

Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами

В. Г. Назаров, В. П. Столяров, В. А. Баранов, Л. А. Евлампиева

ВИКТОР ГЕННАДЬЕВИЧ НАЗАРОВ — доктор технических наук, профессор, заведующий научно-исследовательской лабораторией «Нанотехнологии в полиграфии» Московского государственного университета печати. Область научных интересов: полимерные и композиционные наноматериалы, объемная и поверхностная модификация, структура и свойства полимеров.

ВИКТОР ПЕТРОВИЧ СТОЛЯРОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник 27 Научного центра МО РФ. Область научных интересов: фторирование эластомеров, модификация, морфология и физико-механические свойства полимеров.

ВАДИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ БАРАНОВ — кандидат технических наук, старший научный сотрудник 27 Научного центра МО РФ. Область научных интересов: эластомеры, фторирование, структура и физико-механические свойства полимеров.

ЛЮБОВЬ АЛЕКСЕЕВНА ЕВЛАМПИЕВА — научный сотрудник 27 Научного центра МО РФ. Область научных интересов: полимеры, модификация, физико-механические свойства полимеров.

127550 Москва, ул. Прянишникова, 2а, Московский государственный университет печати, тел./факс (495) 976-37-58, E-mail nazarov2@mtu-net.ru.

105005 Москва, ул. 2-ая Бауманская, дом 1В, 27 Научный центр МО РФ, тел./факс (499) 267-68-57.

Введение

Тенденции развития фундаментальных работ и технологий получения новых эластомерных материалов с комплексом позитивных физико-химических свойств показывают, что традиционные методы синтеза во многом исчерпали себя и вероятность появления эластомеров с характеристиками, существенно превосходящими известный уровень, значительно уменьшилась. В настоящее время интенсивно развивается другое направление получения эластомеров — модифицирование существующих каучуков и резин [1—11]. Такой подход позволяет получать качественно иные материалы на основе известных эластомеров с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

Жесткие условия эксплуатации резинотехнических изделий, в том числе в узлах трения (большие скорости движения, высокие температуры, химически агрессивные и абразивоактивные среды, напряженно-деформированное состояние) предъявляют повышенные требования к износостойкости резин, которым в значительной степени удовлетворяют резины на основе фторкаучуков. Их отличительными особенностями, обусловленными специфическим химическим строением и структурой, являются высокая теплостойкость и химическая стойкость, хорошие физико-механические свойства [12, 13]. Вместе с тем сложные технологии получе-

ния, невысокая морозостойкость и значительная стоимость в сравнении с другими эластомерами актуализируют задачи получения фторсодержащих эластомеров другими способами. Среди них особый интерес представляет модификация поверхности эластомеров фторирующими и смесевыми реагентами, а также комбинированные способы модификации с использованием «рецептурных» подходов [14, 15].

Поверхностное и объемное фторирование эластомеров

В первых экспериментах по фторированию, выполненных на каучуках [16], образцы непосредственно обрабатывали молекулярным фтором. В этих условиях реакции протекают бурно и часто с воспламенением, поэтому для смягчения условий фторирующий реагент разбавляли инертным газом. Было установлено, что во всех случаях фтор присоединяется по двойной связи, а также замещает атомы водорода. Однако получить больших степеней фторирования не удавалось, и была отмечена значительная деструкция полимеров.

В [18] рекомендован технологический метод фторирования эластомеров пентафторидом сурьмы, который значительно менее активен, чем фтор. Электронно-микроскопическое исследование поверхности резин показало, что при фторировании в газовой фазе с ис-

пользованием SbF_5 поверхность резины не разрушается, но на ней появляются микроскопические равномерно и часто расположенные бугорки. Расход SbF_5 при газофазном способе незначительный (100—140 г/м²), производство фторированного продукта не сопровождается жидкими и газообразными выбросами. Отходом производства является сухая смесь натриевой соли сурьмяной кислоты и фторида кальция. В результате такой обработки коэффициент трения резины уменьшается в среднем в 3 раза, температура в зоне трения понижается в 2—3 раза, а усилие сдвига уменьшается в 5—10 раз по сравнению с резиной с нефторированной поверхностью.

Пентафторид сурьмы использовали также в работах [23, 24]. Кроме того, для улучшения свойств эластомеров применялась обработка тетрафторидом серы [22], фтористыми соединениями азота [8] и галогенфторидами [25]. Использование в этих целях хлора, брома и иода оказалось менее эффективным [19—21].

В работе [17] фторирование резины на основе бутадиен-нитрильного каучука проводили с применением дифторида ксенона. В результате модификации было достигнуто повышение маслостойкости и снижение коэффициента трения резины. Исследование структуры поверхности фторированных резины (рентгеноструктурный анализ) показало наличие на поверхности резины фрагментов $-CH_2-CHF-CH_2-$, $-CHF-CH_2-CHF-$ и $-CHF-CHF-CHF-$; глубина фторирования составляла 8—9 мкм.

На основе обнаруженного эффекта аномально низкого трения [26, 27] был разработан плазмохимический метод модификации поверхности эластомеров. Сущность этого метода заключается в формировании на поверхности резины тонких антиадгезионных слоев путем прививки в плазме тлеющего разряда фторсодержащих мономеров, имеющих низкую поверхностную энергию и малую адгезионную активность [28, 29].

По другому способу [30] перед вулканизацией резиновую смесь смачивают фторорганическими соединениями (например, «фторкеросином»), сушат, вулканизуют и обрабатывают в тлеющем разряде. Затем изделие смачивают эмульсией фторорганического соединения, сушат и вновь обрабатывают в тлеющем разряде.

В работе [31] для улучшения антифрикционных свойств резины, а также их химической стойкости плаз-

мохимическую модификацию поверхности проводили с использованием тетрафторэтилена, тетрафторида углерода и аргона в качестве плазмообразующих газов. Обработка плазмой в среде тетрафторэтилена позволяет несколько повысить химическую стойкость резины на основе этилен-пропиленового каучука (СКЭПТ). Методами электронной микроскопии и ИК спектроскопии установлено, что химическая структура тетрафторэтилена, полимеризованного на поверхности резины, имеет отличия от структуры тетрафторэтилена, нанесенного на другую подложку. Большее увеличение химической стойкости было достигнуто при обработке резины СКЭПТ в аргонной плазме. Основным результатом всех трех видов плазменных обработок было снижение коэффициента трения резины на основе как этилен-пропиленового, так и бутадиен-нитрильного каучуков (СКН). За исключением СКН, обработанного плазмой в среде CF_4 , это снижение оказалось обратимым — начальный коэффициент трения восстанавливается после 500—1000 циклов вращения изделий, по-видимому, вследствие деформирования и разрушения модифицированного слоя (рис. 1а).

Разработан метод металлизации поверхности резины алюминием с предварительным ее модифицированием в тлеющем разряде [32]. Напыление алюминия на модифицированную поверхность резины осуществляется при остаточном давлении 10^{-5} мм рт.ст. Толщина получаемой при этом на поверхности резины пленки алюминия составляет 0,3 мкм. Металлизация поверхности резины значительно снижает силу трения (в 2—5 раз) и температуру в зоне контакта (на 100 °С), однако проблема сохранения монолитности поверхностного слоя металла при деформациях изделий остается актуальной.

С целью снижения кинематического коэффициента трения и интенсивности износа на резиновые уплотнительные элементы наносят антифрикционные полимерные покрытия. В качестве покрытия используют фторлоновый и полиамидоимидный лаки, обладающие хорошими антифрикционными и механическими характеристиками. Покрытие отверждают при температуре 145 °С с учетом максимальной теплостойкости резины из нитрильных каучуков. Применение покрытий из полиамидоимидных лаков оптимизированного состава позволяет существенно улучшить трибологические характеристики подвижных уплотнительных элементов [33].

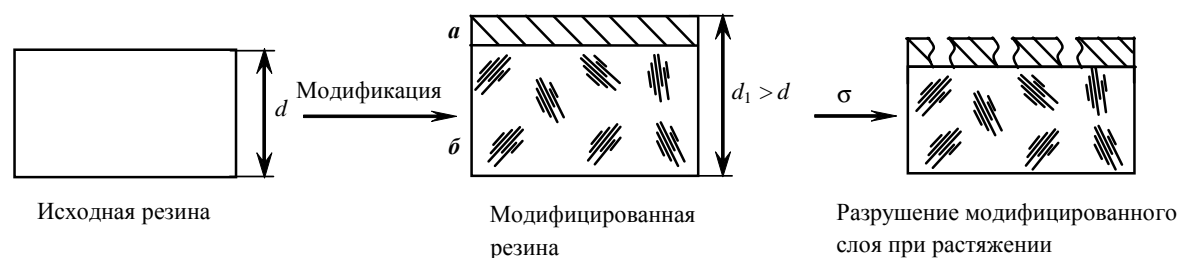


Рис. 1. Схемы модификации эластомеров нанесением поверхностного фторированного слоя (а) и введением ингредиентов в резиновую смесь (б).

σ — напряжение при растяжении

Для повышения износостойкости изделий из фторкаучука предложено эластомер обрабатывать γ -аминопропилтриэтоксисиланом (расход 0,005—0,006 мл/см²) с последующим термостатированием при 200—250 °С в течение 24 ч [34].

В качестве антифрикционных покрытий рекомендуются использовать также композиции, содержащие на 100 масс.ч. каучука 30—210 масс.ч. графита, вулканизирующий агент и растворитель. Композиция наносится на вулканизат и затем повторно вулканизуется с прививкой к ее поверхности. Толщина получаемого покрытия ~100 мкм. Такая обработка способствует не только снижению коэффициента трения резины, но и повышению ее маслостойкости и стойкости к органическим растворителям [35].

Предложены антифрикционные эластомерные композиции, содержащие 11—37% тонкодисперсного политetraфторэтилена [36]. Покрытие наносят на поверхность резины, затем термостатируют при 150 °С в течение 10 мин. Толщина покрытия 0,05—0,1 мм. Для повышения антифрикционных свойств в качестве полимерного связующего используют фторсодержащий полимер и после термостатирования проводят дополнительную обработку (термический удар при 380—450 °С в течение 1—6 с) [37]. Методом электронной микроскопии выявлено наличие переходной зоны на границе между покрытием и эластомерной основой, а также повышенное количество фторопласта на поверхности резины с покрытием, что обуславливает улучшение антифрикционных свойств подобных систем.

Таким образом, в настоящее время существуют различные подходы к поверхностной и объемной (рис.1б) модификации изделий из эластомеров фторсодержащими соединениями. Однако многие из перечисленных способов отличаются повышенной трудоемкостью, выделением токсичных продуктов в ходе модификации эластомеров, сложным техническим оформлением способа. Кроме того, не всегда достигается достаточно высокий уровень антифрикционных и других свойств.

На основании систематических исследований, проведенных в том числе совместно с нашими партнерами (ОАО «НИИЭМИ», ОАО «Балаковорезинотехника», РЕАМ, ГНЦ «Прикладная химия», Уральский завод

РТИ и др.), была обоснована возможность создания достаточно эффективной технологии обработки поверхности резин фтором в смеси с инертным газом [38]. Ранее уже была показана [14—17, 39] эффективность использования элементарного фтора для модификации поверхности полимерных материалов, в том числе эластомеров [40, 41]. Процесс обработки заключается в следующем. Изделие выдерживается в газообразном реагенте в герметичном реакторе из нержавеющей стали. Затем проводится вакуумирование для удаления продуктов реакции и непрореагировавшего фтора и давление в реакторе доводится до атмосферного. Газообразные продукты реакции и непрореагировавший фтор нейтрализуются на выходе из реактора в колонке с химическим поглотителем; жидкие отходы отсутствуют. Таким образом достигается экологически и технологически безопасная технология [42].

В предложенном методе фторсодержащий слой формируется в результате протекания химических реакций непосредственно в поверхностном слое эластомера, что снимает проблему обеспечения адгезии. В результате такой обработки изделие приобретает комплекс позитивных свойств, таких как озоно-, био- и химическая стойкость к окислителям и агрессивным жидкостям, низкий коэффициент трения, низкая скорость миграции ингредиентов, устойчивость к растяжению без потери сплошности фторированного слоя и ряд других характеристик (рис. 2). Кроме того, разработанный метод поверхностной модификации совместим со способами рецептурной модификации, в том числе с использованием предложенных нами, совместно с ГНЦ «Прикладная химия» и фирмой РЕАМ, эффективных фторсодержащих ингредиентов.

Особенностями фторирования резин является высокая скорость реакций, обусловленная значительным количеством ненасыщенных связей в макромолекулярной цепи, по которым легко присоединяются атомы фтора, и достаточно высокой скоростью диффузии реагента в резине. За счет диффузии реагента, который может находиться как в молекулярной F₂, так и в форме фтор-радикала F· реакция фторирования распространяется в объем резиновой смеси [16]. В результате химической модификации газообразным фтором поверхно-

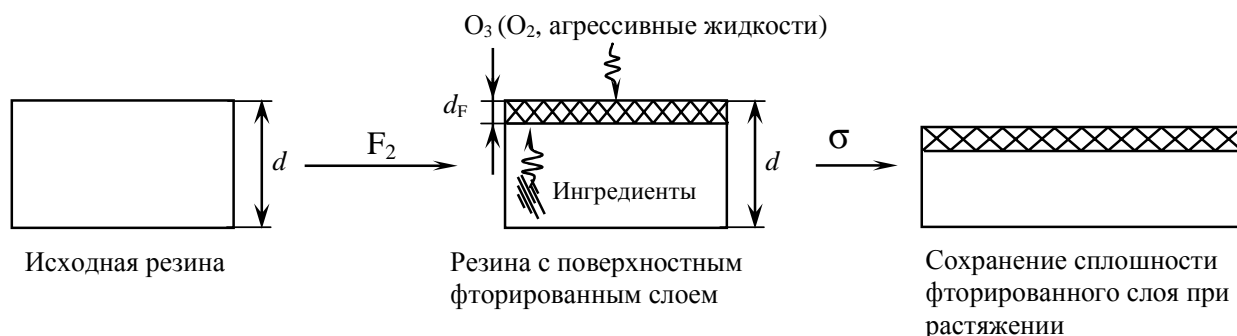


Рис. 2. Схема модификации поверхности резин методом гетерофазного фторирования

сти вулканизированной резины получаемый фторированный слой отличается по химическому строению и составу от исходной резины.

При поверхностной модификации газообразным фтором толщина образца резины не меняется (см. рис. 2), а модифицированный поверхностный слой и объемная фаза резины представляют собой органическое целое в отличие от модификации нанесением поверхностного слоя (см. рис. 1).

Толщина фторированного слоя d_F (заштрихованная область на рис. 2) в случае поверхностной модификации резины газообразным фтором — достаточно условное понятие из-за отсутствия четко выраженной границы между этим слоем и объемной фазой резины. В поверхностном слое модифицированных резин концентрация «связанного» фтора максимальна на поверхности и плавно уменьшается по мере удаления от нее в глубь материала. Тем не менее возможен оценочный расчет d_F в зависимости от степени и продолжительности фторирования [39].

Полученные величины d_F для резины на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 (8, 13 и 18 мкм при фторировании соответственно 3, 6 и 24 ч) на порядок больше размеров фторированных слоев, рассчитанных для полиэтилена низкой плотности в работе [43]. Это обусловлено значительным количеством ненасыщенных связей, других реакционноспособных центров и большими значениями коэффициента диффузии фтора в резинах.

Для оценки вклада отдельных ингредиентов резиновой смеси в суммарную скорость и степень фторирования резины (отношение массы фтора, прореагировавшего с образцом, к площади его поверхности) изучались зависимости степени фторирования от продолжительности обработки при постоянных температуре (20 °С) и концентрации фтора во фторирующей смеси (15% об.). При этом варьировали технологические операции, позволяющие минимизировать реакции деструкции.

На рис. 3 представлены кинетические зависимости степени фторирования исходных, невулканизированных каучуков от продолжительности фторирования, которые описываются возрастающими кривыми с насыщением. Содержание фтора в эластомерах и ингредиентах определяли элементным анализом и гравиметрическим методом. Наименьшие степени фторирования за одинаковое время модификации достигаются для фторкаучуков типа СКФ-32 и СКФ-26 (наиболее устойчивые к действию фтора). Средние степени фторирования характерны для бутилкаучука (БК), бутадиенового (СКД), изопренового (СКИ-3), этилен-пропиленового (СКЭПТ), полихлоропренового (ПХП) каучуков. Наибольшая степень фторирования достигается для бутадиен-нитрильных каучуков СКН-18 и СКН-26. Различия в скорости и степени фторирования образцов обусловлены химическим строением и структурой каучуков. По мере химического насыщения фтором макромолекул поверхностного слоя каучука устойчивость эластомера к фтору возрастает, и дальнейшее фторирование каучука опре-

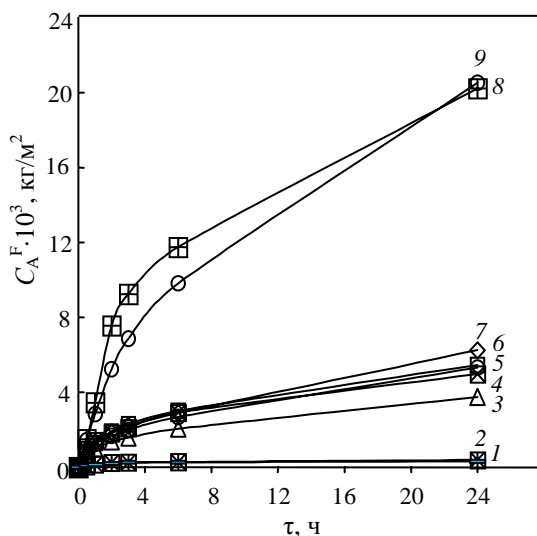


Рис. 3. Кинетические зависимости степени фторирования каучуков:

1 — СКФ-26; 2 — СКФ-32; 3 — БК; 4 — СКД; 5 — СКИ-3; 6 — СКЭПТ-60; 7 — СКН-18 + ПХП; 8 — БНКС-18А; 9 — СКН-26

деляется диффузией фтора в объемную фазу каучука. Таким образом, на степень фторирования влияет не только наличие в макромолекуле двойных связей и подвижных атомов водорода, но и скорость диффузии фтора в объем каучука, которая определяется его структурой, в частности, степенью кристалличности.

Кинетические зависимости фторирования других ингредиентов резиновой смеси представлены на рис. 4. Видно, что степень фторирования таких ингредиентов, как технический углерод, MgO, стеариновая кислота, дибутилсебацат при одинаковой продолжительности фторирования больше, чем для каучуков, в которые они добавляются.

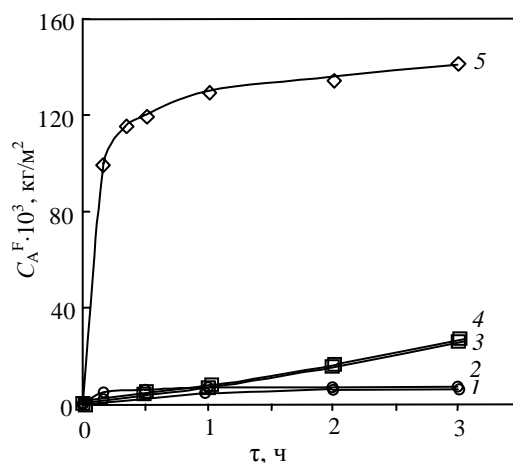


Рис. 4. Кинетические зависимости степени фторирования ингредиентов резиновой смеси:

1 — каучук СКН-26 (для сравнения); 2 — технический углерод; 3 — стеариновая кислота; 4 — дибутилсебацат; 5 — MgO

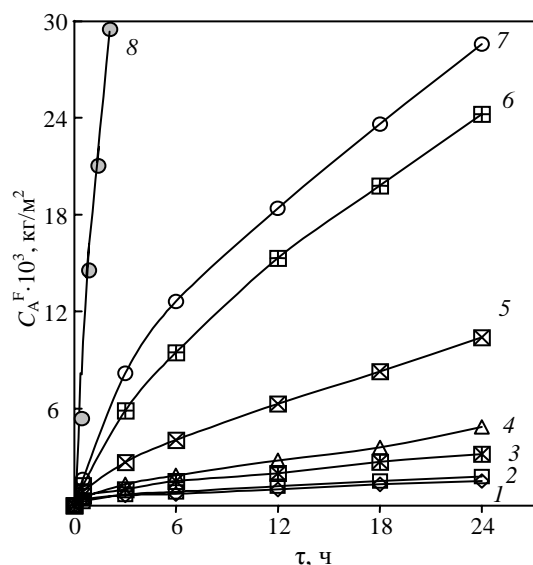


Рис. 5. Кинетические зависимости степени фторирования резины:

1 — СКФ-26; 2 — СКФ-32; 3 — БК; 4 — СКЭПТ; 5 — СКИ-3 + СКД + СКМС-30 (модифицированный силиконовый каучук); 6 — СКН-18 + ПХП; 7 — СКН-26; 8 — на основе натурального каучука

В аналогичных условиях были получены кинетические зависимости степени фторирования вулканизованных резин от продолжительности фторирования (рис. 5). По достигаемой степени фторирования при равных временах модификации резины располагаются в той же последовательности, что и соответствующие каучуки: резины на основе СКФ-26 ≈ СКФ-32 < БК < СКЭПТ < СКИ-3 + СКД + СКМС-30 < ПХП + СКН-18 < СКН-26 < НК (натуральный каучук).

Степень фторирования каучуков и резин при одинаковой и оптимальной для большинства практических случаев продолжительности фторирования (1—3 ч) ниже, чем степень фторирования остальных ингредиентов резиновой смеси (MgO, технический углерод, дибутилсебагинат, стеариновая кислота). Вместе с тем эти компоненты в очень малой степени влияют на достигаемую степень фторирования резин по той причине, что фторирование этих ингредиентов осуществляется преимущественно за счет диффузии фторирующего

реагента через поверхностный слой резины. Следовательно, при поверхностном фторировании резины, как многокомпонентной системы, основным ингредиентом, который подвергается действию фтора, является каучук, и его химическая природа в первую очередь определяет степень фторирования резин.

Что касается объемной модификации, заключающейся во введении антифрикционных наполнителей в состав резины [44], то она широко применяется для повышения износостойкости резин в силу простоты метода и достаточно высокой эффективности. В качестве антифрикционных модификаторов резин обычно используют дисульфид молибдена, графит, нитрид кремния, углеволокнистые материалы, политетрафторэтилен и др. [45—48], что позволяет пролонгировать эффект снижения коэффициента трения и усилия сдвига при эксплуатации изделия. Эффективно введение в рецептуры резиновых смесей и низкомолекулярных фторорганических соединений [49]. Даже небольшие количества фторорганических соединений (1—3 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука), действующих как межструктурные модификаторы, способны значительно улучшать свойства резин [48, 49]. Некоторые свойства исследованных модификаторов приведены в табл. 1.

Морфология поверхностного слоя фторированных эластомеров

При микроскопическом исследовании поверхности фторированной эластомерной композиции (электронный микроскоп Stereoscan-360 фирмы «Cambridge Instrument» и поляризационный микроскоп «Полам Р-312») было обнаружено, что по мере увеличения продолжительности фторирования поверхность образца становится более шероховатой. Такое изменение морфологии поверхностного слоя при фторировании обусловлено частичной деструкцией эластомера и некоторых ингредиентов (с различной скоростью) с одновременным присоединением фтора по двойным связям, что и проявляется на микрофотографиях как увеличение количества и относительной доли структурных микро неоднородностей.

Детальное изучение морфологических изменений поверхности резины в результате поверхностного фто-

Таблица 1

Некоторые свойства фторсодержащих модификаторов

Номер модификатора	Модификатор	Внешний вид	ММ _{ср}	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С
1	Фторированный полиэфир	Прозрачная вязкая жидкость	2200	1,72	–35...–45
2	Фторированный спирт-теломер	Белое аморфное вещество	800	1,79	105...110
3	Polytron (суспензия микрочастиц политетрафторэтилена)	Прозрачная желтоватая суспензия	—	1,02	–49...–53

рирования было проведено на образцах резин на основе каучуков СКН-26, СКЭПТ и резинотканевого полотна — декель марки Bottsher Top 4800 с использованием электронного микроскопа. Фотоснимки контрольных и

фторированных в течение 3 ч образцов резин представлены на рис. 6, 7 и 8.

На фотоснимках поверхностей всех фторированных резин наблюдаются существенные морфологические

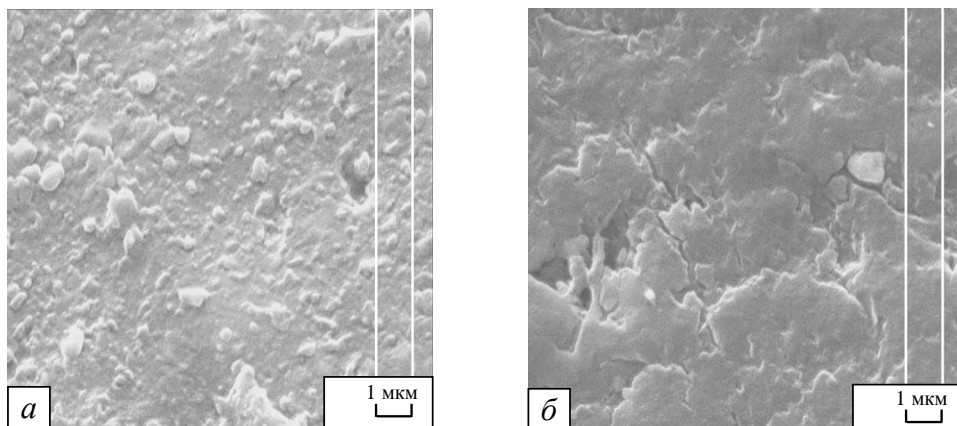


Рис. 6. Фотографии поверхности контрольного (а) и фторированного (б) образцов резины СКН-26.
Увеличение × 10000

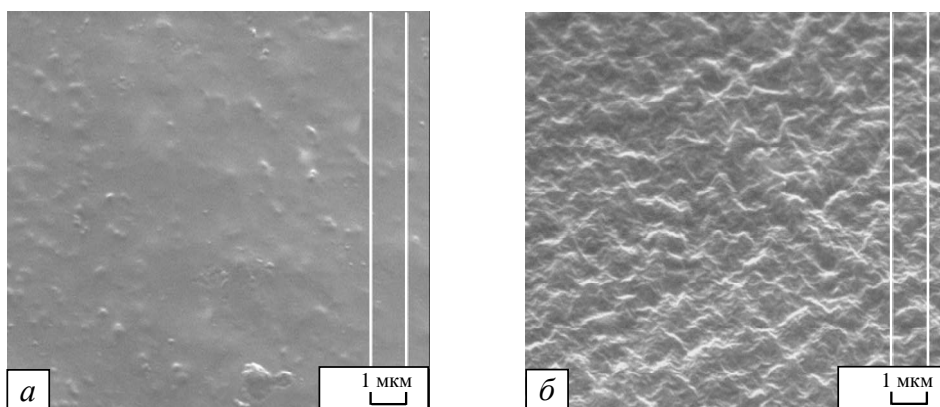


Рис. 7. Фотографии поверхности контрольного (а) и фторированного (б) образцов резины СКЭПТ.
Увеличение × 10000

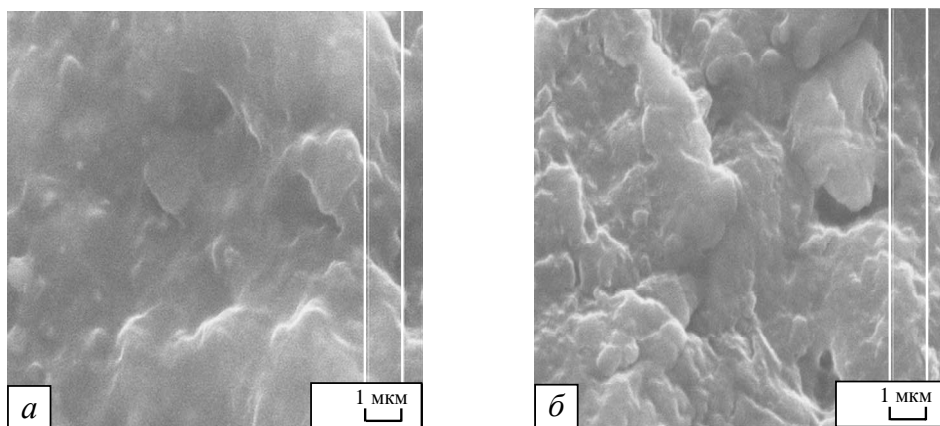


Рис. 8. Фотографии поверхности контрольного (а) и фторированного (б) образцов резинотканевого полотна декель марки Bottsher Top 4800.
Увеличение × 10000

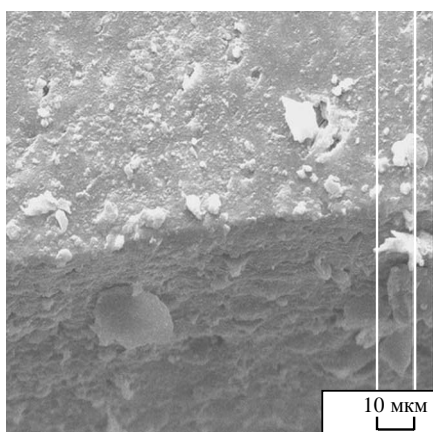


Рис. 9. Фотография торцевого среза образца резины СКН-26.

Увеличение $\times 10000$

изменения. Правомерно полагать, что они обусловлены, как и в случае фторирования полиэтилена [50], различной скоростью и глубиной фторирования в аморфных и кристаллических областях эластомера, а также увеличением мольного объема фторированного поверхностного слоя. В то же время характер и интенсивность этих изменений определяются, очевидно, природой эластомера, типом и количеством ингредиентов (в первую очередь наполнителей) эластомерной композиции, а также способом вулканизации. Так, на поверхностном слое резины на основе СКН-26 с наполнителями белая сажа БС-50 и перлит (см. рис. 6) наблюдаются слоистые структуры размером примерно 2×3 мкм, разграниченные впадинами. Последние связаны, вероятно, со слоистой природой этого типа резины (что видно на фотографии торцевого среза, рис. 9) и значительными деструкционными процессами при фторировании в областях между слоями.

При фторировании резины на основе СКЭПТ, которая по химической природе близка к полиэтилену, поверхность ее, как показывает электронно-микроскопическое исследование, становится волнистой с размерами волн 300—500 нм (см. рис. 8). Такой характер морфологических изменений поверхности обусловлен эластичностью резин, что допускает в большей степени релаксацию напряжений во фторированном слое. Образование волнистых структур с размерами 200—300 нм характерно и в случае фторирования декельной резины (см. рис. 8), хотя начальная волнообразность поверхности резинового слоя декеля в определенной степени их маскирует.

Таким образом, поверхностное фторирование резин приводит к трансформации не только химического строения поверхностного слоя, но и его морфологии. И хотя образующиеся поверхностные структуры имеют нано- и микрометровую размерность, их следует учитывать при изучении механизма трения в паре «модифицированная резина—металл».

Триботехнические характеристики фторированных эластомеров

Резинотехнические изделия (манжеты, сальники и другие уплотнительные изделия), работающие в режиме трения скольжения по металлическим поверхностям, должны обладать высокой износостойкостью. Одним из путей снижения износа резин и повышения их работоспособности является уменьшение коэффициента трения резинотехнических изделий.

Зависимости коэффициента трения $K_{тр}$ от времени испытаний для поверхностно фторированных и контрольных образцов описываются ниспадающими кривыми с насыщением (рис. 10) [40, 46]. Условия измерений: на машине торцевого трения МТТ-2 с помощью металлического индентора (диаметр 12 мм и площадь контакта 2 см^2), усилие 4 кг при частоте вращения 120 об/мин без смазки (сухое трение). Относительная погрешность измерений $K_{тр} \pm 15\%$. Видно, что во всех случаях от первоначально высоких значений коэффициента трения, соответствующих процессу приработки трущихся образцов резин и контртела, $K_{тр}$ уменьшается и примерно через 15 мин эксперимента принимает постоянные значения.

Для выяснения влияния поверхностного фторирования на ресурс работоспособности резинотехнических изделий оценивали износ фторированных и контрольных образцов в условиях продолжительных испытаний (износ определяли по уменьшению массы образца за время испытаний 3 ч). Образцы исследуемых резин на основе СКН-26 и СКЭПТ фторировали в течение 3 ч, на основе СКФ-32 — 6 ч. Результаты испытаний, представленные на рис. 11, показывают значительное увеличение рабочего ресурса резин: износ резин на основе каучуков СКН-26 и СКЭПТ снижается до 10 раз, на основе СКФ-32 — в 2 раза. Положительный эффект обработки резин фтором подтвержден актами стендовых испытаний ОАО ЗИЛ и фирмы РЕАМ, защищен патентом [51].

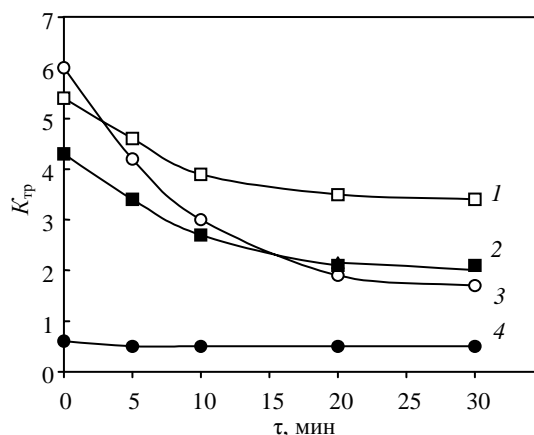


Рис. 10. Кинетические кривые коэффициента трения контрольных и фторированных образцов резин:

1 — СКФ-32; 2 — СКФ-32+F₂; 3 — СКЭПТ; 4 — СКЭПТ+F₂

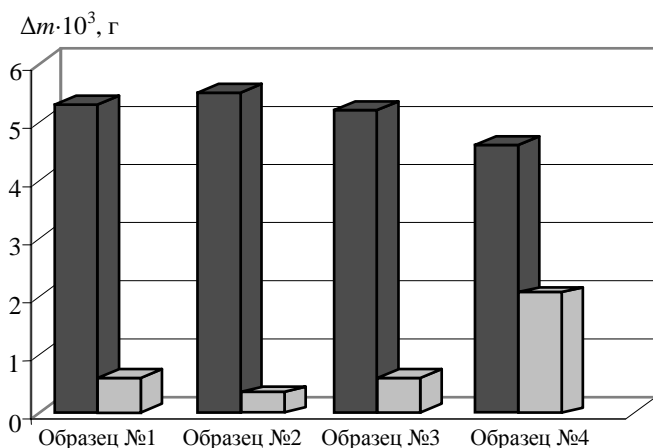


Рис. 11. Износ контрольных и фторированных образцов резин за 3 ч их работы.

Образец № 1 — СКН-26 (без пластификатора); образец № 2 — СКН-26 (10 масс.ч. дибутилсебагината); образец № 3 — СКЭПГ; образец № 4 — СКФ-32.

■ — контрольные образцы, □ — фторированные образцы

Важную роль в достижении максимального трибоэффекта от фторирования играет подготовка поверхности образцов. Испытания образцов резины на основе каучука СКН-26, содержащей различные количества пластификатора дибутилсебагината, а также контрольного образца (без пластификатора) показали [52], что антифрикционные свойства образцов зависят от количества пластификатора, способа и последовательности операций при обработке поверхности резин. Введение

пластификатора в резиновую смесь в количестве 20% приводит к существенному снижению $K_{тр}$ (почти в 2 раза при $\tau = 0$ и более при $\tau = 30$ мин) по сравнению с образцом без пластификатора.

Сравнение фторированных образцов с различным содержанием пластификатора показало, что эффект от поверхностного фторирования во многом зависит от предварительной обработки поверхности. Так, если образец, содержащий 20 масс.ч. дибутилсебагината, фторировать без предварительной очистки поверхности этанолом (без удаления мигрировавшего пластификатора с поверхности образца), то после фторирования коэффициент трения и износ резины практически такие же, как и у нефторированного образца. Можно полагать, что это связано с большей скоростью фторирования находящегося на поверхности пластификатора, чем введенного в резину, что было подтверждено экспериментами по отдельному фторированию ингредиентов, входящих в состав резины на основе СКН-26. Коэффициент трения образцов резин, очищенных перед фторированием (удаление избытка мигрировавшего на поверхность пластификатора), стабильно снижается в 2—3 раза, а износ образцов уменьшается в 3—4.

Введение объемных фторсодержащих модификаторов незначительно снижает начальный коэффициент трения (табл. 2). Однако необходимо принимать во внимание скорость миграции модификаторов из объемной фазы на поверхность образца. Если скорость миграции, определяемая коэффициентом диффузии ингредиента, мала, то для создания на поверхности образца необходимой концентрации модификатора, снижающего $K_{тр}$, требуется большее время, чем в случае, когда

Таблица 2

Коэффициент трения образцов СКН-26 при различной степени их фторирования

Номер модификатора (см. табл. 1)	Время фторирования, ч	Степень фторирования, $C_A^F \cdot 10^3, \text{кг/м}^2$	Коэффициент трения	
			без очистки поверхности	после протирки этанолом
Образцы без модификатора	0	0	1,2	1,4
	3	1,3	0,5	0,5
	6	2,5	0,4	0,6
	24	7,1	0,4	0,5
1	0	0	1,2	1,4
	3	1,4	0,5	0,6
	6	2,7	0,5	0,6
	24	7,5	0,3	0,6
2	0	0	1,1	1,0
	3	0,13	0,4	0,5
	6	0,29	0,4	0,6
	24	0,75	0,6	0,7
3	0	0	0,9	1,1
	3	0,13	0,2	0,4
	6	0,34	0,3	0,4
	24	0,71	0,3	0,5

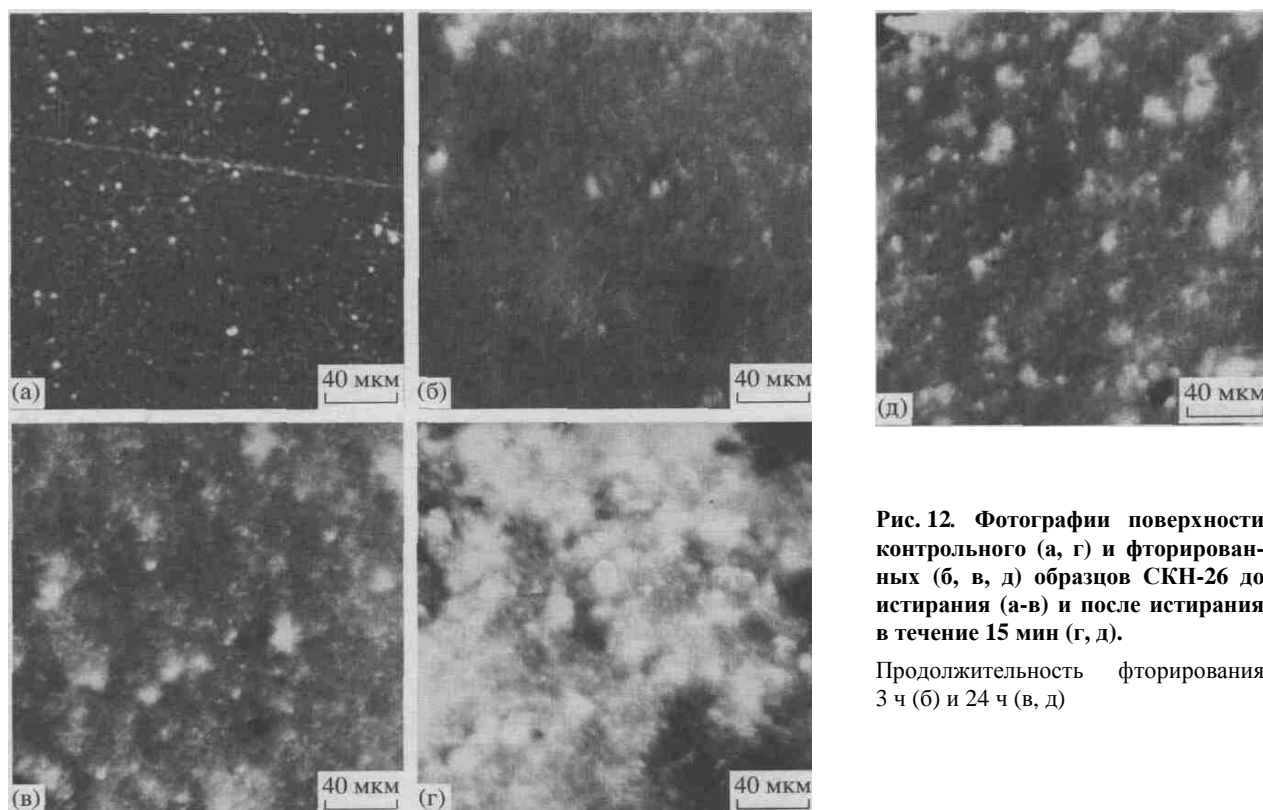


Рис. 12. Фотографии поверхности контрольного (а, г) и фторированных (б, в, д) образцов СКН-26 до истирания (а-в) и после истирания в течение 15 мин (г, д).

Продолжительность фторирования 3 ч (б) и 24 ч (в, д)

скорость миграции выше. Определенное значение имеет и летучесть модификатора, отражающая его способность сохраняться на поверхности изделия продолжительное время. Установлено, что фторирование поверхности всех образцов (контрольных и с фторсодержащими модификаторами) в оптимальных условиях позволяет существенно снизить $K_{тр}$ (в 2—6 раз). Это обусловлено природой сформированного в результате фторирования поверхностного слоя образцов, химическое строение которого близко к таковому для фторкаучуков. Важно, что эффект фторирования стабилен и воспроизводится на значительном количестве образцов различных типов резин.

Комбинированный метод модификации эластомеров, заключающийся в совместном использовании объемного модифицирования (введение в резиновую композицию модификаторов) и поверхностного газофазного фторирования эластомеров, обеспечивает стабильное и значительное снижение коэффициента трения. Лучшие результаты по снижению коэффициента трения достигнуты для поверхностно фторированных эластомеров, содержащих микродисперсный политетрафторэтилен (8 масс.ч.), когда наблюдается самое низкое значение $K_{тр} = 0,2$.

Фторсодержащие модификаторы обладают полифункциональным действием. Применение фторсодержащих модификаторов совместно с процессом газофазного фторирования позволяет не только снижать коэффициент трения и уменьшать износ (до трех раз по сравнению с исходными образцами), но и повышать

долговечность и работоспособность резинотехнических изделий при длительной их эксплуатации [40, 49].

Для выявления структурно-морфологических особенностей фторированных поверхностных слоев проводилось микрофотографирование методом фазового контраста исходных и модифицированных образцов бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 до и после испытаний на истирание (рис. 12). У исходного образца наблюдается значительное повреждение поверхностных слоев (на микрофотографии поврежденные участки имеют белый цвет и более «рыхлую» структуру), тогда как поверхностный слой фторированного образца в условиях эксперимента практически не истирается и не разрушается, что обусловлено его повышенной микротвердостью и пониженной адгезионной активностью [41, 53].

Проведены исследования по определению адгезионной составляющей силы трения скольжения в паре «резина—металл» [54]. Силу адгезионного взаимодействия характеризовали по коэффициенту трения страгивания (максимальное значение коэффициента трения в начальный момент движения), который определяли по схеме испытаний на сдвиг растягивающей нагрузкой с двусторонним контактом металлического индентора внахлест с образцами резины [55]. В качестве инденторов использовали пластины из инструментальной стали 14 класса чистоты поверхности (пластина Иогансена), 9 класса чистоты поверхности и из дюралюминия марки Д16 10 класса чистоты поверхности.

Результаты испытаний представлены на рис. 13. Для малых степеней фторирования резины, соответствующих

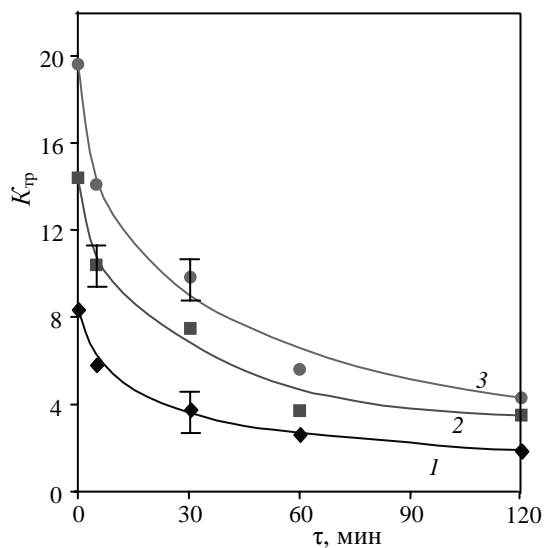


Рис. 13. Зависимость коэффициента трения страгивания от продолжительности фторирования образцов СКН-26 для инденторов из пластин Иогансена (1), инструментальной стали (2) и дюралюминия марки Д16 (3)

временам фторирования 5—30 мин, имеет место существенное снижение коэффициента трения страгивания, в дальнейшем, по мере фторирования, зависимости выходят на стационарные участки, т.е. коэффициент трения страгивания практически перестает зависеть от степени фторирования. Такой ход кривых объясняется, по-видимому, тем, что уже в начальный период фторирования при взаимодействии фтора с макромолекулами резины образуется достаточно сплошной поверхностный фторированный слой. Далее, по мере развития процесса фторирования, происходит наращивание его в глубину резины. Как показывает рис. 13, для существенного снижения адгезионного взаимодействия «резина—металл» достаточно фторирования в течение 20—30 мин. Однако с учетом того, что в ходе эксплуатации верхний фторированный слой может истираться [39], целесообразно проводить фторирование в течение 1—3 ч.

В целом для всех инденторов в результате фторирования достигается снижение коэффициента трения страгивания в 3—6 раз. В большей степени оно наблюдается для пластины из нержавеющей стали с чистой поверхностью класса 14. Известно, что силу трения двух тел можно выразить как сумму адгезионной и деформационной составляющих [56]. Для случая трения резины по металлу с чистой поверхностью класса 14 сила трения практически равна адгезионной составляющей, т.е. наблюдаемое в этом случае снижение коэффициента трения страгивания можно объяснить снижением адгезионного взаимодействия фторированной резины с металлом. Такое объяснение представляется вполне обоснованным, так как формируемый на поверхности резины фторированный слой по своим свойствам аналогичен перфторированным полимерам, для которых характерны высокие антиадгезионные свойства и низкие значения коэффициента трения [12, 57]. Однако при таком

рассмотрении не учитывается возможное изменение площади фактического контакта резины и металла для фторированных и нефторированных образцов при одинаковой нормальной нагрузке.

При контакте фторированной резины с пластинами из инструментальной стали и дюралюминия с чистой поверхности класса 9 и 10 также наблюдается существенное снижение коэффициента трения страгивания. Однако эти значения больше, чем для пластины Иогансена, что, по-видимому, связано с проявлением деформационной составляющей силы трения при снижении чистоты поверхности индентора. Кроме того, следует отметить более высокие значения коэффициента трения страгивания при контакте резины с дюралюминием, чем с инструментальной сталью. По-видимому, в этом проявляется природа металла индентора, — адгезионное взаимодействие резины с дюралюминиевой поверхностью сильнее, чем с поверхностью пластины из инструментальной стали. Аналогичного вида зависимости получены и для других эластомеров.

Поверхностное фторирование резин приводит к существенному снижению коэффициента трения страгивания по металлу, что обусловлено снижением адгезионного взаимодействия между компонентами. В то же время с уменьшением чистоты обработки поверхности металла возрастает деформационная составляющая усилия сдвига резины относительно металлической поверхности, что может нивелировать полученный эффект за счет снижения адгезионной составляющей силы трения.

Таким образом, представленные результаты демонстрируют высокую эффективность метода поверхностного фторирования резин, а также возможность его совместного использования с фторорганическими модификаторами, что существенно улучшает триботехнические характеристики резинотехнических изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 07-08-00109-а и 08-03-13513 офи_ц).

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В.В. Успехи химии, 1980, т. 49, №12, с. 2286.
2. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980, 224 с.
3. Modification of polymers. С.Е. Carraher and M. Tsuda by Editors. ACS Symposium Series, Washington, 1980, 500 p.
4. Chemical Polymers. Eds. N. Ise, I. Tabushi Tokyo: Iwanami Shoten, 1980.
5. Назаров В.Г., Пятов И.С., Крылова С.Н. Каучук и резина, 1999, №5, с.28
6. Платэ Н.А. Высокомолек. соед., А, 1990, т.32, №9, с.1795.
7. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции полимеров. М.: Химия, 1977, 256 с.
8. Chemical reactions of polymers. Ed. by E.M. Fettes. Intersc. Publishers, New York: John Wiley & Sons, 1964.
9. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974, 175 с.

10. Керча Ю.Ю. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев: Наукова Думка, 1989, 232 с.
11. Химическая модификация резин. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1985, 160 с.
12. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: изд. ООО «Фирма РИАС», 2006, 384 с.
13. Fluoropolymers. Ed. by Leo A.Wall. New York: John Wiley & Sons, 1972.
14. Clark D.T., Feast W.J., Musgrave W.K.R., Ritchie I.J. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1975, v. 13, p. 857.
15. Hayes L.J., Dixon D.D. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 1907.
16. Sheppard W.A., Sharts C.M. Organic Fluorine Chemistry, 1969, New York. W.A. Benjamin. Inc.
17. Wang Bin, Wang Degui, Lu Shaod J. Nanjing Univ. Aeron., 1999, v. 29, № 5, p. 51.
18. Авт. свид. СССР № 186670, 1969.
19. Авт. свид. СССР № 1002312, 1983.
20. Воюцкий С.С., Ребиндер П.А., Хорошая Е.С., Шур С.И. Докл. АН СССР, 1960, т. 73, с. 747.
21. Патент Германии № 19630193, 1997.
22. Юровский В.С., Рыбалов С.А., Коморницкий-Кузнецов В.К., Панюшкина Н.М. Каучук и резина, 1974, № 4, с. 37.
23. Нудельман З.Н. Там же, 1969, № 3, с. 21.
24. Патент Великобритании №1378485, 1972.
25. Чуваткин Н.Н., Попов В.А., Москвичев А.Н., Богославская Л.С. Тез. докл. I межд. конф. по химии и технологии фторсодержащих соединений. С.-Петербург. РНЦ «Прикладная химия», 1994, с. 131.
26. Духовской Е.А., Онищенко В.С., Пономарев А.Н., Силин Л.А., Тальрозе В.Л. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 6, с. 1211.
27. Духовской Е.А., Пономарев А.Н., Силин Л.А., Тальрозе В.Л. Там же, 1972, т. 200, № 1, с. 75.
28. Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука, 1981, 147 с.
29. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевский Ц.С. Фторопласты. М.: Химия, 1979, 230 с.
30. Авт.свид. СССР № 988836, 1983.
31. Василец В.Н., Тихомиров Л.А., Пономарев А.Н. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 5, с. 442.
32. Козлов В.Т., Хан А.А., Гильман А.Б., Мальчикова Е.В. Каучук и резина, 1977, № 1, с. 50.
33. Семенов И.В., Матюшин Е.Г., Регуш Л.А. Там же, 1983, № 5, с. 37.
34. Патент РФ № 2118332, 1998.
35. Заявка 52-86632 (Япония), 1985.
36. Авт. свид. СССР № 1014868, 1983.
37. Хаймович А.М., Булыгин А.С., Мартынов Н.В. Трение и износ, 1982, т. 3, № 4, с. 749.
38. Назаров В.Г., Столяров В.П., Баранов В.А., Евлампиева Л.А., Бенда В.А. Изв. высш. уч. зав. Серия: Проблемы полиграфии и издательского дела, 2007, № 2, с. 3.
39. Назаров В.Г., Крылова С.Н., Евлампиева Л.А., Баблюк Е.Б. Высокомолек. соед., А, 1999, т. 40, № 11, с. 1793.
40. Пятов И.В., Васильева С.Н., Тихонова С.В., Столяров В.П., Назаров В.Г. Каучук и резина, 1999, № 5, с. 28.
41. Назаров В.Г., Седов В.К., Громов А.Н., Столяров В.П. Тез. докл. I рос. конф. резинщиков. М.: НИИШП, 1993, с. 201.
42. Патент РФ № 1816773, 1993.
43. Назаров В.Г., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Фокин А.В. Докл. АН, 1996, т. 350, № 5, с. 639.
44. Крагельский И.В. Трение и износ. М.: Машгиз, 1968.
45. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 1—3.
46. Баранов В.А., Юрцев Н.Н., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Юровский В.С., Назаров В.Г. XIII симп. «Проблемы шин и резинордных композитов». М.: НИИШП, 2002, т. 1, с.62.
47. Юровский В.С., Харитонович Т.Н. Каучук и резина, 1983, № 5, с. 25.
48. Крылова С.Н., Уральский М.Л., Горелик Р.А. Промышленность СК, шин, РТИ, 1985, № 6, с. 12.
49. Назаров В.Г., Васильева С.Н., Баблюк Е.Б., Евлампиева Л.А., Столяров В.П. XX межд. симп. по реологии. М.: ИНХС РАН, 2000, с. 197.
50. Назаров В.Г., Кондратов А.П., Столяров В.В., Евлампиева Л.А., Баранов В.А., Газарин М.В. Высокомолек. соед., А, 2006, т. 48, № 11, с. 875.
51. Патент РФ № 2230077, 2004.
52. Баранов В.А., Нудельман З.Н., Морозов Ю.Л., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Назаров В.Г. XII симп. «Проблемы шин и резинордных композитов». М.: НИИШП, 2001, т. 1, с. 61.
53. Пятов И.С., Крылова С.Н., Чернавцева Т.А., Тихонова С.В., Евлампиева Л.А., Столяров В.П., Назаров В.Г. IX симп. «Проблемы шин и резинордных композитов». М., 1998, с. 79.
54. Назаров В.Г., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Баранов В.А. Пластические массы, 2006, № 8, с. 17.
55. Харламов Ю.А. Зав. лаб., 1986, № 5, с. 63.
56. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. Л.: Химия, 1972.
57. Исикава Н., Кобаяси Ё. Фтор — химия и применение. Пер. с япон. М.: Мир, 1982, 280 с.