

На правах рукописи

ВРУБЛЕВСКАЯ ЮЛИЯ ИБРЕМОВНА

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ
С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Московский государственный открытый университет им. В.С. Черномырдина» на кафедре химической технологии переработки полимерных материалов и органических веществ и в ООО «РЕАМ-РТИ» в испытательно-технологической лаборатории.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии переработки полимерных материалов и органических веществ
Шевурдяев Олег Николаевич
ФГБОУ ВПО МГОУ им. В.С. Черномырдина

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, советник генерального директора по научным вопросам
Морозов Юрий Львович
ООО «Научный исследовательский институт эластомерных материалов»

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии переработки пластических масс
Шерышев Михаил Анатольевич
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

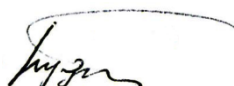
Ведущая организация: ООО «Опытный завод Резиновых технических изделий – Подольск»

Защита состоится «27» ноября 2013 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 созданного на базе Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева по адресу 125047 г. Москва, ул. Миусская пл., д. 9 (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «18» октября 2013 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 212.204.01



Будницкий Ю.М.

ВВЕДЕНИЕ

Для нефтяной, газовой, авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности необходимы уплотнительные эластомерные материалы и изделия, работающие в условиях низких и высоких температур, характеризующиеся высокой износостойкостью, стойкостью к эксплуатационным средам и низким значением коэффициента трения скольжения. Применяемые в настоящее время эластомерные материалы не обеспечивают весь комплекс требований, предъявляемых к уплотнительным изделиям, используемым в подвижных узлах и механизмах. Поэтому разработка новых эластомерных материалов с улучшенными фрикционными и физико-механическими свойствами является важной технологической, технико-экономической и экологической проблемой, имеющей большое народнохозяйственное значение.

Попытки разработки эластомерных уплотнительных изделий, соответствующих всему комплексу предъявляемых требований, предпринимались в двух основных направлениях – создание изделий по традиционной технологии и по технологии выдержки эластомерных материалов в среде модификатора. Однако все более высокие требования к надежности и долговечности эластомерных уплотнительных изделий, работающих в режиме трения скольжения, потребовали разработки нового способа их получения. В связи с этим, разработка нового способа модификации эластомерных материалов на основе экологически безопасных (с биоразлагаемым эмульгатором) бутадиен-нитрильных каучуков типа БНКС, обеспечивающих улучшенные фрикционные и физико-механические свойства, является актуальной проблемой.

Цель работы. Разработка композиционных эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков типа БНКС с улучшенными фрикционными (с низким коэффициентом трения и износом) и физико-механическими свойствами.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи:**

- выбор марки бутадиен-нитрильного каучука типа БНКС для производства эластомерных уплотнительных изделий с необходимым комплексом свойств;

- выбор эффективных поверхностно-активных веществ (ПАВ) для модификации эластомерных композиций и материалов на основе БНКС и разработка способа модификации с применением ПАВ для получения уплотнительных изделий с улучшенными фрикционными и физико-механическими свойствами;
- установление параметров эффективности ПАВ как антифрикционного модификатора и их взаимосвязи с фрикционными свойствами (коэффициентом трения и износостойкостью) эластомерных материалов на основе БНКС;
- прогнозирование срока работоспособности уплотнительных эластомерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами; изготовление опытно-промышленной партии изделий и проведение их стендовых испытаний;
- научно-практические рекомендации по применению разработанного способа модификации для получения уплотнительных изделий на основе БНКС.

Научная новизна:

- установлено влияние содержания нитрилакриловой кислоты в бутадиен-нитрильных каучуках типа БНКС на фрикционные и физико-механические свойства эластомерных материалов;
- показана эффективность использования полиоксиэтиленгликолей (ПЭГ) в разработанном комбинированном способе модификации;
- разработаны рецептуры эластомерных материалов на основе БНКС и новый комбинированный способ модификации, позволяющий получать эластомерные материалы со значительно улучшенными фрикционными и физико-механическими свойствами;
- впервые установлена количественная связь между предельной адсорбцией (Γ_m), площадью, занимаемой молекулой ПАВ (S_m) с коэффициентом трения (f) и износостойкостью (I) эластомерного материала, что позволило установить, что Γ_m и S_m являются параметрами эффективности действия ПАВ, как антифрикционного модификатора;
- разработан экспресс-метод оценки ПАВ как антифрикционных модификаторов эластомерных материалов, что позволит оптимизировать процесс их выбора;

- предложено уравнение, устанавливающее связь долговечности эластомерных уплотнительных изделий, модифицированных ПАВ, с условиями их эксплуатации; на его основе осуществлен прогноз срока службы эластомерных уплотнительных изделий, модифицированных ПАВ.

Практическая ценность:

- разработан комбинированный способ модификации, позволяющий получать эластомерные изделия на основе БНКС с улучшенными фрикционными (с низким коэффициентом трения и износом) и физико-механическими свойствами;

- полученные результаты положены в основу разработки технологического процесса получения уплотнительных изделий;

- на ООО «РТИ-технологии» (г. Балашиха) разработан и внедрен в производство технологический процесс комбинированной модификации эластомерных материалов с применением ПАВ-модификаторов для улучшения их фрикционных и физико-механических свойств; организовано промышленное производство уплотнительных эластомерных изделий с использованием нового способа модификации;

- на ЗАО «Плаза» (г. Санкт-Петербург) проведены стендовые испытания уплотнительных эластомерных изделий и установлено их соответствие требованиям технической документации по долговечности и эксплуатационным свойствам.

Апробация работы. Материалы, представленные в диссертации, доложены на XIX^{ом} Менделеевском съезде по общей и прикладной химии», Волгоград, 2011 г.; II^{ой} и III^{ей} Международной научно-технической конференции «Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической, нано- и биотехнологии (НЭРПО-2011 и 2013)», Москва, 2011 г., 2013 г.; Научно-практической конференция «Каучуки, шины, резинотехника в XXI веке: новое в области сырья, технологий, контроля качества и защиты среды обитания», Москва, 2010 г.; I^{ой} и II^{ой} Конференции «Каучуки, РТИ, шины: традиции и новации», Москва, 2011 г, 2012 г; XVII^{ой} и XVIII^{ой} Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы.

Технологии», Звенигород, 2011 г., 2012 г.; IX^{ой} Украинской с международным участием научно-технической конференции «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия», Днепропетровск, 2012 г; III^{ей} Всероссийской конференции «Каучук и Резина-2013», Москва, 2013 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано три статьи в рекомендованных ВАК журналах. Получен 1 патент. Всего по теме диссертации опубликовано 18 работ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературных источников и приложения, содержит 21 рисунок, 33 таблицы и 162 библиографические ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования.

Литературный обзор (глава 1) посвящен рассмотрению типов и марок бутадиен-нитрильных каучуков; механизмов трения высокоэластических материалов и видов их износа. Обобщены результаты использования различных способов модификации эластомерных материалов для улучшения их фрикционных и физико-механических свойств

Во второй главе приведены объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись: производственные эластомерные композиции для формовых резинотехнических изделий на основе бутадиен-нитрильных каучуков типа БНКС; неионогенные ПАВ – полиоксиэтиленгликоли с молекулярной массой (ММ) 400 (ПЭГ-400) и 4000 (ПЭГ-4000), оксиэтилированный моноэтаноламид синтетических жирных кислот фракции C₁₀-C₁₆ (синтамид-510), серосодержащий продукт «Polytron», относящиеся к малотоксичным веществам.

Использованы методы: ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, электронная микроскопия, измерения краевого угла смачивания и поверхностного натяжения. Динамические свойства эластомерных материалов

оценивали при помощи динамического механического спектрометра RPA 2000 фирмы «Alpha Technologies UK», фрикционные свойства – в соответствии с «Методическими рекомендациями», разработанными ГОССТАНДАРТОМ, ВНИИ по нормализации в машиностроении и ИМАШ им. А.А. Благонравова РАН. Технологические и физико-механические свойства эластомерных композиций и материалов оценивали по стандартным методикам.

Глава 3. Экспериментальные данные и обсуждение результатов

1. Изучение эксплуатационных свойств производственных эластомерных материалов на основе БНКС для производства уплотнительных изделий

Основными требованиями, предъявляемыми к эластомерным материалам для создания уплотнительных изделий с высокими эксплуатационными свойствами и длительным сроком работоспособности при работе в режиме трения скольжения, является обеспечение необходимых значений относительной остаточной деформации сжатия; фрикционных свойств (коэффициента трения и износа); эластичности; условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости по Шор А после теплового воздействия; изменения массы и объема после воздействия эксплуатационных (агрессивных) сред, а также температурного предела хрупкости и коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению.

Проведено изучение влияния бутадиен-нитрильных каучуков БНКС с разным содержанием нитрилакриловой кислоты (НАК) – БНКС-18АН, БНКС-28АН, БНКС-40АН, NBR-25LN (южная Корея, аналог БНКС-28АН) на свойства производственных эластомерных материалов для изготовления уплотнительных изделий. Было установлено, что увеличение содержания НАК приводит к изменению важных эксплуатационных показателей эластомерных материалов – изменению объема после воздействия эксплуатационной жидкости «Лукойл АЖ» при температуре 125°С в течение 72 часов с 12,5 до 5,1 %, температуры хрупкости с -60 до -35 °С, коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению при -35°С с 0,78 до 0,30 (рис. 1). По значениям соотношения пластической и эластической составляющей комплексного динамического

модуля ($\text{tg}\delta$) и коэффициента трения установлено преимущество БНКС с содержанием 28 и 40% НАК (рис. 2).

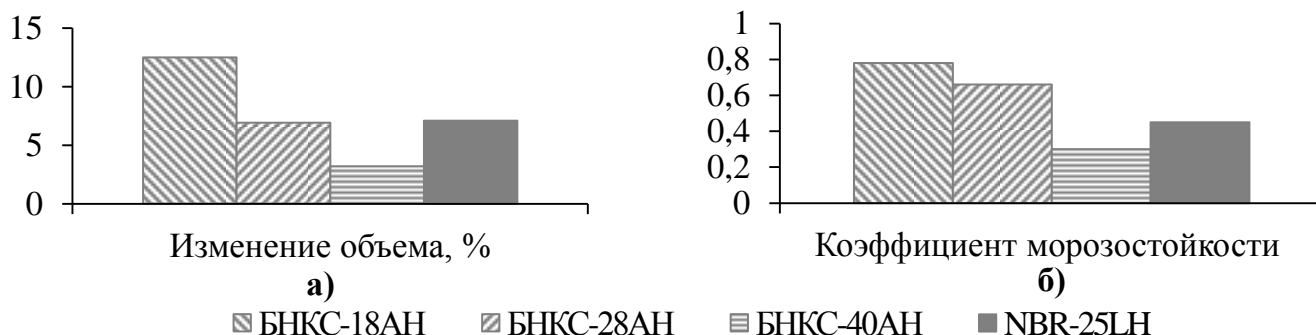


Рис. 1. Влияние марки БНКС на физико-механические свойства эластомерных материалов: **а)** изменение объема после воздействия среды «Лукойл АЖ» при $125^{\circ}\text{C} \times 72$ час.; **б)** коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при -35°C .

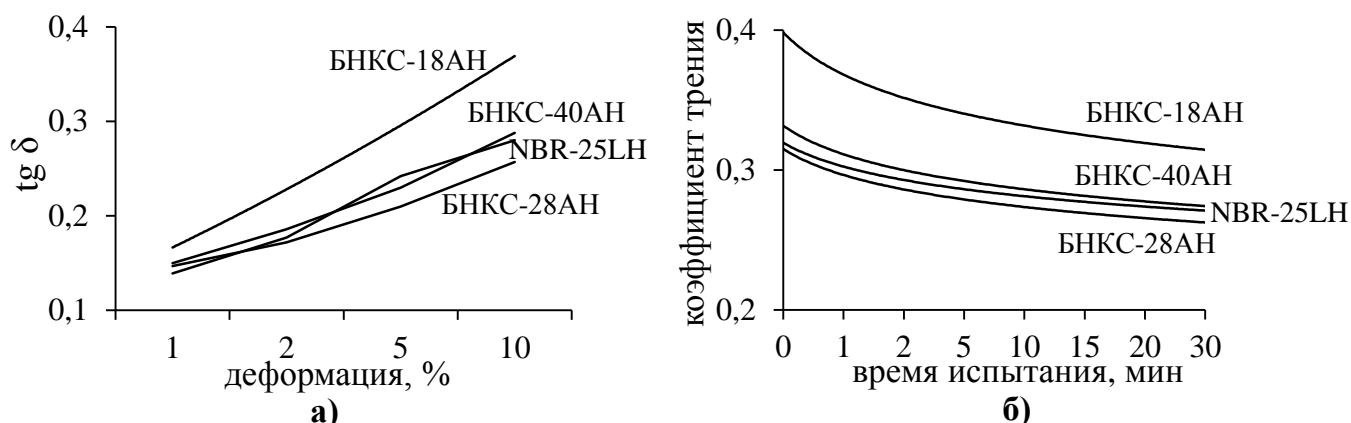


Рис. 2. Влияние марки БНКС на свойства эластомерных материалов: **а)** $\text{tg}\delta$; **б)** коэффициент трения при скорости 4,18 м/с и нагрузке 1,92 кг

На основании проведенных исследований для производства уплотнительных изделий выбраны эластомерные материалы на основе БНКС-28АН, характеризующиеся лучшим по сравнению с другими исследованными марками БНКС сочетанием морозостойкости и стойкости к агрессивным средам, хорошими эластическими свойствами и допустимым значением коэффициента трения

2. Изучение влияния поверхностно-активных веществ и способов модификации на физико-механические свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АН

Анализ литературных данных показал актуальность использования ПАВ в полимерных материалах. Проведено изучение влияния ПАВ на свойства

эластомерных материалов на основе каучука БНКС-28АН. В качестве ПАВ использовали ПЭГ-400, ПЭГ-4000, синтаמיד-510, а также серосодержащий продукт "Polytron". Исследуемые ПАВ и продукт "Polytron" вводили следующими способами: 1) в эластомерные композиции на стадии изготовления с последующей вулканизацией – объемная модификация (ОМ); 2) выдержкой вулканизатов, не содержащих ПАВ, в среде ПАВ при повышенной температуре – адсорбционно-абсорбционная модификация (ААМ); 3) добавлением ПАВ на стадии изготовления эластомерных композиций с последующей вулканизацией и выдержкой вулканизатов в среде ПАВ в течение определенного времени – комбинированный способ модификации (КМ). Дозировка ПАВ на стадии изготовления эластомерных композиций составляла 1-5 м.ч. на 100 м.ч. каучука.

Объемная модификация (ОМ). Установлено, что увеличение содержания ПЭГ-4000 в композиции приводит к снижению вязкости с 63 до 47 ед. Муни (вероятно, это обусловлено эффектом пластификации); повышению стойкости к тепловому старению при 125°C (по физико-механическим показателям) до 15-30% и к агрессивной среде (по объему) до 25%. Можно предположить, что это связано с образованием водородных связей между ОН-группами ПЭГ с нитрильными группами в каучуке.

Увеличение содержания ПАВ с меньшей ММ (ПЭГ-400) приводит к повышению только стойкости к агрессивным средам до 20%. Увеличение содержания синтамида-510 и продукта «Polytron» практически не изменяет физико-механические свойства эластомерных материалов (рис. 3).

Адсорбционно-абсорбционная модификация (ААМ). При этом способе происходит адсорбция ПАВ на участках поверхности эластомерного материала с последующей диффузией в приповерхностные слои за счет структурной неоднородности материала и путем активированной диффузии под влиянием градиента концентрации. Структура ПАВ влияет на кинетику его поступления в объем материала и на его распределение между поверхностным слоем и общим объемом материала.

ААМ проводилась при температуре – 100, 125, 135, 150°С и времени – 30, 60, 90, 120 мин в среде модификаторов ПЭГ-400 и синтамида-510. Температуры выбраны с учетом данных термогравиметрического анализа – деструкция ПЭГ-400 и синтамида-510 начинается при температуре выше 250°С, а также стойкости эластомерного материала к реверсии. Эффективность модификации оценивали по наиболее значимому показателю для уплотнительных изделий – по относительной остаточной деформации сжатия (ООДС).

Установлено, что наименьшее значение ООДС достигается при обработке вулканизатов в среде ПЭГ-400 только при режиме 150°С × 60 мин (табл. 1), при этом стойкость к тепловому старению улучшается на 15-35%, к агрессивной среде – на 30%. Увеличение температуры не улучшает физико-механических свойств; при увеличении времени модифицирования физико-механические свойства снижаются, из-за вероятного пластифицирующего эффекта. Таким образом, в результате проведенных исследований установлен температурно-временной режим модификации в среде ПАВ – 150°С в течение 60 мин, позволяющий получать уплотнительные материалы с высокими физико-механическими свойствами. ААМ в среде синтамида-510 не приводит к улучшению физико-механических показателей (рис. 3).

Таблица 1. Влияние адсорбционно-абсорбционной модификации в среде ПЭГ-400 и синтамида-510 на относительную остаточную деформацию сжатия

Время модифицирования, мин	Модификатор							
	ПЭГ-400				Синтаמיד-510			
	Температура модификации, °С							
	100	125	135	150	100	125	135	150
0	58,0	58,0	58,0	58,0	58,0	58,0	58,0	58,0
30	57,5	56,0	56,0	55,0	57,0	56,5	56,0	56,0
60	57,0	52,0	51,0	49,0	57,0	56,0	54,0	53,0
90	57,0	52,0	51,0	51,0	57,0	56,0	54,0	55,0
120	57,0	51,0	50,0	52,0	57,0	56,0	54,0	56,0

Примечание: ООДС определяли при сжатия на 20 % при 125°С × 72ч.

Комбинированный способ модификации. Модификация осуществлялась по режиму, выбранному при ААМ – при температуре 150°С × 60 мин в среде ПЭГ-400 и Синтамида-510. Установлено, что введение в объем композиции ПЭГ-4000

и выдержка материала в среде ПЭГ-400 приводит к значительному снижению показателя (ООДС) с 58 % до 43 % (на 25 %). Это, вероятно, связано с эффектом пластификации, перераспределением и выравниванием нагрузки на макромолекулы. Также повышается стойкость к тепловому старению на 35-45 % и к агрессивной среде на 40%. При КМ в среде синтамида-510 улучшение физико-механических показателей не происходит (рис. 3).

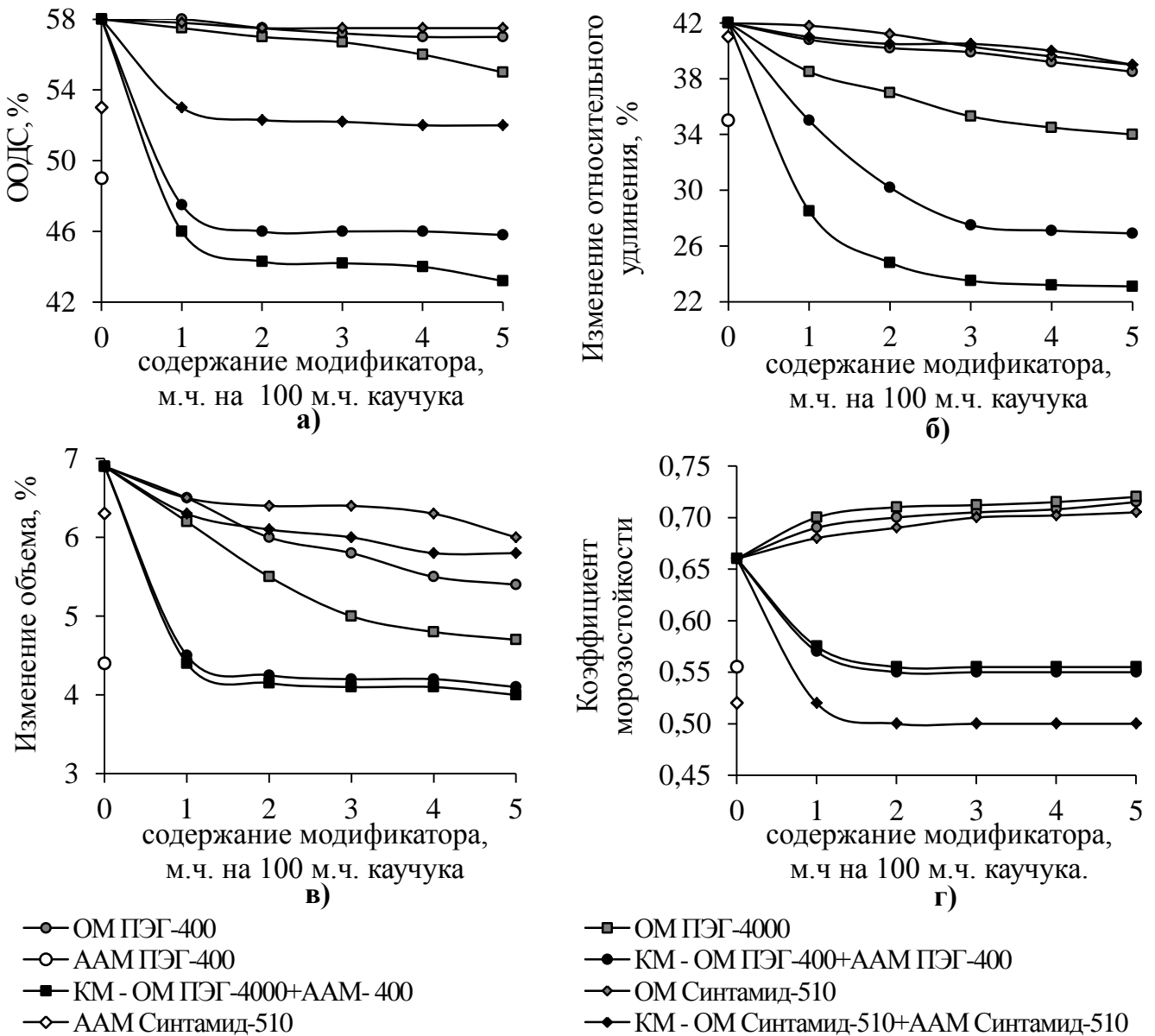


Рис. 3 Влияние объемной (ОМ), адсорбционно-абсорбционной (ААМ) и комбинированной модификации (КМ) на физико-механические свойства эластомерных материалов: при $125^{\circ}\text{C} \times 72 \text{ ч.}$ – а) ООДС, б) изменение относительного удлинения, в) изменение объема после воздействия агрессивной среды «Лукойл АЖ»; г) коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при -35°C .

Результаты проведенных исследований показали, что только при КМ и только при выдержке вулканизатов в ПЭГ-400 достигается наибольшее улучшение эксплуатационных показателей, что должно обеспечить хорошую восстанавливаемость уплотнительных изделий и высокую работоспособность в динамических условиях. Диффузия ПЭГ из объема материала на его поверхность продлевает ресурс работоспособности уплотнительных изделий и долговременное хранение.

Было изучено изменение структуры эластомерного материала после КМ в среде ПЭГ-400 при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LVJeol (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ (рис. 4).



а)



б)

Рис. 4 Микрофотографии структуры поверхности эластомерного материала до и после КМ в среде ПЭГ-400 (содержание в объеме ПЭГ-4000 5 м.ч. на 100 м.ч. каучука): **а)** до модификации; **б)** после модификации.

Установлено, что КМ приводит к изменению структуры эластомерного материала: на срезе наблюдаются углубления с размерностью от 50 до 200 мкм, возникшие, вероятно, из-за накапливания ПЭГ в порах и микродефектах эластомерного материала в процессе модификации вследствие изменения термодинамических условий при охлаждении образца после модификации.

3. Изучение фрикционных свойств эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АН, модифицированных ПАВ

Важным требованием, предъявляемым к эластомерным уплотнительным изделиям, работающим в режиме трения скольжения, является обеспечение низких значений коэффициента трения (f) и износа (I). Известно, что наименьшие значения f и I достигаются при режиме жидкостного трения, которое

обеспечивает минимальные потери энергии на трение и максимальную долговечность узла трения. Наибольшее влияние на работоспособность и долговечность эластомерных уплотнительных изделий оказывают скорость скольжения по контртелу (V), удельная нагрузка (Q) и температура в зоне контакта (T). Поэтому в диссертации изучено влияние этих показателей на фрикционные свойства производственных эластомерных материалов, модифицированных ПАВ тремя способами: ОМ, ААМ и КМ. Исследования проводились на испытательной машине для фрикционных испытаний, разработанной в ИМАШ им. А.А. Благодирова РАН. Определение f начального и стационарного (для установившегося режима скольжения) и I проводили при трении скольжения без смазки. Условия испытания выбраны в соответствии с вышеуказанными Методическими рекомендациями: $V=1,74; 4,18; 6,20$ м/с; $Q=0,96; 1,28; 1,60; 1,92$ кг; время испытания – 0-30 мин; путь трения составил 3132; 7524; 11160 м, в зависимости от скорости скольжения.

Объемная модификация. Образцы эластомерных материалов, содержащие ПЭГ-400, ПЭГ-4000 и серосодержащий продукт «Polytron» испытывали при $V=1,74; 4,18$ м/с и $Q=1,92$ кг, время испытания 0-30 мин. Установлено, что в течение 2-5 мин происходит значительное снижение f вследствие приработки эластомера при скольжении по недеформируемому цилиндру и формировании фактического пятна контакта. Влияние содержания исследуемых ПАВ на f при данных условиях испытания и при времени испытания 30 мин. приведены на рис. 5. Установлено, что на снижение f оказывает влияние тип модификатора и его содержание. Так, f при введение продукта «Polytron» снижается на 12%, при введении ПЭГ-400 и ПЭГ-4000 – на 20-40% в зависимости от V . Минимальное значение f составляет 0,152 с ПЭГ-4000 при $V=4,18$ м/с, $Q=1,92$ кг.

Адсорбционно-абсорбционная модификация. Образцы эластомерных материалов обработанные в среде ПЭГ-400 испытывали при $V=1,74$ м/с; 4,18 м/с и $Q=1,92$ кг; время испытания – 0-30 мин. Оказалось, что выдержка в среде ПАВ приводит к снижению f на 35-45 % для ПЭГ-400, в зависимости от V . Минимальное значение f составляет 0,145 с ПЭГ-400 при $V=4,18$ м/с, $Q=1,92$ кг (рис. 5).

Комбинированный способ модификации. В эластомерную композицию вводили ПЭГ-400 или ПЭГ-4000 с последующей выдержкой вулканизатов в среде ПЭГ-400. Условия испытания: $V=1,74; 4,18; 6,20$ м/с; $Q=0,96; 1,28; 1,60; 1,92$ кг. Установлено, что в среде ПЭГ-400 f снижается на 42-50 % при $V=1,74$ м/с и достигает значений 0,17-0,20; при $V=4,18$ м/с – на 60 % и достигает значений 0,10-0,11 (рис. 5). Увеличение V до 6,2 м/с при Q от 0,96 до 1,92 кг приводит к улучшению f при КМ в среде ПЭГ-400 на 75-80 % – f достигает сверхнизкого значения 0,04. Такой характер изменения можно объяснить тем, что данный способ модификации обеспечивает жидкостной режим трения.

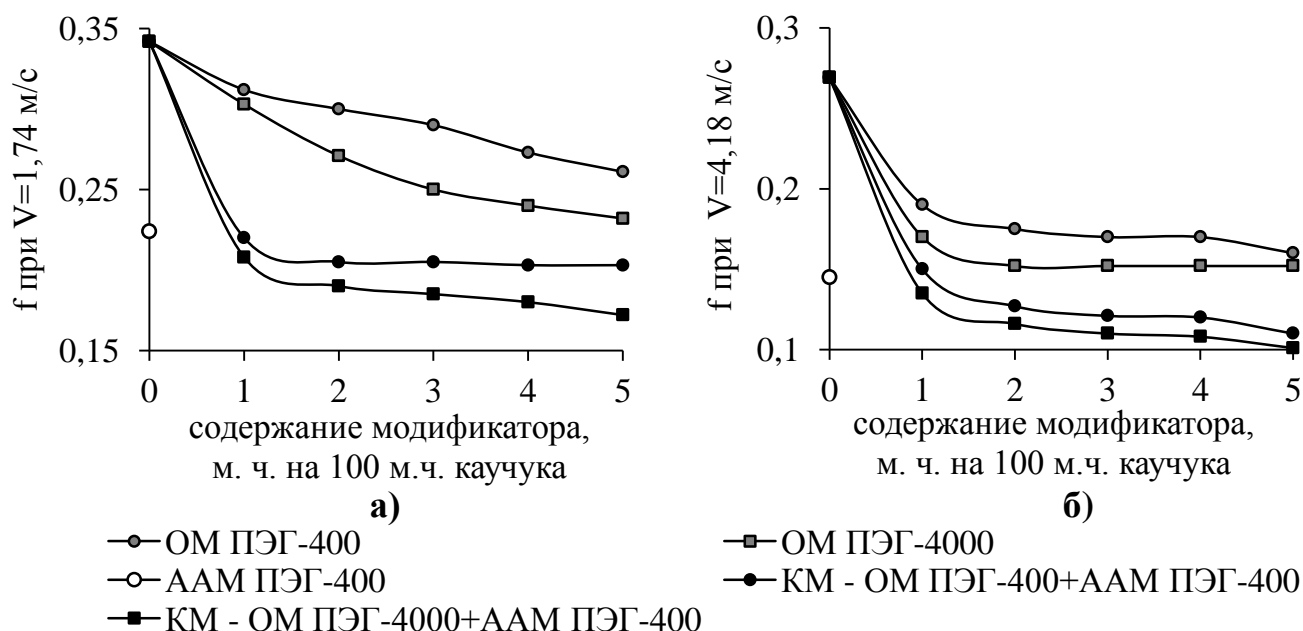


Рис. 5 Влияние объемной (ОМ), адсорбционно-абсорбционной (ААМ) и комбинированной модификации (КМ) на коэффициент трения (f) при нагрузке 1,92 кг при разных скоростях скольжения (V): **а)** $V=1,74$ м/с, **б)** $V=4,18$ м/с

Также было определено изменение величины износа (I) и разности температур (ΔT) в зоне контакта при $V=4,18$ м/с и $Q=1,92$ кг в зависимости от способа модификации. Установлено, что при способе ААМ и КМ в среде ПЭГ-400 I уменьшается в 2,3-3,3 раза; при ОМ ПЭГ-400, ПЭГ-4000 I изменяется незначительно. Наименьшая ΔT в зоне контакта достигается при способе КМ (3-5 °С).

В результате проведенных исследований установлено, что только метод КМ обеспечивает снижение f до сверхнизких значений 0,04 (до уровня жидкостного трения) и I до минимальных значений. Вероятно, это связано с адсорбционными процессами на поверхности материала ПАВ с разной молекулярной массой.

4. Установление параметров оценки эффективности ПАВ и обоснование выбора ПАВ как антифрикционного модификатора для уплотнительных изделий

Применение ПАВ обусловлено их адсорбцией на поверхности раздела фаз и способностью понижать поверхностное натяжение. При выборе ПАВ, в основном, преобладает эмпирический подход, который требует больших затрат времени. Поэтому в диссертации предпринята попытка установления параметров, влияющих на эффективность действия ПАВ как антифрикционных модификаторов для эластомерных уплотнительных изделий. Можно полагать, что эффективными ПАВ являются вещества с большими значениями предельной адсорбции. Для расчета предельной адсорбции ПАВ на поверхности эластомерного материала на основе БНКС-28АН в диссертации использован метод, основанный на измерении двух величин – поверхностного натяжения и краевого угла смачивания при различных концентрациях ПАВ в водном растворе. В диссертации было установлено отсутствие максимумов на изотермах краевого угла смачивания, что свидетельствует об одинаковом характере ориентации углеводородных цепей молекул ПАВ относительно твердой поверхности. Рассчитаны значения предельной адсорбции Γ_m , площади занимаемой одной молекулой ПАВ S_m , в зависимости от способа модификации – ОМ, ААМ, КМ и типа ПАВ – ПЭГ-400 и ПЭГ-4000; значения Γ_m , S_m были сопоставлены с коэффициентом трения f и величиной износа I (табл.2). Рассчитана толщина адсорбционного слоя ПАВ.

Результаты исследования представленные в таблице 2, позволяют проследить влияние способа модификации и типа ПАВ на Γ_m , S_m , f и I :
1) наибольшее значение Γ_m и наименьшее значение S_m достигается при КМ

Таблица 2. Предельная адсорбция Γ_m , площадь S_m занимаемая одной молекулой ПАВ, коэффициент трения f и износостойкость I эластомерных материалов, модифицированных ПАВ

Способ модификации	ПАВ	Γ_m , моль/м ²	S_m , м ²	f	I , мм ³ /Н·м
ОМ	ПЭГ-400	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{-19}$	0,160	$3,65 \cdot 10^{-6}$
ААМ	ПЭГ-400	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{-19}$	0,145	$1,55 \cdot 10^{-6}$
КМ	ОМ ПЭГ-400+ААМ ПЭГ-400	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$0,25 \cdot 10^{-19}$	0,140	$1,42 \cdot 10^{-6}$
	ОМ ПЭГ-4000+ААМ ПЭГ-400	$15,3 \cdot 10^{-6}$	$0,10 \cdot 10^{-19}$	0,101	$1,10 \cdot 10^{-6}$

с содержанием в объеме ПЭГ-4000 – $15,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м² и $0,10 \cdot 10^{-19}$ м² соответственно. 2) минимальные значения f и I достигаются при КМ с содержанием в объеме ПЭГ-4000 – 0,101 и $1,10 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м соответственно. При сопоставлении величин Γ_m и S_m с f и I видно, что минимальные значения f и I достигаются только при высоком значении Γ_m и низком значении S_m . Уменьшение значений Γ_m и повышение значений S_m приводит к увеличению f и I – с 0,101 до (0,140-0,160) и с $1,10 \cdot 10^{-6}$ до (1,42-3,65) мм³/Н·м, соответственно.

На основании полученных данных, величины Γ_m и S_m можно считать параметрами, позволяющими оценить эффективность ПАВ как антифрикционного модификатора для эластомерных уплотнительных изделий.

Исходя из близких значений S_m при КМ (с ПЭГ-4000 в объеме и выдержкой в среде ПЭГ-400) и S_0 (справочные данные) можно предположить образование на поверхности материала плотноупакованной адсорбционной пленки ПАВ. При этом большие расстояния между НАК не мешают ее образованию. Значительное увеличение Γ_m при совместном использовании ПЭГ-4000+ПЭГ-400, вероятно, связано с адсорбционными процессами на поверхности материала при использовании ПЭГ разной ММ. ПАВ из объема материала будет диффундировать к поверхности, влиять на Γ_m и «подпитывать» пленку ПАВ при работе уплотнительных изделий.

5. Прогнозирование срока работоспособности эластомерных уплотнительных изделий модифицированных ПАВ

Составлен прогноз срока работоспособности эластомерных уплотнительных изделий, модифицированных ПАВ. Рассчитано время, в течение

которого материал сохраняет требуемые фрикционные свойства. Стендовыми испытаниями эластомерных уплотнительных изделий установлена длительность их работы, совпадающая с рассчитанной.

6. Разработка технологического процесса производства эластомерных уплотнительных изделий с улучшенными фрикционными свойствами и их стендовые испытания.

На основании проведенных исследований разработан и внедрен технологический процесс производства уплотнительных изделий для амортизаторов легковых автомобилей. На ООО «РТИ-технологии» (г. Балашиха) изготовлена опытно промышленная партия уплотнительных изделий и на испытательном стенде ЗАО «Плаза» (г. Санкт-Петербург) были проведены их стендовые ресурсные испытания. Установлена работоспособность изделий после 3,5 млн. циклов, что соответствует 500 часам непрерывной работы. Это подтверждает возможность использования разработанного технологического процесса изготовления уплотнительных изделий с улучшенными фрикционными свойствами.

Выводы:

1. Изучено влияние трех способов модификации с применением ПАВ на физико-механические и фрикционные свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28АН.
2. Разработан комбинированный способ модификации эластомерных композиционных материалов на основе БНКС-28АН, позволяющий получать уплотнительные изделия с улучшенными фрикционными свойствами ($f=0,04$; $I=1,10 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$) и физико-механическим свойствам.
3. Установлены параметры оценки эффективности ПАВ – предельная адсорбция Γ_m и площадь, занимаемая молекулой S_m , позволяющие осуществлять выбор ПАВ, как антифрикционного модификатора эластомерных материалов. Установлено влияние способа модификации и типа ПАВ на значение Γ_m и S_m . Установлена взаимосвязь между значениями Γ_m и S_m с f и I и показано, что только при наибольшем значении $\Gamma_m=15,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$ и наименьшем значении $S_m =$

$0,10 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ было обеспечено получение эластомерных материалов со сверхнизким $f=0,04$ и незначительной величиной $I=1,10 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$.

4. Предложено уравнение, определяющее срок службы эластомерных уплотнительных изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами.

5. На основании проведенных исследований разработаны композиционные эластомерные материалы на основе БНКС-28АН для создания уплотнительных изделий работающих в режиме трения скольжения.

6. Разработан и внедрен на ООО «РТИ-технологии» (г. Балашиха) технологический процесс производства эластомерных уплотнительных изделий и изготовлена опытно-промышленная партия указанных изделий. Изделия прошли стендовые испытания в ЗАО «Плаза» (г. Санкт-Петербург) без разрушения, выдержав более 3,5 млн. циклов нагружения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. И.С. Пятов, Ю.И. Врублевская, О.Н. Шевердяев, Ю.А. Максимова, Т.В. Бычкова, В.Д. Данилов. Выбор метода модификации эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука с целью снижения коэффициента трения. // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С.8-11.

2. И.С. Пятов, Ю.И. Врублевская, О.Н. Шевердяев, Ю.А. Максимова, Т.В. Бычкова, В.Д. Данилов. Антифрикционные свойства модифицированных эластомерных композиций. // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2012. – № 1. – С. 34-38.

3. О.Н. Шевердяев, И.С. Пятов, Ю.И. Врублевская, Ю.А. Максимова, Т.В. Бычкова, В.Д. Данилов. Влияние ПАВ-модификатора на антифрикционные свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 5. – С. 14-18.

4. И.С. Пятов, О.Н. Шевердяев, Ю.И. Врублевская, Ю.А. Максимова, Т.В. Бычкова, В.Д. Данилов. Комбинированный метод модификации фрикционных свойств эластомерных композиций. // «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии»: Тез. докл. – Волгоград, 2011. – С. 529.

5. И.С. Пятов, О.Н. Шевердяев, Ю.И. Врублевская, Ю.А. Максимова,

Т.В. Бычкова, В.Д. Данилов. Сравнение влияния объемной и адсорбционно-абсорбционной модификации на физико-механические и триботехнические свойства эластомерных композиций. // XVII Международная научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии-2011»: Тез. докл. – Москва, 2011. – С. 209-211.

6. И.С. Пятов, О.Н. Шевердяев, Ю.И. Врублевская, Ю.А. Максимова, Т.В. Бычкова, В.Д. Данилов. Антифрикционные свойства модифицированных ПАВ эластомерных материалов // 2-ая Конференция «Каучуки, РТИ, шины: традиции и новации»: Тез. докл. – Москва, 2012. – С. 56-57

7. И.С. Пятов, О.Н. Шевердяев, Ю.И. Врублевская, Ю.А. Максимова, Т.В. Бычкова, В.Д. Данилов. Оценка эффективности влияния поверхностно-активного вещества на фрикционные показатели эластомерных материалов // XVIII Международная научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии-2012»: Тез. докл. – Москва, 2012. – С. 50-53.

8. И.С. Пятов, Ю.И. Врублевская, О.Н. Шевердяев, В.Д. Данилов, Ю.А. Максимова, Т.В. Бычкова. ПАВ-эффективный модификатор для улучшения антифрикционных свойств эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука // 3-я Всероссийская конференция «Каучук и Резина-2013»: Тез. докл. – Москва, 2013. – С. 43-45

9. RU 2472619 от 20.01.2013 «Способ изготовления резинотехнических изделий из эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука». И.С. Пятов, Ю.И. Врублевская, Ю.А. Максимова, Т.В. Бычкова, О.Н. Шевердяев, В.Д. Данилов.