

АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

На правах рукописи

НЕВЕРОВ Александр Сергеевич

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ
НИЗКОМОДУЛЬНЫХ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ТЕРМОПЛАСТОВ
И ОГРАНИЧЕННО СОВМЕСТИМЫХ С НИМИ ЖИДКОСТЕЙ

Специальность 05.02.01 — Материаловедение
в машиностроении (промышленность)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук
в форме научного доклада

Гомель 1993

Работа выполнена в Институте механики металлополимерных систем АН Беларуси и Гомельском кооперативном институте.

Официальные оппоненты: — доктор химических наук,
профессор **Гуль В. Е.**,
— доктор технических наук,
профессор **Ревяко М. М.**,
— доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Песецкий С. С.

Ведущая организация — АО «Пластполимер»,
г. Санкт-Петербург.

Защита состоится « **6** » **октября** 1993 г. в **10** час.
на заседании специализированного совета Д 006.28.01 в Институте
механики металлополимерных систем АН Беларуси, 246652, г. Го-
мель, ул. Кирова, 32а.

Диссертация разослана « **25 августа** » 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
к. ф.-м. н.

Н. Б. Ростанина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Развитие материаловедения стимулируется необходимостью поиска новых, более дешевых материалов из менее дефицитного сырья, разработки композиционных материалов, усилением внимания к проблеме использования отходов производства. Однако создание новых перспективных материалов во многом сдерживается плохой совместимостью компонентов, приводящей к макрорасслоению композиций и образованию смесей с неудовлетворительными механическими свойствами. Наиболее остро проблема совместимости стоит при формировании машиностроительных материалов на основе полимеров, для которых полная взаимная совместимость компонентов наблюдается чрезвычайно редко. Одной из важнейших задач материаловедения полимеров является утилизация отходов, создание на их основе дешевых технических материалов. Являясь конечным продуктом длинной технологической цепочки, большинство отходов производства очень сложно по составу. Это создает дополнительные трудности при формировании полимерных материалов на их основе, поскольку практически невозможно обеспечить совместимость связующего по отношению ко всем составным частям отхода одновременно.

Таким образом реализация многих перспективных направлений полимерного материаловедения связана с решением проблем сочетания в одном материале компонентов, резко отличающихся по составу, структуре, агрегатному состоянию и свойствам, часто плохо совместимых или несовместимых вообще. Некоторые аспекты упомянутой проблематики, например, оценка совместимости материалов и ее прогнозирование, успешно разрабатываются в смежных областях химических наук. Круг других только неясно очерчен. Так, отсутствуют четкие представления о путях и методах направленного изменения совместимости полимеров и других материалов, создания комбинированных полимерных материалов с заданными свойствами. Ряд направлений создания перспективных полимерных материалов незаслуженно игнорируется. К ним относится, например, проблема разработки и использования в машиностроении материалов на основе полимеров и жидкостей, несовместимых с ними или совместимых ограниченно.

Основные задачи исследования. С целью разработки научного подхода к вопросам регулирования совместимости компонентов полимерных материалов, управления структурой и свойствами композиционных материалов на основе полимеров и низкомолекулярных жидкостей были проведены исследования по следующим основным направлениям.

1. Разработка методологических принципов регулирования совместности компонентов полимерных материалов. Создание модели композиционных материалов на основе полимеров и низкомолекулярных жидкостей с ограниченной совместностью компонентов. Определение с помощью модельных экспериментов основных факторов регулирования структуры и свойств таких композитов.

2. Исследование влияния физико-химического взаимодействия компонентов полимерных композитов на эксплуатационные характеристики сформированных из них машиностроительных изделий. Разработка технологических принципов создания полимерных композитов конструкционного назначения, содержащих низкомолекулярные жидкости в количествах, превышающих предел совместности с полимером. Определение основных направлений использования полимерных материалов с полной или частичной несовместимостью компонентов.

3. Создание новых машиностроительных материалов на полимерной матрице для консервации и упаковывания металлопродукции, защиты металлов от коррозии. Разработка антифрикционных и уплотнительных материалов. Оптимизация физико-механических характеристик разработанных композитов.

Научная новизна. Разработаны научные основы материаловедения полимерных композитов с ограниченной совместностью компонентов.

Предложен новый метод систематизации машиностроительных материалов в соответствии с величиной их модулей упругости, позволяющий оценить место любого материала в ряду, крайними членами которого являются идеальная жидкость и абсолютно упругое тело. Показана взаимосвязь положения материала в этом ряду с его характеристическими температурами.

Разработана физическая модель композиционного материала, содержащего твердофазную непрерывную матрицу и открытую систему пор, заполненных низкомолекулярной жидкостью. На модели с помощью ЭВМ изучены основные закономерности самопроизвольного отделения жидкой фазы /эксудация/. Установлено, что положение максимума дифференциальной кривой эксудации определяется составом композиции, размерами образца и незначительно зависит от структуры полимерной матрицы. Предложена методика оценки эксудации и расчетные формулы, с помощью которых для ряда композитов рассчитано время полувыведения жидкой фазы. Для полимерных композитов с жидкофазными компонентами установлена область составов с аномальной стабильностью. Показано, что ей соответствуют экстремальные значения некоторых физико-механических характеристик полимеров. Обнаруже-

но, что явление, аналогичное антипластификации полярных полимеров, имеет место при введении неполярных пластификаторов в неполярные полимеры /1-3, 4-7, 29, 35, 36/.

Показана применимость для полимерных композиций пирометрических методов построения диаграмм фазового равновесия. Установлено существование твердых растворов внедрения в системах полимер-пластификатор, а также наличие превращения, аналогичного перитектическому, для систем полиолефин-неполярный пластификатор с образованием своеобразных твердых растворов, высококонцентрированных по пластификатору. Установленные закономерности разделения фаз в системах полимер-пластификатор позволяют внести существенный вклад в методологию создания и модификации машиностроительных материалов триботехнического, герметизирующего и консервационного назначения /1-3, 46, 64/.

Экспериментально показано, что наиболее эффективным методом увеличения прочности полимерных композиций, содержащих низкомолекулярные жидкости в количествах, превышающих предел совместимости, является сочетание прокатки и ориентационной вытяжки. Установлено, что истинное сопротивление разрыву пластифицированных полимеров, подвергнутых такой комплексной ориентационной обработке, не зависит от геометрических размеров образцов и содержания пластификатора, а определяется единственно величиной площади сечения полимерной матрицы. Для ряда систем полимер -- низкомолекулярная жидкость показано наличие концентрационно-временной аналогии в изменении прочностных характеристик. Показано, что изменение физико-механических характеристик систем полимер-низкомолекулярный пластификатор, при содержании последнего в количествах, превышающих предел совместимости, подчиняется закономерностям, характерным для взаимодействия полимера с инертным низкомолекулярным наполнителем /1-3, 6, 26, 86/.

Разработаны инженерные методы регулирования совместимости твердофазных и жидкофазных компонентов полимерных композитов, обеспечивающие повышенную стабильность материала в условиях хранения и максимальную интенсивность выделения жидкой фазы в процессе эксплуатации. Для композиции полимер -- низкомолекулярный пластификатор выявлена возможность регистрации электрохимическими методами предела совместимости компонентов. Предложены пути защиты металлов от коррозии, основанные на нарушении термодинамической стабильности полимерных композитов /1-3, 16-18, 125/.

Установлены новые закономерности взаимного влияния жидкофазных и твердофазных компонентов полимерных композитов на их элект-

рохимические характеристики. На модельных системах показано, что материал полимерной матрицы оказывает существенное влияние на окислительно-восстановительные потенциалы жидкофазного компонента и скорость коррозии контактирующих с ним металлов. Продемонстрирована возможность регулирования термоокислительной деструкции полимерной матрицы композитов, контактирующих с металлом, установлена взаимосвязь термоокислительной деструкции полимера и накопления продуктов электрохимических реакций вблизи границы металл -- полимер. Выявлено свойство ряда полимеров, образующих при деструкции молекулы легко адсорбирующиеся на границе раздела фаз, тормозить коррозию контактирующих с ними металлов /1-3, 11, 13, 19-21, 23-25, 32,34/.

Новизна результатов защищена 41 авторским свидетельством СССР и 20 патентами Англии, Франции, ФРГ, Швейцарии, Швеции, Индии, ГДР, ЧСР, НРБ, Венгрии.

Практическое значение проведенных исследований заключается в разработке методологии создания машиностроительных материалов на основе полимеров с ограниченной совместимостью компонентов, что позволило использовать в композиционных материалах промышленные отходы, отработанные технологические жидкости и другие некондиционные продукты.

Определены основные факторы направленного регулирования совместимости веществ, составляющих полимерный материал, его структуры и свойств. Предложена методика подбора растворителей для полимерных материалов, позволяющая приготавливать растворы на основе смесей технологичных и недефицитных растворителей. Рассмотрены области использования полимерных материалов с полной или частичной несовместимостью компонентов. Показано, что наиболее целесообразно применение таких материалов в технике противокоррозионной защиты и консервации металлопродукции, для создания материалов уплотнительных, антифрикционных, пористых, фильтрующих. Разработаны композиционные полимерные материалы, содержащие жидкофазные ингибиторы коррозии, смазки, поверхностно-активные вещества и другие жидкости, способные самопроизвольно или под внешним воздействием выделяться из полимерной матрицы, модифицируя поверхность контактирующих с ними изделий /1-3, 12, 16-18, 29, 35, 36/.

Разработана технология комплексной ориентационной обработки пластифицированных полимеров, позволяющая довести прочность полимерных материалов до значений, сравнимых с теоретической прочностью полимерной основы. Получены эмпирические зависимости, связывающие параметры процесса ориентационной обработки и прочно-

стные характеристики обработанных материалов. Показана применимость методов фазового анализа для назначения режимов термообработки полимерных материалов /закалка, отжиг/, позволяющих получать полимерные композиты с заданными механическими свойствами /1-3, 6, 26, 46, 86/.

Установлены закономерности формирования пористых полимерных материалов, матрица которых образуется в результате физико-химического взаимодействия полимера и жидкой фазы. Предложены методы локального модифицирования машиностроительных материалов, заключающиеся в замещении модифицирующими веществами дисперсионных жидкостей в полимерной матрице, установлены основные технологические факторы, определяющие эффективность замещения. Разработаны открыто-пористые материалы с матрицей из органических и неорганических полимеров, формируемые из смеси порошка и жидкости при температурах, значительно меньших температуры плавления материала матрицы /1-3, 7, 12, 16-18, 29, 31, 35, 36, 57/.

Апробация. Основные результаты исследований обсуждались на 27 Международном симпозиуме по макромолекулярной химии /Майнц, ФРГ, 1979/, на Международной конференции по смазкам /Нью-Орлеан, США, 1981/, на Всесоюзных и межреспубликанских конференциях и семинарах: "Теория трения, износа и смазки" /Брянск, 1977/, по коллоидной химии и физико-химической механике /Минск, 1977/, "Контактная жесткость в приборостроении и машиностроении" /Рига, 1979/, по магнитным жидкостям /Иваново, 1981/, "Трение и изнашивание композиционных материалов" /Гомель, 1982/, "Адгезионные соединения в машиностроении" /Рига, 1983/, "Проблемы защиты металлов от коррозии" /Казань 1985 /, "Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии" /Москва, 1988/, "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" /Казань, 1991/, на республиканских научно-технических конференциях; "Антикоррозионная защита строительных конструкций, трубопроводов и оборудования на предприятиях химической промышленности" /Минск, 1974/, "Пути совершенствования производства изделий из пластмасс" /Гомель, 1976/, "Полимерные материалы и их исследование" /Вильнюс, 1978/, "Применение композиционных материалов на основе полимеров в народном хозяйстве" /Гомель, 1980/, "Опыт научно-исследовательских организаций, предприятий и строек по антикоррозионной защите материалов" /Брест, 1983/, "Применение композиционных материалов в машиностроении" /Гомель, 1988/; на отраслевых совещаниях и семинарах: "Контактная жес-

ткость в машиностроении" /Куйбышев, 1977/, "Состояние технологии консервации и упаковки приборной продукции" /Гомель, 1979/; на научно-технических конференциях и семинарах: молодых ученых и специалистов /Москва, 1975/, "Защитные покрытия" /Гомель, 1975/, "Опыт научно-исследовательских организаций, предприятий и строек по антикоррозионной защите металлов" /Минск, 1978; Новополоцк, 1981/, "Трибоника и антифрикционное материаловедение" /Новочеркасск, 1980/, "Полимерные материалы в машиностроении" /Ижевск, 1989/, "Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров" /Гомель, 1990, 1991/.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 125 работах, в том числе в трех монографиях.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Систематизация машиностроительных материалов по механическим свойствам.

Известно, что механические свойства материала могут быть достаточно полно описаны с помощью всего трех взаимосвязанных модулей, представляющих собой характеристические отношения между напряжением и деформацией. Представляется целесообразным систематизировать машиностроительные материалы в соответствии с величиной их модулей упругости и определить место, занимаемое среди них материалами, содержащими низкомолекулярные жидкости /НМЖ/. Попытки такого рода предпринимались неоднократно, однако упомянутые модули рассматривались преимущественно изолированно, в то время как наибольший интерес с позиций материаловедения представляет рассмотрение их соотношения, оптимально характеризующего весь комплекс механических характеристик материала.

Как известно, взаимосвязь между тремя модулями упругости /модулем Юнга E , модулем сдвига G и объемным модулем K /, а также коэффициентом Пуассона ν описываются с помощью ряда так называемых "уравнений связи". Анализ этих уравнений позволяет предположить, что существует некоторое целое число, которое можно представить в виде суммы нескольких слагаемых, зависящих от соответствующих модулей. В этом случае любому материалу должно соответствовать свое соотношение этих слагаемых, что позволит определенным образом систематизировать материалы, а по относительной величине каждой из составляющих получить представление о преобладании в материале тех или иных качеств.

С помощью несложных преобразований было получено следующее выражение:

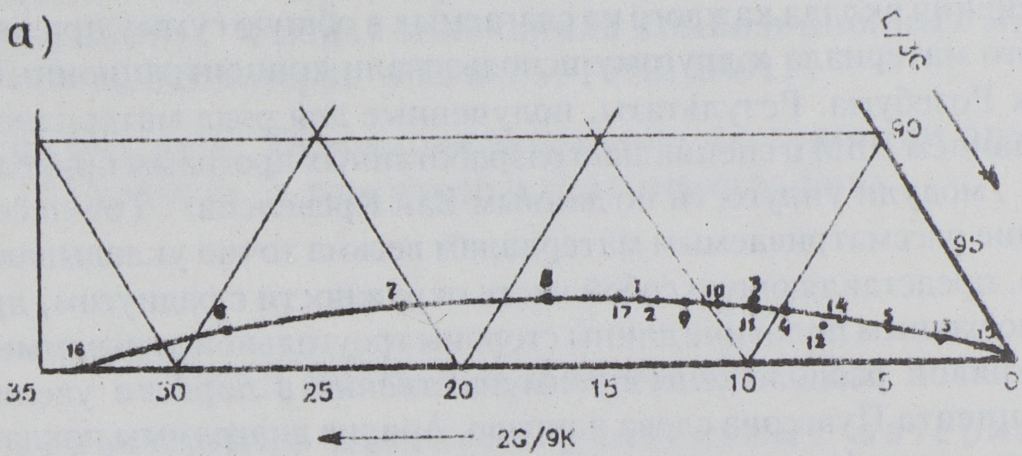
$$\frac{\nu \cdot E}{(1+\nu)9K} + \frac{E}{3G} + \frac{2G}{9K} = 1$$

Приведенное уравнение включает три слагаемые, представляющие собой соотношение модулей упругости в различных сочетаниях. Первое слагаемое, помимо того, зависит от коэффициента Пуассона. Для анализа изменения вклада каждого из слагаемых в общую сумму при переходе от одного материала к другому использовали концентрационный треугольник Розебума. Результаты, полученные для ряда материалов с использованием ЭВМ и специально разработанных программ приведены на рис. 1, а /модули упругости по данным Ван Кревелена/. Точки соответствующие рассматриваемым материалам весьма точно укладываются на кривую, представляющую собой часть окружности с радиусом, приблизительно равным половине длины стороны треугольной диаграммы. Точки на кривой расположены преимущественно в порядке увеличения коэффициента Пуассона слева направо. Анализ диаграммы показывает, что точки на графике расположены в соответствии с подвижностью кинетических единиц в структуре материалов. Об этом свидетельствуют данные таблицы I, согласно которым металлы и полимеры расположены на диаграмме в соответствии с величинами температур Дебая или температур стеклования, характеризующих подвижность атомов или кинетических единиц макромолекул.

Это позволяет, зная характеристические температуры материалов, прогнозировать их положение на диаграмме и наоборот, зная положение материала на диаграмме, судить о соответствующей характеристической температуре. Отмеченную зависимость целесообразно использовать для оценки характеристических температур веществ сложного химического состава, для которых нет ни экспериментальных, ни теоретически вычисленных значений характеристических температур. Так, экстраполируя значения температур Дебая для металлов, приведенных в таблице I, в область диаграммы, соответствующую неметаллическим материалам, получаем значения температур Дебая для гранита 420 К, для стекла 600-700 К, для плавленого кварца 860-960 и для кварца 1100-1250 К.

Анализ уравнений связи позволяет предложить еще один метод систематизации материалов, основанный на взаимосвязи модулей упругости и коэффициента Пуассона. Метод, иллюстрируемый рис. 1,б, позволяет достаточно четко разделить все анализируемые материалы на 3 группы /полимеры, неметаллические стеклообразные материалы и металлы/ по характеру зависимости $E/6K = f(G)$. При этом для каждой из перечисленных групп представляется возможным оценить пределы изменения модулей упругости. Это может иметь большое зна-

а)



б)

$E/6K$

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

0

10

20

30

40

50

60

70

80

$G, \text{r/na}$

- | | |
|-------------------|---------------------------|
| 1 - ЧУГУН | 9 - ГРАНИТ |
| 2 - ЛЯГК. СТАЛЬ | 10 - ПОЛИСТИРОЛ |
| 3 - АЛ | 11 - ПОЛИМЕТИЛ-МЕТАКРИЛАТ |
| 4 - СУ | 12 - ПОЛИИМ. 66 |
| 5 - РЬ | 13 - ПОЛИАКРИЛОН Д. |
| 6 - КВАРЦ | 14 - ЭБОНИТ |
| 7 - ПЛАСМА. КВАРЦ | 15 - РЕЗИН |
| 8 - СТЕКЛО | 16 - МОНОКРИСТ. "УСЫ" |
| 17 - Fe | |

Рис. I Систематизация машиностроительных материалов

а-часть треугольной диаграммы, характеризующей соотношение модулей упругости;

б-зависимость $E/6K = f(G)$

I-полимеры; II-стеклообразн. материалы;

III-металлы

Таблица 1

Взаимосвязь характеристических температур некоторых материалов с расположением их на диаграмме (рис. 1,а)

Материал	Fe	Al	Cu	Pb	PC	ПММА	ПА-66ПЭНД
Характеристика материала							
Температура Дебая, К	478	420	345	96	—	—	—
Температура стекловарення, К	—	—	—	—	373	368—378	248
2G/9K, %	12,25	8,6	7,4	3,4	9,6	9,0	2,2

чение при разработке композиционных материалов с заданными свойствами.

Объекты и методы исследования

В экспериментах использовали выпускаемые промышленностью термопластичные полимеры конструкционного назначения: полиэтилен низкого давления /ПЭНД, ГОСТ 16338-77/, полиэтилен высокого давления /ПЭВД, ГОСТ 16337-77/, нейлон /НПН, ТУ 6-05-1422-79, марки А /, поливинилбутираль /ПВБ, ГОСТ 9439-85, марка ПШШ //, полиамид /ПА-6, ГОСТ 6-06-С9-76 и ПА-66, ОСТ 6-06-С23-79//, полистирол /ПСс, ПСбл и ПСэ, ГОСТ 20282-74/ и некоторые другие термопласты, используемые в качестве связующего композиционных материалов. Для пластификации и наполнения полимерных материалов применяли фталаты -- дибутилфталат /ДФФ/ и диоктилфталат /ДОФ/, диэтиленгликоль /ДЭ/ и др., минеральные масла /М/ средней вязкости /20-30 сст/, маслорастворимые и летучие ингибиторы коррозии, поверхностно-активные вещества, асбест, графит, дисульфид молибдена и др. наполнители. В композитах на неорганической основе в качестве связующего использовали силикаты, цемент, гипс, в качестве наполнителей -- кварцевый песок, отходы стекла, стекловолокна, древесные отходы, отходы металлургической промышленности и другие недефицитные вещества.

Совместимость компонентов композиционного материала оценивали оптическими методами, регистрируя микро- и макронеоднородность материала, обусловленную разделением фаз. Пределы области совместимости компонентов определяли по фотометрическим данным, измеряя температуру резкого изменения оптической плотности при охлаждении / или нагреве / образцов различного состава.

Пористость капиллярно-пористых композиционных материалов изучали с помощью специально разработанного метода /27/, основанного на регистрации испарения из капилляров и пор заполняющих их жидкостей. Метод позволяет оценить распределение капилляров в полимерной матрице по длинам, что немаловажно для изучения кинетики диффузионных процессов в материалах. Кинетику проникновения модифицирующих веществ в пористые полимерные матрицы изучали также путем измерения электрического сопротивления и емкости исследуемых образцов, с использованием моста переменного тока Р - 508. Конструкция измерительной ячейки позволила в процессе проведения экспериментов как изменять на образцах механические колебания различной частоты.

Свойство разработанных машиностроительных материалов подвергать электрохимическую коррозию сопряженных металлических дета-

лей оценивали, измеряя электродные потенциалы и плотность тока поляризации металлических образцов, изолированных от коррозионной среды покрытиями или пленками из исследуемых материалов. При оценке локальной коррозии использовали измеритель скорости коррозии Р5035.

Структуру материалов исследовали методами инфракрасной спектроскопии /спектрофотометр UR - 20/, рентгеноструктурного анализа /MRC-50 ИМ/, малоуглового рассеяния поляризованного света, растровой и электронной микроскопии. Теплофизические характеристики композитов оценивали методом дифференциального термического анализа /дериватограф Q-1000/. Электрохимическое взаимодействие компонентов машиностроительных материалов исследовали при помощи потенциостата П - 5827 и прибора рН - 340. Прочность и деформационные характеристики материалов изучали при растяжении /ГОСТ 11262-80/ и сжатии /ГОСТ 4651-82/, твердость металлических компонентов материалов оценивали методами Бринеля /ГОСТ 9012-59/ и Роквелла /ГОСТ 9013-59/, твердость полимеров -- с помощью приборов для измерения микротвердости /ГОСТ 9450-76/. Степень коррозионного повреждения металлических образцов в виде проволок, полос и лент определяли с помощью пробы на перегиб /ГОСТ 13813-68/. Триботехнические испытания проводили по ГОСТ 11629-65 с использованием радиальной и маятниковой машины трения.

Обработку экспериментальных данных производили с помощью вычислительного комплекса АРМ СМ ЭВМ и персонального компьютера "Ческра 1113". Вычислительные программы, предназначенные для моделирования свойств материалов с ограниченной растворимостью компонентов составлены на языках высокого уровня БЕЙСИК и ФОРТРАН. Оптимизацию состава и свойств трехкомпонентных композитов выполняли методом симплексных решеток. Графическое построение поверхностей для полиномов не более четвертой степени осуществляли с помощью ЭВМ по специально разработанной программе.

Структура материалов на основе полимеров и НМЖ с ограниченной совместимостью компонентов.

Исследованна структура материалов на полимерной матрице, содержащих на различных стадиях формирования жидкости, ограниченно совместимые с полимером. Показано, что для таких материалов характерно образование системы открытых пор, заполненных жидкой фазой, способной легко перераспределяться в объеме материала /1-5, 7, 12/. Фактически в определенном интервале концентраций /40 -50% жидкости/ формируется система, состоящая из двух взаимопроникающих твердой и жидкой фаз. Исследование структуры полиэтилена, пластифицированного минеральными маслами различных марок, показало, что

при содержании последних более 30% в материале начинает образовываться пространственная сеть таких капилляров, формирование которой завершается при содержании пластификатора около 50%. Сеть образующихся капилляров как бы разбивает материал на отдельные участки размерами от нескольких мкм, до десятков мкм, на границах которых располагаются более крупные капилляры /1-3/. Величины участков зависят от температурно-временного режима формирования материала и концентрации пластификатора. С ростом концентрации минерального масла увеличивается диаметр капилляров и густота сетки.

Выполненные структурные исследования позволяют заключить, что при определенном приближении структура композиционных материалов с ограниченной совместимостью компонентов может быть представлена сочетанием элементов матричного типа, наполнителей, макро- и микроскопических пор. В таком упрощенном виде структура исследуемых материалов становится доступной для моделирования с использованием вычислительной техники.

С целью изучения особенностей формирования структуры композиционных материалов на основе полимеров и ограниченно совместимых с ними жидкостей была разработана модель таких материалов. Модель представляет собой комплект программ для ЭВМ типа СМ-4, написанных на языке "Бейсик". В составе комплекта программа "Структура" и программа "Синерезис". Первая программа осуществляет графическое построение структуры материала с использованием метода Монте-Карло. В ее основу положено предложение

о случайном характере чередования микрообъемов твердой и жидкой фаз структуры. Вторая программа, используя данные о размерах элементов структуры, полученные с помощью первой программы, позволяет оценить кинетику самопроизвольного выделения жидкости из состава композиционного материала. Она основана на рассмотрении диффузионного перемещения группы молекул жидкой фазы в объеме материала на определенном расстоянии от его поверхности.

Исследования модели, выполненные с помощью ЭВМ, позволили установить основные закономерности диффузионного перераспределения жидкой фазы в матрице материала. Показано, что размеры структурных образований в таких материалах незначительно влияют на кинетику самопроизвольного выделения жидкой фазы. В то же время изменение геометрических размеров изделий, выполненных из исследуемого материала, и их состава приводит к смещению максимума на дифференциальной кривой временной зависимости количества выделившейся жидкой фазы. Смещение максимума в сторону меньших значений

времени имеет место при увеличении концентрации жидкой фазы или уменьшении размеров образца.

Сопоставление результатов структурных исследований и модельного эксперимента показывает, что для материалов на основе некристаллизующихся и некоторых кристаллизующихся полимеров с низкой степенью кристалличности /поливинилхлорид/ формирование открытой системы пор при содержании пластификатора около 50% можно объяснить локальными флуктуациями концентрации пластификатора, приводящими к появлению и росту капиллярных пор в некотором интервале концентраций /40 - 60%/. Процесс легко моделируется и поддается регулированию технологическими методами. Для некоторых кристаллизующихся полимеров /полиэтилен, полипропилен/ наблюдается качественное отличие эксперимента от модели, формирование системы открытых пор происходит при строго определенной концентрации /40 - 50% пластификатора/ и сопровождается скачкообразным изменением концентрационной зависимости многих свойств, что позволяет предполагать наличие фазового превращения в материале /1-5, 7, 12, 16-18, 29, 31, 35/.

Совместимость компонентов композиционных материалов на основе полимеров и низкомолекулярных жидкостей.

Показано, что упростить задачу подбора растворителей для полимерных материалов может использование треугольной диаграммы, по осям которой отложены значения квадратов дисперсионной δ_d и диполь-дипольной δ_p составляющих трехмерного параметра растворимости δ , а также составляющей, учитывающей водородные связи между молекулами δ_h .

Откладывая на треугольной диаграмме значение параметров растворимости полимера и пластификаторов или растворителей, можно оценить какие из них являются наиболее совместимыми с полимером. Об этом свидетельствует взаимное расположение на треугольной диаграмме точек, характеризующих параметры растворимости полимера и растворителей. При прочих равных условиях, чем ближе они расположены друг к другу, тем выше совместимость. Установлено, что если для полимера нет растворителя, достаточно близко расположенного на треугольной диаграмме, то пользуясь правилом рычага и учитывая аддитивность параметров растворимости, можно подобрать состав смеси растворителей, обладающий трехмерным параметром растворимости близким к параметру растворимости полимера. Экспериментально показано, что рассчитанный таким образом состав смеси растворителей обладает лучшей совместимостью с полимером, чем любой из компонентов в отдельности /1-3/. На рис. 2,а приведен пример подбора смеси растворителей полимера с использованием правила "рычага". Полученные результаты создают

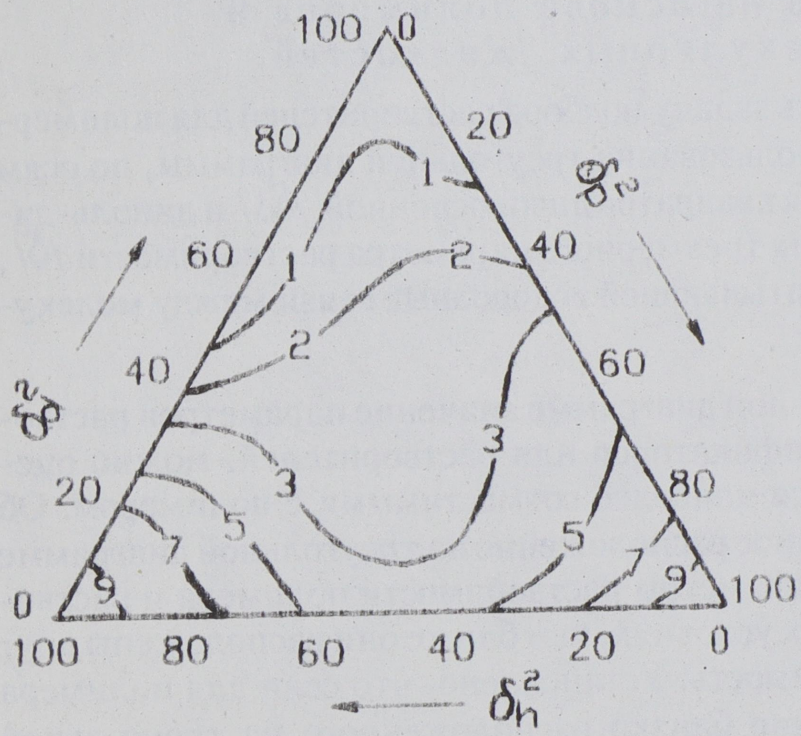
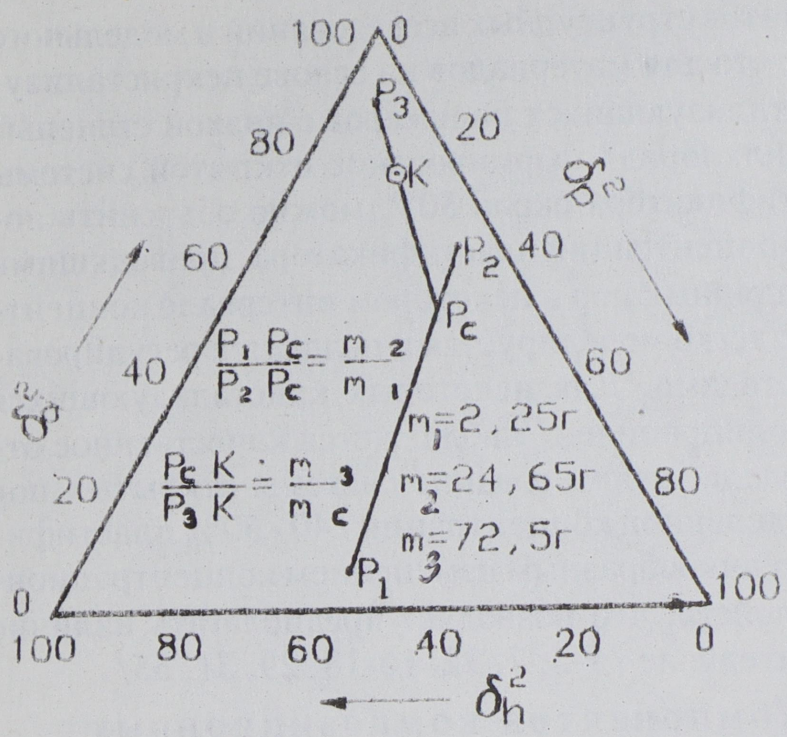


Рис. 2. Графическое представление трехмерного параметра растворимости
 а) пример подбора растворителей канифоли,
 б) трехмерный параметр растворимости и структура молекул растворителей
 P_1 - вода, P_2 - ацетон, P_3 - хлороформ, К - канифоль

благоприятные предпосылки для разработки новых герметизирующих, консервационных и антифрикционных машиностроительных материалов на основе полимеров и НМЖ. Наилучший результат при использовании предложенной методики может быть получен в том случае, когда полимер не растворяется в большинстве индивидуальных растворителей или существующие растворители не удовлетворяют потребителей по технологичности, стоимости или другим характеристикам.

Показана взаимосвязь положения трехмерного параметра растворимости растворителей на треугольной диаграмме с их диэлектрической проницаемостью и молекулярной структурой. На рис. 2,б приведена диаграмма рассчитанная на ЭВМ по параметрам растворимости большого числа растворителей с помощью метода симплекс-решетчатого планирования. Изолинии на графике соединяют области диаграммы с одинаковым отношением количества атомов, содержащихся в полярных группах, к общему количеству атомов в молекуле растворителя. Диаграмма позволяет без проведения сложных расчетов оценить тип и молекулярное строение неизвестного вещества по известному параметру его растворимости или наоборот по известной молекулярной структуре оценить параметр растворимости вещества /1,2/.

Следствием ограниченной совместимости жидких и твердых составляющих композитов является эксудация /синерезис/. В ряде случаев ее отсутствие принимается в качестве критерия технологической совместимости веществ с пластификаторами и растворителями. Выделение пластификатора из полимерного материала -- один из существенных недостатков пластифицированных изделий. В то же время эксудация лежит в основе ряда высокоэффективных технологических методов, позволяющих регулировать состав и свойства поверхностного слоя изделий путем диффузионного перераспределения модифицирующих агентов в полимерной матрице /91-94, 99, 104-106, 108/. Эксудация в большинстве случаев сопровождается изменением объема изделия /усадка/, величина которого пропорциональна количеству отделяющейся жидкости.

Исследована усадка ПЭ, пластифицированного вакуумным минеральным маслом /ВМ/. Показано, что изменение усадки во времени имеет линейный характер в логарифмическом масштабе для материалов с концентрацией пластификатора менее 30%. При большем содержании пластификатора в материале график зависимости приобретает более сложный характер, что обусловлено появлением фазы, насыщенной жидкостью, способной легко выделяться из таких материалов. Подтверждением этого является корреляция изменений во времени объема изделия и количества отделяющейся в процессе эксудации жидкости. По-видимому оба явления взаимосвязаны и инициируются воздействием одних и тех же факторов. В качестве последних обычно фигурируют

механические напряжения, возникающие в изделиях при изготовлении или последующей обработке. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что время протекания релаксационных процессов в пластифицированных полиолефинах соизмеримо со временем, в течение которого выделение пластификатора практически прекращается /1-5, 12, 29/.

Установлена зависимость эксудации в системах ПЭ -- М от температуры. Понижение температуры до -20 -- 30 С практически прекращает выделение жидкости. При последующем нагревании материала до исходной температуры скорость выделения жидкости становится выше, чем до охлаждения /53/. Эта особенность использована для разработки ингибированных пленок с регулируемым выделением ингибитора. Интенсивность эксудации таких пленок минимальна при хранении и резко возрастает во время эксплуатации.

Для систем полимер-смесь пластификаторов характерно существование концентрационных областей повышенной коллоидной стабильности материала, характеризующихся практическим отсутствием эксудации. Наблюдаемое в этом случае увеличение технологической совместимости жидких и твердых компонентов можно объяснить снижением критической температуры совместимости твердой и жидкой фаз в присутствии третьего вещества /3,5/. Аппроксимация данных по кинетике эксудации в таких системах рядом зависимостей /линейной, гиперболической, степенной, показательной, логарифмической, параболической/ показала, что минимальную среднеквадратичную погрешность обеспечивает степенное приближение функцией типа $y=at^b$, где y и t соответственно масса выделившейся жидкости по отношению к массе образца и время эксудации в часах, a и b коэффициенты, зависящие от состава композиции, а также от природы полимера и пластификаторов. Нахождение эмпирических уравнений эксудации для составов, отвечающих узловым точкам симплексной решетки позволило оценить зависимость коэффициентов a и b в уравнениях эксудации от состава композиций и построить соответствующие диаграммы. С помощью этих диаграмм можно получить уравнение синерезиса для композиций ПЭ -- пластификатор 1 -- пластификатор 2 любого состава /5/.

Установлено, что при пластификации полимера смесью летучего и нелетучего пластификаторов выделение летучего пластификатора в ряде случаев интенсифицируется по сравнению с композициями, содержащими такое же количество полимера, но меньшее количество нелетучего пластификатора. Полученный результат объясняется увеличением скорости диффузии летучего вещества в объеме материала /3/, он послужил основой для разработки консервационных покрытий и пленок для защиты от коррозии деталей машин /124/.

Изучено равновесие фаз в системах кристаллизующийся термопластичный полимер-растворитель. При построении диаграммы фазового равновесия использовали метод термического анализа, являющийся основной стандартной методики фазового анализа для металлов и других неорганических веществ. При изучении фазового состояния полимеров этот метод обычно не используется, что обусловлено, по-видимому, как сложностью построения кривых охлаждения в таких системах /поскольку высокая вязкость последних затрудняет достижение равновесия/, так и убеждением, сложившимся у большинства исследователей, о качественном отличии разделения фаз в полимерных системах в сравнении с их низкомолекулярными аналогами. Тем не менее, если полимеры подчиняются правилу фаз, то все закономерности разделения фаз, характерные для низкомолекулярных систем, должны соблюдаться и для систем на основе высокомолекулярных соединений.

Материаловедением неорганических и низкомолекулярных органических веществ накоплен громадный опыт анализа результатов термографических исследований, что позволяет, анализируя кривые охлаждения, судить о состоянии системы в соответствующие моменты охлаждения. Так для систем ПЭ -- ВМ анализ кривых /рис. 3,б/ по аналогии с низкомолекулярными системами позволяет заключить, что при охлаждении ниже соответствующих температур образуются твердые растворы с содержанием пластификатора до 30% /1, 46, 64/. В принципе с позиций, общепринятых в материаловедении низкомолекулярных систем, в этом нет ничего необычного. Элементарная ячейка полиэтилена имеет весьма большие размеры. Слабые связи между молекулами в узлах кристаллической решетки, высокая гибкость макромолекул полиэтилена, значительные амплитуды их колебаний около положения равновесия, -- все это способствует внедрению в межузельное пространство подвижных и сравнительно небольших по размерам молекул пластификатора и, следовательно, формированию твердых растворов внедрения. Об этом свидетельствуют и данные рентгеноструктурного анализа, показывающие, что степень кристалличности полиэтилена при пластификации его минеральным маслом вначале не снижается и даже несколько возрастает /3, 4/, хотя введение низкомолекулярного вещества должно было снизить долю кристаллического вещества в композите. Объяснить этот результат можно внедрением молекул вводимого вещества в состав кристаллической решетки полимера.

Известно, что внедрение посторонних атомов или молекул в кристаллическую решетку вещества приводит к искажению решетки, к появлению напряжений и, в соответствии с общими закономерностями физики твердого тела, изменяет физико-механические характеристики материала. В частности, увеличивается его жесткость и прочность. Именно

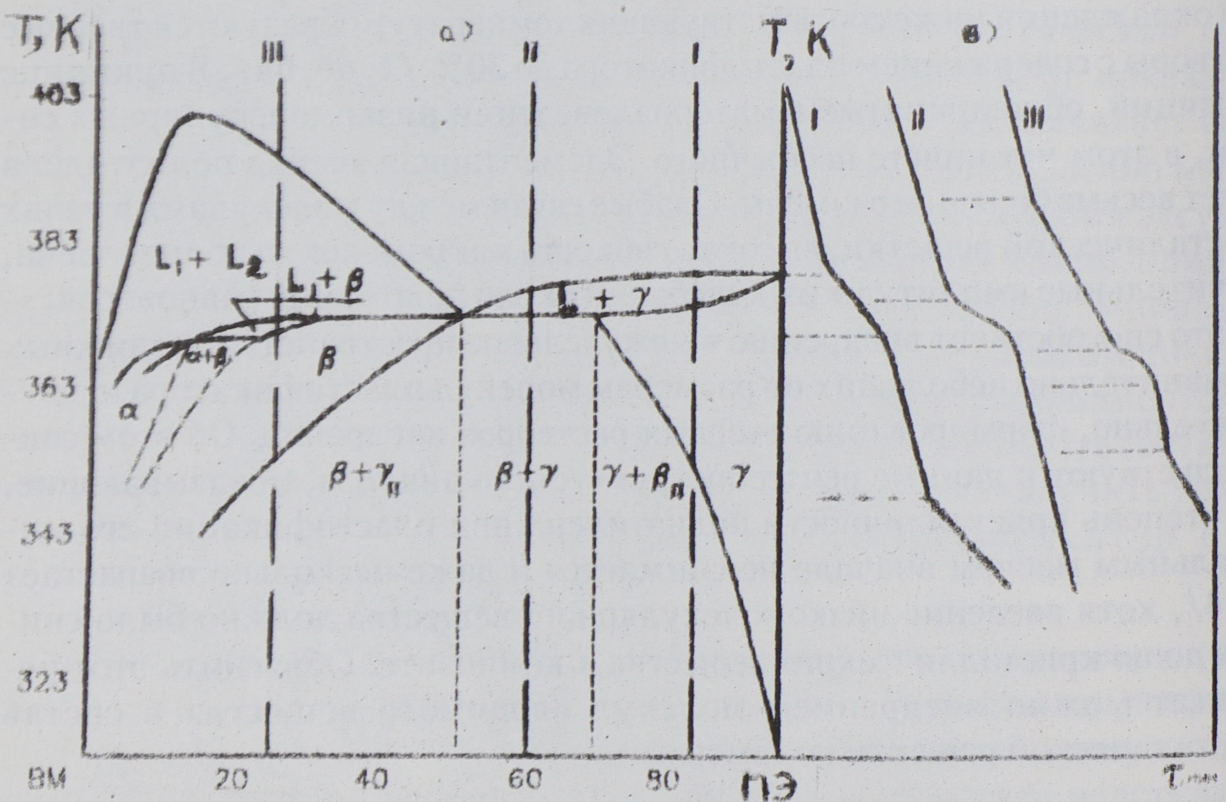


Рис. 3 Диаграмма состояния (а) и кривые охлаждения (б) систем полиэтилен (ПЭ) - минеральное масло (VM)

такой эффект отмечен при пластификации полиэтилена минеральными маслами /3, 4, 5/ в диапазоне составов композиции, соответствующих области существования гомогенных твердых растворов /до 30% пластификатора/ на диаграмме состояния полиэтилен -- минеральное масло /рис.3, а/. Увеличение прочности сопровождается повышением деформативности. Это противоречит тому, что наблюдается при антипластификации полярных полимеров, но легко объяснимо с позиций материаловедения, так как известно, что твердые растворы обладают повышенной деформативностью. Напротив, гетерогенные сплавы, представляющие собой смесь кристаллов нескольких компонентов, отличаются повышенной хрупкостью. По аналогии с этим резкое уменьшение деформативности полиэтилена при введении пластификатора в количествах, превышающих 30%, можно объяснить кристаллизацией второй фазы /3/.

Рассмотрение диаграмм фазового состояния систем ПЭ -- ВМ, построенных с использованием термического анализа /рис.3, а/ показывает, что в области высоких концентраций пластификатора также образуются твердые растворы / α и β /. Об этом же свидетельствуют и характерные особенности соответствующих кривых охлаждения /рис.3, б/. По виду диаграммы можно судить, что причиной появления твердых растворов является перитектическое превращение. Структура таких твердых растворов весьма своеобразна, их кристаллические решетки должны иметь увеличенные периоды за счет внедрения большого количества низкомолекулярного компонента. По-видимому, в этом заключается одна из причин того, что по ряду свойств они проявляют сходство со студнями высокомолекулярных соединений /3, 39/.

Использование термического анализа для построения и исследования диаграмм фазового равновесия полимерных систем имеет большие перспективы с позиций практического материаловедения. Так, по аналогии с соответствующими низкомолекулярными системами, исходя из типа диаграммы на рис.3 можно заключить, что составы, содержащие пластификатор в количестве ВМ < 30%, имеют низкие литьевые свойства /высокую вязкость расплава/, но пластичны в твердом состоянии. Прочность их может быть повышена путем резкого охлаждения /закалки/ ниже температуры полиморфного превращения. Составы содержащие 30 -- 50% пластификатора, обладают высокой жидкотекучестью в расплавленном состоянии и, следовательно, хорошими литьевыми свойствами, однако в твердом состоянии они малопластичны, хрупки, плохо подвергаются закалке. Эти соображения, полученные исходя из общих закономерностей материаловедения; хорошо согласуются с экспериментальными данными, относящимися к подобным системам /1-3/.

Исследования совместимости твердых и жидких компонентов композиций позволили предложить ряд технологических приемов регулирования стабильности полимерных материалов, содержащих низкомолекулярные жидкости.

Влияние физико-химического взаимодействия компонентов на эксплуатационные характеристики материалов.

Присутствие жидкости придает своеобразие процессам физико-химического взаимодействия компонентов, имеющим немаловажное значение для композиционных материалов. Появляется ряд новых аспектов, например, возможность электрохимического взаимодействия компонентов, направленный массоперенос компонентов в объеме материала, существенно изменяются параметры их взаимодействия, например, адгезия.

Изучены электрохимические процессы в системах, включающих металлические и полимерные компоненты, а также низкомолекулярную жидкость. Показано, что полимеры способны влиять на кинетику окислительно-восстановительных реакций, протекающих в контактирующих с ними жидкостях, в частности, на коррозию металлов в этих жидкостях. Высказано предположение, что причиной этого является избирательная адсорбция полимером носителей электрического заряда, участвующих в электрохимическом процессе. Выполненные исследования позволяют объяснить особенности коррозии металлов в присутствии полимеров /3, 13, 50/.

Установлено, что введение низкомолекулярных жидкостей в полимеры влияет на кинетику электродных процессов, протекающих в системах металл-полимер при температурах, близких к температурам плавления полимера. Даже в тех случаях, когда низкомолекулярная жидкость не является электролитом /минеральное масло/, присутствие ее в составе полимерной композиции резко увеличивает интенсивность электрохимических реакций. Полученные результаты свидетельствуют о возможности изменения свойств полимерных композитов как участников электродных процессов на стадии переработки полимерных материалов в изделия, особенно в присутствии пластификаторов /3, 8, 9, 14, 24, 25, 49/.

Для материалов с ограниченной совместимостью компонентов большое значение имеет физическое контактирование последних. Контакт твердых компонентов позволяет системе реагировать на внешние механические воздействия как единое целое, контактированием жидких и твердых компонентов обусловлены многие особенности диффузионных процессов в таких материалах. Физико-химическое взаимодействие в

процессе контактирования находит наиболее яркое выражение в явлении адгезии. Показано, что адгезия пластифицированных неполярных полимеров к металлам изменяется нелинейно в зависимости от содержания пластификаторов. Например, для ПЭ максимальная величина адгезии соответствует концентрации пластификатора /минеральное масло/ 5%. Наблюдаемый эффект объясняется увеличением кинетической подвижности макромолекул при пластификации, способствующей более полному протеканию адсорбции на границе полимер-металл, а также некоторым упрочнением материала, обусловленным формированием твердых растворов внедрения /33/.

Установлено, что адгезия жидкостей к пластифицированным полимерам изменяется экстремально в зависимости от содержания пластификатора. Для пластифицированного ПЭ, например, минимальная адгезия водных растворов соответствует содержанию минерального масла 10-20%, а максимальная 30-40%. Учитывая, что на диаграмме состояния /рис.3,а/ в этих диапазонах изменения концентрации пластификатора происходит переход от одного фазового состояния системы к другому, можно заключить, что изменение адгезии жидкости к полимеру обусловлено, в данном случае, фазовыми превращениями в таких материалах. Экстремальный характер изменения исследуемых свойств создает возможность регулирования механических и диффузионных характеристик композиционных материалов на основе пластифицированных полимеров путем изменения состава полимерной матрицы.

Ограниченная совместимость компонентов рассматриваемых материалов обуславливает образование многочисленных дефектов структуры в процессе их формирования. Скапливаясь на границах структурных образований, эти дефекты объединяются в разветвленную сеть капилляров, заполненных жидкостью. Напряжения возникающие в таких материалах при формировании, приводят к появлению в композитах массопереноса, направленного преимущественно из объема к поверхности изделий.

Диффузионные характеристики пластифицированных полимеров неоднозначно зависят от содержания пластификатора. Их проницаемость для низкомолекулярных веществ не обязательно увеличивается с повышением концентрации пластификатора. Так, полиолефины, пластифицированные минеральными маслами, непроницаемы по отношению к водным растворам и ряду органических жидкостей, не являющихся растворителями пластификатора. Их электрическое сопротивление значительно выше по сравнению с непластифицированными полимерами, что объясняется заполнением дефектов материала неэлектропроводными минеральными маслами. Проникновение водного раствора электролита через пленку, выполненную из такого материала, не наблюдается

даже через достаточно крупные дефекты размерами до 100 мкм. Вымывание пластификатора из таких пленок растворителями и последующая обработка полимерной матрицы полярными органическими жидкостями позволяет интенсифицировать диффузию водных растворов в полимерную матрицу. Сквозная пропитка обычно обеспечивается при концентрации пластификатора в материале более 50%, поскольку такие материалы характеризуются наличием развитой системы открытых пор /1-3/. Таким образом разработанные материалы могут использоваться и как надежный электрический изолятор и, напротив, как пористый материал, способный пропитываться модифицирующими веществами.

С помощью разработанного нами метода /27/ установлено, что для формирования системы открытых пор необходимо, чтобы средняя длина капилляров была не менее 20 -- 30% от толщины образца. Показано, что фактором, ограничивающим длину капилляров в плоскости, параллельной поверхности образца, являются размеры структурных образований в пластифицированном ПЭ. Результаты изучения физико-химического взаимодействия в системах с ограниченной совместимостью компонентов позволили разработать ряд методов их модификации.

Модификация материалов на основе полимеров и низкомолекулярных жидкостей.

Для материалов на основе полимеров и низкомолекулярных жидкостей наиболее актуальна проблема увеличения их прочности. Одна из возможностей повышения механических характеристик пластифицированных материалов связана с проявлением эффекта так называемой "антипластификации", то есть экстремального изменения ряда свойств полярных полимеров при введении малых /10-30%/ количеств полярных пластификаторов. Установлено, что эффект, аналогичный антипластификации, может при определенных условиях наблюдаться и для неполярных полимеров, пластифицированных неполярными пластификаторами /3-5/. На примере ПЭ, пластифицированного минеральным маслом, показано, что максимальные значения модуля упругости и степени кристалличности достигаются при содержании пластификатора около 20%. В основе отмеченного явления лежит повышение подвижности молекулярных цепей полимера при введении пластификатора, облегчающее кристаллизацию. Показано, что аналогичный эффект наблюдается и для тройных смесей полимер-пластификатор 1 -- пластификатор 2, при этом составы, характеризующиеся предельными значениями некоторых физико-механических показателей, обладают повышенной коллоидной стабильностью /5/.

Изучены возможности повышения прочности композитов на основе полимеров и низкомолекулярных жидкостей путем введения дисперсных наполнителей. Показано, что в таких системах существует предел содер-

жания жидкой фазы, выше которого введение наполнителей не приводит к упрочнению материала. Для композитов ПЭ -- М предельным является соотношение полимера и пластификатора 1:1. Высказано предположение, что это объясняется выделением на границах структурных образований фаз с высоким содержанием жидкости и, как следствие, частичной потерей полимерной фазой функций связующего /7, 31/.

Разработан новый способ упрочнения, пластифицированных полимерных материалов, заключающийся в сочетании прокатки с последующей ориентационной вытяжкой /6, 26, 86/. В отличие от существующих способов упрочнения, позволяющих получить предельное значение прочности на образцах в виде микроволокон, метод предназначен для получения пленок с прочностью, соизмеримой с теоретической прочностью полимера. Так, прочность пленочных образцов на основе пластифицированного ПЭ толщиной 100 мкм, шириной 4 мм и длиной 50 мм, обработанных по предложенной технологии, составила более 3000 МПа. Исследования упрочненных этим методом пленок показали, что их истинная прочность в области больших деформаций (уменьшение площади поперечного сечения образцов более чем в два раза) определяется величиной изменения площади поперечного сечения при ориентационном деформировании и не зависит (в пределах исследованных концентраций) от содержания пластификатора /рис.4, а/. Это обусловлено специфической структурой пластифицированных полимеров на надмолекулярном уровне, особенностями межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей в присутствии пластификатора /2, 3, 6/. При достижении некоторой предельной степени упрочнения величина разрушающего усилия стабилизируется /рис.4, б/. Дальнейшее увеличение разрушающего напряжения достигается за счет уменьшения поперечного сечения образцов при ориентационной обработке. Это позволяет описать изменение прочности материала при высоких степенях деформации достаточно простой формулой: $\sigma = P_{\max} / S$, где P_{\max} -- максимальное разрушающее усилие, Н; S -- истинное поперечное сечение образца, м²; σ -- разрушающее напряжение при испытании на разрыв, Па. Аппроксимация зависимости, приведенной на рис.4, а с помощью многочлена девятой степени позволяет рассчитать, что теоретическое значение прочности ПЭ /13 ГПа/ достигается при уменьшении первоначального сечения образцов в процессе ориентации приблизительно на два порядка /6/.

Изучены триботехнические характеристики материалов на основе термопластических полимеров и ограниченно совместимых с ними жидкостей /2, 7, 20, 21, 23, 31, 42/. Для ряда систем полимер -- пластификатор зарегистрировано экстремальное изменение коэффициента трения по стали в зависимости от содержания пластификатора, так для ПЭ, пластифицированного М, максимальная величина коэффициента тре-

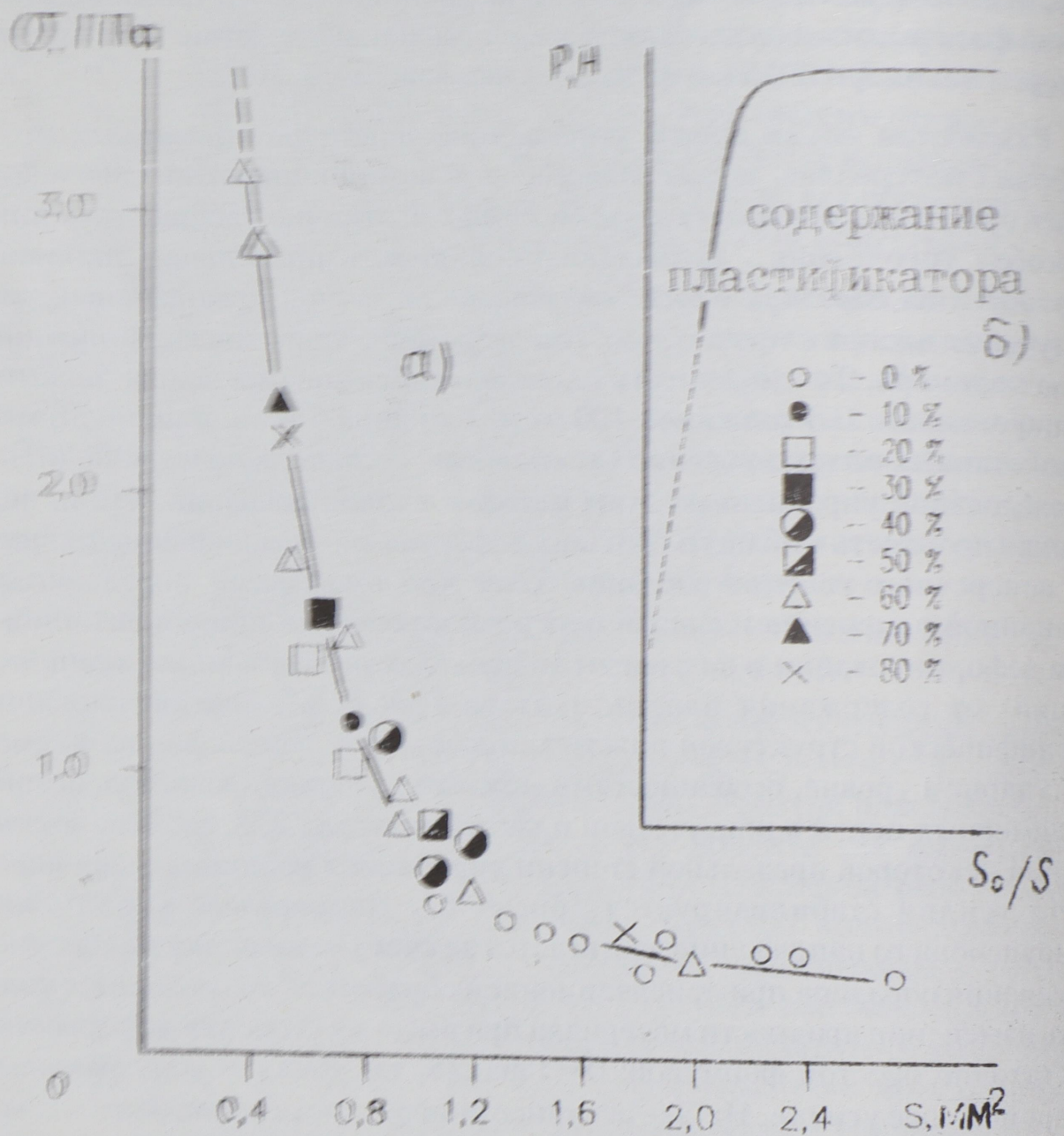


Рис. 4. Зависимость прочности пластифицированных образцов на основе ПЭ от степени изменения сечения в процессе ориентационной обработки.

а) разрывающее напряжение (σ) в зависимости от разрывного сечения образца (S).

б) разрывающее усилие (P) в зависимости от степени изменения первоначального сечения образцов (S_0).

ния достигается при содержании пластификатора 30%. При введении твердых дисперсных антифрикционных добавок /графит, MoS_2 / в такие экстремальные составы наблюдается эффект, противоположный ожидаемому, -- увеличение коэффициента трения. По-видимому, причиной этого является снижение прочности полимерной матрицы материала, что приводит к увеличению вклада в процесс трения составляющей, связанной с механическими потерями в поверхностном слое материала. Показано, что использование в качестве компонента полимерных композитов магнитных жидкостей позволяет воздействием магнитных полей в широких пределах регулировать триботехнические и герметизирующие характеристики таких материалов /2, 3, 22, 41, 47, 102, 115/.

Неоднородность структуры исследуемых композитов позволяет предположить их меньшую устойчивость к агрессивным факторам внешней среды по сравнению с исходным полимером. Однако выполненные исследования свидетельствуют, что устойчивость материалов на основе полиолефинов к термоокислительной деструкции возрастает при введении в их состав жидких углеводородов -- температура начала окисления увеличивается от 430 до 500 К. Их механические характеристики практически не изменяются после длительного /более 900 часов/ УФ - облучения / $\lambda = 3000 - 3600 \text{ \AA}$ /. В этих же условиях прочность исходного ПЭ уменьшается в 1,5 - 2 раза. Установлено, что термоокислительная деструкция исследуемых композитов существенно зависит от природы контактирующих с ними материалов. Показано, что если полимерный композит заключен в виде прослойки между металлическими обкладками, характер и интенсивность термоокислительной деструкции в значительной мере определяется наличием электрического контакта между обкладками /34/. В этом случае на протекание термоокислительной деструкции оказывают влияние электродные реакции металл-полимер. Это необходимо учитывать в тех случаях, когда полимер используется для склеивания металлических деталей машин, поскольку термическое окисление клеевого слоя изменяет его прочность, а следовательно и прочность клеевого соединения. В присутствии жидкостей, пластифицирующих полимер, отмеченное явление становится более выраженным, так как пластификатор облегчает перемещение носителей заряда.

Реализация работ в промышленности и внедрение.

Выполненные теоретические и экспериментальные исследования легли в основу технологии изготовления противокоррозионной полимерной пленки /65-84, 106, 108, 121/, переданной по лицензионному соглашению 73-П/068525 от 11.11.1985 г. фирме "Интерпластика" /Швейцария/.

В соответствии с Государственным планом экономического и социального развития СССР на 1986 — 90 гг. //Приложение к постановлению Госплана СССР и ЦКНП от 30 июня 1986 г. № 113/223// на 1988 — 90 гг. были установлены задания по выпуску полимерных пленочных материалов для противокоррозионной защиты изделий из черных металлов, изготовленным по предложенной автором технологии.

Опытно-промышленная проверка полимерной пленки проведена на Сумском заводе электронных микроскопов, Армавирском весовом заводе, Каунасском станкостроительном производственном объединении и ряде других предприятий. Зарегистрированы ТУ 88 БССР 34-80 и ТУ 6-05-05-298-87 на пленку полиэтиленовую ингибированную. Стандартом ОСТ 25-4-81 "Временно-противокоррозионная защита приборов и средств автоматизации. Технические требования". пленка рекомендована для совмещенной консервации — упаковки приборной продукции.

Композиция на основе полиэтилена, содержащая маслорастворимые ингибиторы коррозии использована на ряде предприятий объединений "Укрнефть" и "Беларусьнефть" для защиты от коррозии соединений трубопроводов, перекачивающих пластовые воды. На выполненные из такого материала защитно-уплотнительные кольца разработаны и зарегистрированы в Госстандарте ТУ 88 БССР 12-77, утверждены отраслевые инструкции по эксплуатации колец в муфтовых соединениях трубопроводов. Ингибированные полимерные материалы для защиты от коррозии и перметизации машин и оборудования прошли опытно-промышленную проверку на ряде предприятий Миннефтепрома, зарегистрированы ТУ 88 БССР 35-80 на детали пластмассовые уплотнения штока буровых насосов, а также ТУ 39-1346-89 на уплотнение штока, содержащее эти детали. Разработанная технология защиты от коррозии и герметизации резьбовых соединений трубопроводов внедрена на Никопольском Южно-трубном заводе, в Госстандарте зарегистрированы ТУ 88 БССР 20-78 "Покртия полимерные уплотнительные".

От внедрения разработок на предприятиях Миннефтепрома в 1990 году получен экономический эффект около 1,5 млн. рублей.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод систематизации машиностроительных материалов, основанный на анализе соотношения их модулей упругости, величина которого определяет положение материала в ряду, крайние позиции в котором занимают идеальная жидкость и абсолютно упругое твердое тело. Установлена взаимосвязь положения материалов в этом ряду с их характеристическими температурами, это позволяет методом экстраполяции оценивать характеристические температуры /темпера-

туру стеклования, температуру Дебая/ машиностроительных материалов сложного состава.

2. Изучено строение и свойства материалов сложного состава с ограниченной совместимостью компонентов. Показано, что структуру полимерных материалов, содержащих низкомолекулярные жидкости можно представить сочетанием матрицы, наполнителей, макро- и микроскопических пор. Разработана физическая модель таких материалов, исследования которой с помощью ЭВМ позволили установить основные закономерности диффузии жидкой фазы в матрице материала. Показано, что кинетика самопроизвольного выделения жидкой фазы из матрицы определяется составом композиции, размерами образца и незначительно зависит от структуры полимерной матрицы. Предложена методика подбора смесей растворителей для полимеров, основанная на аддитивности их трехмерных параметров растворимости. Для полимеров, пластифицированных смесями пластификаторов, установлено существование областей составов с повышенной коллоидной стабильностью. Предложены составы антикоррозионных антифрикционных и консервационных машиностроительных материалов, в которых явление эксудации использовано для локального концентрирования растворенных в пластификаторе активных добавок /ингибиторы коррозии, смазки, консерванты/ на поверхностях машин.

3. Изучено равновесие фаз в системах кристаллизующийся термопластичный полимер -- растворитель. Показана применимость к системам полимер -- пластификатор метода термического анализа с регистрацией фазовых превращений по характерным изменениям кривых охлаждения. Установлено образование твердых растворов внедрения при пластификации полиолефинов жидкими углеводородами, показано, что многие особенности физико-механических характеристик пластифицированных полимеров можно объяснить наличием в их структуре твердых растворов пластификатора в полимере. Предложены режимы термической и механической обработки машиностроительных материалов на основе полимеров и низкомолекулярных жидкостей, учитывающие существование твердых растворов.

4. Экспериментально установлено влияние термопластичных полимеров /полиолефинов, полимеров галогенпроизводных углеводородов и полиэфиров/ на электрохимические характеристики контактирующих с ними жидкостей. Зарегистрировано изменение кинетики окислительно-восстановительных реакций, вызванное контактированием электролитов и полимеров, отклонение скорости коррозии металлов в этих условиях от значений, соответствующих закономерностям электрохимической кинетики. Установлено, что при температурах близких к температурам плавления, функции электролита по отношению к металлам

способен выполнять сам полимер, интенсивность протекающих при этом электрохимических реакций увеличивается в присутствии пластификаторов. Разработаны методы модификации машиностроительных материалов, основанные на электрохимическом взаимодействии компонентов полимерных композитов.

5. Изучены диффузионные характеристики пластифицированных полимеров. Определены концентрации пластификатора, при которых электропроводность и проницаемость полимерных материалов по отношению к водным растворам электролитов существенно возрастает по сравнению с пластифицированными полимерами. Разработаны методы формирования противокоррозионных и консервационных машиностроительных материалов, основанные на замещении пластификатора модифицирующими жидкостями. Исследованы закономерности формирования в пластифицированных кристаллизующихся термопластах открытой системы пор, установлено, что ее образование обусловлено выделением на границах структурных элементов фазы, обогащенной пластификатором. Предложены методы формирования пористых и фильтрующих материалов.

6. Исследованы физико-химические характеристики машиностроительных материалов с ограниченной совместимостью компонентов. Обнаружено явление, аналогичное антипластификации для неполярных полимеров, содержащих неполярные пластификаторы. Предложены методы регулирования прочностных и деформационных характеристик материалов на основе полимеров и низкомолекулярных жидкостей. Показано, что истинная прочность материалов на основе полиэтилена, обработанных методом ориентационного деформирования, при определенной степени деформации становится независимой от содержания пластификатора в образце и вида деформационной обработки и определяется изменением площади поперечного сечения образца при деформации. Предложено математическое описание прочности ориентированных образцов в зависимости от величины их разрывного сечения. Экстраполяция полученной зависимости на область сверхвысоких деформаций показала, что теоретическое значение прочности полиэтилена достигается при уменьшении первоначального сечения образцов в процессе ориентации на два порядка.

7. Проведена опытно-промышленная проверка результатов исследований на предприятиях Миннефтепрома, Минприбора и др. Разработаны нормативные документы /инструкции, технические условия/, регламентирующие состав предложенных материалов, условия их переработки и эксплуатации изготовленных из них изделий. Комплекс работ по организации промышленного применения ингибированных пленочных материалов для противокоррозионной защиты черных металлов был

включен в задания Государственного плана экономического и социального развития СССР на 1986 - 1990 гг. Комплекс изобретений по технологии производства ингибированной пленки продан по лицензии швейцарской фирме "Интерпластика".

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Пинчук Л.С., Неверов А.С. Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии // М.: Химия, 1993. - 176 с.
2. Неверов А.С., Пинчук Л.С. Герметизирующие полимерные материалы // М.: Машиностроение, 1993. -
3. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Низкомодульные композиционные материалы на основе термопластов // Мн.: Наука и техника, 1984. - 231 с.
4. Неверов А.С. Антипластификация в системах полиэтилен -- минеральное масло // Изв. АН БССР. - 1978. - С.70-73.
5. Неверов А.С. О пластификации полиэтилена смазочно-модифицирующими жидкостями // ВМС. - 1989. - №.2. - С.141-145.
6. Неверов А.С. Высокопрочные материалы на основе пластифицированного полиэтилена // Механика композитных материалов. - 1991. - №.2. - С.355-358.
7. Materialy uszczelniajace na bazie olejow silnikowych zageszczanych polimerami / Belyi W.A., Pinczuk L.S., Niewerow A.S. // Technika smarownica. - Katowice. - 1975. - №1. - S. 11-14.
8. On physikal-chemical interaktions between components in metal-polymeric systems // Belyi V.A., Goldade V.A., Neverov A.S., Pinchuk L.S. // Preprint Marko-Mainz. - 1979. - V3, sec.F2-12. - p.1498-1501.
9. Study of physico-chemical interactions in metal-polymer systems/ Belyi V.A., Goldade V.A., Neverov A.S., Pinchuk L.S. // J.polymer sciens: Pol.Chem.Ed. - 1979. - v17. - N10. - p.3193-3203
10. Polymeric seals containing magnetic liquids / Belyi V.A., Goldade V.A., Neverov A.S., Pinchuk L.S. // Asle transactions. - 1982. - V25. - N4. - p.480-482.
11. Электронное состояние полимеров в склейках разнородных металлов / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. // ДАН СССР. - 1982. - Т.267, №.5 - С.1163-1166.

12. Ингибированные полимерные материалы для защиты металлов от коррозии / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С. и др. // ДАН СССР. - 1979. - Т.245, №.1. - С.132-134.
13. Влияние полимерных порошков на кинетику поляризации при замораживании жидкостей / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. // Коллоидн. ж-л. - 1977. - .39, №.4. - С.742-744.
14. Об электрохимических свойствах металлополимерных систем / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. // ВМС. - 1976. - Т.18Б, №. 8. - с.575-578.
15. Влияние электрического поля полимерного электрета на сорбцию паров органического растворителя / Вертячих И.М., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. // ВМС. - 1982 - Т.24Б, №.9. - С.683-687.
16. Консервационные материалы на основе ингибированного полиэтилена / Золотовицкий Я.М., Гольдаде В.А., Усс В.В. // Защита металлов. - 1980. - Т.16, №.5. - С.630-634.
17. Противокоррозионные ингибированные материалы на основе пластифицированных полимеров / Золотовицкий Я.М., Неверов А.С., Пинчук Л.С., Речиц Г.В. // Защита металлов. - 1985. - Т.21, №.2. - С.244-249.
18. Оценка защитной способности ингибированных пленочных материалов методом поляризационного сопротивления / Гольдаде В.А., Золотовицкий Я.М., Неверов А.С., Пинчук Л.С. // Защита металлов. - 1982. - Т.18, №.6. - С.946-949.
19. Прочность полимеров в склейках разнородных металлов / Белый, В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. // Механика полимеров. - 1977. №.4 - С.740-742.
20. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. О кинетике электрохимических процессов при трении металлополимерных пар в электролитах // Трение и износ. - 1980. - Т.1, №.4 - С.685-689.
21. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А., Неверов А.С. О некоторых возможностях поляризации пар трения // Трение и износ. - 1980. - Т.1, №.6 - С.1089-1092.
22. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Магнитоуправляемые материалы для подвижных уплотнений // Трение и износ. - 1981. - Т.2, №.4. - С.708-712.

23. О кинетике электрохимических процессов при трении полимерных композитов, содержащих ингибиторы коррозии // Пинчук Л.С., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Речиц Г.В. // Трение и износ. - 1982. - Т.3, №.3. - С.311-315.

24. Особенности распределения зарядов вблизи поверхности контактирования металлов и полимеров / Белый В.А., Воронежцев Ю.И., Неверов А.С. и др. // Поверхность, физика, химия, механика. - 1983. - №.11. С.65-67.

25. Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С. Об электрических свойствах металлополимеров // ДАН БССР. - 1976. - Т.20, №.1. - С.38-41.

26. Неверов А.С., Пинчук Л.С., Корецкая Л.С. Об ориентации плёнок из пластифицированного полиэтилена // ДАН БССР. - 1976. - Т.20, №.8. - С.706-709.

27. Неверов А.С., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. Исследование структуры капиллярно-пористых материалов методом испарения жидкофазного наполнителя // ДАН БССР. - 1977. - Т.31, №.3. - С.221-224.

28. Влияние коррозионной среды на усталость металлов, защищенных полимерными покрытиями / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. // ДАН БССР. - 1982. - Т.26, №.6. - С.517-518.

29. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Полимерные ингибированные материалы конструкционного назначения // ДАН, БССР. - 1981. - Т.25, №.12 - С.1100-1103.

30. Исследование тока в цепи, состоящей из постоянного магнита с короткозамкнутыми полюсами / Неверов А.С., Пинчук Л.С., Снежков В.В., Тишков Н.И. // ДАН БССР. - 1989. - Т.33, №.10. - С.899-902.

31. Пинчук Л.С., Неверов А.С., Михневич А.С. Некоторые вопросы физико-химической механики пластифицированных материалов на основе термопластов // Изв. АН БССР. - 1975. - №.4. - С.81-85.

32. Электрическая проводимость полимерных материалов в контакте с металлами / Воронежцев Ю.И., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. // Изв. АН БССР. - 1983. - №.3. - С.58-63.

33. Об адгезии ингибированных полимерных композитов к металлам / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С., Речиц Г.В. // Изв. АН БССР. - 1984. - №.4. - С.34-36.

34. Неверов А.С., Овсянник Н.В., Пинчук Л.С. Термоокислительная деструкция полимеров в склейках с металлами // Изв. АН БССР. - 1988. - №.4 - С.39-42.

35. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Машиностроительные материалы на основе полимеров // Вестник машиностроения. - 1979. - №.9. - С.68-69.

36. Противокоррозионный уплотнительный материал на основе полиэтилена / Гольдаде В.А., Гильман К.М., Неверов А.С. и др. // ВНИИ ОЭНГ. Коррозия и защита нефтегазовой промышленности. - 1980. - Вып. 2. - С.27-29.

37. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Об электрических явлениях в металлополимерных уплотнениях подвижных соприкосновений. - В кн.: Теория трения, износа и смазки // Ташкент. - 1975, ч 2. - С.145-146.

38. Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. Неверов А.С. Жесткость соединений деталей машин, содержащих полимерные уплотнительные прокладки. - В кн.: Жесткость машиностроительных конструкций // М., 1975. - С.219-221.

39. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. О некоторых особенностях модификации студней полиэтилена. В кн.: Тез. докл. 7 Всес. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. - Секция А - Д. М., 1977.

40. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Гистерезис герметизирующих напряжений при нагружении соединений, содержащих полимерные покрытия. - В кн.: Контактная жесткость в приборостроении и машиностроении // Рига. - 1979. - С.156-157.

41. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Влияние магнитного поля на синерезис феррожидкостей из полимерных композитов. - В кн.: Материалы 2-й Всесоюзной школы семинара по магнитным жидкостям // Изд. МГУ, 1981. - С.53-54.

42. Трение и изнашивание пар металл-полимерный композит, содержащий ингибиторы коррозии / Вертячих И.М., Воронежцев Ю.И., Неверов А.С. и др. - В кн.: Трение и изнашивание композиционных материалов // Минск, 1982. Секция 2. - С.10-11.

43. Прочность адгезионных соединений металлополимерных композитов, содержащих ингибиторы коррозии / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С., Речиц Г.В. - В кн.: Адгезионные соединения в машиностроении // Рига, 1983. - С.43.44.

44. Неверов А.С. Прищепов А.М. Материалы на основе полиэтилена с регулируемыми противокоррозионными свойствами. - В кн.: Проблема защиты металлов от коррозии // М., 1985. - С.36-37.

45. Неверов А.С., Прищепов А.М. Композиционные материалы на основе полиэтилена с улучшенными противокоррозионными свойствами. - В кн.: Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии // М., 1988. - Ч.11. - С.129-130.

46. Бондаренко В.В., Неверов А.С. Фазовый анализ систем полиэтилен-маслорастворимый ингибитор коррозии // VI Межреспубликанская конф.: "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений", Казань, 1991. Тез. докл. -С.89.

47. Гольдаде В.А., Пинчук Л.С., Неверов А.С. Магнитоуправляемые полимерные материалы для узлов трения. - В кн.: Трибоника и антифрикционное материаловедение // Новочеркасск, 1980. - С.205-206.

48. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Композиционные уплотнительные материалы на основе полиолефинов и смазочно-модифицирующих жидкостей. - В кн.: Пути совершенствования производства изделий из пластмасс // Мн., 1976. - С.61-62.

49. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Об электропроводности полимеров в высокоэластичном состоянии. - В кн.: Пути совершенствования производства изделий из пластмасс // Мн., 1976. - С.63-64.

50. Влияние полимерных порошков на физико-химические свойства жидкостей, контактирующих с металлами. / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. - В кн.: Полимерные материалы и их исследование. // Вильнюс, 1978. - С.11.

51. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Ингибированные полимерные материалы. - В кн.: Применение композиционных материалов на основе полимеров в народном хозяйстве // Мн., 1980. - С.36-37.

52. Неверов А.С., Речиц Г.В. Проблемы снижения коррозионно-механического изнашивания металлов с помощью ингибированных пластмасс. - В кн.: Опыт научно-исследовательских организаций, предприятий и строек по антикоррозионной защите материалов // Мн., 1983. - С.109.

53. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Технологические аспекты создания ингибированных конструкционных пластмасс. - В кн.: Опыт научно-исследовательских организаций и строек по антикоррозионной защите металлов // Мн., 1978. - С.35-36.

54. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Полимерные композиты в противокоррозионной технике. - В кн.: Опыт научно-исследовательских организаций, предприятий и строек по антикоррозионной защите материалов // Мн., 1981. - С.53-54.

55. Неверов А.С., Прищепов А.М. Влияние охлаждения на синерезис в пластифицированном полиэтилене. - В кн.: Композиционные материалы на основе полимеров // Мн., 1984. - С.21-22.

56. Неверов А.С., Прищепов А.М., Лискович П.Е. Физико-механические и акустические характеристики пористого материала на основе поливинилбутираля. - В кн.: Применение композиционных материалов в машиностроении // Мн., 1983. - С.18.

57. Неверов А.С., Прищепов А.М. Исследование структур материалов на основе полимеров и ограниченно совместимых с ними жидкостей. - В кн.: Применение композиционных материалов в машиностроении // Мн., 1983. - С.84.

58. Неверов А.С., Корецкая Л.С. Защитно-декоративные покрытия для изделий на основе древесины. - В кн.: Защитные покрытия / гальванические, лакокрасочные, полимерные // Мн., 1975. - С.21-22.

59. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Жесткость герметичных резьбовых соединений, содержащих полимерные прослойки при действии знакопеременных нагрузок. В кн.: Контактная жесткость в машиностроении // Куйбышев, 1977, - с.15-16.

60. Неверов А.С., Усс В.С. Консервационные материалы на основе ингибированного полиэтилена. - В кн.: Состояние технологии изготовления тары, консервации и упаковывания приборной продукции и пути ее совершенствования // Гомель, 1979. - С.25-26.

61. Неверов А.С., Речиц Г.В. Проблемы снижения коррозионно-механического изнашивания металла с помощью ингибированных пластмасс. - В кн. Опыт научно-иссл. организаций, предприятий и строек по антикоррозионной защите материалов // Брест, 1983. - С.21.

62. Неверов А.С., Варакса М.М. Прочность и пластичность композиционных материалов на основе полиэтилена и ограниченно совместимых с ними жидкостей. - В кн.: Полимерные материалы в машиностроении // Ижевск, 1989 - С.68-69.

63. Симонок А.Н., Неверов А.С. Трехмерный анализ совместимости систем полимер-растворитель с использованием треугольника Розебума. - В кн.: Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров // Гомель, 1990. - С.157-158.

64. Ухарцева И.Ю., Неверов А.С. Фазовый анализ систем полиэтилен-маслорастворимый ингибитор коррозии. - В кн.: Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров // Гомель, 1990. -с. 152-159.

65. Brevetto per invensione industriale N1188207 (Italiana). Materiale anticorrosivo /Goldade V.A., Zolotovitsky Y.M., Neverov A.S.

66. Brevetto per invensione industriale N1190159 (Italiana). Composizione autolubrificante antifrizione /Pinchuk L.S., Struk V.A., Neverov A.S.

67. Konungariket sverige patent N452770 (Sverige). Korrosionsskyddande material pa basis av polyeten innehalande en korrosionesinhibitor /Goldade V.A., Zolotovitsky Y.M., Neverov A.S.

68. Brevet d'invention N2592654 (Republique Francaise). Composition antifricition autolabrifiente /Pinchuk L.S., Struk V.A., Neverov A.S.

69. Brevet d'invention N668774 (Confederation Suisse). Selbstschmierende antifriktionskomposition/ Pinchuk L.S., Struk V.A., Neverov A.S.

70. UK Patent N2186882 (Great Britain). Self-labricating antifricition composition/ Pinchuk L.S., Struk V.A., Neverov A.S.

71. UK Patent N2187466 (Great Britain). Anticorrosive material/ Goldade V.A., Zolotovitsky Y.M., Neverov A.S.

72. А.с. Nr.71924 НРБ, МКИ С08L77/00. Самосмазывающаяся антифрикционная композиция / Пинчук Л.С., Струк В.А., Неверов А.С.

73. А.с. Nr.70996 НРБ, МКИ С09D5/08. Композиция для антикоррозийного покрытия / Гольдаде В.А., Золотовицкий Я.М., Неверов А.С.

74. А.с. Nr.70993 НРБ, МКИ С08L23/06. Полимерная композиция / Гольдаде В.А., Золотовицкий Я.М., Неверов А.С.

75. Autorske osvedceni N263585 (CSR). Kompozice protikoroziho prvku/ Goldade V.A., Neverov A.S., Pinchuk L.S.

76. Szabadalmi okirat N198955 (Magyar koztarsasag). A svanyolaiban oldobo polietilen korrozioall keszitmeny / Goldade V.A., Zolotovitsky Y.M., Neverov A.S.

77. Patent N164002 (India). Self-lubricating antifriction composition/ Pinchuk L.S., Struk V.A., Neverov A.S.

78. Patents N259967 (DDR). Zusammensetzung eines korrosionsschutzelementes/ Goldade V.A., Neverov A.S., Pinchuk L.S.

79. Patents N263417 (DDR). Polymer Masse/ Goldade V.A., Zolotovitsky Y.M., Neverov A.S.

80. Szabadalmi okirat N198519 (magyar Koztarsasag). Onkeho surlodascsokekto keverek/ Goldade V.A., Lisovcski V.A., Neverov A.S.

81. Patents N263418 (DDR). Masse fur eine korrosionsschutzselementes/ Goldade V.A., Zolotovitsky Y.M., Neverov A.S.

82. Patents N267389 (DDR). Selbstschmierende Antifriktionsmasse/ Pinchuk L.S., Struk V.A., Neverov A.S.

83. Konungariket Sverige Patent N8700097-2 (Sverige). Sjalsmorjande antifriktiionskomposition/ Pinchuk L.S., Struk V.A., Neverov A.S.

84. Patents N3600021 (Bundesrepublik Deutschland). Selbstschmierende Antifriktionmasse / Pinchuk L.S., Struk V.A., Neverov A.S.

85. А.с. Nr. 488729 СССР, МКИ В29J5/00. Композиция для отделки древесных материалов / Белый В.А., Михневич А.С., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

86. А.С. №.504663 СССР, МКИ В29D7/00. Способ изготовления пленок из пластифицированных термопластов / Белый В.А., Михневич А.С., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

87. А.с. №.531554 СССР, МКИ В05D1/38. Способ получения покрытий / Белый В.А., Корецкая Л.С., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

88. А.с. №.533110 СССР, МКИ Н01М6/00. Способ изготовления химического источника тока / Неверов А.С., Гольдаде В.А., Л.С., Пинчук Л.С.

89. А.с. №.533401 СССР, МКИ В05В5/08. Устройство для нанесения порошкообразных полимерных композиций / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

90. А.с. №.564579 СССР, МКИ G01N19/02. Устройства для исследования трения / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С. и др.

91. А.с. №.564659 СССР, МКИ Н01В13/16. Способ изготовления экранированного кабеля / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

92. А.с. №.566458 СССР, МКИ С08L23/06. Композиция на основе полиэтилена / Белый В.А., Гильман К.М. Неверов А.С. и др.

93. А.с. №. 568773 СССР, МКИ F16J15/00. Способ формирования материалов для уплотнительных элементов / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

94. А.с. №.571078 СССР, МКИ С08J7/08. Способ термообработки покрытий из термопластов / Пинчук Л.С., Гильдман К.М., Неверов А.С. и др.

95. А.с. №.585859 СССР, МКИ В01D39/00. Способ изготовления пористого фильтрующего материала / Корецкая Л.С., Михневич А.С., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

96. А.с. №.589881 СССР, МКИ Н01М6/30. Способ изготовления резервного химического источника тока / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

97. А.с. №.633912 СССР, МКИ С21D1/78. Способ обработки металлических изделий / Белый В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

98. А.с. №.661972 СССР, МКИ В05D1/04. Способ получения покрытий / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

99. А.с. №.666189 СССР, МКИ С09D5/08. Композиция для покрытий на основе термопластического полимера / Белый В.А., Гильман К.М., Неверов А.С. и др.

100. А.с. №.709878 СССР, МКИ F16J15/40. Индукционное жидкометаллическое уплотнение./ Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

101. А.с. №.721470 СССР, МКИ С10M7/02. Смазка для узлов трения / Гольдаде В.А., Копылов С.В., Неверов А.С. и др.

102. А.с. №.729994 СССР, МКИ С09K3/10 . Магнитоуправляемый герметизирующий материал / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

103. А.с. №.730382 СССР, МКИ В05С19/00. Устройство для нанесения покрытий/ Билык С.В., Борзов Н.И., Неверов А.С. и др.

104. А.с. №.759570 СССР, МКИ С09K3/10. Герметизирующий материал / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С. и др.

105. А.с. №.761537 СССР, МКИ С09K3/10. Композиция для получения герметизирующего материала / Пинчук Л.С., Гильдман К.М., Неверов А.С. и др.

106. А.с. №.768225 СССР, МКИ С08L23/06. Полимерная композиция / Гольдаде В.А., Золотовицкий Я.М., Неверов А.С. и др.

107. А.с. №.787970 СССР, МКИ G01N27/02. Способ измерения электропроводности термопластичных полимеров / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

108. А.с. №.818170 СССР, МКИ С09D5/08. Композиция для антикоррозионного покрытия / Гольдаде В.А., Золотовицкий Я.М., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

109. А.с. №.870192 СССР, МКИ В32В15/08. Способ изготовления слоистых металлополимерных материалов / Белый В.А., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

110. А.с. №.870847 СССР, МКИ F16L59/00. Способ тепловой изоляции металлических трубопроводов / Пинчук Л.С., Гольдаде В.А., Неверов А.С. и др.

111. А.с. №.870990 СССР, МКИ G01L1/18. Тензодатчик / Белый В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

112. А.с. №.872874 СССР, МКИ F16J15/00. Герметизирующее покрытие / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С., Соловьев Н.Т.

113. А.с. №.887588 СССР, МКИ В05D1/04. Способ получения полимерных изделий / Гольдаде В.А., Пинчук Л.с., Вертячих И.М., Неверов А.С.

114. А.с. №.899357 СССР, МКИ В29D7/20. Способ изготовления пленок и листов из полимерных / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

115. А.с. №.905563 СССР, МКИ F16J15/40. Способ изготовления магнитоуправляемых элементов / Пинчук Л.С., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Орлов Д.В.

116. А.с. №. 925996 СССР МКИ С10М5/02. Герметизирующая смазка для резьбовых соединений / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. и др.

117. А.с. №.933474 СССР, МКИ В29С11/00. Способ изготовления полых изделий из термопластичных полимеров / Неверов А.С.

118. А.с. №.965098 СССР, МКИ С09D5/08. Полимерная композиция / Речиц Г.В., Неверов А.С., Пинчук Л.С., Гольдаде В.А.

119. А.с. №.970870 СССР, МКИ С08L77/00. Герметизирующий материал / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. и др.

120. А.с. №.979770 СССР, МКИ F16J15/32. Уплотнительное устройство для цилиндрических пар и гидравлических машин / Гайдук Б.С., Гольдаде В.А., Неверов А.С. и др.

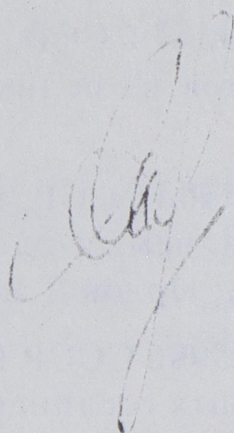
121. А.с. №.1001676 СССР, МКИ С08L77/00. Самосмазывающаяся антифрикционная композиция / Пинчук Л.С., Струк В.А., Неверов А.С. и др.

122. А.с. №.1007397 СССР, МКИ В01D39/00. Способ получения изделий из композитов на основе термопластических полиамидов или полиолефенов / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С.

123. А.с. №.1014844 СССР, МКИ С08J5/16. Способ получения изделий из полимерной композиции / Вертячих И.М., Гольдаде В.А. Неверов А.С., Пинчук Л.С.

124. А.с. №.1086772 СССР, МКИ С09D5/08. Состав противокоррозионного элемента / Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С., т др.

125. А.с. №.1352903 СССР, МКИ С08J5/18. Способ изготовления полимерной пленки / Неверов А.С., Прищепов А.М., Пинчук Л.С., Русов В.П.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'А.С. Неверов', is located in the upper right quadrant of the page.

Подписано к печати 13.08.93 г. Формат бум. 60x84
I/16 .Бум. тип. № I . Печать офсетная. Печ. л. 2 .
Тираж 100 . Зак. № 2895 . Ротапринт типографии
БелНИИЖТа , 246022, г. Гомель, ул. Кирова , 34 .