает эффект «прилипания» поверхностей манжеты на вал в период покоя.

На рисунке 6 приведены результаты электронной микроскопии РТУ (манжет) после 2500 циклов эксплуатации в режиме сухого трения (рис. 6а – контрольная манжета, рис. 6б – манжета с нанесенным защитным слоем).



а)



б)

Рисунок 6 – Поверхность резинотехнических манжет после 2500 циклов эксплуатации в режиме сухого трения (а – контрольная манжета, б – манжета с нанесенным защитным слоем)

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

В результате применения защитного покрытия на РТУ «ОАО «Сибинстрем» рабочий ресурс уплотнений увеличился до 5 раз (водная среда), до 18 раз (на пневмоцилиндре в режиме сухого трения).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые рецептуры резинопolyмерных композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и механоактивированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена с улучшенными эксплуатационными свойствами.
2. Установлено, что оптимальное время механоактивирования сверхвысокомолекулярного полиэтилена с модификатором составляет 15 мин. при центростремительном ускорении барабанов 1000 м/с^2 .
3. Показано, что введение в состав бутадиен-нитрильного каучука механоактивированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена с карбосилом 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 для работы в водной среде и режиме сухого трения.
5. Установлено, что с помощью механоактивации на активаторе «АГО-2С» (в водной среде, 15 % воды, время активации 5 мин.) можно получать частицы гидратированного силиката магния размерами до $0,04 \text{ мкм}$ (5 % по массе).
6. Исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства полученных композиционных материалов и РТУ.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

статьи, опубликованные в изданиях из перечня, рекомендованного ВАК:

1. Селютин, Г.Е. Изменение износостойкости пластин сверхвысокомолекулярного полиэтилена при его модификации механически активированными керамическими нанопорошками / Г.Е. Селютин, В.А. Ворошилов, Ю.Ю. Гаврилов и др. // Химическая технология, 2009. – №7. – С. 422-425.

2. 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. Коротаяева, Г.Е.Селютин, **Ю.Ю. Гаврилов** // Перспективные материалы, специальный выпуск 6, часть 2, декабрь 2008. – С. 86-90.

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

статьи, опубликованные в других изданиях:

4. Селютин, Г.Е. Износостойкие композиционные материалы на основе модифицированного СВМПЭ и комбинации изопренового и дивинилового каучуков / Г.Е. Селютин, О.Е. Попова, **Ю.Ю. Гаврилов**, А.В. Турушев // V Ставеровские чтения «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы». 15-16 октября 2009. – С. 361-363.

5. Селютин, Г.Е. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Свойства, перспективы использования / Г.Е. Селютин, О.Е. Попова, **Ю.Ю. Гаврилов**, В.А. Захаров, В.А. Полубояров // V Ставеровские чтения «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы». 15-16 октября 2009. – С. 364-368.

6. Полубояров, В.А. Изменение физико-химических свойств полиэтилена высокого давления (ПЭВД) при его модификации нанодисперсным карбидом кремния, полученным механохимическим способом / В.А. Полубояров, Г.Е. Селютин, **Ю.Ю. Гаврилов**, А.С. Трофимова // V Ставеровские чтения. 15-16 октября 2009. – С. 369-372.

публикации в материалах научно-технических конференций:

7. Ворошилов, В.А. Наноструктурные системы: технология-структура-свойства-применение / В.А. Ворошилов, **Ю.Ю. Гаврилов**, В.А. Полубояров, В.А. Захаров // Труды международной конференции – (НСС-2008) Ужгород «Водограй» Украина, октябрь, 2008. – С. 216-218.

8. Ермакова, З.А. Влияние новых модифицирующих добавок на физико-механические свойства резины «В-14» / З.А. Ермакова, **Ю.Ю. Гаврилов**, В.А. Ворошилов и др. // IV Ставеровские чтения «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы». Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием 28-29 сентября 2006. – С. 315-317.

9. 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. Коротаяева, Г.Е. Селютин, **Ю.Ю. Гаврилов** // Материалы I международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» г. Суздаль, 29 сентября – 3 октября 2008 г. – С. 317-319.

10. **Гаврилов, Ю.Ю.** Применение наноразмерных и ультрадисперсных материалов для повышения ресурса работы уплотнений / Ю.Ю. Гаврилов, Г.Е. Селютин, В.Е. Редькин, В.А. Ворошилов // Материалы VII Всероссийской

конференции. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (22-24 ноября 2005г., Ершово, Моск. обл.). М: МИФИ, 2005. – С. 288-289.

11. Попова, О.Е. Морозостойкие композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена / О.Е. Попова, В.А. Ворошилов, **Ю.Ю. Гаврилов**, В.А. Полубояров, В.А. Захаров // Труды III Всероссийской конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе», Новокузнецк, 6-9 октября 2009 г. – С. 100-103.

12. Селютин Г.Е. Применение политетрафторэтилена для повышения надежности работы резинотехнической уплотнений / Г.Е. Селютин, В.А. Ворошилов, **Ю.Ю. Гаврилов** и др. // Полимерные композиционные материалы и изделия для эксплуатации в условиях холодного климата: сб. тезисов докладов Второго Евразийского Симпозиума. – Якутск, 2004. – С. 214-216.

13. **Гаврилов Ю.Ю.** Увеличение рабочего ресурса уплотнений за счет применения ультрадисперсных порошковых наполнителей на основе полимеров / Ю.Ю. Гаврилов // 47-я научно-техническая конференция студентов, сотрудников и преподавателей КГТУ: Секция «Новые материалы и технологии». – Красноярск, 2005. – С. 13.

14. **Гаврилов, Ю.Ю.** Применение ультрадисперсных материалов для повышения ресурса работы уплотнений / Ю.Ю. Гаврилов, Г.Е. Селютин, В.Е. Редькин, В.А. Ворошилов // Вестник университетского комплекса: Сб. науч. тр. / Под общей ред. Н.В. Василенко. – Красноярск: ВСФ РГУИТП, НИИ СУВПТ. – 2005. – Вып. №6(20). – С. 72–74.

15. **Гаврилов, Ю.Ю.** Композиционные материалы с добавками нанодисперсных порошков для улучшения эксплуатационных характеристик резинотехнических уплотнений / Ю.Ю. Гаврилов, Г.Е. Селютин, В.Е. Редькин // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина (НАНО – 2008): Материалы Первой Международной конф. (Минск, 22-25 апреля 2008г.) Редкол.: П.А. Витязь и др. – Минск: Белорус. Наука, 2008. там же. – С. 100.

16. 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. Gavrillov**, 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.

патенты:

17. 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.

18. 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.

19. 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.

20. 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 износ-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.

21. 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.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. 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.