

На правах рукописи



ДЬЯКОНОВ АФАНАСИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ДВУХСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И
ЭЛАСТОМЕРОВ**

Специальность 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре – 2019

Работа выполнена в ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН «Институт проблем нефти и газа СО РАН» в лаборатории «Материаловедения» и ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова» в учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокompозитов»

Научный руководитель: **Шадринов Николай Викторович**, кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН «Институт проблем нефти и газа СО РАН» г. Якутск

Официальные оппоненты: **Панин Сергей Викторович**, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией «Механики полимерных композиционных материалов» ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения СО РАН», г. Томск

Аюрова Оксана Жембеевна, кандидат технических наук, научный сотрудник «Лаборатории химии полимеров» ФГБУН «Байкальский институт природопользования СО РАН», г. Улан-Удэ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО КНИТУ), г. Казань

Защита состоится "25" декабря 2019 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.092.01 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» (ФГБОУ ВО «КНАГУ») по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 201, корпус 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» и на официальном сайте организации https://sovet.knastu.ru/diss_defense/show/122. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета, а также на электронную почту diss.material@yandex.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н.



Проценко Александр
Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Интенсивное внедрение полимерных материалов в различные отрасли промышленности налагает все более высокие требования к свойствам полимеров. Помимо синтеза новых видов полимеров, эффективным способом разработки материалов с улучшенным комплексом свойств является разработка двухслойных полимерных материалов на основе разных полимерных матриц. Преимуществом двухслойных материалов является возможность сочетания в одном материале свойства двух кардинально отличающихся материалов. Например, резины и термопласта. Зачастую, вследствие относительно низких механических и триботехнических показателей, атмосферо- и агрессивностойкости резины имеют определенные ограничения в применении и сроках эксплуатации. Поэтому усиление эластомерных материалов другими полимерами, обладающими более высокими механическими свойствами и высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред в широком интервале температур, представляет собой перспективное направление. На сегодняшний день одним из полимерных материалов, обладающих высокими прочностными свойствами в сочетании с высокой стойкостью к химическим реагентам в широком интервале рабочих температур и способных существенно повысить эксплуатационные характеристики резин, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Однако, в силу своих особенностей, во многом обусловленных большим молекулярным весом, СВМПЭ не поддается многим технологическим способам переработки, а также практически не вступает во взаимодействие с другими материалами, в том числе с резинами. В связи с этим повышение адгезионного взаимодействия между резиной и СВМПЭ является актуальной научной проблемой, на решение которой направлено данное диссертационное исследование.

Актуальность работы подтверждается тем, что исследования проводились в рамках планов НИР РАН и СВФУ, предусмотренных по следующим научно-исследовательским программам: Приоритетное направление СО РАН: V.45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов; Программа ФНИ СО РАН V.45.2. Химические проблемы создания новых функциональных материалов, наноструктурированных покрытий и композитов для различных областей применения; Проект «V.45.2.1. Исследование физико-химических особенностей формирования морозостойких композиционных материалов и прогнозирование их долговечности в условиях холодного климата» на 2013-2016 гг. (Номер госрегистрации 01201356856); Госзадание Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности в рамках проектной части № 11.512.2014/К., проект «Разработка технологий создания структурированных композитов с адаптивными к условиям эксплуатации свойствами» на 2014-2016; х/д с компанией Changchun Zhongke Applied Chemistry Materials Co., Ltd (КНР) по разработке морозостойких эластомерных материалов (2015-2016 гг.); Госзадание Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности № 11.1557.2017/ПЧ «Исследование механизмов адаптации полимерных нанокомпозитов к внешним воздействиям и разработка методов их регулирования» на 2017-2019 гг.

Цель работы: разработка двухслойных материалов на основе эластомеров и сверхвысокомолекулярного полиэтилена с высокой адгезией между слоями.

Для достижения цели поставлены и решены следующие **основные задачи**:

1. Провести анализ существующих методов поверхностной модификации эластомеров и путей повышения их адгезии с другими материалами;

2. Исследовать влияние активности технического углерода и ускорителя вулканизации на адгезионную прочность между слоями СВМПЭ и резин на основе различных каучуков;
3. Разработать способы изготовления двухслойных полимерных материалов с высокой адгезией между слоями и различной толщиной защитного покрытия из СВМПЭ;
4. Провести объемную модификацию эластомерной матрицы частицами СВМПЭ для улучшения адгезионного взаимодействия со слоем из СВМПЭ. Исследовать термические, физико-механические свойства двухслойного материала, прочность и структуру межфазной границы в зависимости от содержания СВМПЭ в эластомерном слое;
5. Исследовать влияние технологического режима изготовления эластомерных материалов с тонким защитным покрытием из СВМПЭ на физико-механические свойства и структуру межфазной границы;
6. Провести опытные испытания и мероприятия по внедрению разработанных материалов.

Научная новизна работы:

1. Установлен факт повышения адгезионного взаимодействия между СВМПЭ и резинами на основе бутадиен-нитрильного, изопренового и бутадиен-стирольного каучуков в 1,5-3,0 раза вследствие образования сульфидных связей между макромолекулами СВМПЭ и каучука при применении дифенилгуанидина (ДФГ) в качестве ускорителя вулканизации резиновых смесей;

2. Установлена зависимость физико-механических свойств и стойкости к абразивному износу бутадиен-нитрильной резины с тонким защитным слоем из СВМПЭ от параметров процесса формирования вулканизационной сетчатой структуры резины. Доказана целесообразность проведения процесса вулканизации в две стадии, включая стадию предварительной вулканизации для обеспечения регулируемого равномерного по толщине слоя из СВМПЭ;

3. Установлено, что введение частиц СВМПЭ в материал эластомерного слоя позволяет снизить разницу в коэффициентах температурного расширения между резиной и защитного слоя СВМПЭ, что позволяет предотвратить разрушение двухслойных полимерных материалов по межфазной границе при температурных колебаниях в процессе эксплуатации изделий.

Практическая значимость полученных результатов:

Разработан двухслойный полимерный материал (Патент РФ № 2615416) на основе резины и СВМПЭ, который благодаря высокой эластичности резины и уникальным свойствам СВМПЭ (высокие прочностные свойства, износостойкость, низкий коэффициент трения, высокая прочность к разрушению до -180°C и т.д.) способен применяться в качестве уплотнений подвижных и неподвижных соединений, а также уплотнений, выполняющих функции командно-регулирующих устройств (клапана, мембраны, диафрагмы и т.д.), работающих в различных агрессивных средах и при повышенных давлениях в широком интервале рабочих температур;

Разработан способ нанесения на резину тонкого (50-100 мкм) защитного покрытия из СВМПЭ (Патент РФ № 2641816), позволяющий повысить стойкость к абразивному воздействию до 5 раз при сохранении физико-механических свойств резины;

На основе разработанных материалов изготовлены резинотехнические изделия (РТИ), которые прошли опытные испытания и внедрены на предприятиях Республики Саха (Якутия) - АО «Водоканал» и ФКУ СИЗО-1 УФСИН, а также изготовлены и

успешно прошли эксплуатационные испытания РТИ в виде амортизационных втулок и сайлентблоков для легковых автомобилей Toyota Ipsum и Toyota Land Cruiser 80.

Достоверность полученных результатов обеспечивается сопоставимостью теоретических положений физикохимии полимерных материалов с практическими результатами исследования, их воспроизводимостью, использованием современных, взаимодополняющих друг друга экспериментально-аналитических методов и испытаний, применением сертифицированных приборов и оборудования. Основные результаты и выводы диссертационной работы опубликованы в журналах и докладывались на научных конференциях.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Увеличение адгезии между СВМПЭ и эластомерами на основе бутадиен-нитрильного, изопренового, бутадиен-стирольного каучуков за счет образования сульфидных связей между каучуком и СВМПЭ при использовании в качестве ускорителя вулканизацииДФГ;

2. Способ получения двухслойного полимерного материала, основанный на предварительном введении частиц СВМПЭ в резиновую смесь (основы эластомерного слоя), что позволяет регулировать линейные размеры соединяемых материалов и избежать их разрушения по межфазной границе при изменениях температуры;

3. Способ нанесения тонкого защитного покрытия из СВМПЭ на бутадиен-нитрильную резину, результаты физико-механических свойств, агрессивно- и износостойкости резин с защитным покрытием.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях: «Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.), «Эрэл-2016. Секция: технических наук» (г. Якутск, 2016 г.), «XX Лаврентьевские чтения. Секция: технические науки и науки о земле» (г. Якутск, 2016 г.), International symposium on Innovation and Technology (Shandong, China, 2017 г.), XXII Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии», (г. Москва, 2017 г.), IV Всероссийская научно-практическая конференция, посвященная памяти чл.-корр. РАН Новопашина М.Д. (г. Якутск, 2017 г.), «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» ИФПМ СО РАН (г. Томск, 2017 г.), VIII Евразийский симпозиум по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата (г. Якутск, 2018 г.), V Всероссийская конференция с международным участием "Полярная механика" (г. Новосибирск, 2018 г.), Международный форум инновационного развития «Открытые инновации» (г. Москва, Сколково, 2018 г.).

Личный вклад автора. Основные результаты диссертационной работы получены автором лично. Соавторы научных публикаций по теме диссертации участвовали в постановке задач, обсуждении результатов. Автор выражает благодарность А. А. Охлопковой и М. Д. Соколовой за конструктивные советы и замечания.

Публикации. Основные положения и результаты исследований отражены в 14 научных работах, включающих 3 статьи в научных журналах из перечня ВАК, 2 статьи в изданиях из базы данных Web of Science и Scopus, 7 публикаций в сборниках трудов конференций и 2 патента РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, 145 использованных литературных источников. Полный объем диссертации составляет 149 страниц, включая 48 рисунков и 21 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена обзору литературных источников по теме диссертации и обоснованию задач исследований. Проведен сравнительный анализ методов модификации эластомеров. Рассмотрены теоретические представления о взаимодействии компонентов в сложной гетерогенной системе композиционного материала, факторы, влияющие на адгезионную прочность соединения. Проведен анализ способов соединения эластомеров с металлами, полимерами, а также анализ методов формирования покрытия на резинах. Рассмотрены особенности химического взаимодействия полиэтилена с серой при добавлении ускорителей вулканизации, технология изготовления изделий из СВМПЭ и резиновой смеси.

Во второй главе описаны объекты и методики экспериментальных исследований. Объекты исследований: резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18), бутадиен-стирольного каучука (СКС-30) и изопренового каучука (СКИ-3); технический углерод (печные техуглероды N550, N774, канальный техуглерод К-354); СВМПЭ с молекулярной массой 3,9 млн. марки Ticona GUR 4113; дифенилгуанидин – вторичный ускоритель замедленного действия.

Испытания по определению упруго-прочностных характеристик проводили в соответствии с ГОСТ 270-75 на испытательной машине «Autograph» (Shimadzu, Япония). Стойкость к воздействию жидких агрессивных сред (использовано синтетическое масло IRM-901) в ненапряженном состоянии исследовали согласно ГОСТ 9.030-74. Твердость образцов определяли согласно ГОСТ 263-75 по методу Шор А. Исследование стойкости к абразивному износу проводили по ГОСТ 426-77 на машине трения МИ-2 (Метротекс, Россия). Определение адгезионной прочности между материалами проводили с помощью устройства для отслаивания клеевых соединений испытательной машины «Autograph» (Shimadzu, Япония) в соответствии с ГОСТ 6768-75. Исследование коэффициента линейно-термического расширения осуществляли по ГОСТ 15173-70.

Исследования структуры двухслойного материала и эластомера, покрытого тонким слоем СВМПЭ, проводили на растровом электронном микроскопе «JSM-7800F» (Jeol, Япония). Образование новых химических связей на границе раздела фаз определяли при помощи ИК-Фурье степ-скан-спектрометра «FTS 7000» (Varian, США). Определение кривых кинетики вулканизации проводили на реометре RPA 2000 (Alpha Technologies, США).

В третьей главе приведены результаты исследования адгезии между СВМПЭ и эластомерами. Исследовались резиновые смеси на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 следующего состава (масс.ч.): каучук – 100,0; ТУ – 50,0; сера – 2,0; ускоритель вулканизации (каптакс) – 1,5; активаторы: ZnO – 5,0 и стеариновая кислота – 2,0.

В процессе вулканизации эластомеров, при температуре 140-160°C, СВМПЭ переходит в высокоэластическое состояние и вступает в межфазовое взаимодействие с эластомерной матрицей. Для изучения возможности взаимодействия с образованием прочного соединения между резиной и СВМПЭ исследовано влияние ингредиентов резиновой смеси на адгезионное взаимодействие между резиной и СВМПЭ. В частности, исследовано влияние ТУ марок N774, N550 и К-354 разной активности. Также исследовано влияние ДФГ, который является ускорителем вулканизации, на прочность адгезионного взаимодействия между резиной и СВМПЭ. Рассмотрены следующие концентрации ДФГ в резиновых смесях (масс.ч.): 0,1, 0,2 и 0,3.

В табл. 1 приведены результаты исследования вулканизатов, изготовленных на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 с разными марками ТУ и содержанием ДФГ. Как и следовало ожидать, с повышением активности ТУ, которая прямо пропорциональна

удельной поверхности, у всех эластомеров наблюдается увеличение прочности при разрыве, твердости по Шору А и стойкости резин к воздействию агрессивной среды IRM-901. Наибольшее значение прочности при разрыве наблюдается у резины, содержащей ТУ марки К-354, который характеризуется наибольшей удельной поверхностью - 140 м²/г и, соответственно, обладающей большей усиливающей способностью.

Таблица 1 – Свойства эластомеров в зависимости от активности ТУ и концентрации ДФГ

№	Материал	f, МПа	ε _p , %	f _{50%} , МПа	f _{100%} , МПа	Н, ШорА	ρ, г/см ³	ΔQ, %
1	БНКС-18(N774)	10,7	410	1,4	2,6	64	1,16	8,3
2	БНКС-18(N550)	12,8	501	1,5	2,4	65	1,16	7,0
3	БНКС-18(К-354)	16,4	490	1,8	3,0	67	1,15	6,9
4	СКИ-3(N774)	7,2	707	0,5	0,7	41	1,13	201,6
5	СКИ-3(N550)	7,0	696	0,4	0,7	42	1,12	195,7
6	СКИ-3(К-354)	8,1	665	0,6	1,0	49	1,11	186,9
7	СКС-30(N774)	15,9	688	1,2	1,9	62	1,17	41,2
8	СКС-30(N550)	16,7	578	1,5	2,3	64	1,15	38,1
9	СКС-30(К-354)	20,6	646	1,5	2,4	67	1,14	38,3
10	БНКС-18(N774)+0,1м.ч.ДФГ	8,2	313	1,2	2,5	62	1,16	8,3
11	БНКС-18(N774)+0,2м.ч.ДФГ	8,1	303	1,5	2,9	63	1,15	7,9
12	БНКС-18(N774)+0,3м.ч.ДФГ	10,1	285	1,7	3,0	67	1,15	6,8
13	СКИ-3(N774)+0,1м.ч.ДФГ	14,4	724	0,8	1,3	62	1,12	129,0
14	СКИ-3(N774)+0,2м.ч.ДФГ	14,1	689	0,6	1,3	67	1,12	139,6
15	СКИ-3(N774)+0,3м.ч.ДФГ	14,2	666	0,8	1,3	69	1,12	116,2
16	СКС-30(N774)+0,1м.ч.ДФГ	11,1	417	1,4	2,3	62	1,16	38,5
17	СКС-30(N774)+0,2м.ч.ДФГ	11,6	414	1,4	2,4	63	1,16	34,1
18	СКС-30(N774)+0,3м.ч.ДФГ	9,4	343	1,5	2,5	63	1,15	35,7

f_p, МПа- условная прочность при разрыве; ε_p, %- относительное удлинение при разрыве; f_{50%}, МПа –условное напряжение при удлинении 50%; f_{100%}, МПа –условное напряжение при удлинении 100%; Шор А-твердость по Шору А; ΔQ, %- степень набухания в среде IRM-901

Видно, что для вулканизатов на основе БНКС-18 и СКС-30 введение в резиновую смесь ДФГ, а также повышение его концентрации приводит к понижению физико-механических показателей, в частности к уменьшению прочности при разрыве, напряжения при 50% и 100% удлинении и относительного удлинения. Однако, при этом наблюдается уменьшение набухания в среде IRM-901 и повышение твердости по Шору А. В отличие от БНКС-18 и СКС-30 при введении ДФГ в СКИ-3, помимо существенного улучшения агрессивностойкости, наблюдается повышение физико-механических показателей. Наиболее значительное повышение наблюдается в прочностных показателях. Так, прочность при разрыве увеличивается до 2-х раз, а напряжение при 100% удлинении – до 1,8 раз. Стойкость СКИ-3 к действию IRM-901 при введении 0,3 м.ч. ДФГ повышается до 85%. Такие существенные изменения свойств СКИ-3 при введении ДФГ связаны с особенностями молекулярной структуры, молекулярно-массовым распределением и отсутствием функциональных групп в строении каучука.

Образцы двухслойных резина/СВМПЭ материалов изготовлены методом горячего прессования. Технологический процесс изготовления двухслойного материала условно можно разделить на 4 отдельные стадии:

- 1) Холодное формование СВМПЭ при давлении 9 МПа в течение 5 мин при температуре 25°С;

- 2) Равномерное распределение слоя исследуемых резиновых смесей толщиной 4 мм на поверхность формованного СВМПЭ;
- 3) Совместное горячее прессование резины с СВМПЭ при температуре 155°C в течение 30 мин под давлением 9 МПа;
- 4) Охлаждение образца в прессформе под давлением 9 МПа до 60°C.

Исследование прочности адгезионного взаимодействия двухслойных образцов показало, что с увеличением активности ТУ в эластомере также повышается адгезия между резиной и СВМПЭ (рис. 1). Видно, что с увеличением активности ТУ, вводимого в резиновую смесь на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30, наблюдается увеличение адгезии к СВМПЭ.

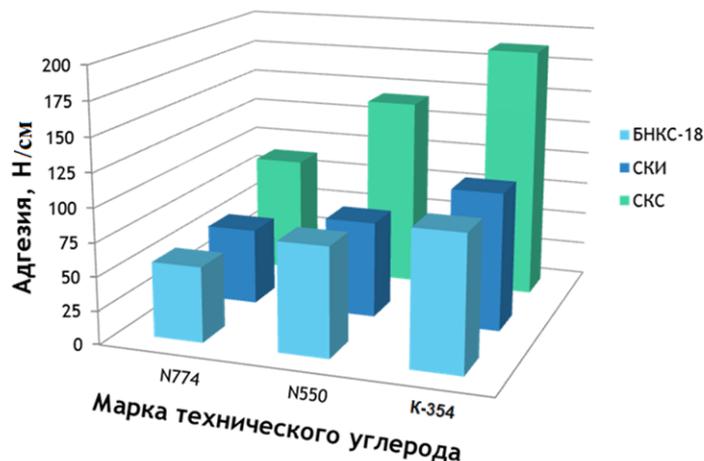


Рисунок 1 – Влияние активности ТУ на адгезионное взаимодействие между СВМПЭ и резиной на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30

Увеличение адгезии между СВМПЭ и резиной при повышении активности ТУ объясняется тем, что при совместной вулканизации, в частности при наложении высокого давления под действием высокой температуры, происходит адсорбция макромолекул СВМПЭ на поверхность частиц ТУ, расположенных в непосредственной близости к межфазной границе за счет Ван-дер-Ваальсовых сил (рис.2). Т.е. чем активнее ТУ, тем интенсивнее идет процесс адсорбции. Однако, несмотря на адсорбцию макромолекул СВМПЭ на поверхность ТУ, в процессе совместной вулканизации двухслойных резин химического взаимодействия между СВМПЭ и эластомером не происходит, образуемая между ними связь недостаточно прочна, и во время исследования двухслойных материалов на расслоение разрушение происходит по границе взаимодействия материалов.

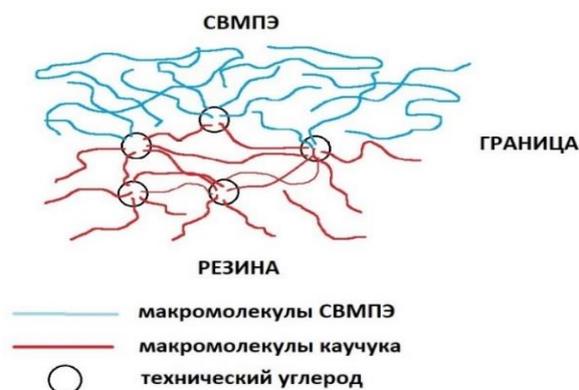


Рисунок 2 – Адсорбция сегментов макромолекул СВМПЭ на частицах ТУ, имеющих в составе резиновой смеси

Показано (рис. 3), что при введении в эластомерную смесьДФГ, который является ускорителем вулканизации, происходит повышение адгезионного взаимодействия между резиной и СВМПЭ. Это объясняется тем, что в процессе

Во-первых, при наличии ДФГ в резиновой смеси исчезают пики при $\sim 1710 \text{ см}^{-1}$, которые могут свидетельствовать о наличии несопряженных -C=C- связей каучуков, а также о наличии валентных колебаний карбонильной группы (α, β непредельные C=C-COOH), которые образуются в результате окислительных процессов. Исчезновение данных пиков при введении ДФГ связана с интенсификацией процесса вулканизации, в ходе которого сера в первую очередь разрушает двойные связи.

Во-вторых, появляются пики при $\sim 1658 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям C=N-O групп (оксимы), которые образуются в результате окисления иминной группы (C=N-H), имеющейся в составе молекулы ДФГ.

В-третьих, появляются пики при 1584 см^{-1} , соответствующие плоским деформационным колебаниям первичных аминов (-NH_2), которые получают в результате таутомерии ДФГ, где иминная группа (C=NH) превращается в аминную (C-NH_2).

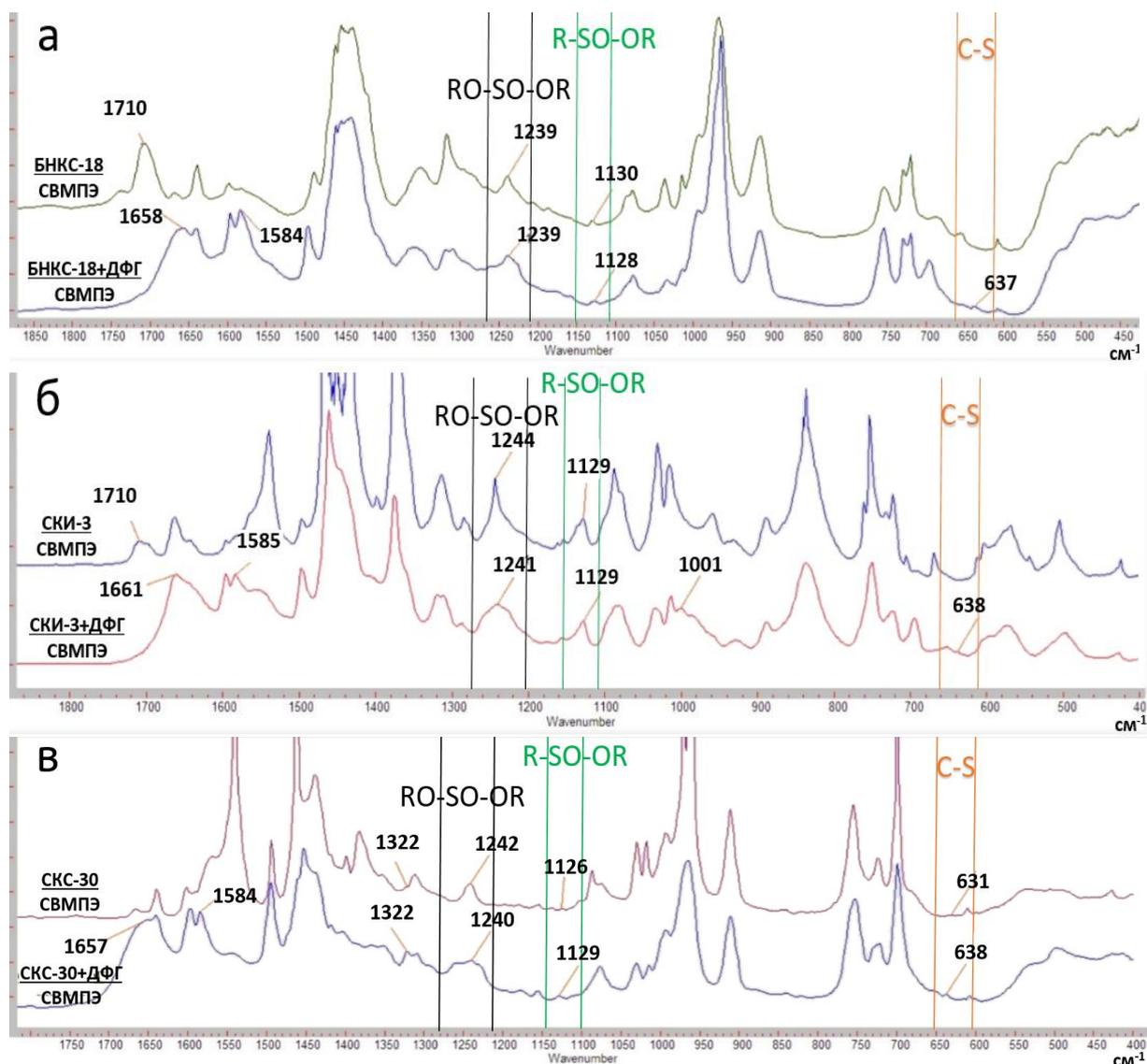


Рисунок 5 – ИК-спектры образцов резин в области межфазной границы между СВМПЭ и эластомером: а) СВМПЭ/БНК-18 и СВМПЭ/(БНК-18+ДФГ); б) СВМПЭ/СКИ-3 и СВМПЭ/(СКИ-3+ДФГ); в) СВМПЭ/СКС-30 и СВМПЭ/(СКС-30+ДФГ)

Однако, основной интерес вызывает то, что при введении ДФГ в резиновую смесь в структуре СВМПЭ вблизи межфазной границы появляются (более сильно проявляются) пики при $\sim 630 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям С-S связей, а также уширяются пики при $\sim 1129 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1240 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям R-SO-OR и RO-SO-OR групп. Появление данных пиков, а также их уширение подтверждает тот факт, что ДФГ раскрывает серный цикл, и сера более активно вступает во взаимодействие с макромолекулами не только каучука, но и с макромолекулами СВМПЭ, образуя сульфидные группы, которые влияют на прочность адгезионного взаимодействия.

Исследование структуры низкотемпературных сколов двухслойных образцов в области межфазных границ методом РЭМ показало, что введение ДФГ в резиновую смесь приводит к изменению надмолекулярной структуры СВМПЭ (рис. 6). На рис. 6 б, г, е видно, что добавление 0,3 масс.ч. ДФГ в резиновую смесь на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 приводит к образованию мелкосферолитной структуры СВМПЭ. Возможно, элементарная сера, участвующая в образовании серных связей между макромолекулами каучука и СВМПЭ, служит центром кристаллизации при образовании сферолитов.

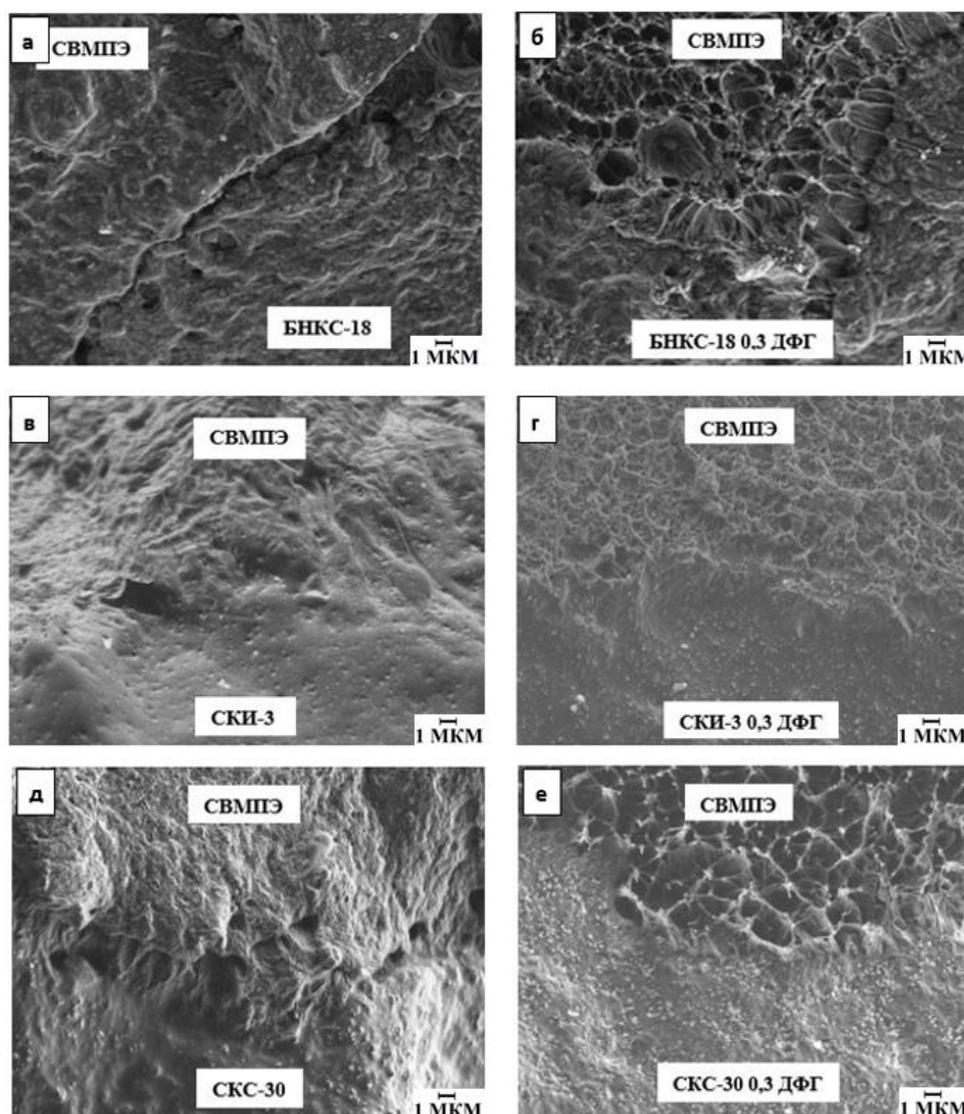


Рисунок 6 – Микрофотографии граничного слоя между СВМПЭ и эластомером: а) БНКС-18; б) БНКС-18 с 0,3 масс.ч. ДФГ; в) СКИ-3; г) СКИ-3 с 0,3 масс.ч. ДФГ; д) СКС-30; е) СКС-30 с 0,3 масс.ч. ДФГ

Таким образом, установлено, что введение ДФГ в резиновую смесь на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 приводит к повышению адгезионного взаимодействия между резиной на их основе и СВМПЭ. Причем прочность адгезионного взаимодействия между резиной и СВМПЭ прямо пропорциональна концентрации ДФГ. Введение ДФГ в резиновую смесь приводит к тому, что адгезия между резиной и СВМПЭ превышает когезионную прочность внутри самой резины, и разрушение происходит по резине. Появление новых химических связей между каучуком и СВМПЭ оказывает влияние на структуру граничного слоя СВМПЭ, преобразуя её в мелкосферолитную.

Четвертая глава посвящена разработке двухслойного материала на основе СВМПЭ и резины марки В-14, способу нанесения тонкого защитного покрытия из СВМПЭ на эластомерную матрицу.

Проведены исследования влияния модификации резины промышленной марки В-14, изготовленной на основе БНКС-18, на ее физико-механические свойства и стойкость к углеводородной среде. Модификация резины В-14 проведена в виде введения в резиновую смесь частиц СВМПЭ в следующих концентрациях: 5, 10, 15, 20, 25 и 30 масс.ч. на 100 масс. ч. каучука. Разработаны двухслойные полимерные материалы на основе модифицированной резины В-14/СВМПЭ и исследовано адгезионное взаимодействие между слоями в зависимости от концентрации предварительно введенных частиц СВМПЭ.

Результаты исследования физико-механических свойств, стойкости к действию агрессивных сред, твердости и плотности приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства резины В-14, наполненной частицами СВМПЭ

№	Образец	f_p , МПа	ϵ_p , %	$f_{50\%}$, МПа	$f_{100\%}$, МПа	Н, ШорА	ρ , г/см ³	ΔQ , %
1	В-14	9,2	180	2,6	5,4	73	1,232	-9,9
2	В-14+5 м.ч СВМПЭ	10,9	220	2,6	5,4	74	1,224	-8,1
3	В-14+10 м.ч. СВМПЭ	9,5	192	2,7	5,5	75	1,213	-8,3
4	В-14+15 м.ч. СВМПЭ	9,0	162	3,2	6,2	75	1,212	-6,2
5	В-14+20 м.ч. СВМПЭ	8,6	153	3,5	6,3	78	1,210	-6,8
6	В-14+25 м.ч. СВМПЭ	8,1	142	3,8	6,4	78	1,202	-6,8
7	В-14+30 м.ч. СВМПЭ	7,6	133	3,9	6,5	80	1,193	-6,4

f_p , МПа – условная прочность при разрыве; ϵ_p , % – относительное удлинение при разрыве; $f_{50\%}$, МПа – условное напряжение при 50% удлинении; $f_{100\%}$, МПа – условное напряжение при удлинении на 100%; Шор А – твердость по Шору А; ΔQ , % – степень набухания в среде ИРМ –901

В табл. 2 видно, что добавление СВМПЭ в резиновую смесь до 5 масс.ч. способствует повышению прочности и условного напряжения при разрыве. При дальнейшем увеличении концентрации СВМПЭ в резиновой смеси В-14 происходит перенасыщение системы, и наблюдается постепенное снижение прочности и относительного удлинения при разрыве. С увеличением содержания СВМПЭ в эластомере повышается твердость по Шору А и стойкость к действию агрессивной среды ИРМ-901, но наблюдается снижение плотности образцов.

Измерение коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР) резины В-14, наполненной частицами СВМПЭ, проводили при температуре от -40°С до +60°С. На *рис. 7* приведены результаты измерения КЛТР образцов резин, наполненных частицами СВМПЭ.

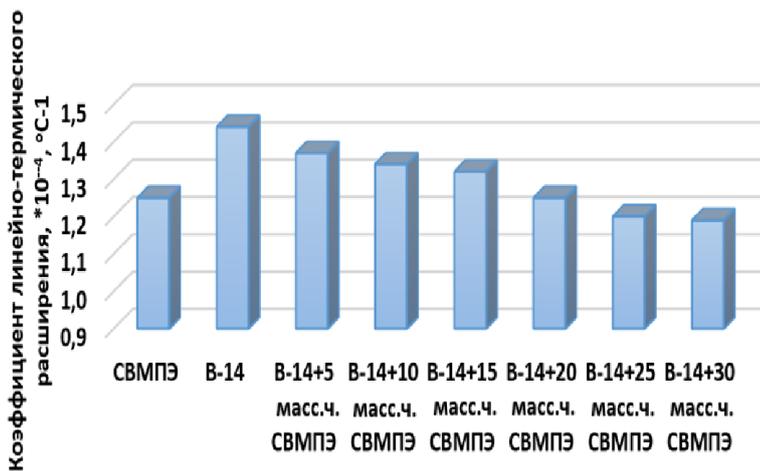


Рисунок 7 – КЛТР СВМПЭ и образцов резины В-14, содержащих разные концентрации частиц СВМПЭ

Введение СВМПЭ в эластомерную матрицу способствует проявлению армирующего эффекта, препятствующего изменению линейных размеров при температурных перепадах. Наличие большой разницы в КЛТР между слоями резины и СВМПЭ может привести к разрушению при температурных перепадах, в частности расслоению по зоне межфазной границы двухслойных материалов. На *рис. 7* видно, что повышение концентрации частиц СВМПЭ приводит к уменьшению КЛТР. Установлено, что оптимальной концентрацией СВМПЭ, при которой значение КЛТР материала В-14/СВМПЭ становится наиболее близким к значению КЛТР СВМПЭ, является 20 масс.ч.

Изготовление двухслойного полимерного материала с предварительной модификацией эластомерной матрицы условно можно разделить на 5 стадий:

- 1) Введение порошкообразного СВМПЭ в резиновую смесь;
- 2) Формование СВМПЭ в пресс-форме под давлением 9 МПа в течение 5 мин при 20°C;
- 3) Равномерное наложение слоя резиновой смеси на поверхность формованного СВМПЭ;
- 4) Совместное горячее прессование при 155°C в течение 30 мин под давлением 9 МПа;
- 5) Охлаждение образца в пресс-форме до 60°C под давлением 9 МПа.

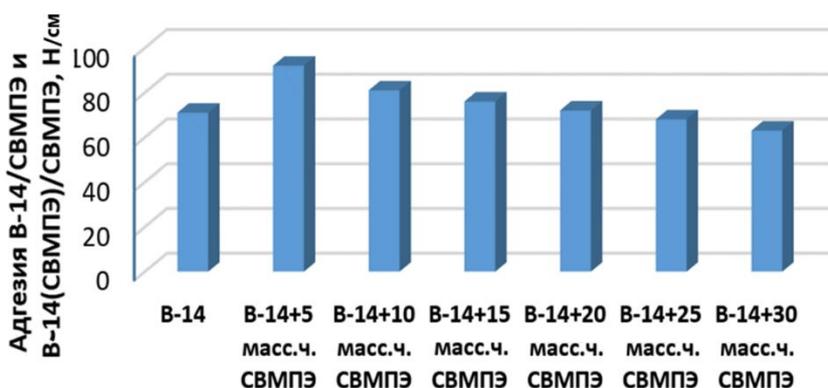


Рисунок 8 – Адгезия между В-14/СВМПЭ и В-14(СВМПЭ)/СВМПЭ

Исследование прочности адгезионного соединения между модифицированной резиной В-14 и СВМПЭ представлено на *рис. 8*. Испытание на расслоение показало, что адгезия между слоями резины и СВМПЭ превышает когезионную прочность эластомера, и разрушение происходит по резине. При предварительном введении СВМПЭ в резиновую смесь до 15 масс. ч. наблюдается увеличение когезионной

прочности резины. При введении 20 масс.ч. СВМПЭ адгезия между материалами становится близкой к исходному образцу. При дальнейшем увеличении концентрации СВМПЭ происходит снижение адгезионной прочности.

На *рис. 9* приведена структура межфазной границы между исходной резиной В-14 и СВМПЭ при разных кратностях увеличения. При увеличении в 5000 раз (*рис. 9 б*), как и в случае исследования стандартных резин на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30, содержащихДФГ, в граничной области СВМПЭ наблюдается мелкосферолитная структура. Это объясняется тем, что в составе резиновой смеси В-14 содержится 0,25 масс.ч.ДФГ, который способствует образованию сульфидных связей между макромолекулами эластомера и СВМПЭ, что существенно трансформирует структуру в граничных областях.

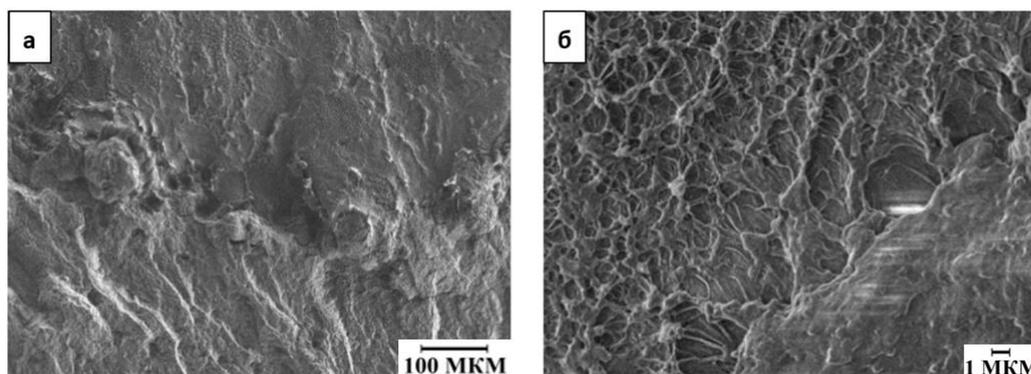


Рисунок 9 – Структура межфазной границы между исходной резиной В-14 и СВМПЭ: а) увеличение x150; б) увеличение x 5000

На *рис.10 б* представлена структура в области межфазной границы между модифицированной (концентрация СВМПЭ - 15 масс.ч.) резиной В-14 и СВМПЭ. На *рис. 10 а* видно, что происходит переплетение фибрилл СВМПЭ, предварительно введенного в эластомер. Также видно взаимодействие резины В-14 с СВМПЭ (*рис. 10 в*), которое имеет мелкосферолитную структуру.

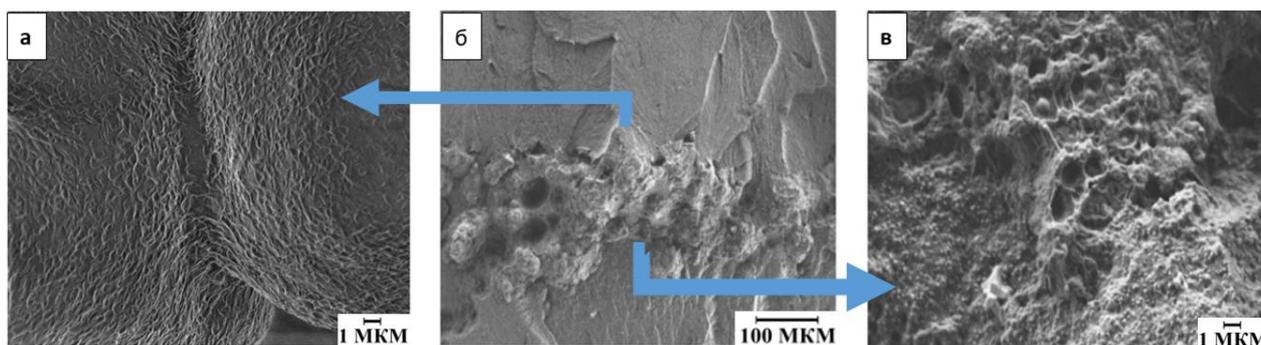


Рисунок 10 – Структура межфазной области резины В-14, наполненной 15 масс.ч. СВМПЭ: а) взаимодействие СВМПЭ-СВМПЭ (x5000); б) увеличение x150; в) взаимодействие резина-СВМПЭ (x5000)

Таким образом, показано, что с помощью предварительного введения частиц СВМПЭ в резиновую смесь В-14 можно уменьшить разницу в КЛТР между СВМПЭ и резиной, что позволит избежать разрушения двухслойного материала при температурных перепадах. Установлено, что предварительное введение СВМПЭ в количестве 20 масс.ч. в резиновую смесь В-14 является оптимальным, при котором помимо максимального приближения КЛТР резины к КЛТР СВМПЭ улучшается стойкость к углеводородным средам.

Разработан способ нанесения тонкого защитного покрытия из СВМПЭ на стандартную резиновую смесь на основе БНКС-18. Проведены исследования физико-механических свойств, стойкости к агрессивным средам, абразивному и термическому воздействию в зависимости от времени предварительной вулканизации резин, полученные данные приведены в табл. 3. Время предварительной вулканизации резиновой смеси варьировалось от 1 до 11 мин.

Способ нанесения защитного покрытия из СВМПЭ на резину условно можно разделить на 3 стадии:

- 1) Предварительная вулканизация сырой резиновой смеси при заданной температуре;
- 2) Нанесение порошкообразного СВМПЭ на поверхность предварительно вулканизированной резины;
- 3) Полная вулканизация резиновой смеси, покрытой порошкообразным СВМПЭ при заданной температуре.

Таблица 3 – Свойства резин с покрытием из СВМПЭ с разной продолжительностью предварительной вулканизации резиновой смеси

№	Образец	f_p , МПа	ϵ_p , %	ΔV , см ³	H, Шор А	ΔQ , %
1	Исходный	10,9	379	0,265	78	1,21
2	$t_{пв}=1$, $t_b=19$	10,7	375	0,069	80	1,10
3	$t_{пв}=2$, $t_b=18$	10,0	335	0,061	81	1,08
4	$t_{пв}=3$, $t_b=17$	9,4	321	0,052	80	1,06
5	$t_{пв}=4$, $t_b=16$	9,2	308	0,052	80	1,32
6	$t_{пв}=5$, $t_b=15$	10,2	391	0,063	82	0,96
7	$t_{пв}=6$, $t_b=14$	10,0	388	0,069	81	1,35
8	$t_{пв}=7$, $t_b=13$	10,3	397	0,139	80	0,98
9	$t_{пв}=8$, $t_b=12$	10,1	425	0,124	81	1,16
10	$t_{пв}=9$, $t_b=11$	10,1	414	0,133	82	1,21
11	$t_{пв}=10$, $t_b=10$	11,5	438	0,164	81	1,50
12	$t_{пв}=11$, $t_b=9$	11,7	428	0,183	82	1,30

$t_{пв}$, мин – время предварительной вулканизации; t_b , мин – время вулканизации; f_p , МПа – условная прочность при разрыве; ϵ_p , % – относительное удлинение при разрыве; ΔV , см³ – объемный износ при абразивном износе, H, Шор А (усл. ед.) – твердость по Шору; ΔQ , % – степень набухания в среде IRM-901

Установлено, что при предварительной вулканизации от 0 до 4 минут, наблюдается снижение упруго-прочностных свойств. Это объясняется тем, что пространственная сетка эластомерной матрицы не успевает сформироваться и частицы СВМПЭ под давлением продавливаются в объем резиновой смеси, не задерживаясь на поверхности. В результате чего, покрытие на поверхности эластомеров получается не сплошным и образуются локальные скопления СВМПЭ, которые служат концентраторами напряжений, по которым происходит разрушение материала при растяжении. На *рис.11 а, б* представлены электронные микроснимки резины с покрытием из СВМПЭ изготовленной при 3-х минутной предварительной вулканизации резиновой смеси, на поверхности резины наблюдаются непокрытые участки. На *рис.11 в, г* показано, что при предварительной вулканизации резиновой смеси в течение 10 мин, распределение СВМПЭ на поверхности резины равномерное. Толщина сплошного покрытия составляет 70 мкм. Однако, видно, что граница раздела фаз четкая без переходного слоя. По всей вероятности, формирование пространственной вулканизационной сетки в эластомерной матрице препятствует проникновению частиц СВМПЭ в поверхностные слои резиновой смеси, что необходимо для образования прочного переходного слоя на границе раздела фаз.

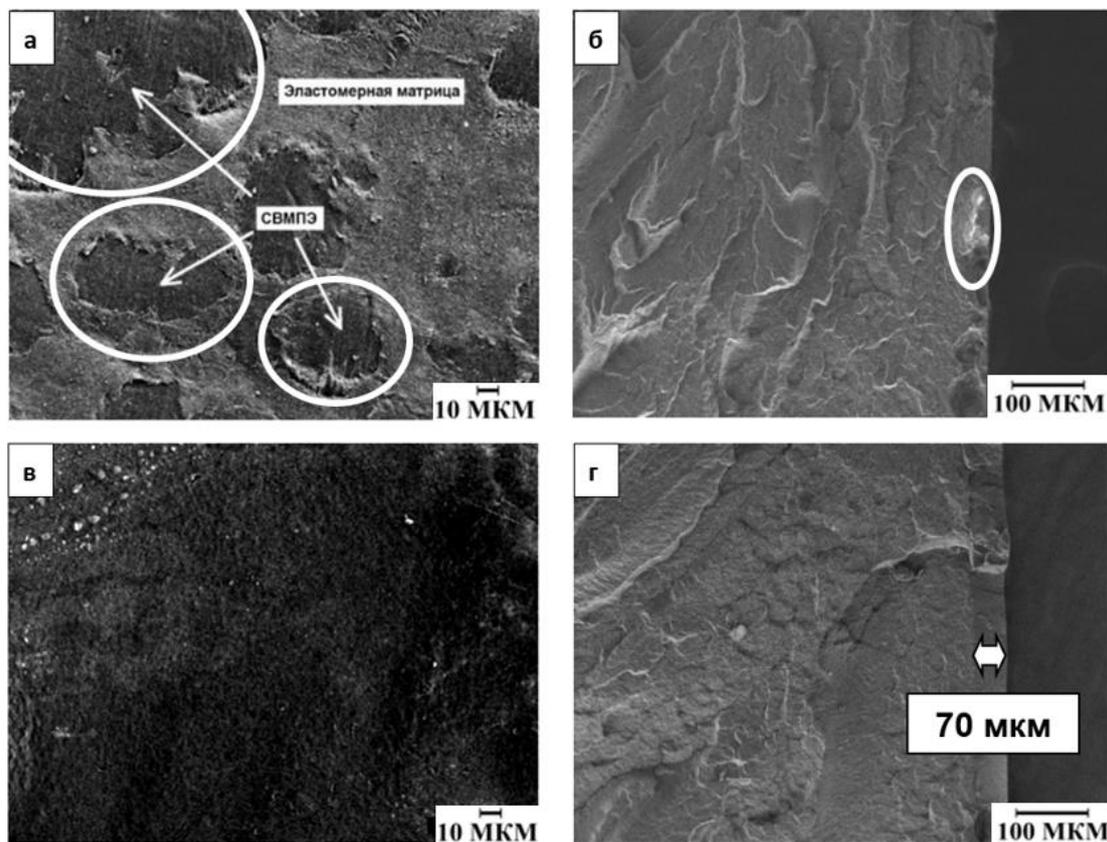


Рисунок 11 – РЭМ снимки поверхности (а, в) и низкотемпературного скола (б, г) образца БНКС-18 с покрытием из СВМПЭ изготовленных с предварительной вулканизацией в течение 3 мин (а, б) и 10 мин (в,г)

Исследование покрытых резин на стойкость к абразивному воздействию показало, что при нанесении покрытия из СВМПЭ износостойкость резиновых образцов увеличивается в 1,4-5,0 раз (табл.3) в зависимости от продолжительности предварительной вулканизации. По мере увеличения продолжительности предварительной вулканизации объемный износ сначала уменьшается, затем, начиная с 5 мин, наблюдается постепенное повышение. Наиболее интенсивное увеличение объемного износа наблюдается с 7 мин. Увеличение объемного износа во многом связано с уменьшением адгезионного взаимодействия между покрытием и эластомерной матрицей. Снижение адгезии объясняется формированием пространственной сетки эластомера. При увеличении продолжительности предварительной вулканизации свыше 7 мин происходит практически полное формирование пространственной сетки, которая препятствует взаимодействию между матрицей БНКС-18 и СВМПЭ. Низкое адгезионное взаимодействие между БНКС-18 и СВМПЭ приводит к «отдиранию» микропокрытия от резины при абразивном воздействии.

На *рис. 12* представлена поверхностная структура образцов резин после абразивного воздействия. Видно, что образцы, подвергнутые предварительной вулканизации в течение 1 мин (*рис. 12 б*) и 4 мин (*рис. 12 в*), сохранили на своей поверхности СВМПЭ после трения. Причем у образца с 4-минутной предварительной вулканизацией пленка из СВМПЭ сохранилась лучше по сравнению с образцом с предварительной вулканизацией в течение 1 мин. У образца с 11-минутной предварительной вулканизацией защитная пленка из СВМПЭ при абразивном воздействии полностью истирается (*рис. 12 г*), что привело к увеличению объемного износа материала.

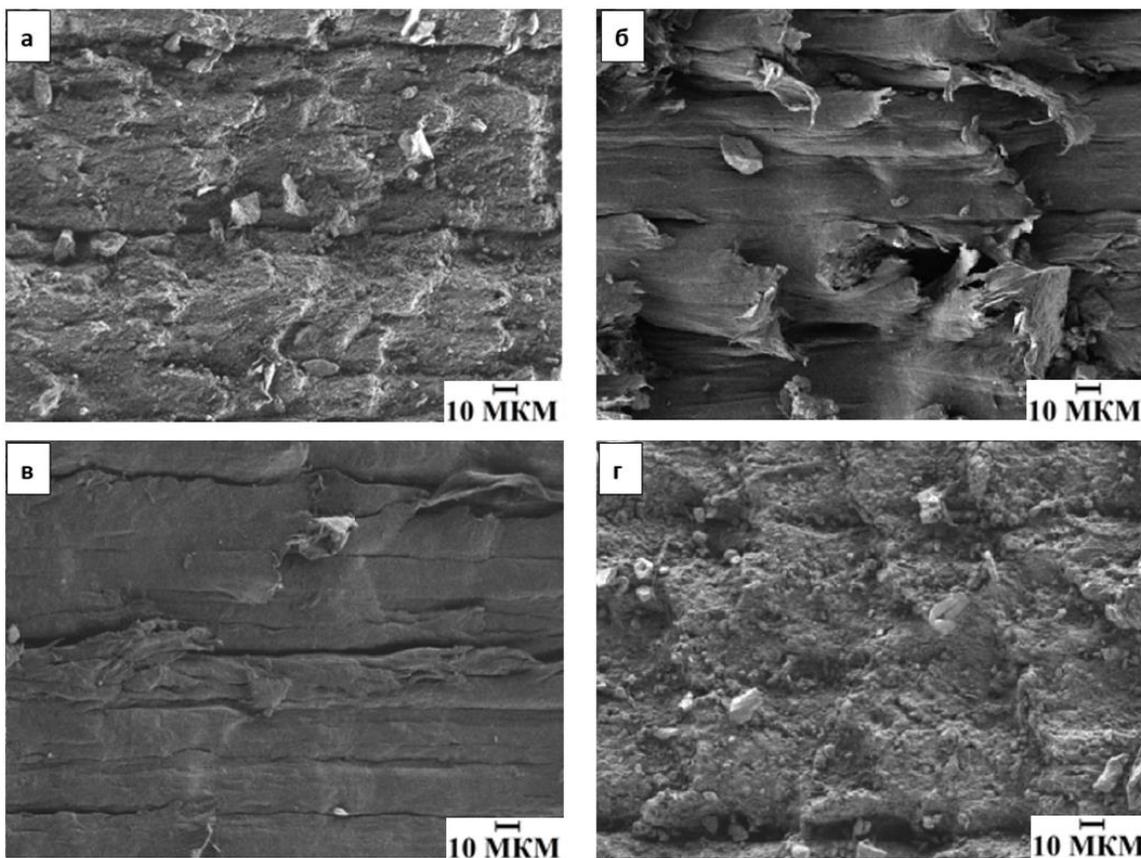


Рисунок 12 – Поверхностная структура образцов покрытых резин после абразивного воздействия: а) исходный; б) $t_{пв}=1$ мин; в) $t_{пв}=4$ мин; г) $t_{пв}=11$ мин

Таким образом, установлено, что предварительная вулканизация БНКС-18 в течение 4-6 мин является оптимальным для нанесения равномерного микропокрытия из СВМПЭ, обеспечивающая ее высокую адгезию к эластомерной матрице, что способствует повышению стойкости к абразивному износу и твердости при сохранении физико-механических показателей резины.

В пятой главе представлены опытно-промышленные испытания изделий из разработанных двухслойных материалов на автомобилях и оборудовании предприятий Республики Саха (Якутия) (АО «Водоканал» г. Якутска, ФКУ СИЗО-1 УФСИН). В частности, разработаны амортизационные втулки для автомобиля Toyota Ipsum, поршень для насоса АН-2/16 в котельной ФКУ СИЗО-1 УФСИН. Также разработаны сайлентблоки для автомашины Toyota Land Cruiser 80, резиновые уплотнители для хлораторов, полумуфт центробежного насоса для предприятия АО «Водоканал» с тонким защитным покрытием из СВМПЭ. Результаты испытаний показали повышение срока службы разработанных изделий в 1,5-6,0 раз, подписаны 3 акта внедрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что с увеличением удельной поверхности техуглерода повышается прочность адгезионного взаимодействия между эластомерами и сверхвысокомолекулярным полиэтиленом, вследствие повышения адсорбции макромолекул сверхвысокомолекулярного полиэтилена на поверхность техуглерода, который имеется в составе резиновой смеси;
2. Экспериментально доказан и научно обоснован тот факт, что введение ускорителя вулканизации дифенилгуанидина в резиновую смесь приводит к образованию сульфидных связей, выполняющих роль серных мостиков, соединяющих

макромолекулы каучука и макромолекулы сверхвысокомолекулярного полиэтилена, что приводит к повышению адгезионной прочности соединения между слоями резины и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Появление новых функциональных групп отражается на надмолекулярной структуре сверхвысокомолекулярного полиэтилена - вблизи межфазных границ образуется мелкосферолитная структура;

3. Выявлено, что на прочность адгезионного взаимодействия сверхвысокомолекулярного полиэтилена с резиной оказывает влияние полярность каучуков. Эластомеры на основе каучука БНКС-18, имеющего в своем составе полярную акрилонитрильную группу, образуют менее прочное соединение со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом по сравнению с эластомерами на основе каучуков СКС-30 и СКИ-3;

4. Разработан способ изготовления двухслойного материала на основе эластомеров различного назначения и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, техническая сущность которого защищена патентом на изобретение. Практическая реализация данного способа позволяет получить новые двухслойные полимерные материалы с высокой адгезионной прочностью между слоями;

5. Разработан двухслойный материал на основе модифицированной резины промышленной марки В-14 и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Предложен способ контролирования коэффициента линейно-термического расширения резины с помощью предварительного введения частиц сверхвысокомолекулярного полиэтилена в резиновую смесь, что позволяет избежать разрушения двухслойных материалов по межфазной границе при температурных перепадах;

6. Разработан способ нанесения тонкого защитного покрытия из сверхвысокомолекулярного полиэтилена на эластомерную матрицу, техническая сущность которого защищена патентом на изобретение. Практическая реализация данного способа позволяет повысить стойкость к абразивному износу до 5 раз при сохранении уникальных свойств резины.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Публикации в рецензируемых изданиях, входящих в систему WoS и SCOPUS:

1. Dyakonov, A.A. Application of protective coatings from ultra-high molecular weight polyethylene to butadiene-nitrile rubber / M.D. Sokolova, A.A. Dyakonov, N.V. Shadrinov, and S.A. Sleptsova // AIP Conference Proceedings 1909, 020037. – Томск, 2017. – pp. 117-126;

2. Dyakonov, A.A. Double layer composite material based on elastomer and ultra-high molecular weight polyethylene / A.A. Dyakonov, N.V. Shadrinov, M.D. Sokolova and A.A. Okhlopko // Polar Mechanics, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science193. – Новосибирск, 2018. – pp.123-129.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Дьяконов, А.А. Исследование влияния дифенилгуанидина на адгезионное взаимодействие эластомеров со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом / А.А. Дьяконов, Н.В. Шадрин, М.Д. Соколова, А.Л. Федоров, С.А. Слепцова, А.А. Охлопкова // Журнал СФУ. Техника и технологии. – 2019. – №4(12). – С. 476-487;

2. Дьяконов, А.А. Применение резинопolyмерного двухслойного материала для футеровки поверхностей горнодобывающего оборудования / М.Д. Соколова, Н.В. Шадрин, А.А. Дьяконов, И.В. Зырянов // Горный журнал. – 2019. – № 2. – С. 65-68;
3. Дьяконов, А.А. Поверхностная модификация резин уплотнительного назначения / М.Д. Соколова, С.Н. Попов, М.Л. Давыдова, А.А. Дьяконов, Н.В. Шадрин // Наука и образование. – 2015. – №4. – С. 97-105.

Статьи и материалы конференций:

1. Дьяконов, А.А. Разработка двухслойного композитного материала на основе эластомерной матрицы и сверхвысокомолекулярного полиэтилена / А.А. Дьяконов, М.Д. Соколова, Н.В. Шадрин // Сборник трудов XXII научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва, 2017. – С. 102-105;
2. Dyakonov, A.A. Two-layer composite material on the basis of elastomer matrix and ultra-high molecular weight polyethylene / N.V. Shadrinov, A.A. Dyakonov, M.D. Sokolova // Book of abstract International symposium on Innovation and Technology. – Harbin, 2017. – pp. 9;
3. Дьяконов, А.А. Двухслойный композиционный материал на основе эластомеров и сверхвысокомолекулярного полиэтилена / А.А. Дьяконов, М.Д. Соколова, Н.В. Шадрин, А.А. Охлопкова // VIII Евразийский симпозиум по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. – Якутск, 2018. – С.152-157;
4. Дьяконов, А.А. Способ нанесения покрытия из сверхвысокомолекулярного полиэтилена на эластомерную матрицу / А.А. Дьяконов, М.Д. Соколова, Н.В. Шадрин // Сборник трудов всероссийской конференции «Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов». – Санкт-Петербург, 2016. – С. 51-53;
5. Дьяконов, А.А. Поверхностная модификация резин с целью повышения агрессивности и износостойкости / М.Д. Соколова, А.А. Дьяконов, Н.В. Шадрин // Сборник материалов X международной конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций». – Екатеринбург: ИМАШ УрО РАН, 2016. – С. 95;
6. Дьяконов, А.А. Разработка и исследование двухслойного композиционного материала на основе резины и сверхвысокомолекулярного полиэтилена / А.А. Дьяконов, М.Д. Соколова, Н.В. Шадрин // Материалы Всероссийской конференции научной молодежи «ЭРЭЛ-2016». – Якутск: Изд. дом СВФУ, 2016. – С. 84-87;
7. Дьяконов, А.А. Способ нанесения защитного покрытия из сверхвысокомолекулярного полиэтилена на резину / А.А. Дьяконов, М.Д. Соколова, Н.В. Шадрин, А.А. Охлопкова // Тезисы докладов международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций». – Томск: ИФПМ СО РАН, 2017г. – С. 344-345.

Патенты:

1. Дьяконов, А.А. Поверхностно-модифицированный композиционный материал / М.Д. Соколова, А.А. Дьяконов, С.Н. Попов, Н.В. Шадрин, Л.Я. Морозова, А.А. Охлопкова, С.А. Слепцова // Патент № 2615416 РФ от 04.04.2017, Бюл. №10. – 9 с.
2. Дьяконов, А.А. Способ нанесения защитной пленки из сверхвысокомолекулярного полиэтилена на резину / М.Д. Соколова, Н.В. Шадрин, А.А. Дьяконов // Патент № 2641816 РФ от 22.01.2018, Бюл. №3. – 6 с.

ДЬЯКОНОВ АФАНАСИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ДВУХСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И
ЭЛАСТОМЕРОВ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
Специальность 05.16.09. – Материаловедение (в машиностроении)

Подписано в печать _____
Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. 1,40 л. Уч. изд. 1,30 л. Тираж 100 экз. Заказ № _____

Отпечатано в ООО «Ректайм»
677000, г. Якутск, ул. Губина, 25/1. тел (4112) 44-12-42