

УДК 678.742

РАЗРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ УПЛОТНИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ТЕХНИКИ СЕВЕРА

© 2011 М.Д. Соколова^{1,2}, М.Л. Давыдова^{1,2}, Н.В. Шадрин^{1,2}, Л.Я. Морова¹¹ Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск² Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Амосова, г. Якутск

Поступила в редакцию 05.03.2011

Статья посвящена повышению надежности, безопасности и эффективности эксплуатации транспортной техники Севера. Для решения этой проблемы предложена модификация известных уплотнительных материалов на основе эластомеров, дающая не менее существенные результаты, чем синтез новых полимеров и практически не требующая для реализации принципиальных изменений в технологии.

Ключевые слова: *эластомеры, нанокompозит, нанодисперсные наполнители, механоактивация, трение, износ, деформационно-прочностные свойства, морозо-, масло-, износостойкость, коэффициент трения*

Эксплуатация эластомерных изделий в условиях российского Крайнего Севера в силу уникальных климатических факторов, а также вследствие воздействия перепадов давлений, агрессивных и абразивных сред, характерных для работы того или иного изделия, носит экстремальный характер. Поэтому к эластомерным материалам предъявляются особо жесткие требования по всем эксплуатационным показателям, таким как морозо-, износостойкость, прочностные характеристики, способность материалов противостоять воздействию различных агрессивных сред. Существующие материалы и изделия как российского, так и зарубежного производства не удовлетворяют эксплуатационным требованиям в зонах холодного климата, которые предполагают наличие в материалах совершенно специфического комплекса свойств. В связи с этим проблема создания морозостойких уплотнительных эластомерных материалов и изделий возникает из-за острой практической необходимости, продиктованной сложностью эксплуатации техники в условиях Крайнего Севера, поэтому разработка новых морозостойких уплотнительных

эластомерных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками является одной из важнейших задач, решение которой позволит в значительной степени повысить надежность машин и механизмов, эксплуатирующихся в Сибири и на Крайнем Севере.

Перспективным направлением разработки новых морозостойких эластомерных материалов является создание материалов на основе смесей полимеров. Смешение полимеров является одним из самых эффективных способов получения материалов с уникальным уровнем свойств, недостижимым при использовании одного полимера. Однако с термодинамической точки зрения эти смеси полимеров в большинстве случаев являются несовместимыми и представляют собой двухфазную полимерную смесь с переходным слоем. Известно, что материал на основе смесей несовместимых полимеров может иметь улучшенный комплекс свойств только в том случае, если на границе раздела фаз образуется развитый переходный слой, который наблюдается при условии близких значений поверхностных энергий. Однако найти пару каучука и полимера с близкими значениями весьма трудно: каучук всегда будет иметь большие значения этого параметра. В этом случае необходимо применение специальных структурно-активных добавок (компатибилизаторов), способствующих снижению межфазного натяжения между двумя полимерами, вследствие чего происходит повышение взаимодействия на границе раздела фаз [1-2].

Исследования по созданию материалов на основе смесей полимеров имеют большую

Соколова Марина Дмитриевна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент биолого-географического факультета. E-mail: tar-sokol@mail.ru.

Давыдова Мария Ларионовна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент автотранспортного факультета. E-mail: mlar80@mail.ru.

Шадрин Николай Викторович, младший научный сотрудник, заведующий лабораторией «Полимерные нанокompозиты». E-mail: nick.83.83@mail.ru.

Морова Лилия Ягьяевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. E-mail: inm@ysn.ru

практическую значимость. Так, при создании морозостойких резин уплотнительного назначения необходимо в одном материале совместить несовместимое: с одной стороны материал должен иметь высокую морозостойкость, с другой – высокие агрессивности и износостойкость. Высокую агрессивностойкость (или химическую стойкость в рабочих средах) и высокую износостойкость придают каучукам полярные группировки в полимерной цепи, однако их присутствие существенно усиливает межмолекулярное взаимодействие, что снижает гибкость макромолекул и, соответственно, процессы стеклования происходят при повышенных температурах, т.е. ухудшается морозостойкость.

В представляемой работе в качестве эластомерной основы использовали резиновую смесь В-14 на основе бутадиен-нитрильного каучука. Бутадиен-нитрильный каучук это единственно выпускаемый каучук в промышленности России, обладающий достаточной морозостойкостью для изготовления РТИ, работоспособный в среде масел. В качестве полимерного модификатора резин использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)

производства Томского нефтехимкомбината со средневязкостной молекулярной массой 3,9 млн. СВМПЭ со степенью кристалличности (50%) меньшей, чем у серийного ПЭНД (72%), т.е. с большей долей аморфной области, имеет более высокие прочностные, агрессивностойкие, триботехнические и морозостойкие характеристики за счет более развитого межмолекулярного взаимодействия, связанного с увеличением длины макромолекул [2]. Эти свойства и являются основой для его использования в качестве модификатора каучуков с получением композиционных материалов.

В качестве структурно-активных наполнителей, вводимых в полимерную смесь для интенсификации взаимодействия системы «каучук-полимер» выбраны нанонаполнители (наноуглерод, шпинель магния и β-сиалон) и природный цеолит. Как отмечено пионером нанотехнологий М. Ратнером [4]: «Секрет возможностей цеолитов заключается в специальной нанопористой структуре и они представляют одно из первых масштабных, очень прибыльных применений нанотехнологий». Химический состав и свойства наполнителей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав и свойства наполнителей

Название материала	Химический состав, %	Размер частиц, нм	Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	Плотность, г/см ³	Форма частиц
цеолит	SiO ₂ – 63-68 Al ₂ O ₃ – 11-13 Na ₂ O – 2-5 CaO – 0,67-1,77 TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , FeO, Na ₂ O, K ₂ O – остальное	30-130 (механоак. состоянии)	21	0,62-0,72 (нас.)	кристаллические с развитой системой пор и каналов молекулярного размера
наноуглерод	куб. алмаз – 30 графит и аморфный углерод – 58 твёрд. оксиды и карбиды – 6 адс. вода – 3 газ. примеси (N ₂ , CO ₂ , N ₂ O, NO, O ₂ , CO) – 3	4-6	680	1,3	пластинчатые, неправильной удлиненной и угловатой формы
β-сиалон твердые растворы α Al ₂ O ₃ и AlN в β-Si ₃ N ₄	Si – 20,8-42 Al – 14-36,7 N – 24,8-27,5	25-100	35-40	3,34	сложные цепочки, агрегаты
шпинель магния MgAl ₂ O ₄	Co – 26,5-30,0 Al – 32,5-35,0 O – остальное	>70	45-50	3,6	цепочечное

Для диспергирования и повышения адсорбционной способности природный цеолит подвергался предварительной механоактивации в течение 2 минут. Механоактивацию цеолита

проводили в планетарной мельнице АГО-2 (частота вращения водила 630 об/мин, барабана 1290 об/мин), обеспечивающей очень высокий уровень энергетического воздействия на

материал (до 40 г). Получение эластомерного нанокомпозита заключается в предварительном смешении термопластичного полимера с нанонаполнителем в количестве 2 мас.% с получением полимерного нанокомпозита и последующим введением данного композита в количестве 10 масс.% в эластомерную матрицу.

Комплекс исследований модифицированных резин включал исследования упругопрочностных свойств при растяжении по ГОСТ 270-75, стойкости к воздействию углеводородных сред по ГОСТ 9.030-74, износостойкости при абразивном истирании по ГОСТ 23509-79, морозостойкости при растяжении по ГОСТ 408-78. В табл. 2 представлены основные эксплуатационные характеристики модифицированных резин. Как видно, при модификации

эластомерной матрицы на основе резины В-14 полимерным композитом как из чистого СВМПЭ, так и СВМПЭ с нанодобавками (нанокомпозиты) происходит увеличение значения условного напряжения при 100% удлинении при сохранении уровня прочности по сравнению с исходной резиной. Условное напряжение при 100% удлинении резин, модифицированных нанокомпозитами, увеличивается в 1,4-1,6 раза. Относительное удлинение при введении СВМПЭ в эластомерную матрицу снижается на 35%. Дополнительное введение структурно-активных добавок приводит к увеличению этого показателя на 10-40% в зависимости от вида добавок по сравнению с исходной резиной В-14 и на 40-70% по сравнению с резиной, содержащей чистый СВМПЭ.

Таблица 2. Основные эксплуатационные характеристики модифицированных резин

Материал	F_{100} , МПа	f_p , МПа	ϵ_p , %	ΔQ , средне И-50А, %	ΔV , см ³	K_m -45° С
В-14	4,7	11,6	215	5,27	0,218	0,644
В-14+10%СВМПЭ	7,0	10,3	180	2,93	0,186	0,564
В-14+10%(СВМПЭ+ 2%β-сиалон)	7,3	11,4	225	2,14	0,147	0,675
В-14+10%(СВМПЭ+ 2%наногл.)	7,8	12,8	253	2,08	0,149	0,754
В-14+10%(СВМПЭ+ 2%шпинели)	7,5	12,1	223	2,18	0,165	0,718
В-14+10%(СВМПЭ+ 2%акт.цеол.)	7,3	10,5	250	2,08	0,151	0,687
В-14+10%(СВМПЭ+ 2%неакт.цеол.)	7,2	9,8	223	2,57	0,183	0,612

Примечание: F_{100} , МПа – условное напряжение при 100% удлинении; f_p , МПа – условная прочность; ϵ_p , % – относительное удлинение; Q , % – степень набухания в среде масла И-50А; ΔV , см³ – объемный износ; K_m – коэффициент морозостойкости при минус 45°С

Низкотемпературные исследования показали, что происходит увеличение коэффициента морозостойкости при растяжении k_m при температуре -45°C по сравнению с исходной резиной. Так, k_m модифицированных резин увеличивается от 5% до 17% в зависимости от вида нанодобавок. Резина, модифицированная композицией СВМПЭ с наноглеродом, имеет повышенные значение k_m по сравнению с другими нанокомпозитами. Модификация бутадиен-нитрильной резины В-14 нанокомпозитом приводит к значительному улучшению маслостойкости и износостойкости. Введение наполнителей приводит к снижению степени набухания до 2,5 раза по сравнению с исходной резиной В-14 и до 1,4 раз по сравнению с резиной, содержащей чистый СВМПЭ в зависимости от вида нанодобавок. Объемный износ

модифицированных резин снижается соответственно до 1,5 и 1,3 раза.

Выводы: исследования показали, что модификация промышленной резины марки В-14 нанокомпозитом, состоящим из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанонаполнителей позволила получить эластомерные материалы уплотнительного назначения с улучшенным комплексом служебных характеристик (физико-механическими, морозо-, износостойкими и маслостойкими). Это можно объяснить улучшением взаимодействия на границе раздела фаз «каучук-СВМПЭ» в присутствии структурно-активных наполнителей. Уровень показателей позволяет рекомендовать разработанные резины в качестве материалов уплотнительного назначения, эксплуатирующихся в зонах с экстремально холодным климатом.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант №09-03-98504-р_восток_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. 304 с.
2. Шварц, А.Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А.Г. Шварц, Б.Н. Динзбург. – М.: Химия, 1972. 224 с.
3. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Обз. инф. серия: Химическая промышленность. Производство и применение полимеризационных пластмасс. М.: НИИТЭХИМ, 1982.
4. Галиханов, М.Ф. Усиление смеси полимеров порошкообразным наполнителем / М.Ф. Галиханов, А.Е. Заикин // Пластические массы. 1999. №3. С. 9-11.
5. Ратнер, М. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи / М. Ратнер, Д. Ратнер. Пер. с англ. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2004. 240 с.

WORKING OUT OF SEALING ELASTOMERIC NANOCOMPOSITES FOR NORTH TECHNICS

© 2011 M.D.Sokolova^{1,2}, M.L. Davydova^{1,2}, N.V. Shadrinov^{1,2}, L.Ya. Morova¹

¹Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

²North-East Federal University named after M.K. Ammosov, Yakutsk

Article is devoted to increasing the reliability, safety and efficiency at transport technics of the North operation. For the decision of this problem updating of known sealing materials on the basis of the elastomers, yielding not less essential results, than synthesis of new polymers and almost not demanding for realization of basic changes in technology is offered.

Key words: *elastomers, nanocomposite, nanodisperse fillers, mechanical activation, friction, deterioration, deformational mechanical properties, frost-, oil-, wear resistance, friction coefficient*

Marina Sokolova, Candidate of Technical Sciences, Leading Research Fellow, Associate Professor at the Biology and Geography Faculty. E-mail: marsokol@mail.ru.

Mariya Davydova, Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow, Associate Professor at the Road Faculty. E-mail: mlar80@mail.ru.

Nikolay Shadrinov, Minor Research Fellow, Chief of the "Polymeric Nanocomposites" Laboratory. E-mail: nick 83.83@mail.ru.

Liliya Morova, Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow. E-mail: inm@ysn.ru