

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки: химическая технология

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Получение и исследование трибологических характеристик полимерных материалов на основе полидициклопентадиена

УДК 678.6'285:621.891:53

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Куцук Виорика Ивановна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ТОВПМ	Бондалетов В.Г.	д.т.н., профессор		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З.В	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Чулков Н.А.	к.т.н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. каф. ТОВПМ	Юсубов М.С.	д.х.н., профессор		

Томск – 2016 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные задачи инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки: Химическая технология

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

 (Подпись) _____ (Дата) Юсубов М.С.
 (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4А	Куцук Виорике Ивановне

Тема работы:

Получение и исследование трибологических характеристик полимерных материалов на основе полидициклопентадиена

Утверждена приказом директора (дата, номер)

От №

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Объект исследования - процесс полимеризации дициклопентадиена с добавлением антиоксидантов в присутствии катализатора Граббса второго поколения по реакции метатезиса.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы;</i>	Аналитический обзор литературы Объекты и методы исследования Экспериментальные результаты и их обсуждение Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность Заключение по работе

наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).	
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	Презентация
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Получение и исследование трибологических характеристик полимерных материалов на основе полидициклопентадиена	д.т.н., профессор Бондалетов В. Г.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.т.н., доцент Криницына З. В.
Социальная ответственность	к.т.н., доцент Чулков Н. А.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
На русском: Литературный обзор. Объекты и методы исследования	
На английском: Literature review. Object and research methods	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ТОВПМ	Бондалетов В. Г.	д.т.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Куцук В. И.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 160 страниц, 61 рисунок, 39 таблиц, 74 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: полидициклопентадиен, антиоксиданты, полимеризация метатезиса, коэффициент трения, износоустойчивость.

Объектом исследования является процесс полимеризации дициклопентадиена с добавлением антиоксидантов в присутствии катализатора Граббса второго поколения по реакции метатезиса.

Предметом исследования является полидициклопентадиен, его трибологические характеристики.

Цель работы – получение полимерных материалов на основе полидициклопентадиена путем проведения полимеризации дициклопентадиена в присутствии катализатора Граббса в присутствии стабилизаторов и исследование трибологических характеристик полученных композиций методом «индентор-диск».

В результате исследования проводилась полимеризация дициклопентадиена в присутствии катализатора Граббса в присутствии стабилизаторов, и исследовались трибологические характеристики полученного полимерного материала.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: масляная баня, высокотемпературный трибометр, бесконтактный 3-D профилометр, полировально-шлифовальный станок.

Степень внедрения: с возможностью внедрения при дальнейшей разработке.

Использование полидициклопентадиена: авто-, авиа- судостроение и космическая техника, изготовление труб, антикоррозионные и влагозащитные покрытия для трубопроводов, микроэлектроника, медицина.

Экологические преимущества: мономеры и полимерные материалы – низкотоксичные углеводородные продукты, производство состоит в выделении из углеводородной фракции.

Экономическая эффективность/значимость работы: низкая себестоимость мономеров ДЦПД, низкие энергозатраты для ПДЦПД – материалов.

В будущем планируется дальнейшее изучение трибологических характеристик полидициклопентадиена с добавлением внутренних смазок.

Обозначения и сокращения

ЦПД – цикlopентaдиен

ДЦПД – дициклопентадиен

ПДЦПД – полидициклопентадиен

СКЭПТ – тройной сополимер этилена, пропилена и диена

АО – антиоксиданты

ТОС – термоокислительное старение

ИЖ – индекс желтизны

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

Оглавление

Введение.....	11
1 Литературный обзор	14
1.1 Полидициклопентадиен.....	14
1.3 Стабилизаторы процесса полимеризации	20
1.3.1 Окисление антиоксидантов.....	21
1.4 Основные представления о контактировании и трении соприкасающихся поверхностей.....	25
1.5 Особенности работы материалов при трении и износе	26
1.6 Износостойкость полимерных материалов	27
1.7 Природа и механизм трения твердых полимеров.....	30
1.7.1 Влияние нормальной нагрузки. Закон трения.....	32
1.7.2 Влияние скорости скольжения	35
1.7.3 Влияние температуры.....	39
1.8 Применение смазочных материалов в парах трения.....	41
2 Объект и методы исследования	46
2.1 Материалы и реактивы	46
2.1.1 Дициклопентадиен	46
2.1.2 Антиоксиданты.....	48
2.1.3 Катализатор Ховейды-Граббса.	49
2.1.4 Полиметилсилоксановые жидкости	50
2.1.5 Полимеризация.....	52
2.2 Оборудование	52
2.2.1. Высокотемпературный трибометр – ТНТ-S-AX0000.....	52

2.2.2. Трёхмерный профилометр – STIL	54
2.2.3 Исследование образцов на трёхмерном профилометре	56
2.2.4 Шлифовально-полировальный станок ATM SAPHIR 520	58
2.3 Методы испытаний	59
2.3.1 Притирание полимерного пальца	59
2.3.2 Притирание металлического диска	60
2.3.3. Измерение шероховатости и профиля поверхности полимерного индентора и металлического диска	61
2.3.4. Испытание износостойкости полимера	61
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение..	63
4.1 Предпроектный анализ	63
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	63
4.1.2 SWOT-анализ	65
4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации	67
4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	69
4.2 Инициация проекта	69
4.2.1 Цели и результат проекта.	69
4.2.2 Организационная структура проекта	70
4.2.3 Ограничения и допущения проекта	71
4.2.4 Контрольные события проекта	72
4.3 Планирование управления научно-техническим проектом	73
4.3.1 План проекта	73
4.3.2 Бюджет научного исследования	75
4.3.3 Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ .	78

4.4 Оценка сравнительной эффективности исследования	82
Список публикаций.....	85

Введение

Актуальность исследования. Наиболее крупнотоннажными мономерами в современной нефтехимической промышленности являются низшие олефины – этилен и пропилен. Основным процессом для их получения является пиролиз углеводородов. При этом образуются жидкие побочные продукты, содержащие ценные ароматические, алифатические и циклические углеводороды, которые могут быть направлены на получение каучуков, пластических масс, синтетических волокон. Побочные продукты пиролиза являются одним из основных источников бензола, ксилолов, циклопентена, изопрена, нефтеполимерных смол и циклопентадиена [1].

Увеличение потребления этилена и пропилена привело к неизбежному росту образования одного из побочных продуктов их производства – циклопентадиена, а также его димера – дициклопентадиена. Фракции пиролиза C_5 и C_9 содержат от 20 до 50 % циклопентадиена и дициклопентадиена. В последнее время, особенно за рубежом, дициклопентадиен является весьма востребованным мономером для производства СКЭПТов в качестве третьего мономера, термореактивных сшитых полимеров, а также в качестве сырья для тонкого органического синтеза. В России дициклопентадиен используют лишь в малой степени, всего несколько крупных предприятий изготавливают из полидициклопентадиена конструкционные материалы. Получаемый из дициклопентадиена термореактивный сшитый полимер обладает очень хорошими свойствами – низкой плотностью, высокой прочностью, устойчивостью к воздействию химических реагентов, а также механической устойчивостью при низких и высоких температурах.

Совокупность высоких прочностных индивидуальных характеристик предполагает возможность использования полидициклопентадиена в и механизмах качестве материала для изготовления пар трения «полимер-полимер», металл-полимер». Исследованиями свойств материалов в этой

области занимается трибология. Эта область материаловедения сформировалась в шестидесятых годах и сегодня бурно развивается. Отсутствие трибологических знаний и нового понимания в вопросах трения привело к резкому отставанию триботехники от достигнутого уровня трибологии, несмотря на то, что большинство открытий совершено опытным путем. Зачастую под эти явления подводилась научная база, объяснения и научное понимание данного явления [2].

Целью работы является получение полимерных материалов на основе полидициклопентадиена путем проведения полимеризации дициклопентадиена в присутствии катализатора Граббса в присутствии стабилизаторов и исследование трибологических характеристик полученных композиций методом «индентор-диск».

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Исследовать зависимость коэффициента трения от
 - влияния нагрузки;
 - влияния скорости скольжения;
 - изменения температуры;
 - влияния длины пробега;
 - влияния шероховатости металлической поверхности;
 - влияние граничных смазочных материалов

Объектом исследования является процесс полимеризации дициклопентадиена с добавлением антиоксидантов в присутствии катализатора Граббса второго поколения по реакции метатезиса.

Предметом исследования является полидициклопентадиен, его трибологические характеристики.

Научная и практическая новизна.

1. Изучен процесс полимеризации дициклопентадиена в присутствии катализатора Граббса в присутствии стабилизаторов.

2. Исследована зависимость коэффициента трения от влияния нагрузки, скорости скольжения, изменения температуры, длины пробега, шероховатости металлической поверхности, граничных смазочных материалов.

Практическая значимость.

1. Получен полимерный материал на основе полидициклопентадиена.
2. Определены оптимальные условия использования полидициклопентадиена как в режиме сухого трения, так и с применением граничных смазочных материалов.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на XVII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016г.)

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях, из них 2 статьи в журнале и 3 тезисов докладов.

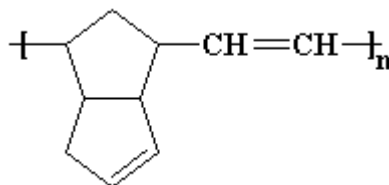
Объем и структура работы.

Работа изложена на 160 страниц, содержит 61 рисунков, 39 таблиц и состоит из введения, пяти глав (обзор литературы; объекты и методы исследования; результаты и их обсуждение; финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; социальная ответственность), выводов и приложений.

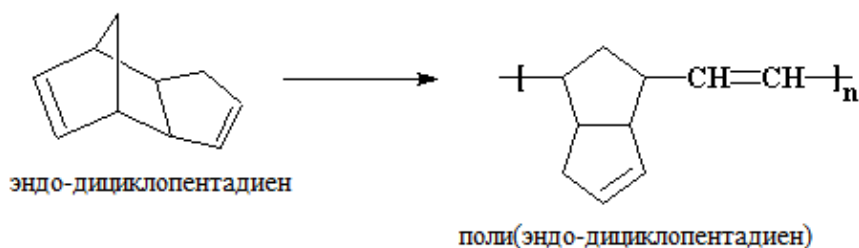
1 Литературный обзор

1.1 Полидициклопентадиен

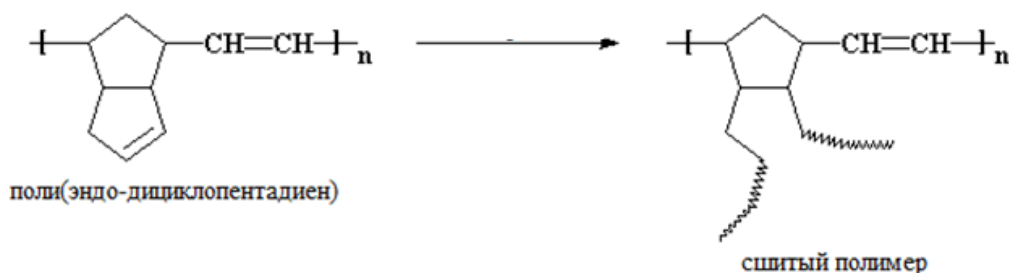
Разработка последнего времени – полимерные материалы на основе полидициклопентадиена.



Такие полимерные материалы получают в результате протекания реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла из мономера эндо-дициклопентадиена.



Двойная связь в нижнем кольце еще присутствует. Эта двойная связь участвует в реакции полимеризации, после чего получают сшитый термореактивный полимерный материал.



Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – это весьма перспективный материал, заменяемый металл, стеклопластик и ряд других полимеров в силу своих уникальных свойств. ПДЦПД имеет низкую плотность (1,03 г/см³), высокую ударопрочность, сохраняемую при низких температурах (–60 °С),

высокую химическую и термическую стабильность в широком диапазоне рабочих температур и высокую устойчивость к воздействию агрессивных сред, стойкость к ультрафиолету, воде, бензо-, маслостойкость. Ударопрочность позволяет применять ПДЦПД для производства панелей и деталей кузовов машин. За последние 20 лет ПДЦПД применялся в основном для производства бамперов, капотов двигателей и крыльев строительной техники, тракторов и автобусов. Другие известные сферы применения ПДЦПД – это производство тары для транспортировки, лопасти небольших ветроэнергетических установок, пункты для связи при чрезвычайной ситуации на шоссе и системы очистки воды. Легкая обработка материала, склеивание и окрашивание.

Преимущества переработки ПДЦПД:

- простота схемы смешения компонентов, отсутствует необходимость применять дорогостоящие термопластавтоматы, как при переработке полиэтилена и полипропилена;
- упрощенное изготовление пресс-оснастки изделий, для переработки композиций поддерживают давление 2-3 атм.

Применяется:

- в химической и электрохимической промышленности (емкости, баки);
- в сельскохозяйственных машинах (крылья, бампера);
- в грузовом транспорте (дефлекторы, накладки, емкости для давления);
- в пассажирском транспорте (армирование сидений, облицовочные панели);
- а так же в строительстве, микроэлектронике, оптике, медицине.

Экологические преимущества: мономеры и полимерные материалы – низкотоксичные углеводородные продукты, производство которых состоит в выделении из углеводородной фракции.

Экономические аспекты: низкая себестоимость мономеров ДЦПД, низкие энергозатраты для ПДЦПД – материалов. [3]

1.2 Способы получения полидициклопентадиена по реакции метатезисной полимеризации

Известны способы получения полидициклопентадиена по реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии металлокомплексных катализаторов или каталитических систем на основе соединений вольфрама, молибдена и рутения. Катализаторы на основе соединений вольфрама и молибдена близки по свойствам и имеют сильный неприятный запах, темный цвет и поэтому используются только для производства технических деталей.

В настоящее время широкое распространение получили катализаторы на основе карбеновых комплексов рутения для полимеризации цикло- и бициклоолефинов с раскрытием кольца с помощью метатезиса [4]. Известны способы получения полидициклопентадиена под действием рутениевых катализаторов – карбеновых комплексов с фосфиновыми лигандами (катализаторы Граббса первого поколения), которые отличаются хорошей устойчивостью и эффективностью, в 5 раз превосходящей комплексы вольфрама, что позволяет использовать мольное соотношение мономер:катализатор до 15000:1. Общая схема получения полидициклопентадиена по реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла под действием рутениевых катализаторов представлена ниже (рис. 1).

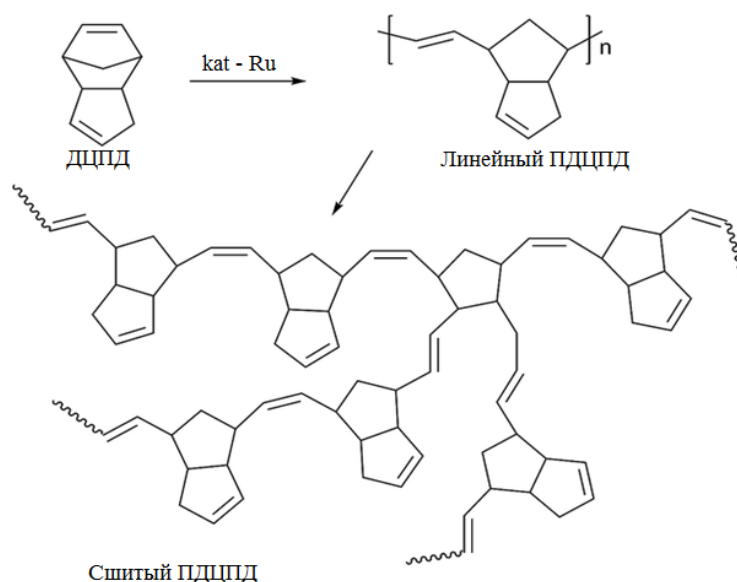


Рисунок 1 – Схема реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла под действием рутениевых катализаторов

Основным недостатком рутениевых катализаторов первого поколения является низкая каталитическая активность, что обуславливает необходимость использования большого количества катализатора от 1:8000 до 1:15000. Катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена, представляет собой (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден) дихлоро (о-N, N-диметиламино-метилфенилметилден) рутений (рис. 2) [5].

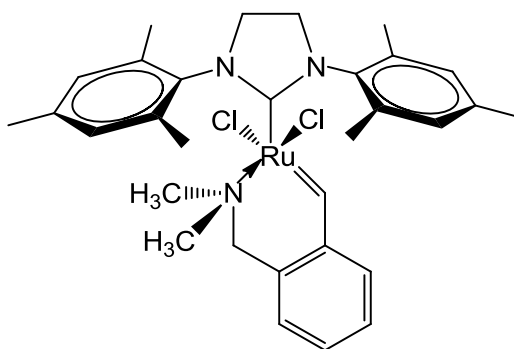


Рисунок 2 – (1,3-бис- (2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден) дихлоро (о-N, N-диметиламино-метилфенилметилден) рутений

Активность рутениевых катализаторов второго поколения в 5 и более раз превосходит таковую для катализаторов первого поколения, однако плохая растворимость и высокая скорость полимеризации дициклопентадиена затрудняет их использование. Катализатор, не успевая

раствориться в мономере, покрывается слоем полимера - капсулируется и теряет активность. Это приводит к необходимости существенного увеличения расхода катализатора. Кроме того, при изготовлении изделий из полидициклопентадиена методом литьевого формования, возникают технологические проблемы, поскольку отсутствует возможность управления временем начала полимеризации и образующийся слишком рано полимер может забивать узлы подачи смеси мономера и катализатора.

Основным недостатком данного способа является необходимость использования значительного количества катализатора – мольное соотношение мономер катализатор, при котором получают полидициклопентадиен с удовлетворительными механическими характеристиками, составляет 35000:1, кроме того известный способ также не позволяет управлять временем начала полимеризации, что приводит к нарушениям технологического цикла и неоднородности получаемого продукта [6].

В процессе получения ПДЦПД в дициклопентадиен вводят различные модифицирующие добавки, целенаправленно изменяющие свойства конечного продукта.

Известен способ получения полимерных материалов на основе ПДЦПД, включающий введение в реакционную смесь дициклопентадиена катализатор и модифицирующие добавки [7].

К недостаткам способа следует отнести незначительность изменения свойств конечного продукта и ухудшение условий реакции вследствие снижения концентрации катализатора, что, в свою очередь, вызывает необходимость увеличения его количества.

Наиболее близким техническим решением к технологии получения полимерных материалов на основе полидициклопентадиена служит способ, включающий растворение катализатора в дициклопентадиене, введение в раствор модифицирующих добавок и полимеризацию реакционной массы.

Основным недостатком известных способов получения полидициклопентадиена и материалов на его основе является использование устаревших катализаторов, имеющих низкую каталитическую активность и не обеспечивающих возможность управлять временем начала полимеризации, а также вовлекать в реакцию модифицирующие добавки.

В последние несколько десятилетий, дициклопентадиен получил значительное внимание в качестве мономера с раскрытием кольца обменной полимеризации. Его низкая стоимость, высокая реакционная способность и склонность к образованию жесткого, высоко перекрестно-связанного материала сделали хороший выбор для инъекций реакция литья.

ДЦПД может существовать как эндо (рис. 3) или экзо (рис. 4) изомер [8].



Рисунок 3 – Эндо-изомер ДЦПД



Рисунок 4 – Экзо-изомер ДЦПД

Метатезисная полимеризации других производных норборнена показала, что экзо-изомеры в большинстве случаев реагируют быстрее, чем соответствующие эндо-изомеры. Но эндо-изомер ДЦПД гораздо дешевле, чем экзо, поэтому большинство применений ПДЦПД включают эндо-изомер. Смешивание ДЦПД с катализатором Граббса (катализатора 1 поколения и катализатора 2-го поколения, показаны на рисунке 5 ниже) инициирует реакцию, как показано на рис. 6 [6]. Эта реакция метатезисной полимеризации может идти чрезвычайно быстро при комнатной температуре, в зависимости от концентрации катализатора и размера образца.

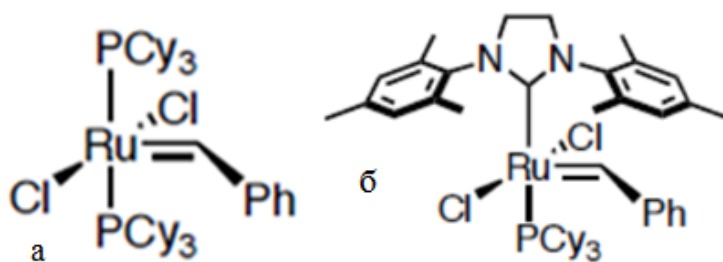


Рисунок 5 – Катализаторы первого (а) и второго (б) поколений

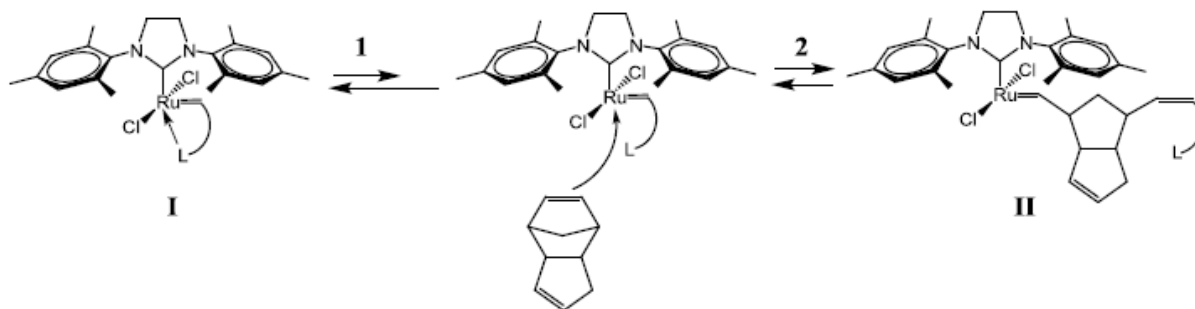


Рисунок 6 – Механизм метатезисной полимеризации

Некоторые из самых ранних коммерческих применений метатезиса олефина включали в полимеризацию метатезиса мономеры, содержащие напряженные, ненасыщенные кольца. Полимеризация ДЦПД – один из самых известных примеров этого. ДЦПД является привлекательный мономером для производства полимеров, поскольку он дешевый, а полученные полимерные продукты находят большое практическое применений [8].

1.3 Стабилизаторы процесса полимеризации

Под действием внешних факторов (кислорода, озона, света, облучения и т.п.) неизбежно происходит потеря эксплуатационных свойств изделий из полимеров. Это вызвано процессами деградации структуры полимеров, которое принято называть «старением». Для предотвращения процессов старения полимеров и полимерных материалов широко используется метод введения в их состав специальных добавок – антиоксидантов. [7].

Швейцарская фирма Ciba (BASF), продукция которой включает 11 типов химикатов – добавок в том числе: антиоксиданты (Ирганокс-1010, Ирганокс-1076, Ирганокс-1098), светостабилизаторы (УФ-адсорбенты), фосфиты (Иргафос-168, Иргафос-126) является лидером продаж антиоксидантов нового 5 поколения. Глобальная сеть 20 заводов, производящих большой ассортимент АО под торговой маркой Ирганокс и Иргафос в Германии, Франции, США, Японии, Китае, Индии, продукция которых сертифицирована по ISO, управляется фирмой Ciba. Потребители фирмы Ciba имеются в 120 странах мира. В номенклатуре у Ciba около 20 наименований антиоксидантов. Ciba, как и все ведущие фирмы-производители химикатов-добавок, активизируют свою деятельность в АТР, где высокий спрос на растущем рынке на пластмассы и каучуки в Китае, Индии и др. странах АТР. В Индии Ciba построил производство Ирганокс 1010 и Ирганокс 1076 – 1 тыс. т/год и 1,5 тыс. т/год, соответственно. В 2009 году Ciba объединилась с немецкой фирмой BASF [9].

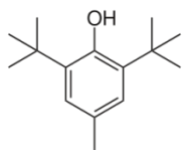
1.3.1 Окисление антиоксидантов.

Будучи чувствительным к окислительной деструкции органические полимеры требуют добавление стабилизаторов для обеспечения защиты во время обработки и конечного использования. Сумма комбинаций стабилизаторов показывает стабилизирующий эффект больше, чем сумма отдельных стабилизаторов, взятых независимо друг от друга. Это явление определяется как синергизм.

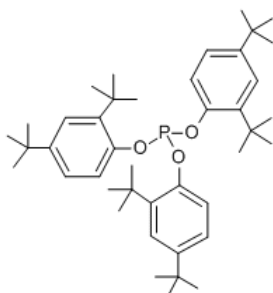
Можно рассматривать два различных типа синергизма:

- гомосинергизм – с участием двух соединений, работающих по тому же механизму;
- гетеросинергизм – вытекающий из кооперативного эффекта антиоксидантов, действующих по различным механизмам.

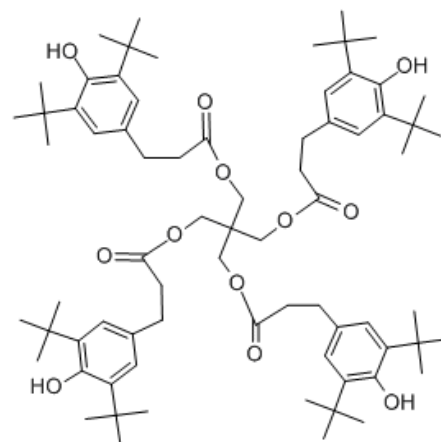
Последняя категория нашла наиболее широкое применение в стабилизации полимеров комбинацией цепных антиоксидантов и профилактическими антиоксидантами различного типа.



Агидол-1
2,6-бис(1,1-диметил
этил)-4-метилфенол
C₁₅H₂₄O
M_w = 220,35



Иргарфос-168
три(2,4-ди-
третбутилфенил) -
фосфит эфир
C₄₂H₆₃O₃P
M_w = 647,45



Ирганокс-1010
пентаэритрит тетраокси(3-(3,5-
ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)
пропионат)
C₇₃H₁₀₈O₁₂
M_w = 1177,63

Рисунок 7 – Основные первичные и вторичные антиоксиданты

Для разрыва цепи лучше сочетать два разных антиоксиданта – гомосинергизм, чтобы отщепить водород для перекисных радикалов, это наиболее вероятный механизм синергизма, включающий передачу водорода от одного ингибитора к радикалу, сформированному в реакции. Типичными примерами являются комбинации пространственно-затрудненных фенолов с другими фенолами, аскорбиновой кислотой, диалкилфосфитом и ароматическими аминами. Считается, что во всех этих случаях более сильный ингибитор регенерируется из своего радикала с помощью менее мощного ингибитора, который служит в качестве резервуара водорода для регенерации более эффективного антиоксиданта для разрыва цепи. Было также показано, что концентрация более эффективного антиоксиданта остается постоянной во время окисления до полного израсходования слабого ингибитора (см. рис. 8, для синергизма двух фенолов, различающихся по положению орто-заместителей, а для фенол-ароматических сочетание

амин). Использование гомосинергизмических систем в коммерческой стабилизации полиолефинов однако, широко не применяется.

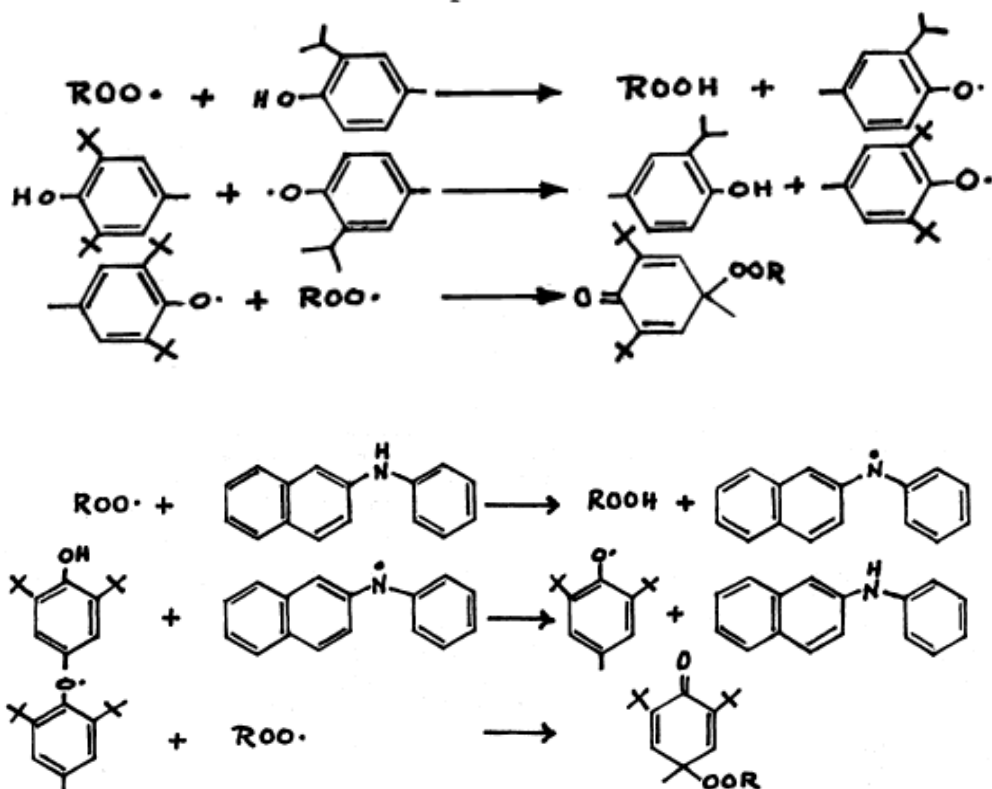


Рисунок 8 – Схема гомосинергизма

Механизм синергизма можно объяснить рассмотрением конкретных способов, в которых функционируют эти различные типы стабилизаторов, чтобы замедлить реакцию окисления.

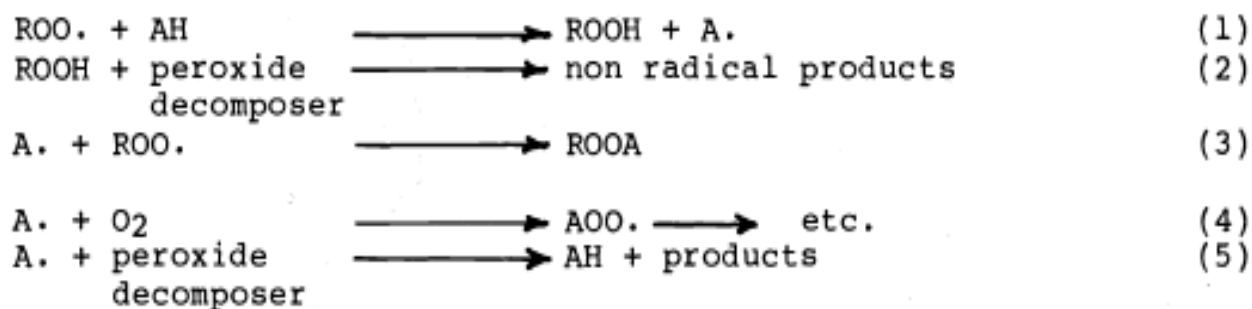


Рисунок 9 – Схема гетеросинергизма

Свободный радикал антиокислителя (фенол или амин) задерживает образование пероксидов путем прекращения кинетической цепи, таким образом, препятствуя росту цепи. Тем не менее, одна молекула

гидропероксида будет образовываться в передаче водорода перекисному радикалу. Если образовавшийся гидропероксид преобразован превентивной антиоксидантной формой не радикальными продуктами, а не разлагается термически, чтобы сформировать цепь инициирования свободных радикалов, происходит дальнейшее снижение скорости окисления. Из рисунка 9 видно, что для эффективных реакций гетеросинергизма (3) и (4) являются нежелательными побочные реакции, которые используют радикал для разрыва цепи антиоксиданта. В этом случае первичный антиоксидант расходуется и не может играть никакой роли в стабилизации системы.

Поэтому важно, чтобы цепь в реакции (1) разорвалась антиоксидантом способным образовывать радикал, который обладает высокой реакционной способностью по отношению к существующим в молекуле перекиси водорода и антиоксидантам. В таком случае высокий уровень синергетического действия может быть получен, когда ингибитором окисления является не только разложение гидропероксида, но также резервуар для водородного пожертвования в соответствующие радикальные разрывы цепи антиоксиданта. Тем не менее, использование антиоксидантов и синергетических комбинаций не только регулируется благоприятными химическими взаимодействиями, но также может быть ограничено путем испарения, экстракции и несовместимостью с защищенным основанием.

Существуют, однако, способы, для предотвращения таких физических потерь, например, путем увеличения молекулярной массы антиоксидантов до такой степени, что даже при жестких условиях испытания потери сведены к минимуму или даже предотвращены. Предотвращение физических потерь массы могут быть достигнуты путем химического связывания антиоксиданта к полимерной цепи. Для получения оптимального синергизма комбинации антиоксидантов, антиоксидантная система должна также показать взаимную регенерацию отдельных соединений или активных производных. Антиоксиданты побочных реакций следует избегать. Кроме того, особенно для условий срока службы, антиоксиданты должны иметь низкую летучесть

и высокую совместимость с веществом. Для коммерческого применения антиоксиданта не должен быть извлечен, например горячей водой, индивидуальные компоненты должны быть нетоксичными [10,11].

1.4 Основные представления о контактировании и трении соприкасающихся поверхностей

Первоначальное развитие получило изучение внешнего трения как отношение силы сопротивления к относительному движению соприкасающихся тел при движении с места, качении, скольжении, верчении, при смазке в гидродинамическом режиме.

Внутреннее трение в жидких, твердых, и газообразных средах, связано с необратимым рассеянием механической энергии.

В технике трение является инициатором динамических, акустических, деформационных, адгезионных, тепловых, электрических и других процессов, определяющих эффективность и энергетику работоспособности узлов трения машин [12].

Первой проблемой, с которой столкнулись ученые при изучении трения, явилась проблема контактирования соприкасающихся поверхностей. Контактное взаимодействие – это взаимодействие поверхностей, относящихся к твердым телам, под действием относительного смещения и сжимающих сил.

Отклонениями от идеальной формы являются волнистость, извернутость, не плоскостность и т.п. Они обычно имеют масштаб, измеряемый в диапазоне $10^{-3} \div 10^{-4}$ м. Микронеровности имеют субшероховатость порядка молекулярных размеров.

В основе представлений о фрикционном взаимодействии шероховатых поверхностей лежит понятие о площади соприкосновения, трущихся тел.

Для анализа шероховатости используются: электронно-

микроскопические, щуповые, оптические методы. Применение в промышленности приобрел щуповой метод. Суть метода: по поверхности скользит игла с радиусом закругления 2-10 мкм, который значительно мал, по сравнению с радиусом закругления вершин микронеровностей. Колебания, возникающие в игле, в вертикальном направлении преобразовываются в электрические сигналы, поступающие в микропроцессор [13].

1.5 Особенности работы материалов при трении и износе

Износостойкость в первую очередь определяется приповерхностными слоями на микро- и мезомасштабных уровнях. При разработке материалов с высокой надежностью и большим ресурсом работы следует уделить максимальное внимание формированию и исследованию именно этих приповерхностных слоев [14].

Независимо от условий работы и вида материала трибологических пар в приповерхностных областях соприкасающихся материалов происходит самоорганизация структуры и изменение элементного состава. Даже если материал изначально был однородным, в последствии он становится градиентным. Процессы (смещение с вращением, полная деструкция материала, превращение его из кристаллического состояния в аморфное), происходящие при деформации, практически все присутствуют при трении. Слой (самый верхний, так называемое третье тело), который создается на поверхности материала, по своим основным свойствам, принципиально отличается от исходного состояния.

Задаваясь целью создания материалов, устойчивых к износу при трении, необходимо учитывать, в первую очередь, именно эти три выше перечисленные особенности. Основываясь на этом, можно сформулировать характеристики, для получения материала, устойчивого к износу при трении. Итак, во-первых, материал должен быть градиентным. Во-вторых, структура

верхнего слоя должна иметь мелкозернистую структуру. Данный слой должен по своим свойствам быть подобным «твердой жидкости» и иметь низкий предел ползучести. В-третьих, его структура и свойства должны быть таковыми, чтобы он мог без возникновения трещин осуществлять смещения типа «сдвиг+поворот» и демпфировать возникающие локальные нагрузки. Очевидно, что вряд ли возможно в полной мере реализовать эти принципы, но, тем не менее, они играют существенную роль при формировании приповерхностных слоев материалов, работающих в парах трения. Если мы каким-либо образом предварительно изменяем структуру верхних слоев материала, например, делаем ее более мелкодисперсной, то характер износа изменяется. В случае твердого сплава термомеханическая обработка изменяет структуру материала на глубину до одного миллиметра, при ионной же имплантации эта глубина составляет всего тысячи ангстрем.

Однако изменения в структуре и свойствах имплантированных материалов при трении происходят на гораздо большую глубину. Изучение влияния ионной имплантации на износостойкость материалов, проведенное Ю. П. Шаркеевым и Е. В. Легостаевой [15], показало следующее. Уменьшение износа ионно-имплантированных образцов связано с формированием в приповерхностном слое модифицированного структурно-фазового состояния в процессе ионного легирования. Это приводит к подавлению формирования фрагментированной структуры на мезоуровне, а также вихревого движения мезофрагментов в приповерхностном слое, к уменьшению интенсивности образования частиц износа. Отсюда следует интересный вывод, верхний приповерхностный слой модифицированного материала определяет интенсивность процессов происходящих под ним [16].

1.6 Износостойкость полимерных материалов

При трении происходит разрушение поверхностных слоев трущихся материалов, которое проявляется в возникновении частиц характерных

размеров, формы и химического состава, так называемых частиц износа. Состав и размеры частиц износа зависят от условий трения и механизма изнашивания. Износ может измеряться объемом ΔV изношенного материала или его массой. Эти характеристики связаны между собой через плотность разрушенного материала

$$\rho_{\phi} = \Delta m / \Delta V \quad (1)$$

и являются интегральными характеристиками изнашивания.

Наряду с этим широко используются и дифференциальные характеристики этого процесса. К ним относится уже упоминавшаяся ранее интенсивность изнашивания

$$I_h = \frac{\Delta V / \Delta t}{A_a (\Delta s / \Delta t)} = \frac{\Delta h / \Delta t}{\Delta s / \Delta t} = \frac{\Delta h}{\Delta s} \quad (2)$$

где $\Delta s / \Delta t$ v = скорость скольжения. Значения I_h являются также мерой долговечности пар трения. Поэтому целесообразно во всех случаях при исследовании процессов трения и изнашивания не ограничиваться определением величин F_T , ΔV или Δh , а определять значения коэффициента трения $\mu = F_T / F_N$ и линейную интенсивность изнашивания $I_h = \Delta h / \Delta s$.

При ударном нагружении деталей, например для клапанов двигателя внутреннего сгорания или компрессора, используют другую безразмерную характеристику – интенсивность изнашивания при ударе [17]:

$$I_{h \text{ уд}} = \frac{\Delta m / \text{УД}}{W_{\text{уд}} t A_a} \quad (3)$$

где Δm – масса изношенного материала; $t_{\text{уд}}$ – время между двумя последовательными соударениями ($t_{\text{уд}} = 1/v^*$); $I_{h \text{ уд}}$ – интенсивность изнашивания при ударе; $W_{\text{уд}}$ – суммарная энергия соударений, в результате которых износ составил величину по массе Δm . Использование характеристики $I_{h \text{ уд}}$ предполагает следующее.

1. Условия должны быть стационарными (спустя 20 и более соударений). Отсюда следует, что для грубой оценки изнашивания может быть использована линейная временная зависимость износа.

2. Вся кинетическая энергия взаимодействующих тел расходуется на разрушение материала. Это можно было бы показать на магма-плазменной модели Тиссена, если бы энергия концентрировалась лишь в местах контакта [18].

При качении интенсивность изнашивания также можно определять выражением (2). В этом случае, например при качении шара, необходимо принимать его во внимание пластическое деформирование. Коэффициент взаимного перекрытия в данном случае меньше единицы, площадь контакта обоих тел – переменная, а условия нагружения – динамические.

Путь качения s_R находят по скорости качения v_R и времени t_R . Так как изнашивание при качении носит усталостный характер, то такие величины, как долговечность $t_{пр}$ или число перекатываний, являются в этом случае более показательными, чем интенсивность изнашивания I_h или абсолютный износ ΔV за время t_R .

Если нужно сравнить изнашивание пар трения качения и скольжения, то целесообразно это делать по долговечности $t_{пр}$. если известна характеристика I_h и величина предельного износа $\Delta h_{пр}$, то долговечность при скольжении:

$$t_{пр} = (\Delta h_{пр})/vI_h \quad (4)$$

где v – скорость скольжения.

Нередко в процессе эксплуатации некоторых сопряжений, например поршневых колец, канатов, имеет место изменение номинальных площадей контакта [19].

Параметр I_h широко используется для оценки износостойкости большого числа автомобильных деталей, что является эффективным средством для оценки их долговечности, так как в общем случае долговечности машины измеряется долговечностью самой надежной детали.

Следует отметить, что интенсивность изнашивания в зависимости от условий нагружения и механизма изнашивания может изменяться более чем на 10 порядков. Как правило, чем больше коэффициент трения, тем больше

интенсивность изнашивания. Однако диапазон изменения коэффициента трения меньше, чем интенсивность изнашивания (он не превышает 2-3 порядков). Для объяснения этого несоответствия следует исследовать химический состав, форму и размеры частиц износа, в особенности среднее значение отношения диаметра к длине частицы.

1.7 Природа и механизм трения твердых полимеров

В общем случае сила трения пропорциональна площади фактического контакта:

$$F = cS \quad (5)$$

Это выражение может быть использовано и при исследовании трения твердых полимеров. Однако относительно коэффициента пропорциональности, определяющего природу трения, нет единого мнения.

Например, и другие зарубежные ученые считают, что под силой σ_c необходимо понимать прочность адгезионных «мостиков схватывания» по аналогии с такими мостиками у металлов. В связи с этим, коэффициент трения может быть выражен уравнением $\mu = \sigma_c / HB$. Твердость HB может быть заменена пределом вынужденной эластичности σ_v или пределом текучести σ_t . Обычно для оценки μ пользуются значением твердости. Тейбор с сотрудниками [20] исследовали связь между коэффициентом трения и отношением σ_c/σ_t для полиэтилена, плексигласа, фторопласта-4 и полиэфирной смолы. Они выяснили, что все исследуемые полимеры, кроме фторопласта-4, дают значения коэффициента трения больше, чем того требует теория. Авторы считают, что высокие значения μ связаны с увеличением сопротивления адгезионных связей вследствие действия в зоне контакта больших локальных напряжений. Поэтому сопротивление на сдвиг связей превышает сопротивление на сдвиг в объеме пластика, как того требует теория. Отклонение профиля фторопласта-4 объясняется

чрезвычайно низкой адгезией к металлу и переводом процесса сдвигообразования на границу материала пластик – твердое тело [15].

В работах Айнбидера с сотрудниками [21] показано, что полимеры в зоне контакта ведут себя как упрочняющиеся упруго деформируемые материалы. Модуль Юнга (E) полимерных материалов зависит от гидростатического давления. Например, с ростом давления до 2000 кг/см^2 модуль упругости стеклообразных полимеров увеличивается в два-три раза [22]. В значительной степени возрастают пределы прочности и вынужденной эластичности. Относительно мало изменяется коэффициент Пуансона (в 1,1 раза). Согласно Айнбергу, возрастание механических характеристик полимеров с ростом давления обусловлено уменьшением удельного объема и увеличением энергии взаимодействия молекул полимера.

При трении двух материалов различной твердости коэффициент трения определяется усилием на срез более мягкого материала.

Из изложенного следует, что так называемая адгезионная теория Боундена применительно к пластикам требует уточнения. Адгезионные связи служат лишь для локализации процесса сдвигообразования в объеме материала. Следовательно, в суммарной силе трения преобладающую роль играет деформационная составляющая.

Специально вопрос о соотношении деформационной и адгезионной составляющих силы трения рассмотрен в работе Курицыной и Истомина [23]. Они исследовали трение сферического ползуна по гладкой плоскости. В качестве ползуна использовался шарик диаметром 6 мм из хромистой закаленной стали. По ширине дорожки трения b определялась площадь фактического контакта $S = b^3/12R$, где R – радиус шарика. Адгезионная составляющая силы трения определялась по уменьшению суммарной силы трения благодаря смазке поверхностей. При одинаковой нагрузке ширина постоянна как при трении со смазкой, так как и без смазки. Деформационная составляющая F_d пропорциональна b^3 , так как оттесняемого образца пропорционален b^3 . Повышение температуры приводит к

уменьшению деформационной составляющей силы трения. По разности $F - F_d$ определяется адгезионная составляющая силы трения.

Опыты Истомина и Курицыной относятся к условиям, при которых дорожка трения образуется в результате развития медленной вынужденноэластичной деформации. В этой области достаточно большие механические потери. Эти потери на гистерезис при упругой деформации являются отличительной особенностью трения полимеров в стеклообразном состоянии. У металлов потери такого рода пренебрежимо малы. При трении гладких поверхностей деформационные потери незначительны по сравнению с потерями на разрушение адгезионных связей.

Такака [24] методом полусферический индентор – полимер показал, что трение твердых полимеров связано с их деформационными свойствами в зоне контакта, а силы трения пропорциональна площади контакта. Под действием нормальной нагрузки в статике возле индентора образуется волна. Приложенная тангенциальная сила вызывает увеличение волны перед индентором. Используя простые модельные представления (модель Кельвина) для описания зависимости деформации – напряжение, автор получил следующее соотношение между скоростью скольжения v , временем релаксации τ и геометрией контакта

$$tv = \frac{r_1^2 - r_2^2}{2r_2} \quad (6)$$

где r_1 – радиус поверхности волны перед индентором; r_2 – радиус поверхности волны за индентором по ходу движения последнего. Порядок полученных значений t находится в разумных пределах. Деформационная составляющая по этим данным больше адгезионной, что совпадает с опытами Истомина и Курицыной [23].

1.7.1 Влияние нормальной нагрузки. Закон трения

В области изучения твердых полимеров нет единого мнения относительно вида зависимости силы или коэффициента трения от нагрузки, нет и четких значений коэффициента трения. Это связано с двумя обстоятельствами: во-первых, с использованием различных методов исследования (режимы нагружения, скорости скольжения, внешние условия и т. п.); во-вторых, с сильным различием между исходными физико-механическими характеристиками у исследуемых полимеров. В качестве примера рассмотрим хорошо исследованный фторопласт-4. Это материал, степень кристалличности которого колеблется в зависимости от технологии изготовления от 0,45 до 0,80 [25]. Принимая во внимание, что температура плавления этого материала равна 327 °С, а температура стеклования аморфной части – 120 °С, можно ясно видеть, в каком широком интервале могут меняться физические свойства в исходном состоянии. Фторопласт-4 имеет различные модификации кристаллической фазы.

Пименов и Поздняков [26] на большом экспериментальном материале показали, что $\mu = \text{const}$, т. е. справедлив закон Амонтона. Наименьшими коэффициентами трения по стали обладают полиэтилен ($\mu = 0,137$) и фторопласт-4 ($\mu = 0,049$). Для пары трения фторопласт по фторопласту $\mu = 0,037$, а для пары капрон по капрону $\mu = 0,62$. Причину этого изменения авторы не приводят. Для эластических материалов коэффициент трения полимера по полимеру также всегда выше, чем при трении по металлическим поверхностям. Однако в работах [27] было показано, что наблюдаются отклонения от закона Амонтона. В связи с этим были предложены эмпирические зависимости, степенные, двучленные, типа закона Кулона и другие.

Коэффициент трения твердых полимеров зависит от природы твердой поверхности. Пименов и Поздняков определили, что наибольший коэффициент трения наблюдается при трении полимер – полимер ($\mu = 0,41$). Это обусловлено большей площадью фактического контакта, развивающейся благодаря реологическим процессам на границе раздела. Изменение

коэффициента трения показывает на то, что адгезионной составляющей силы трения в общем случае пренебрегать нельзя.

Крагельским [28] было проведено одновременное изучение зависимости площади фактического контакта и силы трения от нагрузки. Измерялось трение покоя плексигласа, имеющего модуль упругости $2 \cdot 10^4$ кг/см². Он показал, что между силой трения и давлением наблюдается линейная зависимость, подтверждающая так называемый элементный закон Крагельского. Интересно отметить, что с ростом нагрузки возрастает фактическое давление, что свидетельствует, по мнению автора, о способности плексигласа к упрочнению. В работе [29] отмечено, что для полиэтилена для удельной нормальной нагрузки 140 кг/см² происходит изменение относительной площади фактического контакта ϕ и сила трения нелинейно растет с увеличением давления. Выше 140 кг/см² (предел холодной текучести фторопласта-4) наблюдается линейная зависимость $f(p)$ восстановленная (при $S = \text{const}$) первым слагаемым в уравнение Дерягина. Аналогичная зависимость наблюдается и для трения полимера. Иначе ведет себя полиэтилен. Для него зависимость $f(p)$ нелинейная. Это, по-видимому, связано с тем, что формирование площади контакта у полиэтилена происходит в области больших нагрузок. Вероятно, у полиэтилена в этих условиях происходит изменение кристаллической структуры. С другой стороны, возможно, имеет значение изменение упругих свойств материала, связанное с его упрочнением (повышением модуля упругости). Для полиэтилена этот эффект выражен достаточно сильно.

1.7.2 Влияние скорости скольжения

Крагельским и Щедровым [30] рассмотрено трение скольжения при условии, что деформация выступов зависит от времени и процесс деформирования материала может быть представлен уравнением:

$$\tau + r\tau = E\dot{y} + E\lambda\dot{y} \quad (7)$$

где τ – элементарная тангенциальная сила; r – скорость релаксации; E – модуль упругости; λ – скорость последействия, относящаяся к материалу поверхностного слоя; y – деформация. Окончательный результат теории выражается уравнением:

$$F = f + (\alpha + \beta v) \exp(-nv) \quad (8)$$

где α и β – постоянные.

При $v = 0$ сила трения равна F_0 . Функция (8) экстремальные данные при скорости скольжения:

$$v_{\max} = \frac{\beta - \alpha n}{\beta n} \quad (9)$$

Обобщенный

$$F_{\max} = f + \frac{\beta}{n} \exp\left(\frac{\alpha n}{\beta} - 1\right) \quad (10)$$

Величина f соответствует силе трения при неограниченном увеличении скорости скольжения, параметр α слабо зависит от давления и существенно зависит от природы материала, параметр β зависит от скользкости материала, параметр n представляет собой произведение эксперимента затухания на коэффициент вязкости. Для определения параметров, входящих в уравнение (8), необходимо определить следующие величины: модуль упругости, скорость релаксации, скорость последствия и произвести анализ упругих колебаний, возникающих при скольжении [30].

При больших скоростях скольжения (по отношению к скоростям релаксации) деформация твердого тела являются практически упругими, наличие же шероховатости приводит к возникновению упругих волн в зоне контакта при скольжении. Этот случай рассмотрен в теории Адиревича и

Блохинцева [31], которая показывает, что при большом механизме трения возникают диссипативные силы от скорости скольжения.

Анализируя эту теорию, Ахматов [32] отмечает, что его экспериментальные данные указывают на то, что генерация упругих волн не может быть единственной причиной трения; необходимо учитывать при трении, кроме того, другие виды взаимодействия, удельный вес которых подчас значителен.

Теория трения Адировича и Блохинцева может характеризовать процесс трения полимеров по твердой поверхности в области больших скоростей, так как скорость релаксации микрошероховатостей значительно меньше скорости их взаимодействия. Действительно, экспериментально наблюдается максимум на зависимости силы трения от скорости скольжения. Экспериментальные исследования дают различные зависимости силы трения от скорости скольжения. Причиной этого является высокая чувствительность функции $F(v)$ к физико-механическому состоянию поверхности скольжения [32].

В настоящее время достаточно хорошо исследована зависимость силы трения в области малых скоростей скольжения. Кунин и Ломакин [24] показали, что зависимость силы трения от скорости скольжения может быть как падающей, так и возрастающей, при этом большее значение имеют колебательные процессы, сопровождающие внешнее трение.

Зависимость силы трения от скорости скольжения, имеющую максимум, получили Ахматов [32], Костецкий и др. Левицкий дал теоретическое обоснование этой зависимости, принимая, что образование мостиков схватывания подчиняется закону мономолекулярной реакции и теории абсолютных скоростей реакций Эйринга.

Кузнецов предположил, что зависимость силы трения от скорости скольжения может быть объяснена влиянием наростов, образующихся при трении. Определяющим является степень устойчивости наростов: если устойчивость наростов возрастает, то сила трения увеличивается с

увеличением скорости скольжения и, наоборот, падает с падением устойчивости наростов.

Механизму образования наростов посвящена диссертационная работа Флерова. В этой работе показано, что на характер зависимости силы трения от скорости скольжения влияет нормальная нагрузка. При этом в области малых и средних нагрузок коэффициент трения постоянен либо изменяется по кривой с максимумом. Наличие максимума на зависимости $F(v)$ объясняется образованием наростов, степень развития которых зависит, в первую очередь, от температуры поверхности.

По данным работам [33], характер скоростной зависимости силы скольжения зависит от нормальной нагрузки, при больших давлениях наблюдается падающая зависимость, а при малых возрастающая.

Известно, что при всех условиях $\delta F/\delta h < 0$ и $dh/dv > 0$, где h – амплитуда относительного нормального перемещения поверхностей трения. Эти неравенства говорят о том, что с ростом амплитуды сила трения падает, а само значение h увеличивается с ростом скорости скольжения. Таким образом, возрастающая ветвь кривой $F(v)$ характеризуется выражением:

$$\frac{dF}{dv} = \frac{\delta F}{\delta v} * \frac{dh}{dv} + \frac{\delta F}{\delta h} > 0 \quad (11)$$

или, если принять $F = f_{\phi}S$, то:

$$f_{\phi} (\delta S/\delta h) (dh/dv) + S (\delta f_{\phi}/\delta v) > 0$$

$$\text{Всегда } \delta S/\delta h < 0, \delta F/dv > 0 \text{ и } \delta f_{\phi}/dv > 0$$

При $h = \text{const}$ движение устойчиво и $dF/dv > 0$ во всех случаях.

Условие максимума

$$f_{\phi} \frac{dS}{\delta h} * \frac{dh}{dv} + S \frac{\delta f_{\phi}}{\delta v} = 0 \quad (12)$$

говорит о том, что падение площади контакта с увеличением скорости скольжения компенсируется до точки максимума ростом удельной фактической силы трения f_{ϕ} с увеличением скорости.

В случае $dF/dv < 0$ падающая зависимость силы трения обусловлена уменьшением площади контакта.

Толстой показал, что при малых скоростях скольжения:

$$v = \frac{\mu \sigma_r \lambda^2}{2\eta z} \quad (13)$$

где σ – шаг неровностей; η – вязкость; z – повторяющаяся высота неровностей. Считая в первом приближении $S = N/\sigma_r$ и $\lambda^2/z =$ постоянными величинами, получим:

$$v < \sigma/2a\eta \quad (14)$$

где a – истинное напряжение сдвига.

Следовательно, пока внешнее трение определяется механизмом внутреннего, «реологического» трения, наблюдается возрастающая зависимость силы трения от скорости скольжения.

Вышеизложенный подход к обоснованию зависимости силы трения от скорости скольжения справедлив при трении любых материалов, но ограничен трением шероховатых поверхностей. При более тщательном рассмотрении необходимо учитывать, что площадь фактического контакта зависит от скорости скольжения в результате изменения не только расстояния между поверхностями, но и физико-механических свойств материала. В особенности это обстоятельство важно при трении полимеров.

Если рассматривать скоростную зависимость $F(v)$ как результат фактического взаимодействия поверхностей, то для упруго-пластического контакта (на это может указывать временная зависимость трения покоя) она может быть объяснена следующим образом. Во-первых, с ростом скорости (в области малых значений v) растет сопротивление на контакте, а при больших удельных нагрузках наблюдается аномальное вязкое течение, приводящее к более возрастанию коэффициента вязкости от скорости. Во-вторых, при малых скоростях скольжения наблюдается незначительное изменение площади фактического контакта за счет эффекта «раздваивания» и сминания шероховатостей; это особенно должно быть при больших давлениях. Следовательно, в области малых скоростей скольжения сила трения должна возрастать со скоростью [33].

В области больших скоростей скольжения упруго-пластичное ведет себя как упругое, а для упругого контакта сила трения не зависит от роста скорости скольжения либо уменьшается. Увеличение упругости приводит к существенному уменьшению площади фактического контакта и, следовательно, к снижению силы скольжения. Кроме того, при больших скоростях скольжения мало время контакта. Это приводит к дополнительному уменьшению силы трения. Необходимо, однако, добавить, что при больших скоростях нельзя пренебрегать температурным разогревом, который может пристать как к росту, так и к падению силы трения в зависимости от природы контакта. В промежуточной области скоростей конкуренция перечисленных фактов приводит к появлению максимума на кривой.

1.7.3 Влияние температуры

Зависимость силы трения от температуры имеет принципиальный характер при изучении природы и механизма трения твердых тел. Вместе с тем эта зависимость изучена слабо. Это связано, в основном, что в статических условиях температура определяет кинетику формирования площади фактического контакта и силу трения покоя, а в динамических условиях температура на контакте зависит, кроме того, от скорости скольжения.

В отличие от исследования зависимости $F(T)$ достаточно интенсивно развиваются работы по измерению температуры разогрева при трении [34]. Эти работы имеют большое практическое значение и подробно освещены в монографии Чичинадзе.

Трояновской было проведено изучение температурного градиента при трении и влияние его на коэффициент трения. Коэффициент трения, согласно ее данным, зависит от скорости скольжения:

$$\mu = \frac{\lambda I \alpha_0}{p v} \left(\frac{dT}{dz} \right) \quad (15)$$

где λ – коэффициент теплопроводности; dT/dz – градиент температуры; α_0 – коэффициент распределения тепловых потоков; p – давление; I – тепловая мощность трения; v – скорость скольжения.

Кроме вышеизложенного, закономерности внешнего трения твердых тел характеризуются зависимостью от шероховатости, внешней среды (пленок, и граничных слоев на поверхности трения), влиянием поверхностно-активных сред и т. п.

Механизм внешнего трения тесно связан с природой внутреннего трения, а именно с вязким сопротивлением контакта. С этой точки зрения, внешнее трение должно характеризоваться динамическим модулем, энергией активации процесса трения, временем релаксации и др. вязкое сопротивление контакта, определяемое пластической деформацией монокристаллических и поликристаллических твердых тел, связано с дислокационными процессами. Так, дефекты структуры, возникающие в процессе деформации в точках контакта, тормозят дислокацию. Величина трения покоя монокристаллов и поликристаллов связана с пределом ползучести. Хотя релаксационные процессы и другие проявления несовершенств твердых тел изучены достаточно хорошо, большинство работ в области внешнего трения не связаны с этими кривыми. Все же представления о качественном различии внешнего и внутреннего трения несостоятельны. Внешнее трение отличается от внутреннего главным образом наличием поверхности раздела, а в первом приближении учитывается площадью фактического контакта.

1.8 Применение смазочных материалов в парах трения

Лейбниц (1646-1716 гг.) впервые не только математически описал разницу между трением скольжения и трением качения, но и сформулировал требования к специальным задачам смазки [35].

Появление паровой машины и ускорение технического прогресса в начале XIX века обусловили проведение обширных экспериментальных и теоретических исследований трения при жидкостной и граничной смазке.

Одним из высших достижений теории трения при жидкостной смазке является решение задачи о течении жидкости в тонком зазоре между твердыми телами (дифференциального уравнения Рейнольдса – 1886 г.) и проведение экспериментальных исследований гидродинамичной подъемной силы, выполненные в конце XIX века Тауэром, Петровым и позже Фальцем. Позже (1902 г.) была установлена единая характерная зависимость коэффициента трения в подшипнике скольжения от скорости скольжения и свойств смазочного материала (Штрибек), а также получено приближенное решение уравнения Рейнольдса для общего случая (Холланд, 1959).

В то время как трение при жидкостной смазке, с точки зрения теории и эксперимента, представляет собой достаточно подробно изученную область, в области трения при граничной смазке остается еще много нерешенных задач, связанных с проблемой смазки [36].

Первые представления о механизме смазки базировались на том положении, что смазочный материал, разделяющий трущиеся поверхности, обладает низкой сдвиговой прочностью. Он должен быть термостойким и прочно сцепляться с поверхностью твердого тела. Современные знания о смазке выходят далеко за рамки этих представлений. При оценке функциональной пригодности конструкций в настоящее время должны учитываться деформация и изменения твердых тел и их поверхностей, на

которые наносится смазочный материал. Необходимо учитывать также изменения самого смазочного материала.

Так, например, при трении в режиме граничной смазки и больших нормальных нагрузках развивающаяся сила трения определяется не только начальной прочностью при сдвиге, но и пьезокоэффициентом и сопротивлением деформации материала, находящегося под смазочным материалом.

Результаты исследований Боудена и Тейбора [37] показали, что произведение площади среза и сопротивления срезу должно быть минимальным, чтобы коэффициент трения также был минимальным. Это может быть обеспечено выбором смазочного материала, соответствующего конкретным условиям. Сухов [38] доказал, что коэффициент трения зависит от толщины масляной пленки.

На смазку оказывают влияние многие факторы [39]. Известно большое число параметров смазочного материала, например, плотность, зависимость вязкости от температуры, коэффициент нейтрализации, число омыления, температура вспышки, температура горения, склонность к коксованию, содержание воды, а также, в частности, параметры текучести пластичных смазочных материалов [40].

Большое влияние на смазку оказывает зависимость вязкости смазочного материала от температуры. Харди и Дублидэй [41] вывели принципиальную зависимость коэффициента трения от температуры смазочного материала. Она заключается в том, что коэффициент трения уменьшается по мере того, как температура смазочного материала повышается, приближаясь к температуре плавления. Этот процесс необратим и при снижении температуры ход зависимости не повторяется. Коэффициент трения смазочного материала, находящегося в жидком состоянии, сохраняется в широком диапазоне температур.

У смазочных материалов с ярко выраженными адсорбционными свойствами (например, у полярных углеводородов) или при химических

взаимодействиях смазочного материала с металлическими поверхностями при изменении температуры в диапазоне, лежащем так называемой температуры дезориентации, коэффициент трения также меняется. При достижении и превышении этой температуры происходит разрушение смазочного материала, вследствие чего его защитные свойства значительно снижаются или вообще исчезают. В результате коэффициент трения и износ очень резко возрастают.

Влияние скорости скольжения на коэффициент трения при наличии жидкой смазочной пленки подробно исследовано Клейтоном [42] для случая малых скоростей. Увеличение коэффициента трения при росте скорости скольжения объясняется зависимостью вязкости от скорости. В области высоких скоростей скольжения коэффициент трения слабо возрастает при увеличении скорости.

В диапазоне обычных на практике давлений для трения в режиме граничной смазки в первом приближении коэффициент трения можно считать не зависящим от удельного давления, т. е. для условий смазки справедлив закон Амонтона, и коэффициент трения в основ определяется пьезокоэффициентом.

В режиме полужидкостной смазки, т. е. когда на части поверхности возникает гидродинамическая подъемная сила, коэффициент трения при изменении шероховатости и нагрузки может пройти даже через максимум. Это опять связано с переходом от одного механизма к другому [38].

Можно следующим образом оценить влияние смазки на процесс трения в режиме полужидкостной граничной смазки. Также параметры смазочного материала, как сопротивление срезу, пьезокоэффициент, шероховатость – но не твердость по Бринеллю и модуль упругости индентора – влияют на соотношение адгезионной и деформационной составляющих коэффициента трения. При этом изменяется и соотношения соответствующих механизмов нарушения фрикционных связей (упругая и пластическая деформация, адгезионный отрыв и др.) При обильном

смазывании уменьшается прочность слоя смазочного материала, что, однако, не приводит к увеличению износа. В противном случае увеличение износа должно было бы привести к повышению работы деформации в окисных пленках и, как следствие, к росту деформационной составляющей коэффициента трения, что не наблюдается.

Для повышения износостойкости необходимо увеличить прочность окисных пленок, т. е. их способность выдерживать многократное деформирование без нарушения. Выполнение этих требований представляет основную трудность при разработке новых смазочных материалов. Кроме того, смазочные материалы должны обеспечить, по возможности, равномерное распределение контактных давлений по поверхности трения, что предотвращает возникновение локальных напряжений, приводящих к снижению износостойкости.

Учитывая сложность процессов, протекающих при трении со смазочным материалом, для выбора последнего предложены следующие критерии и параметры [43].

1. Шкала смазочной способности Фогга и Ханвиккса.
2. Шкала смазочной способности Б. В. Дерягина и Е. Ф. Пичугина, отражающая изменение шероховатости за счет смазочного материала.
3. Критерий Н. М. Захаевой, в который входят разность работ, затрачиваемых на преодоление сил трения при наличии смазочного материала и без него, а также толщина изношенного слоя и время изнашивания.
4. Критерий оценки по Б. В. Дерягину и Н. А. Кротовой на основе учета адгезионной прочности смазки.
5. Критерий оценки по П.А. Ребиндеру, учитывающий изменение прочности окисных пленок вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ

Под смазочной способностью следует понимать комплекс свойств, которые характеризуют поведение тонкой пленки смазочного материала на

поверхности в процессе трения. Она определяется в основном коэффициентом трения. Чем меньше коэффициент трения, тем лучше смазочная способность, которая специфична для конкретных пар трения, смазочных материалов, условий нагружения.

Полимерные материалы применяют для изготовления подшипников скольжения насосов, реакторов и другого оборудования, колец торцовых уплотнений, распределительных шайб барабанных вакуум-фильтров и ряда других ответственных деталей.

В связи с тем, что полидициклопентадиен обладает высокой химической стойкостью, в последнее время нашли применение антифрикционные композиции на его основе. Введение графита, кокса, дисульфида молибдена, нитрита бора и т. п. повышает прочностные свойства материалов на его основе, оставляя высокую стойкость в агрессивных средах.

2 Объект и методы исследования

2.1 Материалы и реактивы

Объектами исследования служили образцы дициклопентадиена (Uniwis, Китай), нестабилизированного и стабилизированного фенольными антиоксидантами фирмы BASF (рис. 7) [46]. Мономер для исследования готовили растворением точных навесок антиоксидантов в дициклопентадиене. Дициклопентадиен предварительно перегоняли с натрием. В качестве катализатора метатезисной полимеризации использовали рутениевый катализатор Ховейды-Граббса 2-го поколения.

2.1.1 Дициклопентадиен

Дициклопентадиен (трицикло додека-3,8-диен) – является бесцветным кристаллическим веществом с резким запахом. Молекулярная масса ДЦПД – 132,20. Существует в виде эндо- и экзо-изомеров. Эндо-изомер является промежуточным веществом, это бесцветные кристаллы с резким запахом; температура плавления 32,5 °С, температура кипения 172,8 °С, 65 °С/50 мм рт. ст.; $d_4^{32,6}$ 0,9773; $DH_{пл}^0$ 15,835 кДж/кг, $DH_{исп}^0$ 321,8 кДж/кг (при 172,8 °С), $DH_{гор}^0$ – 44170 кДж/кг; растворим в органических растворителях; растворимость в воде 2,5 % [47].

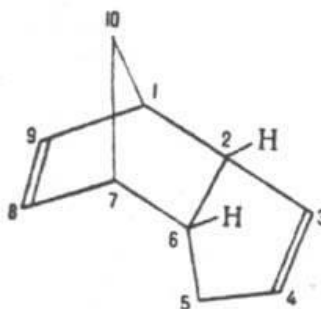


Рисунок 10 – Структурная формула дициклопентадиена

При температуре 150 °С и выше происходит разложение дициклопентадиена до циклопентадиена. Он хорошо присоединяет галогены,

водород, воду, карбоновые кислоты и другие, причем реакции протекают предпочтительно по более активной норборненовой связи (C_8-C_9). В результате димеризации цикlopentadiена образуется эндо-изомер при температуре 0-130 °C (Рис. 11).

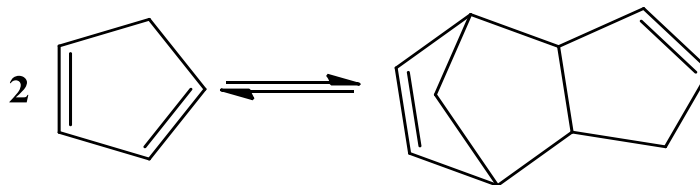


Рисунок 11 – Реакция Дильса-Альдера

Дициклопентадиен является побочным продуктом производства этилена и пропилена при высокотемпературном пиролизе нефтяных фракций. Выделяемая из продуктов пиролиза фракция C_5 , которая содержит цикlopentadiен, нагревается 1-3 часа при 100-130 °C для более полного превращения цикlopentadiена в дициклопентадиен. Затем отгоняются низкокипящие компоненты, и выделяется фракция, содержащая 60-70 % дициклопентадиена. Более чистый продукт (ДЦПД) получают дополнительной перегонкой или через стадии деполимеризации и последствием димеризации. Дициклопентадиен выделяют также из продуктов переработки каменно-угольной смолы. В лабораторных условиях экзо-дициклопентадиен (т. пл. 19 °C) получают из эндо-дициклопентадиена присоединением бромоводорода по норборненовой связи $C=C$, которая сопровождается перегруппировкой Вагнера-Меервейна, с последствием дегидробромирования. Также дициклопентадиен используется для получения адамантана и его производных, для производства пестицидов, тройных этилен-пропиленовых каучуков, в виде промежуточного продукта при получении гидравлических жидкостей, компонентов парфюмерных композиций, антиоксидантов для резин и модификатора синтетических смол. У эндо-дициклопентадиена температура вспышки – 41 °C, температура самовоспламенения – 510 °C. Эндо-дициклопентадиен раздражает слизистые оболочки глаз. Экзо-форма дициклопентадиена намного активнее, чем эндо-

форма, что связано со стерическими особенностями [48]. Молекула ДЦПД содержит 2 цикла – норборненовый и пентеновый циклы, которые имеют двойные связи. Двойная связь норборненового кольца более активна и легко вступает в реакции присоединения, в том числе с кислородом воздуха. Именно эта причина позволяет мономеру ДЦПД с легкостью окисляться на воздухе, и требует введения стабилизаторов или хранения и работы с ним в инертной атмосфере.

2.1.2 Антиоксиданты

Агидол-1 (2,6-(1,1-диметил этил)-4-метилфенол ($C_{15}H_{24}O$)) – бесцветное, летучее, легко возгоняемое кристаллическое вещество. Он легко растворяется в ацетоне, этаноле, предельных углеводородах, бензоле, сложных эфирах, $M_w = 220,35$. 2,6-(1,1-диметил этил)-4-метилфенол (рис. 12) обладает свойствами пространственно-затрудненных фенолов. При взаимодействии агидола-1 с окислителями образуется стабильный феноксильный радикал, в результате чего ингибируется радикально-цепное окисление. [49]

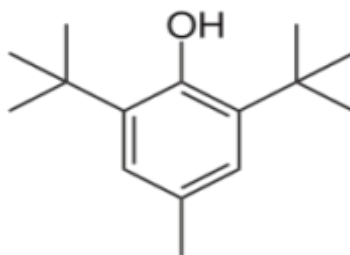


Рисунок 12 – Структурная формула Агидол-1

Иргафос-168 (Три (2,4-ди-тетрабутилфенил) фосфит эфир ($C_{42}H_{63}O_3P$)) (рис. 13) является гидролитически стабильным фосфитом, $M_w=647,45$. Используется в качестве вторичного антиоксиданта, реагирует в процессе обработки с гидроперекисью, образующихся окислителей. Предотвращает процесс деструкции и расширяет производительность первичных антиоксидантов. Диапазон применения иргафос-168 в сочетании с другими

антиоксидантами включает полиолефины и сополимеры олефина, такие как полиэтилен, полипропилен, полибутен и этилен-винилацетата сополимеры, а также поликарбонаты и полиамиды.

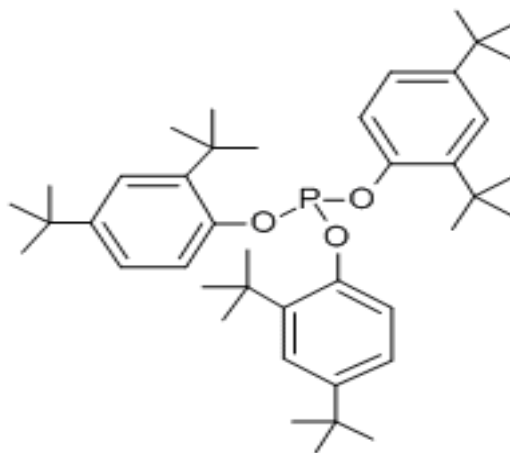


Рисунок 13 – Структурная формула Иргафос-168

Иргафос-168 является слабо летучим и, в частности, устойчив к гидролизу. Это защищает полимеры от старения, которые склонны к окислению и предотвращает обесцвечивание. [49]

2.1.3 Катализатор Ховейды-Граббса.

Катализаторы Граббса – это рутениевые катализаторы, которые проявляют высокую реакционную активность во многих процессах, а также обладают высокой толерантностью к функциональным группам. У них низкая чувствительность к воздуху, влаге и незначительным примесям в растворителях.

Получаемые полимеры с данным катализатором могут быть использованы в качестве конструкционных изделий. Катализатор метатезиса представляет собой [1,3бис-(2,4,6-триметилфенил-2-имидазолидинилиден) дихлоро(2-(N, N-диметиламинометил)-4, 5-диметоксибензилиден) рутений (рис. 14).

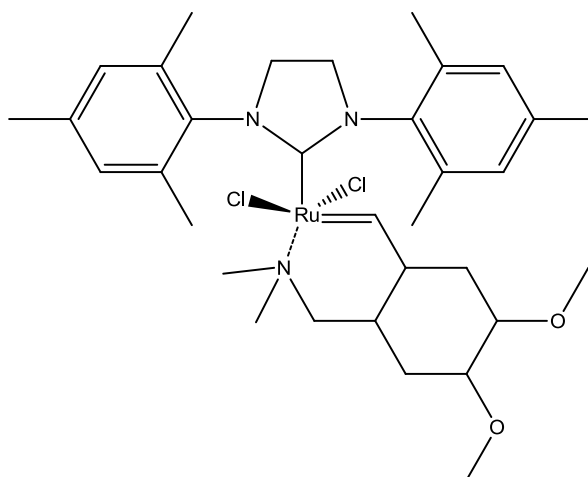


Рисунок 14 – [1,3бис-(2,4,6-триметилфенил-2-имидазолидинилиден] дихлоро(2- (N, N-диметиламинометил)-4, 5-диметоксибензилиден) рутений

Способ получения данного катализатора заключается в том, что [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден] дихлоро (2-изопропоксифенилметилден) рутения (катализатор Граббса II-го поколения) подвергают взаимодействию с 2-(N,N-диметиламинометил)-4,5-диметоксистиролом в толуоле при нагревании в инертной атмосфере. Способ метатезисной полимеризации с раскрытием цикла циклических олефинов характеризуется тем, что полимеризацию осуществляют с использованием заявленного катализатора при мольном соотношении катализатор:мономер от 1:70000 до 1:300000. Технический результат выражается в улучшении растворимости и устойчивости катализатора в мономерах и растворителях, тем самым расширяя круг применяемых мономеров, а также в снижении расхода катализатора и возможности осуществлять контроль времени начала процесса полимеризации [50].

2.1.4 Полиметилсилоксановые жидкости

Полиметилсилоксановые жидкости (ПМС) имеют широкий диапазон рабочих температур (от -40°C до +200°C). ПМС отличаются от минеральных масел малой зависимостью вязкости и сжимаемости от температуры - даже

лучшие сорта минеральных и синтетических масел изменяют вязкость в своем эксплуатационном температурном диапазоне в тысячи раз.

У полиметилсилоксановых жидкостей хорошее разделяющее действие, которое обусловлено их текучестью и связано со способностью легко образовывать пленки на самых разных поверхностях.

ПМС обладают хорошей химической инертностью, низким поверхностным натяжением - способностью подавлять пенообразование, а также водоотталкивающими и диэлектрическими свойствами.

Кроме того, они низко летучие жидкости, стабильны против срезающих нагрузок, высоко устойчивы к окислительным и термическим разложениям. ПМС являются взрывобезопасными, трудногорючими, экологически безопасными жидкостями. Полисилоксановые жидкости являются прозрачными, без вкуса и запаха, не вызывают негативную психологическую реакцию у человека, а также стабильны при использовании или хранении.

Применение полиметилсилоксановых жидкостей:

- термостойкие антиадгезионные (разделительные) средства - для пресс-форм в производстве РТИ и пластмасс, обработки конвейерных лент;
- смазки в системах трения металл-пластик, механическая аппаратура;
- высоко- и низкотемпературные теплоносители для приборов;
- хороший диэлектрик (трансформаторы, конденсаторы, изоляция контактов);
- пластификатор для различных эластомеров;
- в производстве бытовой химии (составов по уходу за обувью и др.), красок, лаков, политуры, полирующих составов и мастик;
- в производстве косметических средств (в составах по уходу за волосами и губных помадах), фармакологии и медицине [51].

2.1.5 Полимеризация

Полимеризацию ДЦПД на различных стадиях термоокислительного старения (ТОС) проводили в стеклянных трубках, при соотношении мономер:катализатор = 15000:1 масс.част. Полимеризация ДЦПД проводилась в стеклянных трубках в присутствии рутениевого катализатора при массовом соотношении катализатор:мономер 1:15000 [52]. Полимеризацию вели в масляной бане (ИКА) в течение 1 ч при градиентном нагреве от 80 до 175 °С, с последующей выемкой и охлаждением стеклянных трубок до комнатной температуры. После охлаждения образцы извлекали и анализировали.

2.2 Оборудование

2.2.1. Высокотемпературный трибометр – ТНТ-S-AX0000

Высокотемпературный трибометр (PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-S-AX0000) – прибор, основанный на принципе трения индентора о поверхность. Индентор упирается в откалиброванный тензодатчик. Тензодатчик – прибор основан на преобразовании прикладываемой нагрузки в электрический ток. С тензодатчика информация поступает на компьютер, отображение на мониторе выводится с помощью специальной программы.

Прибор измеряет коэффициент трения, износостойкость материалов, интенсивность износа в больших температурных интервалах, смазывающих жидкостях и газовой среде. Контроль высокотемпературного трибометра ведется персональной вычислительной машиной. При этом обеспечивается управление работой прибора, измеряемые величины отображаются в режиме реального времени. Программное обеспечение производит расчет износа образца и свидетеля [53].

Производитель: CSEM (Швейцария).



Рисунок 15 – Высокотемпературный трибометр (PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000)

Методика измерения

Высокотемпературный трибометр обеспечивает реализацию измерительных методик «Стержень на диске» и «Шар на диске» – соответствие методикам тестирования ASTM G99 и DIN 50324.

Исследуемый образец закрепляется на вращающемся диске (рис. 16), далее фиксируют нагревающий элемент, позволяющий вращающемуся диску нагреваться до температуры 800 °С.

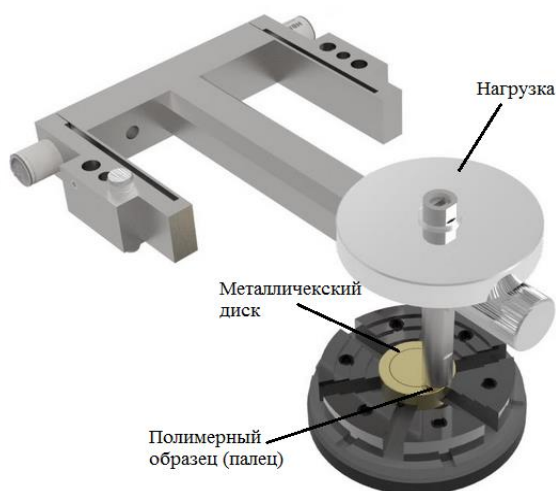


Рисунок 16 – Измерительная методика «Стержень-по-диску»

Коэффициент трения определяется во время теста путем измерения прогиба эластичного рычага. Износ исследуемого образца определяется

путем измерения трека образованного в результате действия неподвижного индентора на вращающийся образец [54].

Таблица 1 – Технические характеристики трибометра

Характеристики	Значения
Максимальная температура образца	до 800 °С
Нагрузка на индентор	(1-60) Н
Разрешение по нагрузке	10 мН
Сила трения	до 10 Н
Частота вращения	1-1500 об/мин
Диаметр и высота диска	r=55 мм, h=10 мм
Программное обеспечение	Microsoft Windows

2.2.2. Трехмерный профилометр – STIL

Морфологию поверхности исследуют с применением бесконтактного 3D-профилометра (MICRO MEASURE 3D station).

Профилометр (рис. 17) работает следующим образом. Световой пучок диаметром 2 мкм освещает поверхность импульсами с частотой 30 Гц, 100 Гц, 300 Гц или 1000 Гц. Частота световых импульсов выбирается в зависимости от интенсивности отражённого света и зависит от состояния поверхности (шероховатости, степени блеска или черноты). Пучок света генерируется галогенной лампой. Затем по волоконно-оптическому проводнику пучок переходит в датчик, где он формируется в луч. Высота выступов и впадин определяется из разности интенсивностей падающего и отражённого света. Шероховатость поверхности вычисляется из профиля, зарегистрированного на отрезке определённой длины.

Трёхмерное изображение поверхности формируется в результате многократного, последовательного перемещения поверхности исследуемого образца под датчиком. Анализ полученных профилей производился с использованием компьютерной программы [55].



Рисунок 17 – бесконтактный 3D-профилометр
(MICRO MEASURE 3D station) – STIL.

Методика измерения

Для прямых измерений применяют технологию вычитания двух разных отражений из оптически прозрачной пленки, либо интерферометрический метод для очень тонких пленок. Для оптически непрозрачных пленок используется метод измерения высоты шага для расчета толщины пленки в том случае, если часть поверхности не имеет покрытия. Прибор идеален для измерений шероховатости, благодаря небольшому размеру светового пятна.

Таблица 2 – Технические характеристики профилометра

Характеристики	Значения
Размер зоны сканирования, мм	X=100, Y=100, Z=50
Минимальный размер шага (X и Y), мкм	0,1
Максимальная скорость перемещения по осям X и Y, мм/сек	20
Диапазон измеряемых глубин при использовании различных сенсоров CHR150N2/разрешение по оси Z, мкм	(0-20)/0,001; (0-80)/0,003; (0-300)/0,01
Максимальная скорость сбора данных, точек/сек	1000
Программное обеспечение	Mountains Map Universal v.2.0.13

Назначение и область применения

- Бесконтактные измерения различной глубины с использованием набора компактных оптических датчиков.
- Для точных позиционирований и сканирований поверхности предмета выбирают одну, две или три оси движения.
- Анализирует твердые и мягкие образцы, в том числе и оптически прозрачные.
- Рассчитывает расстояния, площади, объемы отдельных массивов и объектов.

Прибор полностью автоматизирован и оснащен мощным программным обеспечением, управляющим процессом сканирования образца, записью данных, их математической и графической обработкой. Программное обеспечение включает 260 различных функций обработки результатов измерений [55].

Трехмерный профилометр выполняет множество функциональных возможностей: анализирует морфологию поверхности; определяет структурные и фазовые составляющие стали, чугуна, цветного металла, диэлектрические включения в металле, гранулометрический анализ порошков и пор; анализирует толщину нанометровых слоев материала; исследует металлографический анализ методом сравнения с эталонами.

Производитель: STIL (Франция).

2.2.3 Исследование образцов на трёхмерном профилометре

Помещаем образец на трёхмерный профилометр. Проводим тест. Затем с использованием компьютерной программы Mountains Map Universal определяем площадь трека и получаем трёхмерные изображения поверхностей образцов с треком.

S_a – является средней арифметической шероховатостью (рис. 18). Данный параметр характеризует среднее арифметическое отклонение

значений пиков и впадин на профиле от средней линии. При помощи S_a можно определить, являются ли отклонения вершинами или впадинами. Чем меньше значение средней шероховатости поверхности, тем ровнее поверхность.

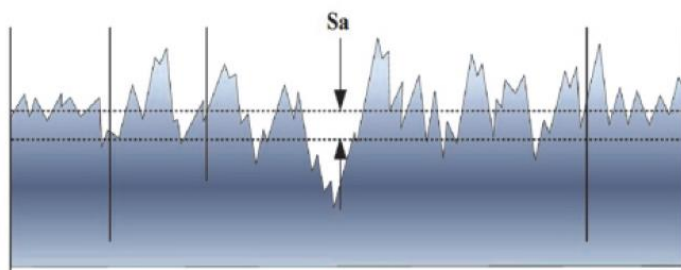


Рисунок 18 – Среднее арифметическое отклонение значений пиков и впадин на профиле от средней линии

$$S_a = \left(\frac{1}{N^2} \right) \sum |Z(i, j) - Z_{mean}|,$$

$$Z_{mean} = \frac{1}{N^2} \sum Z(i, j).$$

где

S_q – является среднеквадратическим отклонением профиля (СКО). Данный параметр характеризует дисперсию случайной величины и характеризует рассеяние отдельных ее значений от центра распределения.

$$S_q = \left\{ \left(\frac{1}{N^2} \right) \sum (Z(i, j) - Z_{mean})^2 \right\}.$$

S_p – максимальная высота пика профиля

S_v – максимальная глубина пика профиля

S_t – является максимальным расстоянием между максимальной высотой пика и максимальной глубиной пика. Максимальный перепад высот происходит между верхними и нижними точками поверхности профиля. Данный параметр соответствует толщине поверхностного слоя, который заключен между плоскостями, проходящими через самую низкую и самую высокую точку поверхности. Ниже этого слоя лежит сплошной материал.

S_{sk} – если данный параметр равен нулю, то распределение по высоте по профилю симметрично, например, Гауссово распределение

S_{ku} – данный параметр – эксцесс описывает остроту распределения высоты, распределение Гаусса имеет эксцесс примерно 3 (три). Более широкие распределения имеют эксцесс меньше 3, более узкие распределения больше 3. Высокие пики или глубокие впадины будут сильно влиять на эксцесс.

S_z – является средним абсолютным значением пяти наивысших пиков и пяти самых глубоких впадин (рис. 19). Данный параметр характеризует шероховатость поверхности по пяти выбранным максимальным высотам и впадинам. [56]

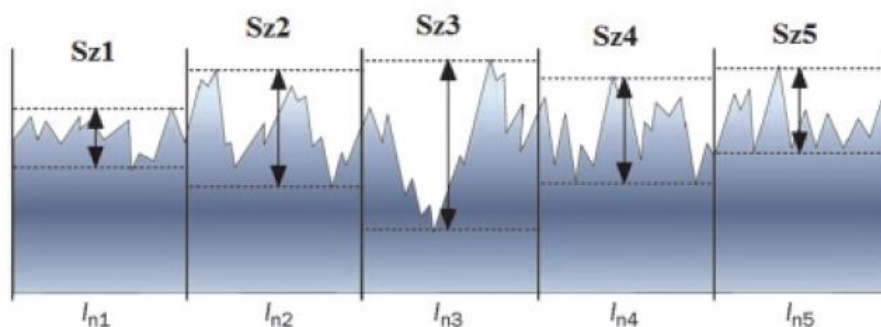


Рисунок 19 – Среднее абсолютное значение пяти наивысших пиков и пяти самых глубоких впадин

2.2.4 Шлифовально-полировальный станок ATM SAPHIR 520

Реализует весь процесс шлифовки, начиная с грубой шлифовки, заканчивая мягкой полировкой для подготовки образца. Обрабатывается от 1 до 6 образцов за 1 цикл. Эта машина легка в эксплуатации и является экономичным вариантом при работе с образцами. Она является идеальным инструментом для использования на заводах, в научных исследовательских институтах и лабораториях. [56]



Рисунок 20 – Шлифовально-полировальный станок ATM SAPHIR 520

Автоматический шлифовально-полировальный станок оснащен одним полировочным диском. Скорость вращения диска регулируется от 50 до 600 об/мин.

Таблица 3 – Технические характеристики шлифовально-полировального станка

Характеристики	Значения
Питание	220V, 50 Hz
Диаметр шлифовальных дисков	250 мм
Скорости вращения	50-600 об/мин
Диаметр диска полировки	200 мм
Размеры	470 × 475 × 620 мм

2.3 Методы испытаний

2.3.1 Притирание полимерного пальца

Делаем притирание полимерного пальца (рис. 21) на наждачной бумаге HERMES R2500 (0,08 мкм), подложив под наждачную бумагу заготовленный металлический диск.

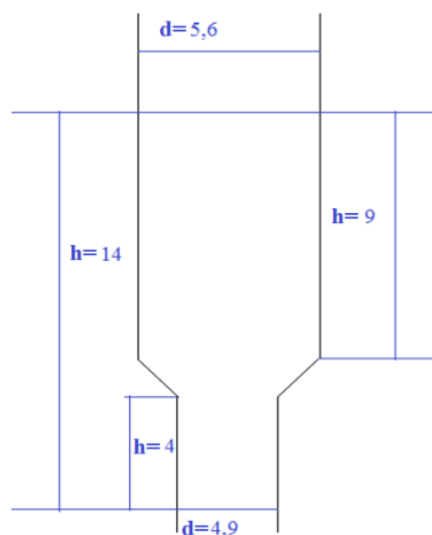


Рисунок 21 – Вид образца (индентор)

Условия притирания полимерного пальца:

- радиус 11 мм: 1000 оборотов, нагрузка 10 Н (средняя), температура комнатная, скорость 15 см/с;
- радиус 7,8 мм: 1000 оборотов, нагрузка 10 Н (средняя), температура комнатная, скорость 15 см/с.

2.3.2 Притирание металлического диска

Делаем притирание металлического диска (рис.22) на наждачной бумаге HERMES с зернистостью 30 мкм с помощью шлифовально-полировального станка.

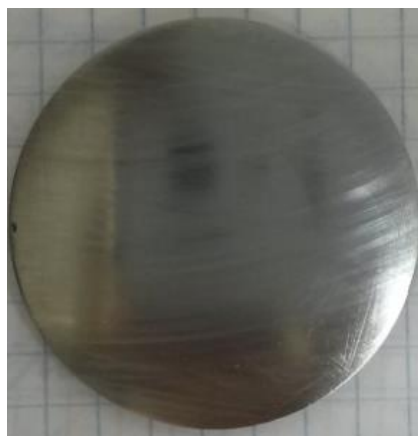


Рисунок 22 – Металлический диск – сталь Р6М5

Условия притирания металлического диска:

- линейная скорость 50 оборотов/мин;
- радиус 85 мм;
- длительность 30 сек.

2.3.3. Измерение шероховатости и профиля поверхности полимерного индентора и металлического диска

Металлический диск и палец протираем чистой мадаполамовой (безворсовой) салфеткой, смоченной в этаноле. Ждем когда все подсохнет и устанавливаем микрометр, проверяем вручную диапазон измерения показаний (крутим динамическую часть рукой и смотрим на микрометр). Если диапазон слишком широкий (50-60 мкм) то стабилизируем динамическую часть, заново проверяем. Начинаем эксперимент при показаниях 10-20 мкм.

Условия измерения шероховатости металлического диска и 3D поверхности:

- полосы направлены вперед;
- диапазон 10 мм;
- 3D, шаг 3 мкм, 0,5*0,5, 168 профилей.

2.3.4. Испытание износостойкости полимера

Трибологические испытания и исследования сравнительной износостойкости полимерных проводились по схеме «индентор-по-диску» в условиях «сухого» трения при неизменном удельном давлении в зоне фрикционного взаимодействия. Для проведения испытаний применялся комплекс оборудования. Диски изготавливались из стали Р6М5 с

последующей приработкой поверхности на шлифовальном диске зернистости 30 мкм. После приработки диски имели шероховатость $0,056 \pm 0,001$ мкм.

Испытания проводились:

- Нагрузка на трибосопряжение 1, 2, 3, 5, 7, 8, 10, 13, 15, 16, 17, 18 Н, скорость 15 см/с, радиус 11 мм, длина пробега 700 м.
- Линейная скорость 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 57 см/с, нагрузка 10 Н, радиус 11 мм, длина пробега 700 м.
- Температура 25, 40, 60, 80, 100, 120, 130 °С, нагрузка 10 Н, радиус 11 мм, линейная скорость 15 см/с, длина пробега 700 м.
- Длина пробега 700, 1400, 2100, 2800, 3500 м, нагрузка 10 Н, радиус 11 мм, линейная скорость 15 см/с.
- Шероховатость диска 0,08, 0,18, 0,15, 0,11, 0,08 мкм, нагрузка 10 Н, радиус 11 мм, скорость 15 см/с, длина пробега 700 м.
- Граничные смазочные материалы ПМС-53, ПМС-100, ПМС-200, ПМС-10000, ПМС-30000, ПМС-60000, нагрузка 10 Н и 18 Н, радиус 11 мм, скорость 15 см/с, длина пробега 700 м, шероховатость металлической поверхности 0,15 и 0,08 мкм.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Высокий уровень научно-технического прогресса требует новых материалов, которые должны обладать высокой механической прочностью, стойкостью к химическому и термическому воздействию.

Мономер ДЦПД с легкостью окисляется на воздухе и требует введения стабилизаторов или хранения и работы с ним в инертной атмосфере.

Введение добавок (антиоксидантов) существенно повышает стабильность полимеров, стойкость его к внешним воздействиям, расширяя области применения изделий и удлиняя сроки их эксплуатации. Применение стабилизаторов повышают эффективность переработки изделий.

В таблице 17 приведена оценка конкурентов, где Φ – разрабатываемый проект, k_1 – полидициклопентадиен без добавления антиоксидантов, k_2 – полидициклопентадиен с добавлением антиоксидантов [61].

Таблица – 17 Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		B_{Φ}	B_{k1}	B_{k2}	K_{Φ}	K_{k1}	K_{k2}
1	2	3	4	5	7	8	9
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Внутреннее давление	0,22	5	4	4	1,1	0,88	0,88
2. Температура максимума плавления	0,09	5	5	5	0,45	0,45	0,45
3. Достаточная дозировка	0,05	5	5	4	0,25	0,25	0,2
4. Температура эксплуатации	0,11	4	4	3	0,44	0,44	0,33
5. Совместимость с антиоксидантом	0,18	4	4	3	0,72	0,72	0,54

6. Насыщенность цвета	0,04	5	4	5	0,2	0,16	0,2
7. Стабильность при хранении, переработки и эксплуатации	0,16	4	5	5	0,64	0,8	0,8
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,08	5	4	4	0,24	0,22	0,22
2. Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	3	0,28	0,34	0,34
Итого	1	41	40	36	4,32	4,26	3,96

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1 [57].

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_j$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_j – балл i -го показателя.

Получением полидициклопентадиена в России занимаются компании «Отис Тарда» (г. Днепропетровск), НПК «Полимер-комплекс» (г. Москва). ОАО Химпром (г. Новочебоксарск) производит антиоксиданты для резин, НПО Лакокраспокрытие (г. Москва) применяет стабилизаторы полимеров от УФ-излучения.

На данный момент в России нет предприятий, которые бы в полной мере занимались производством полидициклопентадиена. Поэтому при коммерциализации данного проекта на российском рынке появится качественный полимер, который до этого можно было купить только за рубежом. А положительными характеристиками использования стабилизаторов является чистота конечного продукта, безопасность и хорошая совместимость с мономером. Также для достижения положительного эффекта от добавления стабилизатора, необходимо меньшее количество стабилизатора.

4.1.2 SWOT-анализ

SWOT – (Strengths Weaknesses Opportunities Threats – сильные и слабые стороны, возможности и угрозы) – является комплексным анализом для научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяется для исследований внешней и внутренней среды проекта. Он делится на несколько этапов.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Дадим трактовку каждому из этих понятий [61]

Результаты первого этапа SWOT-анализа рекомендуется представлять в табличной форме (табл. 18).

Таблица 18 – Матрица SWOT

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. В качестве сырья используются побочные продукты пиролиза и отходы при получении полидициклопентадиена. С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. С3. Долгосрочность продукции по сравнению с другими полимерными материалами.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Сложность прогнозирования цен на сырье. Сл2. Отсутствие достаточного финансирования проектов Сл4. Отсутствие рекламы получаемого материала.
Возможности: В1. Появление спроса на продукт. В2. Рост некоторых сегментов рынка, являющихся потенциальными потребителями. В3. Организация крупномасштабной переработки побочных жидких продуктов	С1. Получение сшитых материалов с высокой износостойкостью по сравнению с существующими товарами. С2. Ведется постоянная разработка новых материалов для улучшения показателей качества. С3. Реклама проекта, ведущая за собой спрос на рынке товара.	Сл.1 Малый объем производства и отсутствие рекламы приводит к снижению конкурентоспособности. Сл2. Отсутствие некоторых необходимых оборудования для проведения опытов

пиролиза и вторичная переработка побочного продукта в результате синтеза дициклопентадиена		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Ограничения на экспорт технологии У3. Рекламная деятельность конкурентов	С1. Повышение качества получаемого материала приводит к росту спроса и конкурентоспособности. С2. Снижение зависимости от внешних рынков С3 Создание высококонкурентного материала на рынке.	Сл1. Отсутствие рекламы на данный продукт

Далее строим интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Использование этой матрицы возможно в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «–» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «–». Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 19.

Таблица 19 – Интерактивная матрица проекта

	Сильные стороны проекта				
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	0	+	+	+
	B2	0	+	+	+
	B3	0	0	+	+
	B4	+	0	+	0
	Слабые стороны проекта				
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	B1	-	+	0	0
	B2	0	+	+	+
	B3	+	-	-	+
	B4	-	0	+	0
	Сильные стороны проекта				
Угрозы		C1	C2	C3	C4
	У1	-	+	+	0
	У2	0	0	+	+
	У3	0	-	0	-
	У4	-	0	+	+

	Слабые стороны проекта				
		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
Угрозы	У1	-	-	-	+
	У2	-	-	+	-
	У3	-	+	-	-
	У4	-	-	-	+

4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для определения стадии жизненного цикла научного проекта оценим степень его готовности к коммерциализации и выясним уровень собственных знаний для ее проведения. Для этого рассмотрим таблицу 20.

Таблица 20 – Оценка степени готовности проекта к коммерциализации

п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	5
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	2

13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	3
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	3
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	3
	ИТОГО БАЛЛОВ	48	45

При проведении анализа по таблице, приведенной выше, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объем теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Вывод: Перспективность разработки выше среднего, требуется исправить слабо проработанные вопросы и улучшить показатель выхода на рынок разработки.

Следовательно, для дальнейшего развития проекта и подготовки его к коммерциализации необходимо провести детальное маркетинговое исследование рынков сбыта и разработать бизнес-план, определить стратегию и пути продвижения научной разработки на рынок. В будущем

также необходимо рассмотреть возможность международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок. Так как уровень компетенций разработчиков в сфере коммерциализации не является достаточным, поэтому в дальнейшем потребуется привлечение дополнительных специалистов в команду проекта.

Необходимо также сосредоточить свое внимание на вопросах финансирования научной разработки при ее коммерциализации, рассмотреть возможности использования услуг инфраструктуры поддержки и получения льгот.

4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

В качестве метода коммерциализации выбирается торговля патентными лицензиями. При передаче третьим лицам права использования объектов интеллектуальной собственности на лицензионной основе, будут получены средства для продолжения дальнейших научных исследований. Выбор данного метода коммерциализации будет способствовать успешному продвижению разработки на той стадии, на которой находится научный проект.

4.2 Инициация проекта

4.2.1 Цели и результат проекта.

Необходимо привести информацию о лицах или организациях, которые активно участвуют в проекте или интересы которых могут быть затронуты, таблица 21.

Таблица 21 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИТПУ	Выпуск квалифицированных специалистов
Разработчик проекта (магистрант)	Получение полидициклопентадиена с добавлением антиоксидантов
Производители труб, подшипников, деталей для машин из полимерных материалов	Появление новых материально выгодных полимерных материалов, удовлетворяющих высоким требованиям

В таблице 22 представлена информация об иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 22 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Получение полидициклопентадиена с добавлением антиоксидантов
Ожидаемые результаты проекта:	Получение полидициклопентадиена с добавлением антиоксидантов
Критерии приемки результата проекта:	Доказать эффективность полидициклопентадиена исследованием его трибологических характеристик
Требования к результату проекта:	Требования:
	Получение полидициклопентадиена с хорошими трибологическими характеристиками
	Определение износостойкости полученных материалов
	Определение оптимальных условий проведения процесса

4.2.2 Организационная структура проекта

На следующем этапе работы определим рабочую группу проекта, роль каждого участника, а также опишем функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте, таблица 23.

Таблица 23 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Бондалетов В.Г., ТПУ, каф. ТОВПМ, доцент, д.т.н.	Руководитель проекта	Реализация проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координация деятельности участников проекта.	100

2	Заманова М.К., ТПУ, ТОВПМ, инженер каф.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению ВКР	50
3	Чулков Н.А., ТПУ, каф. ЭБЖ, к.т.н.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению раздела «Социальная ответственность»	3
4	Криницына З.В., каф. МЕН, к.т.н.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	3
5	Сыскина А.А., ТПУ, каф. ИЯПР, ст. преп	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению английской части	3
6	Байкова Н.А., ТПУ, ТОВПМ, магистрант каф.	Исполнитель по проекту	Получение полимерного материала на основе полидициклопентадиена с добавлением антиоксидантов	800
ИТОГО				959

В ходе реализации научного проекта, помимо магистранта, задействован ряд специалистов:

– Руководитель проекта – ответственен за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирует деятельность участников проекта. В большинстве случаев эту роль выполняет руководитель магистерской диссертации или его помощник.

– Исполнитель по проекту – специалист, выполняющий отдельные работы по проекту. В случае если магистерская работа является законченным научным исследованием – исполнителем проекта является магистрант. В случае если магистерская работа является частью научного проекта, исполнителей может быть несколько.

4.2.3 Ограничения и допущения проекта.

Далее в таблице 24 приводятся факторы, служащие ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» -

параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованы в рамках данного проекта.

Таблица 24 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения / допущения
Источник финансирования	НИТПУ
Сроки проекта	
Дата утверждения плана управления проектом	01.10.2014
Дата завершения проекта	14.06.2016
Прочие ограничения и допущения	Ограничение по времени пребывания в лаборатории Ограничение по времени использования аналитического оборудования

4.2.4 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела приведены ключевые события проекта, определены их даты и результаты, данные сведены в таблицу 25.

Таблица 25 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Получение задания	14.09.14	Определение тематики проекта
2	Проведение обзора литературы	15.09.14	Исследование существующих полимерных материалов и стабилизаторов для их полимеризации
3	Подготовка исходных реагентов для проведения синтеза	9.10.14	Очистка исходных реагентов производится для предотвращения образования побочных продуктов во время синтеза
4	Подбор оптимальных условий выделения продукта	5.12.14	Подбор условий проводится для выделения продукта с наибольшей чистотой
5	Проведение полимеризации	15.03.16	Определение структуры и свойств полученного материала
6	Проведение полимеризации с добавлением антиоксидантов	25.03.16	Исследования влияния антиоксидантов в полученном продукте
7	Изучение износостойкости материала	14.04.16	Исследования трибологических характеристик полученного полимера

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 План проекта

При планировании научного проекта был создан календарный график проекта, который представлен в виде таблицы 26.

Таблица 27 – Календарный план проекта

Код раб.	Название	Длитель- ность, дни	Дата начала работ	Дата окон-я работ	Состав участников (ФИО исполн.)
1	Составление технического задания	11	02.09.14	12.09.14	Бондалетов В.Г. Куцук В.И.
2	Изучение литературы	67	13.09.14	20.11.14	Заманова М.К., Куцук В.И.
3	Синтез дициклопентадиена	31	21.11.14	22.12.14	Куцук В.И.
4	Проведение полимеризации	20	23.12.14	12.01.15	Куцук В.И.
5	Анализ полученных продуктов	15	13.01.15	28.02.15	Куцук В.И.
6	Отчет по исследовательской работе	61	01.03.15	31.05.15	Куцук В.И.
7	Проведение полимеризации с добавлением антиоксидантов	63	01.06.15	04.09.15	Куцук В.И.
8	Изучение износостойкости материала	101	04.10.15	15.02.16	Куцук В.И.
9	Подготовка отчета	74	16.02.16	30.05.16	Куцук В.И.
10	Защита магистерской диссертации	14	01.06.16	14.06.16	Куцук В.И.
И т о г о:		381	02.09.13	13.06.16	

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (табл. 28).

Таблица 28 – Календарный план-график проведения НИОКР.

Наименование этапа	Исполнители	Т, дней	2014				2015										2016					
			Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь
Составление технического задания	Бондалетов В.Г., Куцук В.И.																					
Изучение литературы	Куцук В.И.																					
Патентный поиск	Куцук В.И.																					
Экспериментальная часть	Куцук В.И.																					
Обработка результатов	Куцук В.И.																					

Руководитель -



магистрант -



4.3.2 Бюджет научного исследования

В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 29.

Таблица 29 – Группировка затрат по статьям

Вид работ	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ
Перегонка ДЦПД	ДЦПД, кальций хлористый	Круглодонная колба, прямой холодильник, колба коническая, переходники, аллонж, термометр, колбонагреватель, штатив с лапками.
Синтез ДЦПД	ЦПД, Агидол-1	Реактор, пипетки, весы, скальпель, штатив с лапками, терморегулятор, песочная баня, электроплита, стаканчики.
Полимеризация ДЦПД	Полученный ДЦПД, Агидол -1, Иргафос-168	Масляная баня, термометр, штатив с лапками, стеклянные трубки, аналитические весы, цилиндр, скальпель, стакан.
Изучение износостойкости ПДЦПД	Полученный ПДЦПД (палец)	Трибометр, микрометр, профилометр, полировально-шлифовальный станок, нождачная бумага, аналитические весы.

Для учета затрат на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, производится расчет стоимости материальных затрат по действующим прейскурантам или договорным ценам. Результаты по данной статье заносятся в таблицу 30.

Таблица 30 – Сырье, материалы и комплектующие изделия

Наименование	Кол-во	Цена за единицу с НДС, руб.	Сумма, руб.
ДЦПД	2 л	200	200
Агидол-1	120 г	170	43
Толуол	400 мл	110	44
Кальций хлористый	20 г	35	7
Глицерин	5 л	17	85
Вакуум-насос	1 шт	3120	3120
Воздушный холодильник	1 шт	250	250
Круглодонная колба на 250 мл	1 шт	72	72
Колба коническая на 250 мл	2 шт	120	240

Прямой холодильник	1 шт	510	510
Аллонж 14/29	1 шт	115	115
Переходник 14/29	1 шт	165	165
Термометр ртутный 250°C	2 шт	620	1240
Штатив	2 шт	2000	4000
Мерный цилиндр на 100 мл	1 шт	34	34
Трехгорлая колба на 250 мл	1 шт	344	344
Металлический реактор	1 шт	2500	2500
Воронка	4 шт	100	400
Пипетка на 10 мл	2 шт	85	170
Стакан химический на 100 мл	4	135	540
Дозатор на 100 мкл	1 шт	2440	2440
Электроплита	1 шт	700	700
Скальпель	2 шт	80	160
Груша	2 шт	20	40
Пробирка	4 шт	12	48
Алюминиевая кастрюля	1 шт	570	570
Пипетка на 5 мл	2 шт	60	120
Пипетка на 2 мл	2 шт	35	70
Пипетка на 1 мл	2 шт	15	30
Стеклянная палочка	20 шт	3	60
Терморегулятор	1 шт	1430	1430
Перчатки	10 шт	28	280
Халат	1 шт	800	800
Всего за материалы			20687
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			715
Итого по статье C_m			21402

Сырье и материалы

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Также в данную статью расходов включили затраты на электроэнергию, согласно действующему тарифу (2,81 руб. за 1 кВт/ч).

А) Расход электроэнергии в час для масляной бани составляет 1 кВт/ч

Длительность использования: 5 дней по 6 часов в среднем (полимеризация дициклопентадиена).

$$E = 30 \text{ кВт.}$$

Б) Расход электроэнергии в час для высокотемпературного трибометра составляет 1,9 кВт/ч.

Длительность использования: 30 дней по 4 часа в среднем (исследование трибологических характеристик полидициклопентадиена).

$$E = 30 * 4 * 1,9 = 228 \text{ кВт}$$

В) Расход электроэнергии для бесконтактного 3D – профилометра равен 1,45 кВт/ч.

Длительность использования: 15 дней по 2 часа в среднем (исследование шероховатости поверхности).

$$E = 15 * 2 * 1,45 = 43,5 \text{ кВт.}$$

Г) Расход электроэнергии для ВЖХ анализа равен 1,7 кВт/ч.

Общая длительность использования составляет около 10 часов.

$$E = 10 * 1,7 = 17 \text{ кВт}$$

Д) Расход электроэнергии для персонального компьютера равен 0,16 кВт/ч.

Длительность использования: 6 месяцев (компьютер работал в среднем 22 дня в месяц по 5 часов).

$$E = (6 \text{ мес.} * 22 \text{ дня} * 5 \text{ часов}) * 0,16 = 105,6 \text{ кВт.}$$

Е) Освещение (3 лампы по 100 Вт).

6 месяцев * 22 дня * 8 часов.

$$E = (6 * 22 * 8) * 0,2 = 211,2 \text{ кВт}$$

Общая сумма затрат на электроэнергию составляет:

$$C_{\text{эл}} = (30 + 228 + 43,5 + 17 + 105,6 + 211,2) * 2,81 = 1785,93 \text{ руб.}$$

4.3.3 Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Далее описаны все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по конкретной теме и занесены в таблицу 31.

Таблица 31 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

п/п	Наименование оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Время использования, Г.	Амортизация, руб.
1	Трибометр ТНТ-S-AX0000	3810000	15	254000
2	Профилометр STIL	3690000	15	246000
3	Микрометр	11500	6	1916,67
4	Шлифовально-полировальный станок ATM SAPHIR 520	23300	3	7766,7
	Итого	4 шт.		509683,37

Амортизация - процесс постепенного переноса стоимости основных средств на производимую продукцию (работы, услуги).

$$A = \frac{ПС}{В}$$

где ПС – первоначальная стоимость, В – время эксплуатации.

Расчет основной заработной платы

Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда [61]. Расчет основной заработной платы сводится в таблице 32.

$$C_{зп} = З_{осн} + З_{доп},$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата;

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}},$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{р}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}},$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 32 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Лаборант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	96	96
- праздничные дни	12	12
Потери рабочего времени		
- отпуск	24	24
- невыходы по болезни	10	10
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Основная заработная плата руководителя (от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

1) оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад Z_6 определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия.

2) стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.

3) иные выплаты; районный коэффициент.

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 33.

Таблица 33 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_6 , руб.	k_p	$Z_{5мес}$, руб	$Z_{осн.}$, руб.
Руководитель	20000	1.3	130000	100000
Магистрант			8000 _{стип.}	40000

Социальный налог на сотрудников (за исключением магистранта) равен 30,5 % от сумм заработной платы:

$$130000 * 0,305 = 39650 \text{ руб.}$$

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15 % от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}}$$

где $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 34 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 34 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата, руб.	100000	8000
Дополнительная зарплата, руб.	10000,0	800,0
Итого по статье $C_{\text{зп}}$, руб.	109800	

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}})$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

$$C_{\text{внеб}} = 0,302 \cdot (109800 + 10980,0) = 36475,56$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составлена калькуляция плановой себестоимости НИР, результаты приведены в таблице 35.

Таблица 36 – Группировка затрат по статьям

Сырье, материалы, специальное оборудование для научных (экспер-ных) работ, руб.	Основная заработная плата, руб.	Доп. заработная плата, руб.	Отчисления на социальные нужды, руб.	Затраты на энергию за период выполнения проекта, руб.	Амортизационные отчисления, руб.	Итого плановая себестоимость, руб.
21402	109800	10980,0	36475,56	6628,09	509683,37	694969,02

4.4 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности проводилась на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения [61].

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i,$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

В таблице 37 приведен расчет интегрального показателя ресурсоэффективности.

Таблица 37 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Чистота продукта	0,19	4	3	4
2. Удобство эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,11	4	2	4
3. Безопасность	0,14	5	4	3
4. Энергосбережение	0,19	5	3	2
5. Надежность	0,20	5	5	5
6. Температура эксплуатации	0,17	3	2	3
ИТОГО	1	26	19	21

$$I_m^P = 5 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 5 \times 0,15 + 5 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 1 \times 0,15 = 4,25$$

$$I_1^A = 4 \times 0,1 + 3 \times 0,15 + 4 \times 0,15 + 4 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 2 \times 0,15 = 3,8$$

$$I_2^A = 3 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 3 \times 0,15 + 2 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 3 \times 0,15 = 3,45$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр.}^p$) и аналога ($I_{финр.}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр.}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p}, \quad I_{финр.}^a = \frac{I_m^a}{I_{\phi}^a} \text{ и т.д.}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{cp}$):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр.}^p}{I_{финр.}^a}$$

где $\mathcal{E}_{cp}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{финр.}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{финр.}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога [61].

Таблица 38 – Сравнительная эффективность разработки

п/п	Показатели	Аналог 1	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,2	0,2
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	2,9	3,6
3	Интегральный показатель эффективности	16,2	18,0
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,2	1,2
	Итого	20,5	23

Вывод: Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять, что разработанный вариант проведения проекта является наиболее эффективным при решении поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

Список публикаций

1. Куцук В.И., Герман Д.Ю., Заманова М.К. Изнашивание полидициклопентадиена в условиях сухого трения // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва, Томск, 17-20 Мая 2016. (в печати).
2. Заманова М. К. , Крутась Д. С. , Куцук В. И. , Бондалетов В. Г. , Русаков Д. А. Совместное определение фенольных антиоксидантов в дициклопентадиене // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2015 - Т. 15 - №. 5. - С. 699-707
3. Заманова М. К. , Куцук В. И. , Русаков Д. А. Хроматографическое исследование процесса окисления стабилизированного дициклопентадиена // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 274-276
4. Заманова М.К., Куцук В.И., Бондалетов В.Г., Корнева О.С., Шулепов И.А., Русаков Д.А. Влияние нагрузки и шероховатости контртела на износ полидициклопентадиена в условиях сухого трения // Статья в журнал IOP Conference Series: Materials science and engineering. – 2016.(в печати).
5. Герман Д.Ю., Куцук В.И., Заманова М.К. Физико-механические свойства сополимеров ДЦПД с ТЦПД, полученных РОМР-полимеризацией // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва, 17-20 Мая 2016. (в печати).