

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Металлургия и материаловедение

УДК 678.06:62

Поверхностная модификация резин уплотнительного назначения

М.Д. Соколова^{*,**}, С.Н. Попов^{*}, М.Л. Давыдова^{*}, А.А. Дьяконов^{**}, Н.В. Шадринов^{*,**}

^{*}Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

^{**}Институт естественных наук Северо-Восточного федерального университета, г. Якутск

Приведены результаты модификации резин на основе различных каучуков с целью получения уплотнительных материалов с высокой морозо- и маслостойкостью. В качестве основного модификатора использован сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Установлено, что введение СВМПЭ в объем резиновой смеси В-14 на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 позволяет получить защитную пленку на поверхности вулканизированных образцов толщиной 70–80 мкм, что обеспечило повышение маслостойкости в 2,5 раза. Разработана технология нанесения защитной пленки из СВМПЭ толщиной до 2 мм на образцы из резин на основе каучуков БНКС-18, изопренового СКИ-3 и бутадиенового СКД-2, позволяющая повысить маслостойкость образцов в 3, 23 и 26 раз соответственно.

Ключевые слова: резина, уплотнения, поверхностная модификация, маслостойкость, морозостойкость, вулканизация.

Surface Modification of Sealing Appointment Rubbers

M.D. Sokolova^{*,**}, S.N. Popov^{*}, M.L. Davydova^{*}, A.A. Dyakonov^{**}, N.V. Shadrinov^{*,**}

^{*}Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

^{**}North-Eastern Federal University, Yakutsk

The results of rubber modification based on various rubbers for sealing materials with high frost- and oil-resistance are presented. Ultra high molecular weight polyethylene UHMWPE is used as the main modifier. It is established, that introduction of UHMWPE in rubber blend V-14 based on butadiene nitrile rubber BNRS-18 allows to receive a protection film on the surface of cured samples with 70–80 mcm thickness, which provides of increase of oil resistance in 2.5 times. The coating technology of protection film from UHMWPE with the thickness up to 2 mm on the rubber samples based on BNRS-18, isoprene SRI-3 and butadiene SRD-2, which allowing to increase of oil resistance of the samples in 3, 23 and 26 times respectively is developed.

Key words: rubber, sealants, surface modification, oil resistance, frost resistance, curing.

***СОКОЛОВА Марина Дмитриевна – д.т.н., доцент, зав. лаб. ИПНГ СО РАН, проф. каф. ИЕН СВФУ, marsokol@mail.ru; *ПОПОВ Савва Николаевич – д.т.н., проф., зам. директора; *ДАВЫДОВА Мария Ларионовна – к.т.н., с.н.с.; **ДЯКОНОВ Афанасий Алексеевич – вед. инженер; ***ШАДРИНОВ Николай Викторович – к.т.н., с.н.с. ИПНГ СО РАН, вед. инженер УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» АИЦ СВФУ.

Введение

Морозостойкость резин характеризуется, прежде всего, их способностью к сохранению уникального, отличающего этот материал от всех других материалов, свойства – высокоэластичности. Высокоэластичность – это способность материала к большим обратимым деформациям. Резины обладают высокоэластичностью благодаря высокой гибкости макромолекул каучука и сшитой структуре, которая образуется в процессе вулканизации. Именно это свойство делает резину уникальным герметизирующим материалом: практически 90% всех уплотнений – резиновые [1]. Однако при низких температурах высокоэластичность резины снижается и при определенной температуре (температуре стеклования, $T_{ст}$) полностью теряется, материал становится хрупким как стекло и разрушается при небольших нагрузках и деформациях. В табл. 1 приведены температуры стеклования различных каучуков [2]. Видно, что каучуки, в составе которых отсутствуют полярные группы, так называемые неполярные каучуки, имеют значительно более низкую температуру стеклования, чем бутадиен-нитрильные, имеющие в своем составе полярные акрилонитрильные звенья. Причем, чем выше содержание акрилонитрильных звеньев, тем хуже морозостойкость каучуков, что связано с понижением гибкости их макромолекул в связи с усилением внутри- и межмолекулярного взаимодействия в присутствии полярных групп.

Резины из неполярных каучуков применяются для изготовления шин, транспортных лент и других резино-технических изделий, которые эксплуатируются без контакта с углеводородными рабочими средами (масла, смазки). Они имеют достаточно высокую морозостойкость, удовлетворительную для эксплуатации в условиях Крайнего Севера РФ, где зимние температуры достигают минус 50 °С и ниже. Из полярных каучуков такой морозостойкостью обладает только бутадиен-нитрильный каучук СКН-18 с минимальным содержанием акрилонитрильных звеньев. Бутадиен-нитрильные каучуки являются основой отечественных маслостойких резин, т.к. в России промышленностью выпускается только этот вид полярных каучуков. В табл. 2 представлены физико-механические свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков в зависимости от содержания полярных групп.

Сопоставляя данные табл. 1 и 2, видно, что с увеличением содержания акрилонитрильных групп в каучуке наблюдается повышение прочности и стойкости в углеводородных средах (табл. 2), но при этом значительно ухудшается морозостойкость (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Температуры стеклования каучуков [2]

Каучуки	$T_{ст}$, °С
Бутадиеновый каучук (СКД)	-110
Синтетический изопреновый каучук (СКИ)	-72
Натуральный каучук (НК)	-72
Бутадиен-стирольный каучук (СКС-10*)	-74
Бутадиен-нитрильный каучук СКН-18**	-53
Бутадиен-нитрильный каучук СКН-26**	-41
Бутадиен-нитрильный каучук СКН-40**	-27

*Число 10 – содержание стирольных групп, мас.%; **числа 18, 26, 40 – содержание акрилонитрильных групп, мас.%.

Т а б л и ц а 2

Физико-механические свойства бутадиен-нитрильных резин [3, с. 65]

Показатели	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	25	28	30
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	500	625	550
Степень набухания в смеси «бензин–бензол» в соотношении (3:1) в течение 24 ч, %	60–70	30–38	14–20

Целью данной работы является повышение маслостойкости резин на основе различных каучуков для обеспечения высокой работоспособности уплотнений машин и механизмов при их эксплуатации в углеводородных средах и воздействии низких температур, характерных для Крайнего Севера.

Материалы и методы исследования

В качестве эластомерных матриц использованы: резиновая смесь промышленной марки В-14 на основе БНКС-18 (ОСТ 88 0.026.201-80); резиновая смесь на основе СКИ-3, изготовленная по стандартной для изопреновых каучуков рецептуре [3, с. 51]; резиновая смесь на основе СКД-2, изготовленная по стандартной для бутадиеновых каучуков рецептуре [3, с. 55].

В качестве модификатора резин использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) производства ООО «Томскнефтехим» и фирмы «Celanese GmbH» со средневязкостной молекулярной массой 3,9 млн и средним размером частиц 80 мкм. СВМПЭ, получаемый ионно-координационной полимеризацией этилена при низком давлении, относится к классу полиэтиленов низкого давления (ПЭНД). Увеличение молекулярной массы до 1 млн и более резко меняет многие свойства ПЭНД, поэтому СВМПЭ относят не к одной из марок ПЭНД, а к особому типу материала. Выбор СВМПЭ обусловлен тем, что в отличие от полиэтиленов других марок он имеет более высокие износ-, агрессивностойкость, ис-

ключительную водостойкость и способность сохранять прочностные характеристики при низких температурах (до -180°C) [4,5]. Эти свойства делают СВМПЭ весьма перспективным для применения его в качестве защитных покрытий различных деталей и конструкций.

Образцы из резины на основе БНКС-18 изготавливались путем смешения на лопастном смесителе СВМПЭ с нанонаполнителями (УДАГ и шпинелью магния), затем эту композицию вводили на вальцах в объем резиновой смеси В-14 и затем вулканизовали в вулканизационном прессе при 155°C в течение 25 мин. Полученные таким образом материалы названы полимерэластомерными композитами. Нанонаполнители, имеющие высокую поверхностную активность за счет размеров частиц в нанодиапазоне, применяли для улучшения взаимодействия на границе раздела полимерных фаз.

УДАГ (наноуглерод) – сложный и неоднородный продукт, имеет слоистое строение, размеры частиц от 4 до 6 нм, химический состав: кубический алмаз – 30%, графит и аморфный углерод – 58%, твердые оксиды и карбиды – 6%, влага – 3%, газовые примеси (N_2 , CO_2 , N_2O , NO , O_2 , CO) – 3%.

Шпинель магния – нанонаполнитель сложного состава с общей формулой $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, представляющий собой тугоплавкий твердый раствор внедрения, размеры частиц от 40 до 70 нм.

Нанесение покрытий в виде пленки СВМПЭ толщиной 1–1,5 мм проводили следующим образом: резиновые смеси на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКД-2 наполняли 10 % мас. СВМПЭ, на вальцах формировали пластины толщиной 1–1,5 мм, дублировали их на прессе с пленкой СВМПЭ и затем вулканизовали при 155°C в течение 30 мин.

Упругопрочностные свойства при растяжении определяли по ГОСТ 270-75, стойкость к углеводородным средам – по ГОСТ 9.030-74, коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия – по ГОСТ 13808-79.

Исследования структуры модифицированных резин проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6460 LV «JEOL».

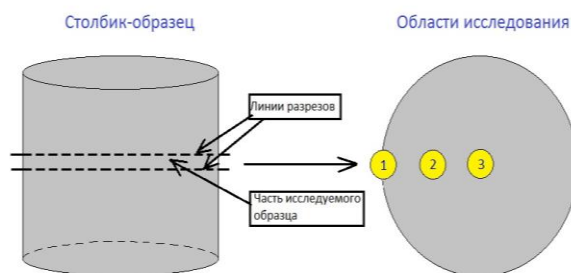


Рис. 1. Схема областей исследования распределения частиц СВМПЭ в образцах

Распределение СВМПЭ в образцах изучали методом оптической микроскопии на Olympus BX-41 (Япония). На рис. 1 приведена схема зон исследования образцов (диаметр 10 мм, высота 10 мм).

Для оценки силы адгезии между резиной и покрытием из СВМПЭ использовался «Метод определения прочности связи между слоями при расслоении» по ГОСТ 6768-75.

Результаты и обсуждение

Исследования основных свойств композитов на основе БНКС-18, СВМПЭ показали эффективность применения нанонаполнителей. Физико-механические характеристики, морозо-, маслостойкие свойства композитов с УДАГ и шпинелью магния имеют лучшие показатели, чем композиции без них (табл. 3). Таким образом, выявлен структурный эффект модификации, заключающийся в образовании развитого переходного слоя на границе раздела полимерных фаз в присутствии нанонаполнителей, описанный в работах [6,7].

На рис. 2 приведены микрофотографии поверхностного слоя резин, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что введение СВМПЭ в каучуковую матрицу привело к его скоплению на поверхности образцов таким образом, что образуется защитная полимерная пленка толщиной порядка 70–80 мкм и реализуется поверхностный эффект модификации.

Анализ распределения частиц СВМПЭ по размерам в различных областях образца (рис. 1) показал, что размеры частиц СВМПЭ в вулканизованных полимерэластомерных образцах составляют в среднем в 1-й области – 43 мкм, 2-й – 36 мкм, в 3-й – 34 мкм. Это значительно меньше,

Таблица 3

Основные эксплуатационные характеристики полимерэластомерных композитов

Материал	f_{100} , МПа	f_p , МПа	ϵ_p , %	Q, % масло И-50А	K_m -45°C
В-14	4,7	11,6	215	5,27	0,644
В-14+10% СВМПЭ	7,0	10,3	180	2,93	0,564
В-14+10% (СВМПЭ + 2% УДАГ)	7,8	12,8	253	2,08	0,754
В-14+10% (СВМПЭ + 2% шпинели магния)	7,5	12,1	223	2,18	0,718

Примечание. f_{100} – условное напряжение при 100% удлинении; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; Q – степень набухания в среде масла И-50А; K_m -45°C – коэффициент морозостойкости при температуре -45°C

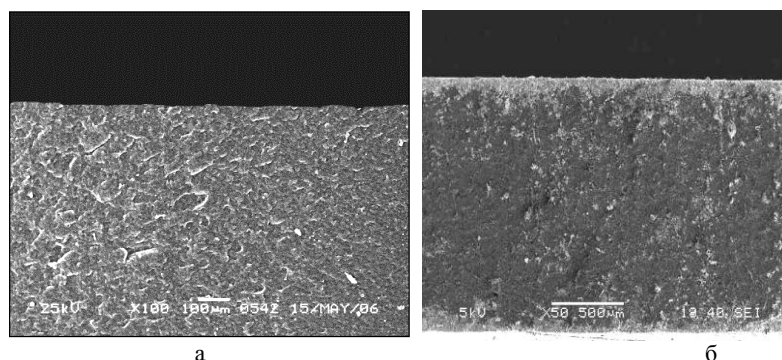


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхностных слоев образцов из резины В-14 (а) и композита В-14+10%(СВМПЭ+2% шпинели магния) (б). Увеличение x100 (а); x50 (б)

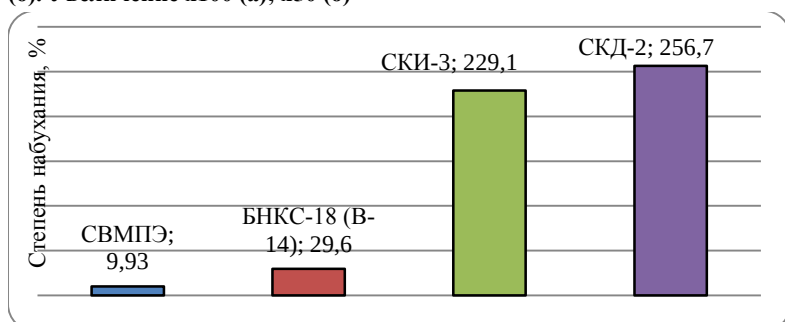


Рис. 3. Степень набухания СВМПЭ и резин на основе различных каучуков в среде стандартной (ASTM D471) углеводородной жидкости IRM 903

чем в исходном порошке, размер частиц в котором порядка 80 мкм. По всей вероятности, в процессе вулканизации образцов происходит подплавление частиц СВМПЭ, т.к. температура вулканизации (155°C) несколько выше температуры плавления СВМПЭ (145–150°C). Кроме того, исследования показали, что размер частиц СВМПЭ в эластомерной матрице повышается от середины образца к его поверхности. Предполагается, что при вулканизации частицы менее плотного СВМПЭ в условиях объемного сжатия мигрируют на поверхность и способствуют образованию полиэтиленовой пленки на поверхности.

Видно, что размеры частиц СВМПЭ в полимерэластомерных образцах меньше, чем в исходном порошке. Это можно объяснить тем, что температуры вулканизации (155°C) несколько выше температуры плавления СВМПЭ (145–150°C), поэтому в процессе изготовления образцов происходит частичное подплавление СВМПЭ, что приводит к уменьшению размеров его частиц. Размер частиц СВМПЭ в эластомерной матрице повышается от середины образца к его поверхности. Предполагается, что при вулканизации частицы менее плотного СВМПЭ в условиях объемного сжатия мигрируют на поверхность и способствуют образованию полиэтиленовой пленки на поверхности. Таким образом, поверхностная

модификация резин на основе БНКС-18 возможна при объемном введении СВМПЭ. Однако, несмотря на то, что резины на основе БНКС-18 по сравнению с резинами на основе неполярных каучуков СКИ-3 и СКД-2 обладают высокой стойкостью в маслах (рис. 3), имеют высокую температуру стеклования (табл. 1) и, соответственно, более низкую морозостойкость.

Поэтому следующий этап исследований заключался в разработке технологии нанесения пленки из СВМПЭ со значительно большей толщиной. Это, безусловно, может создать надежную защиту резин на основе неполярных каучуков СКИ-3 и СКД-2 и дать возможность их применения в производстве более морозостойких уплотнений по сравнению с уплотнениями из резин на основе БНКС-18 и в то же время имеющих высокую стойкость в рабочих средах масел и смазок. Стойкость к рабочим средам будет определяться степенью набухания в них СВМПЭ, которая меньше в 23 раза по сравнению с резинами на основе СКИ-3 и в 26 раз по сравнению с резинами из СКД-2 (рис. 3). В случае резин на основе полярного каучука БНКС-18 такое покрытие необходимо в подвижных уплотнениях, если в них происходит значительный износ в результате агрессивного абразивного истирания, который проявляется во многих узлах трения.

Однако основным показателем надежной работы таких изделий является обеспечение прочной связи покрытия с основой (подложкой). В данной работе эта проблема решена путем введения в объем эластомерной матрицы СВМПЭ, который служит также материалом покрытия. Причиной значительного повышения прочности связи между слоями (табл. 4) является высокое сцепление однородных макромолекул СВМПЭ на границе раздела слоев.

Таблица 4

Прочность связи между слоями резиновой основы и покрытия из СВМПЭ

Состав эластомерной основы	Прочность связи между слоями при расслоении, Н
БНКС-18 (В-14)	36
БНКС-18 + СВМПЭ	51
СКИ-3	160
СКИ-3 + СВМПЭ	189
СКД-2	150
СКД-2 + СВМПЭ	186

Заключение

Таким образом, показана высокая эффективность применения покрытий из морозо-, агрессивостойкого СВМПЭ на поверхности резиновых изделий из-за значительного повышения их стойкости при воздействии углеводородных сред. Для получения таких пленок на поверхности резин из полярного бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 модифицирующую добавку СВМПЭ можно вводить только в объем резиновой смеси. Пленка толщиной 70–80 мкм в данном случае будет формироваться за счет миграции СВМПЭ к поверхности образца в процессе вулканизации. Этот способ технологически более простой по сравнению с другим способом, использованным в данном исследовании, благодаря которому на поверхности резиновых изделий удалось получить пленку из СВМПЭ толщиной до 2 мм. При этом для обеспечения повышенной прочности связи между слоями СВМПЭ и эластомерной матрицей в последнюю вводили небольшое количество порошка СВМПЭ. Однако, несмотря на усложнение технологии, этот способ показал также высокую эффективность за счет возможности применения в качестве эластической составляющей уплотнений резин на основе неполярных изопреновых и бутадиеновых каучуков, обладающих более высокой морозо-

стойкостью по сравнению с резинами на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18.

Литература

1. Уплотнения и уплотнительная техника: Справочник /Под ред. А.И. Голубева, Л.А. Кондакова. – М.: Машиностроение, 1986. – 464 с.
2. Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине: Справ. изд. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
3. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М.: НППА «Истек», 2009. – 504 с.
4. Kurtz Steven M. UHMWPE Biomaterials Handbook. Elsevier Science, 2009. – 543 p.
5. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. – Л.: Химия, 1982. – 80 с.
6. Sokolova M.D., Davydova M.L., Shadrinov N.V. Processing to increase the structural activity of zeolite in polymer-elastomer composites // International Polymer Science and Technology. – 2011. – V. 38, №5. – P. 25–29.
7. Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Okhlopkova A.A. et al. Enhancement of compatibility between ultrahigh-Molecular-Weight polyethylene particles and butadiene-Nitrile rubber matrix with nanoscale ceramic particles and characterization of evolving layer // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2013. – Vol. 34, № 12. – P. 3762–3766.

Поступила в редакцию 17.09.2015

УДК 678.026.3

Разработка и исследование комбинированных базальтопластиковых стержней

А.А. Кычкин, А.К. Кычкин, А.Г. Туисов

Институт физико-технических проблем Севера СО РАН, г. Якутск

Физико-механические характеристики конструкционных пластиков на основе непрерывных базальтовых волокон делают их перспективным материалом для различных отраслей промышленности. Обладая малым весом и высокой коррозионной стойкостью, они обеспечивают прочность на разрыв вдоль направления оси армирования выше, чем большинство конструкционных сталей, уступая им, однако, по величине модуля упругости. Поэтому основной задачей в настоящее время является повышение данного показателя. Объектом исследования выбраны экспериментальные образцы комбинированных базальтопластиковых стержней различных типов диаметром Ø8 мм, полученные методом протяжки базальтового волокна, армированного металлической проволокой диаметром 4 мм марки ВР-1 (ГОСТ 6727-80), методом протяжки базальтового волокна, армированного углеродным волокном Rapex 35, и методом скручивания в винтовую форму отдельных однонаправленных базальтовых ровингов. В качестве матрицы при получении экспериментальных образцов комбинированных базальтопластиковых стержней было использовано хорошо зарекомендовавшее трехкомпонентное эпоксигидридное связующее. Проведенные экспериментальные физико-механические исследования показали,

КЫЧКИН Айсен Анатольевич – аспирант, icen.kychkin@mail.ru; КЫЧКИН Анатолий Константинович – к.т.н., в.н.с., kychkinplasma@mail.ru; ТУИСОВ Алексей Геннадьевич – к.т.н., с.н.с., tagg@rambler.ru.