

УДК 678.742.2.001.73

**В.В. Портнягина, М.Д. Соколова, Н.Н. Петрова,
М.Л. Давыдова, Н.В. Шадрин**

МОДИФИКАЦИЯ РЕЗИН ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ ПРИ СОЗДАНИИ МОРОЗОСТОЙКИХ УПЛОТНЕНИЙ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ТЕХНИКИ СЕВЕРА

Представлены результаты разработки уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков для горнодобывающей техники, эксплуатирующейся в северных условиях. Для повышения эксплуатационных свойств материалов предложена модификация резин активированными в планетарной мельнице АГО-2 природными цеолитами. С помощью структурных методов исследованы процессы, происходящие при механохимической активации наполнителей. Установлено, что цеолиты оказывают полифункциональное влияние на структуру и свойства резин. На разработанные рецептуры резин получены патенты РФ, их внедрение в производство осуществляется на малом предприятии «Нордэласт» (г. Якутск).

Ключевые слова: горнодобывающая техника, уплотнительные материалы, эксплуатационные свойства, эластомеры, морозостойкие каучуки, модификация, природные цеолиты, механохимическая активация, морозостойкость.

Огромная территория регионов севера Российской Федерации, куда входит Сибирь и Дальний Восток с Республикой Саха (Якутия), имеет значительные запасы природных ресурсов. В этих регионах горнодобывающая промышленность связана со сложными горно-геологическими и погодными условиями. Агрессивными климатическими факторами являются: длительное воздействие экстремально низких температур окружающего воздуха в зимнее время, перепады температур, в том числе с многократным переходом через точки замерзания и оттаивания воды в осенне-весенний период, солнечная радиация с глубоким ультрафиолетом.

Исследования надежности и практика эксплуатации карьерной техники (автосамосвалы, экскаваторы, бульдо-

зеры, конвейеры, питатели, грохоты, мельницы, дробилки, центрифуги и т.д.), в том числе техники ведущих мировых фирм «Komatsu», «Caterpillar», «Metz» и др. показывают, что до 30 % отказов и простоев для проведения ремонтных работ обусловлены неисправностями многочисленных эластомерных уплотнительных устройств [1]. Эластомерные материалы, несмотря на их огромное преимущество перед другими классами полимеров [2], подвержены воздействию практически всех негативных климатических факторов. При понижении температуры заметно снижается эластичность уплотнительных материалов, при достижении определенных значений эластомеры переходят в стеклообразное состояние, при температурных перепадах происходит

замерзание-оттаивание влаги в микротрещинах, конденсация влаги приводит к примерзанию уплотнений к герметизируемым деталям, солнечная радиация интенсифицирует процессы старения и т.д. Соответственно происходит следующее: снижение герметичности уплотнения, хрупкое разрушение уплотнителя, уменьшение прочности, разрушение (отрыв) уплотнительных кромок подвижных герметизаторов в момент страгивания, деструкция полимера и эластомера, снижение механических свойств. Затраты предприятий на проведение ремонтно-восстановительных работ по устранению негерметичности узлов, потери от простоя машин и оборудования, необходимость содержания резервной техники и большого количества запасных частей приводит к огромным убыткам [3].

Основными причинами существующего положения являются недостаточная морозостойкость деталей вследствие неправильного выбора эластомерной основы или снижение низкотемпературных характеристик материала при совместном воздействии климатических и эксплуатационных факторов. Данные факты свидетельствуют о необходимости первоочередного решения проблемы повышения технических характеристик применяемых материалов. Возможность быстрой практической реализации при наименьших затратах на освоение новых технологий может быть обеспечена методами физической модификации эластомера минеральными наполнителями природного происхождения.

Природные цеолиты представляют собой каркасные алюмосиликаты, во внутрикристаллическом пространстве которых размещены обменные катио-

ны щелочных и щелочноземельных металлов и молекулы воды. В кристаллах цеолитов имеется разветвленная система пор и каналов молекулярного размера, что обуславливает их высокую адсорбционную способность и возможность применения в различных отраслях промышленности [4, 5].

Цеолиты месторождения Хонгуруу (Якутия), основным действующим веществом которых является клиноптиллолит (содержание в породе 80 %) с общей кристаллохимической формулой $(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})20\text{H}_2\text{O}$ [5], ранее не использовались для модификации резин. Для решения вопроса о возможности их применения в качестве ингредиентов резиновых смесей с целью повышения технических и эксплуатационных свойств, цеолиты были введены в серийные резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 или в специально разработанные смеси на основе нового пропиленоксидного каучука (СКПО). Выбор данных каучуков в качестве объектов исследования был обусловлен необходимостью проявлять работоспособность до $-55\dots -60$ °С при воздействии углеводородных сред (масла, топливо, смазки и т.д.). Каучук БНКС-18 традиционно применяется для изготовления морозостойких резин, но по сравнению с каучуками БНКС-26 и БНКС-40 требует повышения масло- и износостойкости. Низкий потенциальный барьер вращения атомов пропиленоксидного каучука за счет наличия в основной цепи эфирных связей обеспечивает высокую гибкость и морозостойкость СКПО ($T_c = -74$ °С), термо- и озоностойкость ($T_c = -50$ °С).

Цеолиты предварительно измельчали в мельницах-активаторах АГО-

Таблица 1

Влияние продолжительности активации на фракционный состав порошков природных цеолитов

Параметры фракции	Продолжительность активации, мин		
	3	5	10
Область размеров, нм	30—169	17—169	3—30
Доля фракции, %	6	11	8
Среднее значение размеров частиц фракции, нм	70	18	10,4
Область размеров, нм	169—3000	169—3000	169—3000
Доля фракции, %	94	85	89
Среднее значение размеров частиц фракции, нм	1300	1397	1318

2С, которые разработаны в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск, Россия) и представляют высокоэффективные планетарные центробежные мельницы, позволяющие диспергировать материал до ультрадисперсного состояния, а также получать новые соединения механохимическим синтезом.

Активированные цеолиты в резиновые смеси на основе БНКС-18 вводили в количестве 15 %мас, а в композициях на основе СКПО дозировка цеолитов составляла от 5 до 20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Резиновые смеси готовили в пластикордере «Брабендер PL-2200-3». Активация заключалась в размоле в АГО-2С предварительно прокаленного порошка в течение 3, 5 или 10 мин. По данным динамического светорассеяния цеолиты можно рассматривать как ультрадисперсный наполнитель, в состав которого входит до 8 % нанометровой фракции (таблица 1). Продолжительность активации мало влияла на среднее значение размеров частиц основной фракции.

Исследования порошков цеолитов проводили с помощью ИК-спектрокопии (ИК-Фурье спектрометр «Paragon-1000») и рентгеноструктурного

анализа (дифрактометр «Дрон-3»). Свойства резин определяли согласно стандартным методам: физико-механические показатели (ГОСТ 270-84); остаточная деформация сжатия, ОДС (ГОСТ 9.029-74); коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при растяжении, Км (ГОСТ 408-78); степень набухания в нефти (ГОСТ 9.030-74).

В ИК-спектрах цеолитов месторождения Хонгуруу выделяют несколько областей поглощения, соответствующих разным видам колебаний: в интервале 800-1200 см⁻¹ наблюдаются валентные асимметричные колебания связей алюмокремниевого каркаса, в области 600-800 см⁻¹ — валентные симметричные, а ниже 600 см⁻¹ лежит область деформационных колебаний. Значительное уменьшение площади полосы поглощения колебаний гидроксильных групп (1634 и 3624 см⁻¹) в ИК-спектрах цеолитов, подвергшихся прокаливанию, свидетельствует о снижении в них после дегидратации количества кристаллизационной воды. Для ИК-спектров активированных и прокаленных цеолитов характерно смещение ряда основных полос по сравнению со спектром исходного минерала, сильное уменьшение пло-

шади полосы поглощения 724 см^{-1} (рис. 1, увеличенный фрагмент), которую чаще всего связывают с кристаллическостью минерала.

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 2) свидетельствуют о значительном снижении степени совершенства кристаллической структуры цеолитов после прокаливания и активации (снижается интенсивность отдельных отражений, а слабые исчезают), происходит увеличение содержания аморфной фракции после обработки.

В результате комплексного воздействия активированных цеолитов на структуру материала происходит значительное изменение свойств резин. Так, введение цеолитов в резину на основе БНКС-18 позволяет значительно уменьшить вымывание пластификаторов, которое происходит при контакте модифицированной резины с углеводородными средами. Анализ результатов натурных испытаний, которые проводили в течение 2 лет в среде нефти в климатических условиях г. Якутска, резины, содержащей цеолиты, показывает более высокую стабильность ее свойств по сравнению с исходным материалом. Так, значения степени набухания модифицированной резины после 2 лет выдержки в нефти в 2,5 раза меньше, чем для исходной резины (рис. 3). Она обладает более высокой морозостойкостью по сравнению с серийной резиной (рис. 4). Эти зависимости хорошо соотносятся с изменением содержания пластификатора дибутилфталата (ДБФ) в исследованных резинах в процессе натурной экспозиции в нефти. Для резин, содержащих цеолиты характерно запаздывание процессов вымывания пластификатора по сравнению с исходным материалом.

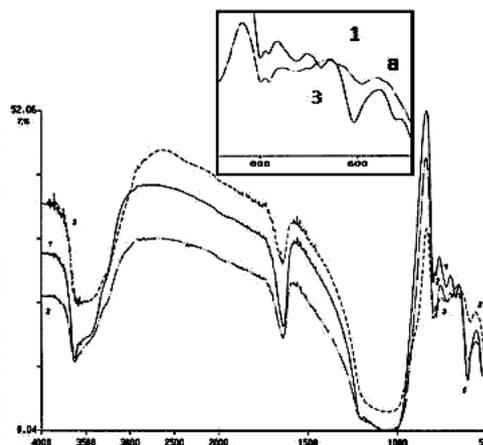


Рис. 1. ИК-спектры порошков природных цеолитов: 1 — исходные; 2 — прокаленные в муфельной печи; 3 — прокаленные и активированные в АГО-2с

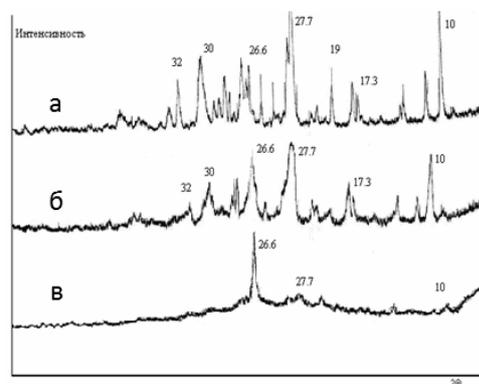


Рис. 2. Рентгенограммы порошков природных цеолитов: а — исходные; б — прокаленные в муфельной печи; в — прокаленные и активированные в АГО-2с

и более высокое содержание ДБФ в резине на протяжении всего периода экспонирования.

Характер влияния активированных природных цеолитов на свойства резин на основе пропиленоксидного каучука такой же, как и для резин на основе БНКС-18: введение адсорбентов приводит к повышению Км, снижению степени набухания и остаточной деформации сжатия.

Таблица 2

Физико-механические свойства модифицированных резин

Материал	f_{100} , МПа	f_p , МПа	ε_p , %	Q, %	ΔV , см ³	K_m -45°С
В-14	4,7	11,6	215	5,27	0,218	0,644
В-14+10 %(СВМПЭ+ 2 %акт.цеол.)	7,3	10,5	250	2,08	0,151	0,687
В-14+10 %(СВМПЭ+ 2 %неакт.цеол.)	7,2	9,8	223	2,57	0,183	0,612

f_{100} , МПа – условное напряжение при 100 % удлинении; f_p , МПа – условная прочность; ε_p , % – относительное удлинение; ΔQ , % – степень набухания в среде гидравлического масла ИА-50А; ΔV , см³ – объемный износ; K_m – коэффициент морозостойкости при -45°С.

Таблица 3

Сила адгезии в различных зонах полимерэластомерного композита

Материал		Сила адгезии (нН) на поверхности:		
		СВМПЭ	Эластомерная матрица	Межфазная граница
БНКС-18+10 %СВМПЭ		1,29	2,84	-
БНКС-18+10 %СВМПЭ	Неактивированный	1,66	2,59	2,94
+5 % цеолит)	Активированный	2,45	3,06	3,99

Варьирование продолжительности механохимической активации и количества вводимых цеолитов позволяет получить резины с оптимальными эксплуатационными показателями. Все исследованные резины обладают более высоким уровнем маслостойкости, релаксационных и низкотемпературных характеристик по сравнению с исходной резиной. На основании проведенных исследований оптимальным содержанием цеолитов в резине на основе СКПО является 15 мас.ч. (продолжительность активации 3 мин.), поскольку данная резина обладает повышенными на 20 % маслостойкостью, морозостойкостью (K_m при -50 °С=0,88) при сохранении высокого уровня прочностных характеристик.

Перспективным направлением разработки новых морозостойких эластомерных материалов является создание материалов на основе смесей

полимеров. Существенное отличие полимерных систем от классических коллоидных заключается в образовании переходного (межфазного) слоя между двумя смешиваемыми полимерами. Чаще всего именно благодаря переходному слою проявляются преимущества смесевых композиций, когда в одном материале не только сочетаются свойства исходных полимеров, но появляются и новые. Поэтому проблема улучшения взаимодействия на границе раздела фаз выделилась в одно из важнейших направлений в развитии науки о смесях полимеров [6]. Одним из способов разрешения этой проблемы является введение в совмещаемые полимеры структурно-активных добавок, которые позволяют активизировать взаимодействие на границе раздела фаз и создают, таким образом, возможность создавать смеси с заданной фазовой структурой.

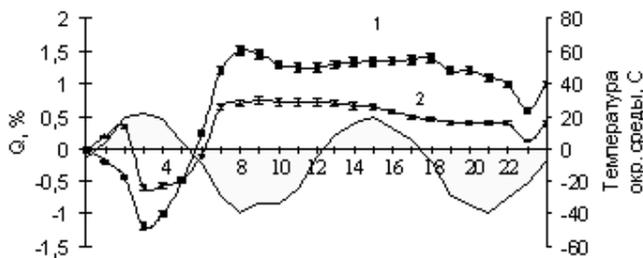


Рис. 3. Зависимость степени набухания резины на основе БНКС-18 от продолжительности выдержки в нефти в условиях натурной экспозиции: 1 – исходная резина; 2 — резина, содержащая цеолиты; 3 — температура окружающей среды

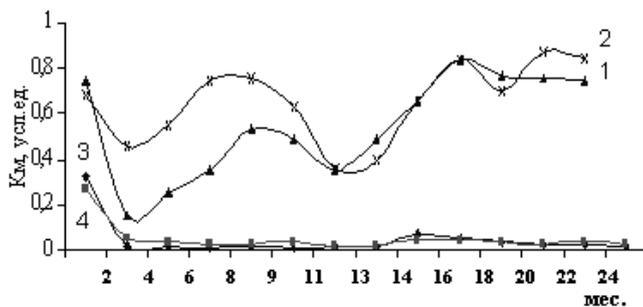


Рис. 4. Зависимость K_m резины на основе БНКС-18 от продолжительности выдержки в нефти в условиях натурной экспозиции: 1 — исходная резина (-20°C); 2 — резина, содержащая цеолиты (-20°C); 3 — исходная резина (-50°C); 4 — резина, содержащая цеолиты (-50°C)

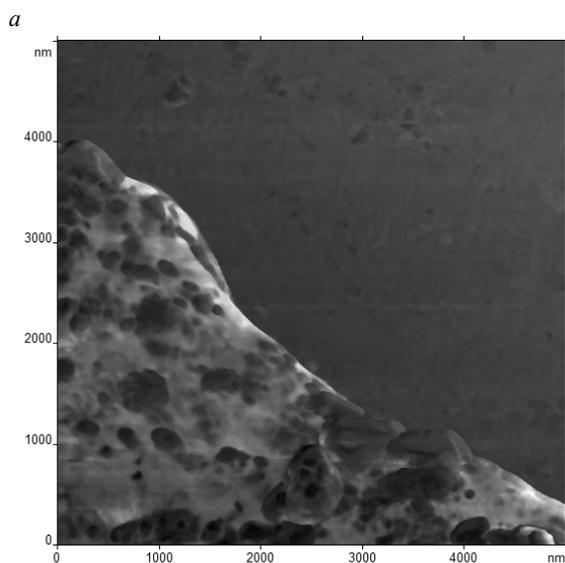
В представляемой работе в качестве эластомерной основы использовали резиновую смесь В-14 на основе бутадиен-нитрильного каучука. В качестве полимерного модификатора резин использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) со средневязкостной молекулярной массой 3,9 млн. СВМПЭ со степенью кристалличности (50 %) меньшей, чем у серийного полиэтилена низкого давления ПЭНД (72 %), имеет более высокие прочностные, агрессивностойкие, триботехнические и морозостойкие характеристики за счет более

развитого межмолекулярного взаимодействия, связанного с увеличением длины макромолекул [7]. В качестве структурно-активных добавок, вводимых в полимерную смесь, выбраны механоактивированные природные цеолиты.

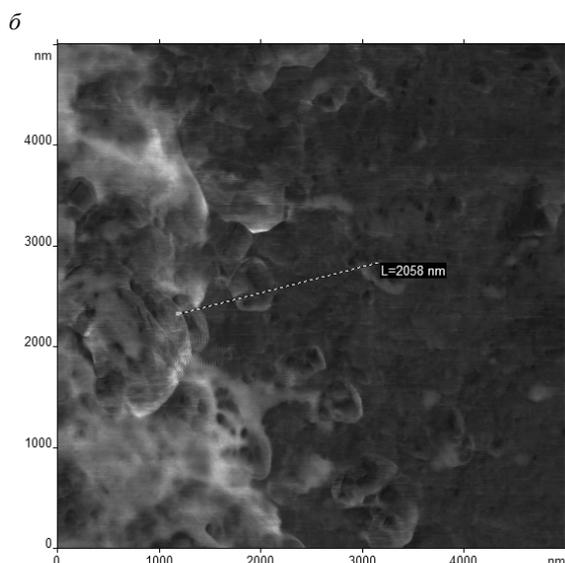
Исследования основных эксплуатационных характеристик резин на основе БНКС-18, СВМПЭ и природного цеолита показали правомерность использования предварительно механоактивированного цеолита в качестве структурно-активной добавки полимерной композиции, т.к. физико-механические характеристики, морозо-износо-маслостойкие свойства композиции с активированным цеолитом имеют более высокие значения, чем композиции с неактивированным цеолитом (табл. 2).

Так, относительное удлинение выше на 27 % при сопоставимых значениях условного напряжения и условной прочности, износостойкость при абразивном износе — на 21 %, маслостойкость в среде масла И-50А — на 19 % и морозостойкость — на 11 %.

Для оценки поверхностной энергии в различных фазах полимерэластомерного материала с помощью АСМ спектроскопии снимали силовые кривые, из которых можно получить информацию о значении силы адгезии в конкретных зонах [8]. Установлено, что введение механоак-



Файл: 2010_12_20_Sample3.mdt
Данные изображения: Phase2



Файл: 2010_12_20_Sample5.mdt
Данные изображения: Phase2

Рис. 5. Изображение фазового контраста БНКС-18/СВМПЭ (а) и БНКС-18/(СВМПЭ+ акт. цеолит) (б), размер скана АСМ 5х5 мкм

тивированного цеолита, преимущественно локализованного на частицах СВМПЭ и на границе раздела

полимерных фаз, привело к значительному повышению поверхностной энергии СВМПЭ и, соответственно, к уменьшению разницы в значениях силы адгезии на поверхностях СВМПЭ и эластомерной матрицы (табл. 3). Таким образом, выбранный компатибилизатор способствует выравниванию поверхностной энергии в полимерэластомерном композите и образованию более развитого переходного слоя (рис. 5), что и явилось причиной улучшения эксплуатационных свойств материала (табл. 2).

В результате измерения силы адгезии методом АСМ в различных зонах полимерэластомерного нанокompозита выявлено влияние механоактивации на характер распределения поверхностной энергии в полимерэластомерных нанокompозитах (рис. 6). Исследования показали, что при использовании предварительной механоактивации цеолита разброс показателей поверхностной энергии становится меньше, что свидетельствует о его лучшем распределении в полимерном объеме. Наиболее ярко этот эффект наблюдается в зоне СВМПЭ, поскольку цеолит локализуется на поверхности СВМПЭ и в зоне межфазного слоя, что достигнуто технологическими способами введения цеолита [9].

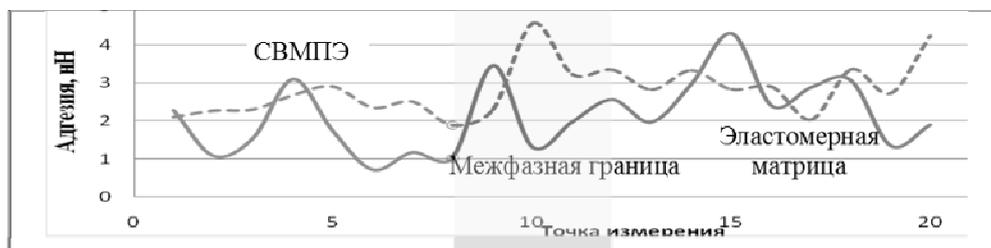


Рис. 6. График зависимости силы адгезии от локализации измерения полимерэластомерных нанокомпозитов на основе БНКС-18 и СВМПЭ с активированным (сплошная линия) и неактивированным цеолитом (пунктирная линия)

Таким образом, механизм действия рассмотренных добавок при их введении в исследованные резины связан с интенсификацией взаимодействия между эластомером и активированными цеолитами. Спецификой введения цеолитов в резины является их активное участие в образовании пространственной сетки химических связей при вулканизации резин, а также адсорбционное взаимодействие минералов и пластификаторов или других ингредиентов резиновых смесей, обусловленное неравновесным характером состояния частиц, нескомпенсированностью связей у значительной части атомов в поверхностных слоях. Все это позволяет охарактеризовать природные цеолиты как эффективный полифункциональный модификатор эластомерных материалов.

В результате исследования получены разнообразные резины, превосхо-

дящие по своим свойствам серийные материалы уплотнительного назначения. Улучшение свойств достигается за счет применения современных механохимических технологий и дает значительный эффект при относительно небольших затратах. На разработанные рецептуры резин получены патенты РФ [10, 11]. Данные резины работоспособны в широком интервале температур, обладают высоким уровнем маслостойкости и морозостойкости, низкими значениями остаточной деформации сжатия, высокой эластичностью как при высоких, так и при низких температурах. Их внедрение в производство осуществляется на малом предприятии «Нордэласт». Уплотнения из новых рецептур резин внедрены на горнодобывающих предприятиях, осуществляющих свою деятельность в условиях северных регионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ишков А.М., Кузьминов М.А., Зудов Г.Ю. Теория и практика надежности техники в условиях Севера /Отв. ред. В.П. Паррионов. Якутск: ЯФ ГУ «Изд-во СО РАН». 2004. — 313 с.
2. Потураев В.Н., Дырда В.И., Надутый В.П. Резина в горном деле. М.: Недра. 1974. 172 С.
3. Попов С.Н. Морозостойкие подвижные уплотнения для машин в северном ис-

полнении. Автореф. дис. докт. техн. наук. Новосибирск. 1996. С.32.

4. Петрова Н.Н, Портнягина В.В. Механохимическая активация природных цеолитов как способ получения полифункциональных модификаторов резин // Каучук и резина. — 2008. — №4. — С. 19-23.

5. Колодезников К.Е. Кемпендяйские цеолиты — новый вид минерального сырья в Якутии. Якутск: ЯФ СО АН.1984. С.21.

6. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия,1980.

7. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Обз. инф. серия: Химическая промышленность. Производство и применение полимеризационных пластмасс. М.: НИИТЭХИМ, 1982.

8. Сканирующая зондовая микроскопия блок-сополимеров. Лабораторная работа практикума кафедры ВМС. Большакова А.В., Киселёва О.И., Никонорова

Н.И., Яминский И.В. — М.: ООО НПП «Центр перспективных технологий», 2007. — С. 12-14.

9. Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Шадринов Н.В. Технологические приемы, обеспечивающие повышенную структурную активность цеолита в полимерэластомерных композициях // Каучук и резина. — 2010. — № 6. — С. 16-20.

10. Патент № 2326903 С1 РФ, (51) МПК C08L 9/02. Цеолитосодержащая морозостойкая резиновая смесь / М.Д. Соколова, М.Л. Ларионова, Р.Ф. Биклибаева, С.Н. Попов, Л.Я. Морова, О.А. Адрианова. — №2006131397/04 заявлено 31.08.2006; опубликовано 20.06.2008, Бюл. №17. — 4 с.

11. Патент РФ № 2294341. Морозостойкая резиновая смесь на основе пропиленоксидного каучука / Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Федорова А.Ф., Биклибаева Р.Ф. — 5 с. **ИДБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Портнягина Виктория Витальевна — кандидат технических наук, директор НОЦ «Геотехнологии Севера им. М.Д. Новопашина» Арктического инновационного центра, Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, младший научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН, e-mail: vick_j@mail.ru,

Соколова Марина Дмитриевна — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН, доцент Северо-восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, e-mail: marsokol@mail.ru,

Петрова Наталия Николаевна — доктор химических наук, зав. кафедрой, Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, e-mail: rpn2002@mail.ru,

Давыдова Мария Ларионовна — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН, доцент Северо-восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, e-mail: mlar80@mail.ru,

Шадринов Николай Викторович — младший научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН, ведущий инженер НОЦ «Нанотехнологии» Северо-восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, e-mail: nshadrinoff@yandex.ru.

