

МОРОЗОСТОЙКИЕ РЕЗИНЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ТЕХНИКИ СЕВЕРА

*В.В. Портнягина, ФГАОУ ВПО Северо-Восточный федеральный университет
им. М.К. Аммосова, Россия, Институт проблем нефти и газа СО РАН, Россия
Н.Н. Петрова, ФГАОУ ВПО Северо-Восточный федеральный университет
им. М.К. Аммосова, Россия*

В работе представлены результаты исследований по разработке морозостойких резин на основе нового пропиленоксидного эластомера для транспортных средств и горнодобывающей техники Севера. Примененные в работе способы модификации каучука природными адсорбентами, наномодификаторами, а также композиционный подход позволили создать технически ценные морозо-, масло- и износостойкие материалы для надежной эксплуатации при низких температурах (до -65°C).

Интенсивное освоение богатых природных ресурсов Сибири и Крайнего Севера потребовало создания эластомерных материалов, которые могли бы надежно эксплуатироваться при низких температурах. Наблюдающийся в последнее время в России всплеск интереса к освоению новых нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири и Республики Саха (Якутия) доказывает необходимость и своевременность решения проблемы создания и широкого внедрения новых типов эластомерных материалов, обладающих высоким уровнем эксплуатационных характеристик, прежде всего морозостойкости. В пользу необходимости первоочередного решения данной проблемы также свидетельствует интерес различных стран к промышленному освоению зоны Арктики и Антарктики. Вероятно, в ближайшем будущем масштабные проекты, связанные с шельфовой добычей полезных ископаемых, станут реальностью. Правительство Российской Федерации также начало формирование своей политики в Арктической зоне. Известно, что в Совете Безопасности разработан документ под названием «Основы государственной политики РФ в Арктике до 2020 года», в котором отражены вопросы создания активно функционирующей береговой охраны и размещения военной техники, необходимости опережающего развития инфраструктуры Арктической зоны России, с которыми неразрывно связана проблема повышения надежности и долговечности машин и механизмов, применяющихся в этих климатических условиях.

Эксплуатация эластомерных изделий в условиях российского Крайнего Севера в силу уникальных климатических факторов, а также вследствие воздействия перепадов давлений, агрессивных и абразивных сред, характерных для работы того или иного резинотехнического изделия, носит экстремальный характер. Комплектация управляющих, питающих, силовых и других систем транспортных средств и горнодобывающей техники большим количеством резиновых уплотнений (до 10 тыс. на машину) обуславливает значительное влияние ресурса резинотехнических изделий (РТИ) на стабильность и надежность работы агрегата в целом. Многолетняя практика эксплуатации техники в условиях Республики (Саха) показала, что в зимний период в условиях холодного климата производительность различных видов техники на открытых работах снижается примерно в два раза, фактический срок службы сокращается в 2,5-3,5 раза, что приводит к огромным убыткам. Статистический анализ причин отказов техники показал, что в значительной степени (30%) отказы техники связаны с неудовлетворительной работой уплотнительных узлов вследствие недостаточной морозостойкости резиновых уплотнительных деталей [1-3].

Крайне низкие температуры в зимнее время года (до -65°C); высокая прозрачность атмосферы, а, следовательно, и большая интенсивность ультрафиолетового излучения, обуславливающая глубокое протекание радикальных процессов старения полимера; резкие колебания температуры (до 30°C) в осенне-весенний период с переходом через 0°C , приводящие к появлению термических напряжений, накоплению микротрещин и хрупкому разрушению материала – все это осложняет выбор материала для эластомерных изделий. Кроме того, при контакте РТИ с углеводородными средами (масла, топлива, смазки) введенные в резиновые смеси пластификаторы, повышающие морозостойкость материалов, интенсивно вымываются, приводя к необратимому снижению морозостойкости в начальный период эксплуатации.

В настоящее время существует значительная потребность в морозостойких эластомерных материалах уплотнительного и герметизирующего назначения для экстремальных условий эксплуатации, необходима модернизация существующих в РФ производств РТИ и применение на практике новых, использующих достижения нанотехнологии подходов к созданию резин и изделий на их основе. Речь в данном случае идет не об использовании для производства РТИ дорогостоящих каучуков (силоксановые, фторсилоксановые), обеспечивающих высокий уровень как масло- так и морозостойкости, а о массовой комплектации машин и механизмов эластомерными деталями в исполнении ХЛ [4], которые обеспечивали бы работоспособность при температуре окружающей среды от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$ при работе на воздухе и в различных углеводородных средах. Как показали проведенные исследования [5-8], подобные материалы могут быть получены на основе промышленных каучуков при использовании в рецептуре резиновых смесей наноразмерных наполнителей минеральной и органической природы, которые при создании соответствующих условий для совмещения с полимерной матрицей (предварительная модификация наполнителя, его активация в специальных устройствах и т.д.) достаточно равномерно распределяются в материале, комплексно воздействуя на его структуру, и приводят к существенному росту эксплуатационных характеристик резин. В результате повышения работоспособности комплектующих машину или механизм РТИ, увеличения гарантийного срока их службы, растет надежность и долговечность эксплуатации техники Севера в целом, снижаются затраты на ремонтно-восстановительные работы, решается ряд экологических проблем.

В качестве объекта исследования использовали пропиленоксидный каучук (СКПО), выпускаемый на Стерлитамакском заводе синтетического каучука [9,10]. Температура стеклования СКПО равна минус 74°C , это намного ниже чем аналогичный показатель резин на основе традиционно используемого в промышленности морозостойкого бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 ($T_g = -50^{\circ}\text{C}$), что предопределяет его более высокую морозостойкость. Так, коэффициент морозостойкости при растяжении, определенный при минус 50°C , для резины на основе СКПО составляет 0,8, а серийной резины на основе БНКС-18 марки В-14 – 0,3. Предварительные серии опытов по адаптации СКПО к применению в уплотнительной технике Крайнего Севера, длительные натурные испытания в среде нефти в климатических условиях Республики Саха (Якутия) показали, что данный каучук является наиболее перспективным и может быть рекомендован к использованию в качестве морозостойкого материала [11].

Подходы для создания эластомерных материалов, сочетающих масло- и морозостойкость систематизированы и сводятся к двум направлениям, первый заключается в модификации индивидуальных каучуков, а второй – в смешении двух эластомеров (или эластомера и термопласта), каждый из которых обладает одним из требуемых свойств [6]. В работе были опробованы оба способа: модификация резин на основе СКПО природными адсорбентами, что позволяет в определенных пределах регулировать свойства композиций, и использование смесей полимеров, в частности, создание резин на основе СКПО и термопластичного полимера – политетрафторэтилена (ПТФЭ).

В качестве нанонаполнителей полифункционального назначения в эластомерную матрицу вводили природные алюмосиликаты – Якутские цеолиты, бентониты Курганского и Хакасского месторождений. Бентонитовые глины в настоящее время являются признанными наномодификаторами [12-16]. Цеолиты месторождения Хонгуруу содержат до 80% клиноптилолита и представляют в отличие от слоистых бентонитов, состоящих, в основном, из монтмориллонита, каркасные алюмосиликаты высокой степени кристалличности. Минералы подвергали механохимической активации в мельнице-активаторе АГО-2, которая разработана в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск) и представляет собой высокоэффективную планетарную мельницу дискретного действия с ускорением мелющих шаров до 60 g, что позволяет диспергировать материал до ультрадисперсного состояния, а также получать новые соединения механохимическим синтезом. При активации размеры частиц цеолитов уменьшаются на 3 порядка и достигают в среднем 1,3 мкм, причем до 11% от общего количества частиц имеют размеры 3-30 нм, т.е. в первом приближении данный модификатор можно рассматривать как наномодификатор.

Другой способ применения цеолитов, опробованный нами, - это приготовление специальной добавки на основе цеолитов и пластификатора (дибутилфталат, дибутоксипропиладипинат) в планетарной мельнице-активаторе. Цеолитовая паста, полученная при совместной модификации компонентов в АГО-2, была использована как добавка (компатибилизатор), способствующая совмещению термодинамически несовместимых полимеров в композиционных материалах на их основе. Полученную пасту вводили в смеси СКПО и политетрафторполиэтилена (ПТФЭ) разной степени дисперсности.

Исследование цеолитовой пасты, исходных цеолитов проводили на ИК-Фурье спектрометре «Paragon-1000» фирмы «Perkin Elmer». Изучение структуры бентонитовых глин до и после механоактивации, а также эластомерных композитов их содержащих – на дифрактометре ДРОН-2 методом малоугловой рентгеновской дифракции с Си-монохроматическим К α -излучением в рабочем режиме 30 kV и 20 mA.

Эластомерные композиции готовили в пластикордере «BRABENDER», основные технические характеристики разрабатываемых композиций определяли согласно стандартным методикам (ГОСТ 270-84, ГОСТ 9.029-74, ГОСТ 408-78, ГОСТ 9.030-74). Фазовую морфологию композиций исследовали с помощью методов электронной микроскопии (электронный сканирующий микроскоп JSM – 6480LV фирмы «JEOL», снабженный рентгеноспектральной приставкой «Oxford»), атомно-силовой микроскопии (АСМ «NTEGRA») и дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе фирмы «NETZSCH» DSC 204 F1 Phoenix.

При введении прокаленных с целью удаления кристаллизационной воды и активированных в АГО-2 цеолитов в материал на основе СКПО достигается увеличение маслостойкости резин на 20%, снижение остаточной деформации сжатия (ОДС характеризует релаксационные свойства материала), на 16% при сохранении или даже некотором увеличении исходного уровня физико-механических и низкотемпературных свойств резин (Патент РФ № 2294341, 2007 г.).

При введении бентонитов в резины на основе СКПО также как и при использовании цеолитов снижаются значения ОДС (до 30%), степень набухания в нефти (до 25%) при сохранении исходных физико-механических свойств и низкотемпературных показателей. Полученные резины обладают более высокой (в 2 раза) износостойкостью по сравнению с исходным материалом.

Структурные исследования, проведенные с помощью электронного микроскопа с рентгеноспектральной приставкой микрозондового анализа, позволяющей идентифицировать элементный состав компонентов резиновой смеси, свидетельствуют, что частицы бентонита при малых содержаниях достаточно равномерно распределены в полимерной матрице. Наблюдается тенденция к локализации алюмосиликатов на поверхности образцов, что приводит к улучшению преимущественно «поверхностных» свойств резин (износостойкость, маслостойкость). Композиция, обладающая наибольшей износостойкостью (на 57% выше, чем у исходной резины) и содержащая активированный в планетарной мельнице бентонит, обладает выраженной анизотричностью структуры (рис.1). Подобная анизотричная, слоистая структура материала способствует снижению межмолекулярного взаимодействия, более легкому скольжению макромолекул относительно друг друга (наполнитель работает как сухая смазка), быстрой релаксации напряжений в материале после снятия деформации в присутствии бентонитов.

Другой интересный пример использования наноразмерных добавок для регулирования свойств резин – это применение пасты на основе цеолитов и пластификатора в композициях СКПО и ПТФЭ. Политетрафторэтилен обладает уникальной агрессивностойкостью в сочетании с высокой термостойкостью, низким коэффициентом трения и высокими триботехническими характеристиками. ПТФЭ – кристаллический полимер, температура плавления кристаллитов составляет 327°C, а температура стеклования аморфных участков от -100 до -120°C. Он не становится хрупким даже при температуре жидкого гелия (-269,3°C) и работоспособен в интервале от -196 до +250°C. Уникальные свойства политетрафторэтилена объясняются его строением. В отличие от полиэтилена макромолекула полностью фторированного полимера имеет спиральную форму, в которой атомы фтора экранируют углеродные связи, придавая ПТФЭ высокую стойкость в любых органических и неорганических средах.

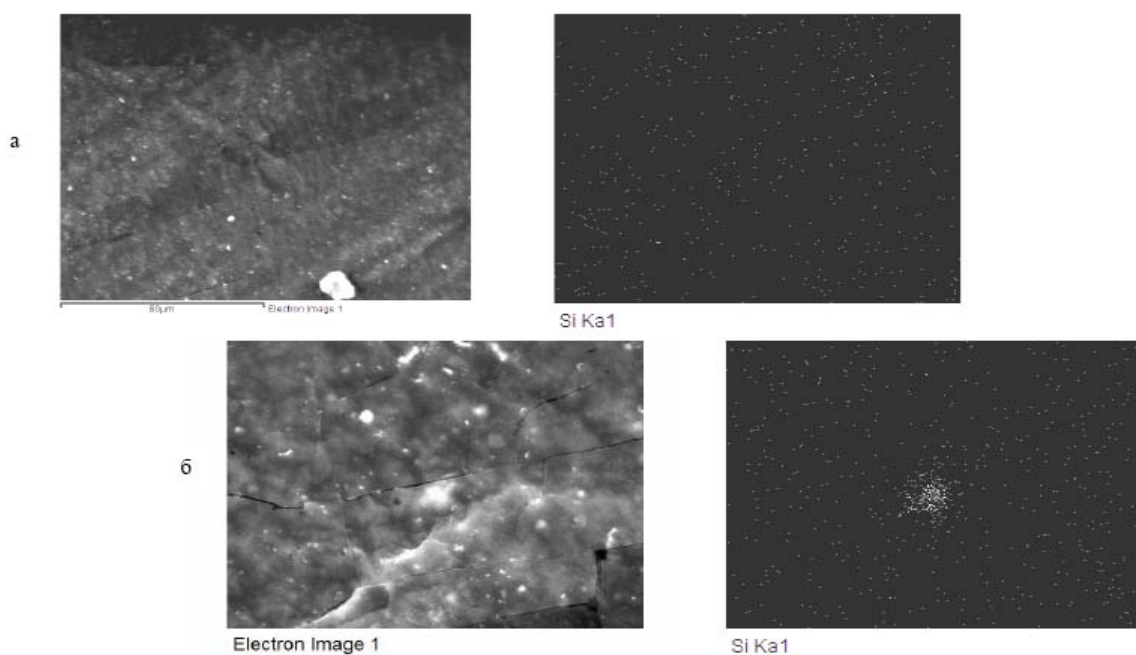


Рис.1. Электронные микрофотографии образцов и карта распределения кремния (Si) на поверхности резины на основе СКПО, содержащей активированный бентонит при увеличении: а) x800; б) x3000.

Пропиленоксидный каучук и ПТФЭ являются термодинамически несовместимыми. Оба полимерных компонента резко отличаются по всему комплексу свойств, для композиций на их основе характерно фазовое разделение в смеси и высокая степень гетерогенности структуры. Меняя количество вводимого в пропиленоксидный каучук ПТФЭ (от 5 до 20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука), можно в определенных пределах регулировать уровень эксплуатационных свойств получаемых резин. При введении политетрафторэтилена в два раза снижается объемный износ резин, на 60% увеличивается модуль, наблюдается некоторое снижение степени набухания материала, но при этом происходит значительное ухудшение низкотемпературных характеристик по сравнению с исходной резиной.

Для получения технически ценных резин на основе смесей СКПО и политетрафторэтилена необходимо специальные способы формирования фазовой структуры, определяющей необходимый уровень морозо- и маслостойких свойств композиционных материалов. Огромное значение для создания определенной фазовой морфологии смесей полимеров имеет интенсивность межфазного взаимодействия компонентов. Для ее регулирования в резиновые смеси вводили пасту на основе природных цеолитов и пластификатора дибутилфталата.

Свойства резин значительно меняются при дополнительном введении в смесь пасты, полученной путем совместной механоактивации в планетарной мельнице (Патент РФ № 2294346, 2007). При этом происходит значительное улучшение всех основных эксплуатационных характеристик, что является следствием изменения фазовой морфологии композиций (рис.2). По данным динамического механического анализа композиции на основе СКПО и ПТФЭ являются двухфазными, введение пасты значительно сдвигает T_c пропиленоксидной фазы в сторону более низких температур, в ряде случаев для композиций на основе СКПО и ПТФЭ наблюдается существенное сближение температур стеклования гетерогенных фаз. Увеличение межфазного взаимодействия, более интенсивное диспергирование ПТФЭ и изменение его структуры приводит к увеличению модуля при 100% удлинении на 130%, растет прочность материала, остаточная деформация сжатия снижается на 50%, степень набухания – на 23%, морозостойкость материала практически соответствует морозостойкости исходной резины на основе СКПО. Значительно (в 7,7 раз) увеличивается усталостная выносливость материала. Он характеризуется высокой стабильностью свойств, как при низких, так и высоких (до 200 °С) температурах.

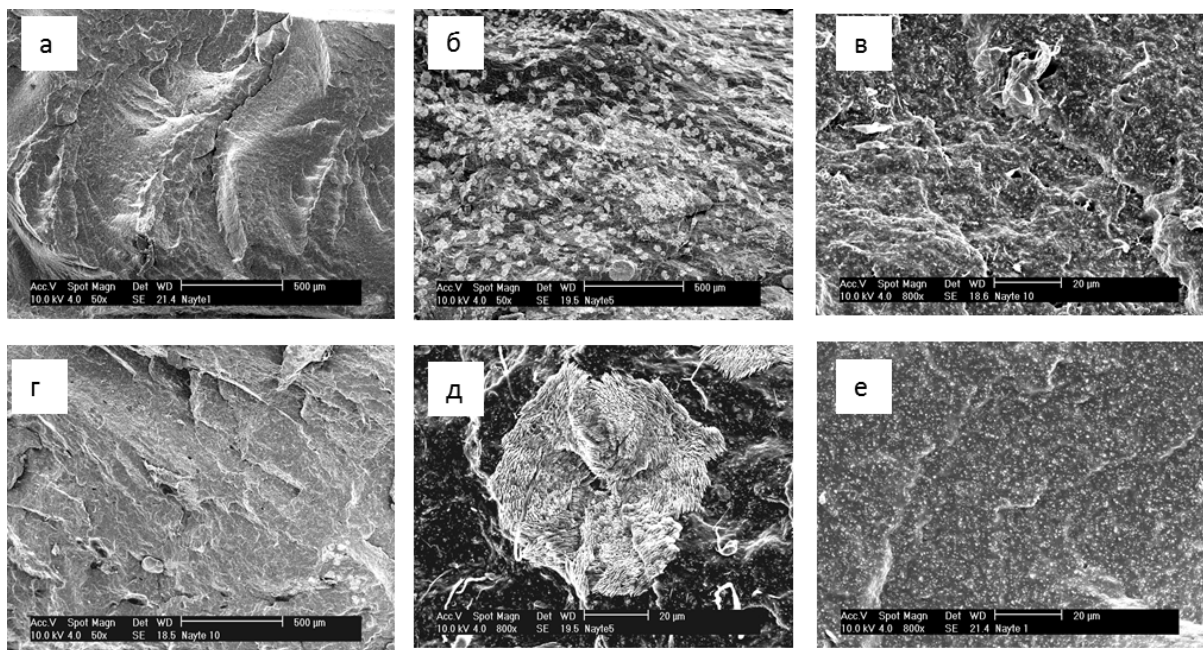


Рис. 2. Структура резин на основе СКПО и ПТФЭ по данным электронной микроскопии: а), г) – исходный СКПО при увеличениях $\times 50$ и 800 соответственно; б), д) – композиция на основе СКПО и 20 мас.ч. ПТФЭ; в), г) – композиция на основе СКПО, 20 мас.ч. ПТФЭ и цеолитовой пасты.

Для решения вопроса о возможности применении данных резин в климатических условиях Республики Саха (Якутия) были проведены длительные климатические испытания разработанных резин в нефти Талаканского месторождения.

Образцы резин выдерживали в углеводородной среде в течение года при температурах окружающей среды в условиях натурной экспозиции, при этом отслеживали изменения прочностных характеристик резин, степени набухания в среде, ОДС и коэффициентов морозостойкости. После выдержки в нефти резина на основе СКПО и ПТФЭ, содержащая цеолитовую пасту, характеризуется меньшими (на 10-13 %) показателями степени набухания, более низкими значениями остаточной деформации сжатия (ОДС), более высокой стабильностью свойств по сравнению с материалом, не содержащим пасту. На протяжении всего времени экспозиции фиксируются стабильно высокие значения K_m как при -20°C , так и при -50°C (рис. 3, а,б).

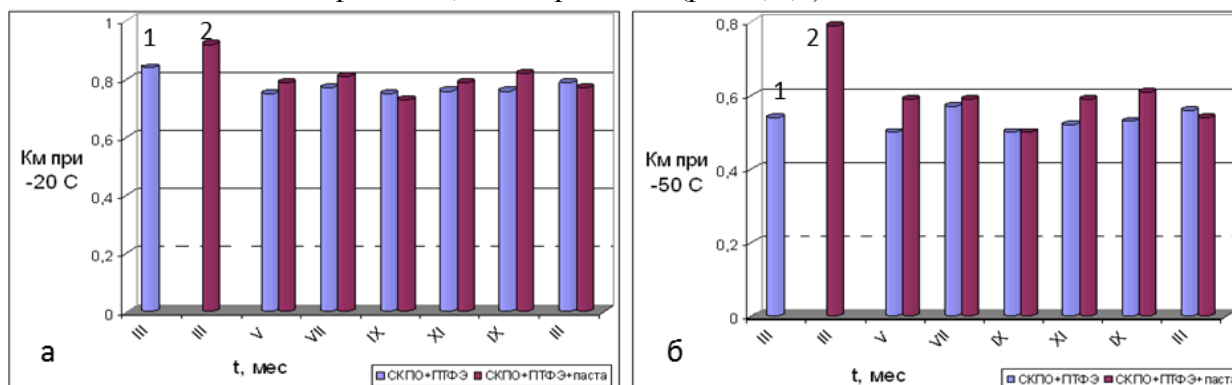


Рис. 3. Зависимость коэффициента морозостойкости при -20°C (а), -50°C (б) образцов материалов на основе СКПО от продолжительности выдержки в нефти в условиях натурной экспозиции: 1 – резина на основе СКПО и ПТФЭ; 2 – резина на основе СКПО и ПТФЭ, содержащая пасту.

Подобные закономерности изменения эксплуатационных свойств, по-видимому, являются следствием увеличения подвижности макромолекул и влияния добавки на уровень межфазного взаимодействия в присутствии пластификатора и цеолита.

Таким образом, разработан ряд резин уникальной морозостойкости на основе пропиленоксидного каучука. Опытно-промышленные испытания уплотнений из данных резин, изготовленные в ООО «Нордэласт», в составе грузовых транспортных средств прошли успешно. Данные композиции, содержащие наноразмерные добавки, с полной уверенностью могут быть рекомендованы к использованию в качестве морозо-, масло- и износостойких эластомерных материалов уплотнительного назначения техники Севера.

Список литературы

1. Черский И.Н., Попов С.Н., Гольдштрах И.З. Проектирование и расчет морозостойких подвижных уплотнений – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние РАН, 1992.-123 с.
2. Черский И.Н. Полимерные материалы в современной уплотнительной технике. – Якутск: Якут. кн. изд-во, 1975.- 110 с.
3. Бояршинов А.Л. Прогнозирование надежности двигателя ЯМЗ-240н при эксплуатации в северных условиях. Автореф. дис...канд. техн. наук. -Якутск, 2000, -18с.
4. ГОСТ 14892-69. Машины, приборы и другие технические изделия, предназначенные для эксплуатации в районах с холодным климатом. Общие технические требования.
5. Петрова Н.Н., Соколова М.Д. Морозостойкие эластомерные материалы для экстремальных условий эксплуатации//Каучук и резина.-2003.-№5.- с.11-14.
6. Петрова Н.Н. Особенности создания резин уплотнительного назначения для эксплуатации в условиях холодного климата // Каучук и резина. –2005.-№6.- с.2-4.
7. Портнягина В.В., Петрова Н.Н., Сибирякова Е.М., Рубанов П.А. Исследование влияния бентонитов на структуру и свойства резин на основе пропиленоксидного каучука. Труды IV Евразийского симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. г. Якутск, 2008, компакт-диск
8. Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Долгунова М.В., Рубанов П.А. Исследование структуры резин на основе смесей пропиленоксидного каучука и ультрадисперсного политетрафторэтилена Труды IV Евразийского симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. г. Якутск, 2008, компакт-диск
9. Хвостик Г.М., Васильев В.А., Венцеславская К.К., Искаков Б.А., Кутузов П.И., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Андреева В.Ю., Морозов Ю.Л., Говорова О.А. Топливостойкие эпихлоргидриновые и пропиленоксидные каучуки для химической и автомобильной промышленности. Тез. докл. перв. всеросс. конф. по каучуку и резине 26-28 февраля 2002г., М.,2002, с.135.
10. Говорова О.А., Вишницкий А.С., Чубарова Г.В., Морозов Ю.Л. Разработка атмосферостойких резин с улучшенными низкотемпературными и адгезионными свойствами // Каучук и резина.-1999.-№2, -с.18-20.
11. Петрова Н.Н., Попова А.Ф., Федотова Е.С. Исследование влияния низких температур и углеводородных сред на свойства резин на основе пропиленоксидного и бутадиен-нитрильного каучуков // Каучук и резина. –2002.- №3.-с.6-10.
12. Титорский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. I. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокомпозитов// Каучук и резина. – 2004, №5. –С.23-29
13. Титорский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. II. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокомпозитов// Каучук и резина. – 2004, №6. –С.33-36
14. Титорский И.А., Альтзицер В.С., Покидько Б.В., Битт В.В. Термостойкие нанокомпозиты со слоистыми силикатами на основе бутадиен-нитрильного каучука// Каучук и резина. – 2007, №2. –С.16-18
15. Покидько Б.В. Адсорбционное модифицирование слоистых силикатов для получения полимер-силикатных нанокомпозитов. Автореф. дисс. к.х.н. –М., 2004.23 с.
16. Zheng Hua, Zhang Yong, Peng Zong-lin, Zhang Yin-xi. Preparation and properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites, Symp. of Intern. Rubber Conf. 2004. Sept. 21-25, 2004, Beijing, China,v.B, p. 301-305.