

УДК 678.046.8

В.Д. Полоник, Е.В. Овчинников, В.Я. Щерба, Е.П. Усс, А.С. Антонов

## МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Исследованы механизмы реализации принципа многоуровневого модифицирования резинотехнических изделий (РТИ) на основе бутадиен-нитрильных и этиленпропиленовых каучуков БНКС-18А, БНКС-28М, БНКС-40АМ, СКЭПТ-50. Модифицирование базовых резиновых смесей на основе каучуков различного состава осуществляли компонентами различного состава, молекулярной массы и агрегатного состояния – полиэтиленгликолями (ПЭГ) с молекулярной массой  $M = 100-6000$  ед., фторсодержащими олигомерами «Фолеокс» с молекулярной массой  $M = 1000-2000$  ед. и полимер-олигомерными продуктами термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена (УПТФЭ) марки «Форум». Установлено, что в зависимости от способа модифицирования возможно формирование оптимальной структуры на молекулярном, надмолекулярном и фазовом уровнях. Рассмотрены технологические аспекты применения олигомерных, полимер-олигомерных и полимерных модификаторов различного состава и агрегатного состояния для модифицирования триботехнических РТИ. Показано преимущество многоуровневого модифицирования, состоящего во введении полимер-олигомерного модификатора в состав эластомерной композиции в сочетании с формированием антифрикционных и противоизносных слоев на поверхностях трения.

**Ключевые слова:** резинотехнические изделия, эластомерные композиции, многоуровневое модифицирование; олигомерные, полимер-олигомерные, полимерные модификаторы.

**Введение.** Распространенными элементами металлополимерных конструкций являются резинотехнические изделия (РТИ) различного конструктивного исполнения. Практический опыт эксплуатации металлополимерных систем свидетельствует о том, что ресурс РТИ в значительной степени определяет эксплуатационные характеристики трибосистем и герметизирующих элементов оптимизированной конструкции, изготовленных с использованием эффективных конструкционных материалов и упрочняющих технологий.

Для изготовления РТИ различного назначения используют композиционные материалы на основе природных и синтетических каучуков, содержащие функциональные модификаторы, обеспечивающие определенные параметры деформационно-прочностных, триботехнических и адгезионных характеристик. Анализ литературных источников, посвященных исследованию особенностей изготовления и механизма изнашивания элементов металлополимерных систем, изготовленных из резин, свидетельствует о многофакторном действии эксплуатационных параметров – температуры, нагрузочно-скоростных, морфологических, конструкционных, физико-механических [1–5].

В зависимости от функционального назначения РТИ, их конструкционных особенностей, условий эксплуатации в каждом типе металлополимерной системы

---

*Полоник Владимир Дмитриевич*, аспирант каф. технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов БГТУ (Минск); науч. рук. – Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, проф., член-корреспондент НАН Беларуси, зав. каф. технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов (Минск).

*Адрес для корреспонденции:* ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь; e-mail: root@bstu.unibel.by

*Овчинников Евгений Витальевич*, канд. техн. наук, доц., зам. декана факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Янки Купалы (Гродно).

*Адрес для корреспонденции:* ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь; e-mail: ovchin\_1967@mail.ru

*Щерба Владимир Яковлевич*, д-р техн. наук, проф., директор Солигорского Института проблем ресурсосбережения с Опытным производством (Солигорск).

*Адрес для корреспонденции:* ул. Козлова, 69, 223710, г. Солигорск, Беларусь; e-mail: ipr@sipr.by

*Усс Елена Петровна*, канд. техн. наук, ассистент каф. технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов БГТУ (Минск).

*Адрес для корреспонденции:* ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь; e-mail: alenka\_uss@tut.by

*Антонов Александр Сергеевич*, преподаватель каф. логистики и методов управления ГрГУ им. Янки Купалы (Гродно).

*Адрес для корреспонденции:* ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь; e-mail: antonov-69@tut.by

проявляется характерный тип изнашивания: абразивный, адгезионный, тепловой, коррозионно-механический. Поэтому РТИ одинакового конструктивного исполнения, изготовленные из композиции одного состава, существенно отличаются по эксплуатационному ресурсу в узлах с различными эксплуатационными параметрами. Данное обстоятельство не позволяет создать универсальные по составу и конструкции РТИ, обеспечивающие заданные требования и по сроку службы определяемые техническими условиями к металлополимерным системам конкретного исполнения. Для обеспечения наиболее эффективного практического применения РТИ в широкой гамме технических металлополимерных систем разработаны методологические подходы, учитывающие особенности эксплуатации, что позволяет оптимизировать ресурс всех компонентов и достичь синергического эффекта. Наиболее распространенными методами повышения эксплуатационных параметров РТИ являются: объёмное модифицирование резиновых смесей функциональными компонентами заданного состава и механизма действия, поверхностное модифицирование изделий, основанное на диффузионном воздействии функциональных компонентов на поверхностный слой и нанесении композиционных покрытий, и объёмно-поверхностное модифицирование, сочетающее достоинства обоих подходов [1–5]. Выбор конкретного метода модифицирования РТИ определяется на основе анализа совокупного действия эксплуатационных, технологических, экономических факторов и является, как правило, результатом компромиссного решения, учитывающего все аспекты: материаловедческие, технологические, экономические.

Цель работы состоит в исследовании особенностей реализации различных методов модифицирования резинотехнических изделий, применяемых для комплектации узлов трения автомобильных агрегатов.

**Материалы и методы исследований.** Для проведения исследований были выбраны резиновые смеси ИРП1068, С1, С2, С3 на основе бутадиеннитрильных каучуков марок БНКС-18А, БНКС-28М и БНКС-40АМ соответственно в состоянии промышленной поставки. Эти резиновые смеси наиболее широко применяют для изготовления уплотнительных элементов в узлах трения автомобильных агрегатов – карданных валов, амортизаторов, тормозных камер. Подобные уплотнительные элементы выполняют в виде манжет с рабочей кромкой заданных размеров. Уплотнительные манжеты в указанных автомобильных агрегатах эксплуатируются, как правило, при воздействии абразивных сред, ограничении смазки и реверсивном характере движения.

Объектом исследований являлась наполненная эластомерная композиция на основе синтетического этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50. В качестве вулканизирующей системы была использована комбинация серы (1,75 мас. ч.), тиурама Д (1,75 мас. ч.), каптакса (0,75 мас. ч.) и диметилдитиокарбамата цинка в дозировке 1,75 мас. ч. Наполнителем являлась комбинация марок технического углерода П-514 и П-803 в дозировках 66 и 15 мас. ч. соответственно.

Для модифицирования базовых резиновых смесей использовали компоненты различного молекулярного строения, массы и агрегатного состояния – полиэтиленгликоли (ПЭГ) со структурной формулой  $\text{H}[-\text{OCH}_2 - \text{CH}_2 -]_n - \text{OH}$ , имеющие различную молекулярную массу  $M$  и представляющие собой вязкие жидкости ( $M = 100-400$ ), воскообразные продукты ( $M = 600-6000$ ) и кристаллические термопластичные полимеры ( $M > 6000$ ). Кроме того, использовали фторсодержащий модификатор – продукты термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена – ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), выпускаемый под торговой маркой «Форум» [6]. Модификаторы вводили в состав базовой резиновой смеси путем перемешивания на вальцах по рекомендованным режимам, обработкой вулканизованных образцов в растворах, расплавах функциональных сред или механическим натиранием на рабочую поверхность (ротапринтным методом). Для сравнительных испытаний использовали порошкообразный политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки Ф-4 в состоянии промышленной

поставки, а также фторсодержащие олигомеры «Фолеокс» с молекулярной массой 2200 ед. в виде растворов во фреоне (хладоне) [1; 2].

Исследования физико-химических процессов, протекающих при модифицировании базовых резиновых смесей, проводили с применением ИК-спектроскопии поглощения на спектрометрах с Фурье-преобразованием NEXUSTM E.P.S. и Tensor (США), оснащенных алмазной кюветой и приставкой МНПВО.

Анализ особенностей деформационно-прочностных характеристик образцов, подвергнутых различным методам модифицирования, осуществляли с использованием традиционного и специализированного оборудования – разрывной машины Tensometr T220DC, твердомера Diti-TEST по стандартным методикам, а также методом динамического микроиндентирования с применением установки ИМПУЛЬС-Ф по методике, рекомендованной в [7]. Морфологию модифицированной поверхности образцов оценивали с применением метода атомной силовой микроскопии (Nanotop III).

Определение вязкости исследуемых композиций проводили на вискозиметре Муни MV2000 по ГОСТ 10722-76, а параметры кинетики вулканизации – на виброреометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535-84. Определение стойкости к термическому старению определяли по изменению физико-механических показателей в соответствии с ГОСТ 270-75 и ГОСТ 9.024-74. Согласно ГОСТ 426-77 проводили исследования по определению сопротивления истиранию при скольжении по абразивному полотну.

Влияние модифицирующей добавки на параметры вулканизационной сетки оценивали по значениям концентрации поперечных связей и плотности поперечных сшивок, рассчитанных по уравнению Флори–Ренера на основании данных равновесного набухания в толуоле при температуре  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ :

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_r + \chi \cdot V_r^2 + \ln(1 - V_r)}{\rho_r \cdot V_0 \cdot (V_r^{1/3} - 0,5 \cdot V_r)},$$

где  $M_c$  – средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль;  $V_r$  – объёмная доля каучука в набухшем вулканизате, м<sup>3</sup>/моль;  $V_0$  – молярный объём растворителя, м<sup>3</sup>/моль;  $\chi$  – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие между каучуком и раствором.

Для оценки триботехнических характеристик изделий с покрытиями использовали машины трения МВПТ-1, УМТ, реализующие схемы контакта «цилиндр-вал», «палец-диск» при скорости относительного перемещения 0,001–0,01 м/с (МВПТ-1) и 0,1–0,5 м/с (УМТ) при нагрузках 5–50 Н (МВПТ-1) и 5–100 Н (УМТ) при температуре окружающей среды  $30 \pm 5^\circ\text{C}$ . Весовой износ образцов определяли с применением аналитических весов ВЛТ-200, обеспечивающих точность взвешивания  $\pm 0,0001$  г. Время фрикционных испытаний составляло 0,5–1 ч. Испытания на сопротивление истиранию проводили по ГОСТ 426-77.

Гидрофобность покрытий оценивали по значению краевого угла смачивания  $\Theta$  поверхности дистиллированной водой.

Исследования деформационно-прочностных характеристик образцов, подвергнутых модифицированию разными компонентами, свидетельствуют о протекании различных механизмов структурирования матричной резиновой композиции. Так, при использовании в качестве модифицирующего компонента полиэтиленгликолей различной молекулярной массы наблюдали эффект изменения параметров деформационно-прочностных характеристик образцов и базовых резиновых смесей [8].

Вероятным механизмом взаимодействия модификатора с матричной резиновой смесью является образование дополнительных физических сшивок по месту нитрильных групп макромолекулы каучука и ОН-групп ПЭГ. Увеличение молекулярной массы модификатора (ПЭГ) от 400 до 4000 не изменяет характера ИК-спектра, что свидетельствует об общности механизма модифицирующего действия олигомерной и полимерной фракций, основанного на образовании водородных

связей, которые способствуют увеличению межмолекулярного взаимодействия. Модификатор способен диффундировать в объём образца, создавая градиентную структуру, отличающуюся степенью структурирования в поверхностном слое (рисунок 1, кривая 3) и на некоторой глубине (рисунок 1, кривая 2). При повышении температуры обработки модифицирующее действие ПЭГ различной молекулярной массы интенсифицируется при сохранении основных закономерностей механизмов структурирования с образованием водородных связей.

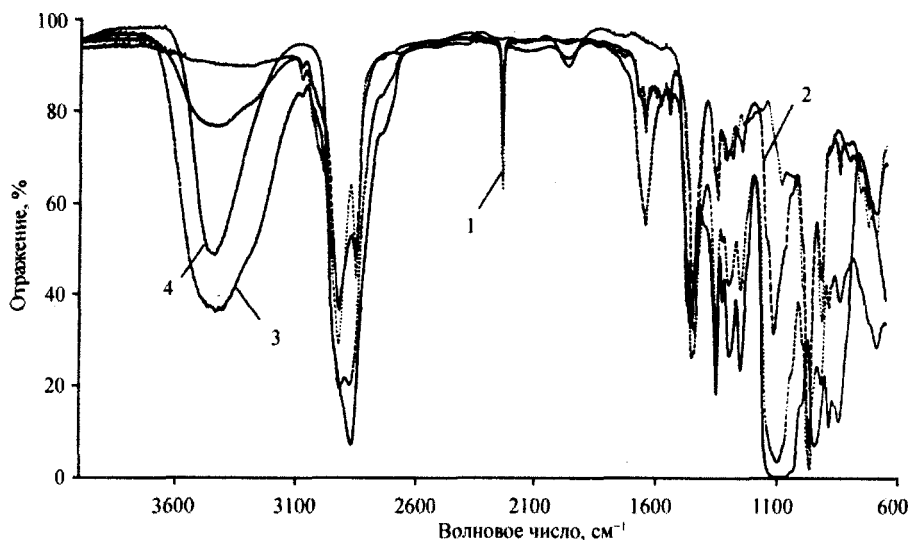


Рисунок 1 – ИК-спектр образца резины на основе каучука БНКС-28 исходного (1), подвергнутого обработке в полиэтиленгликоле с молекулярной массой 400 (2, 3) и полиэтиленгликоля (4)

Необходимо подчеркнуть, что модифицирование образцов из резин различного состава в ПЭГ в температурном диапазоне 140–180 °С приводит к изменению степени структурирования вследствие протекания вулканизационных процессов под действием остаточных количеств компонентов сшивающей системы в защитной среде, роль которой выполняет модификатор.

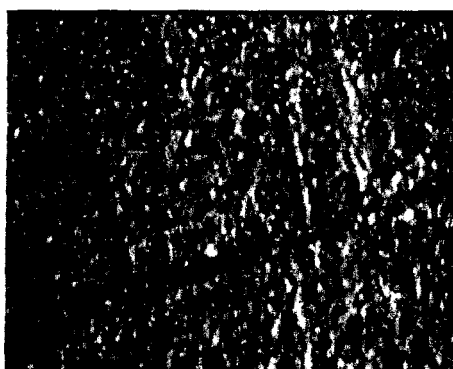
Обработка образцов из резин различного состава в ПЭГ приводит не только к формированию градиента деформационно-прочностных характеристик по глубине, но и к формированию на поверхности тонкого слоя модификатора (рисунок 2). Оптические исследования показали, что для исходной поверхности образца характерен рельеф, образованный поверхностью технологической оснастки (рисунки 2а, б). Модифицирование образца в среде ПЭГ с молекулярной массой 400 (рисунки 2в, г) и в смеси фракций с молекулярной массой 400 и 4000 (рисунки 2д, е) незначительно изменяет исходный рельеф. При этом на поверхности образуются пленки ПЭГ несовершенного строения, которые формируются из остатков модифицирующего состава.

Анализ состава пленочных структур на поверхности образцов, проведенный методом ИК-спектроскопии отражения (МНПВО), свидетельствует о практическом совпадении их с составом использованного модификатора.

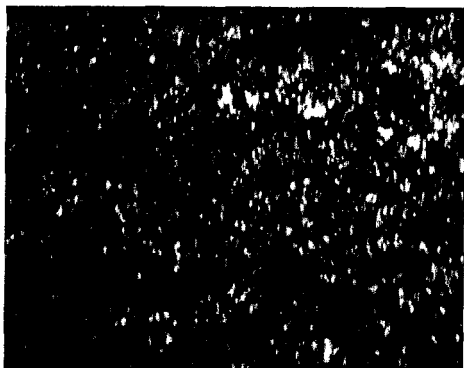
Поэтому структурирующее действие ПЭГ, обусловленное образованием дополнительных межмолекулярных сшивок, недостаточно для повышения параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик образцов из резины, модифицированной олигомерной фракцией ПЭГ. Основной вклад в проявление эффекта упрочнения обработанных образцов при использовании олигомерного модификатора вносят межмолекулярные связи физического типа, образованные с участием гидроксильных и нитрильных групп.



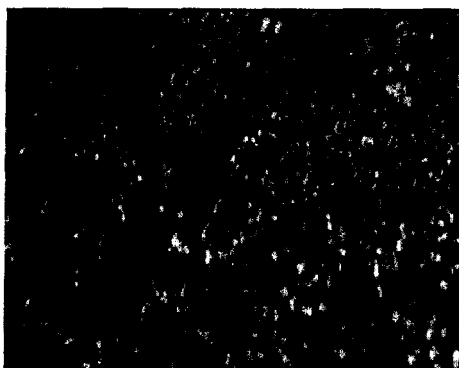
а



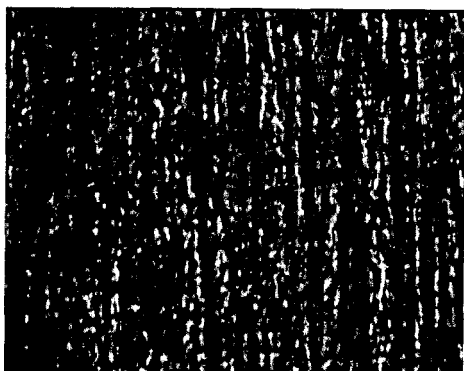
б



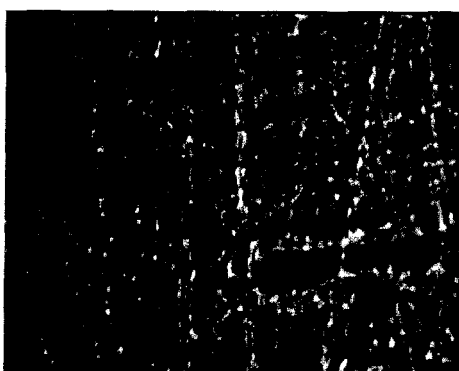
в



г



д



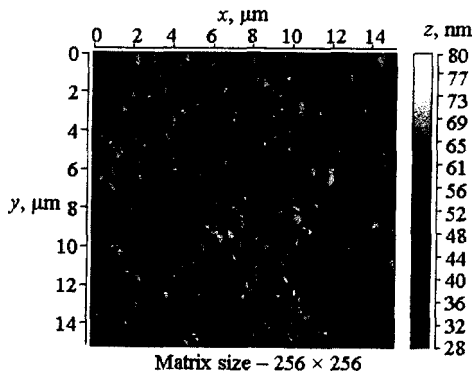
е

Рисунок 2 – Характерная морфология образца резины на основе бутадиеннитрильного каучука исходного (а, б), модифицированного полиэтиленгликолем с молекулярной массой 400 (в, г) и смесью компонентов с молекулярной массой 400 + 4000 (д, е);  $\times 625$  (а, в, д),  $\times 2500$  (б, г, е)

Избыток олигомерного компонента приводит к эффекту пластифицирования, подобному эффекту, проявляющемуся при введении в состав полимерных матриц распространенных модифицирующих низкомолекулярных компонентов, например, дибутилфталата, диоктилфталата, минерального масла, восков, нефтяных парафинов [5]. Вследствие этого эффекта наблюдают существенное снижение показателей служебных характеристик образцов из модифицированных подобным образом резин.

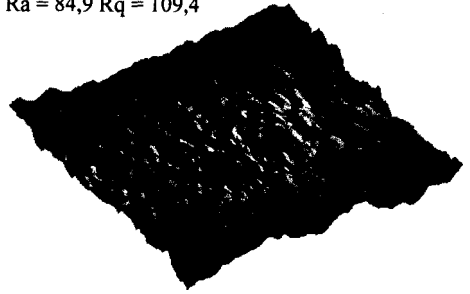
Более тонкую структуру поверхностного слоя образцов, подвергнутых модифицированию в ПЭГ, анализировали с привлечением данных атомной силовой микроскопии (АСМ). Анализ показал, что независимо от состава базовой резиновой смеси поверхностный слой

образца имеет характерную морфологию, представляющую собой совокупность объектов глобулярного типа с высотной характеристикой 30–70 нм (рисунок 3). Обработка образцов низкомолекулярным полиэтиленгликолем снижает параметры шероховатости поверхностного слоя преимущественно на микро- и нануровне (рисунки 3в, г), вероятно, по механизму заполнения неоднородностей строения, обусловленных технологией изготовления, а также вследствие пластифицирующего действия модификатора на поверхностный слой. Близкую морфологию приобретают и образцы, модифицированные в смеси фракций 400 + 4000, что свидетельствует о преимущественном влиянии физического фактора изменения структуры (рисунки 3д, е). Очевидно, что пленочные структуры, обнаруженные на поверхности образцов (рисунок 2), формируются статистическим образом и закреплены в микро- и нанонеровностях за счет механической составляющей адгезии.

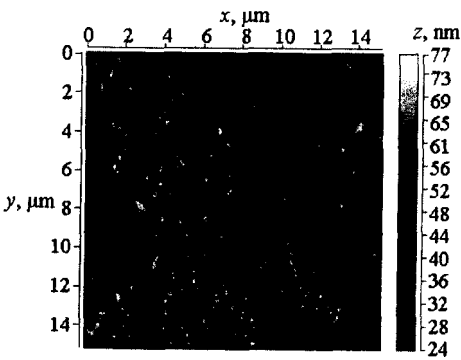


а

15,2 × 15,2  $\mu\text{m}$   
 A = 1150,3 nm  
 Ra = 84,9 Rq = 109,4

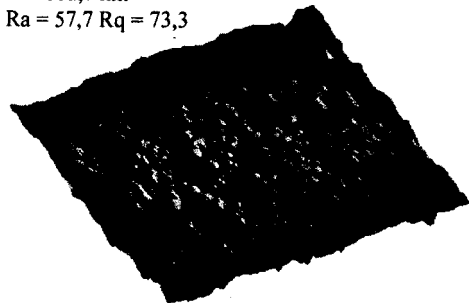


б

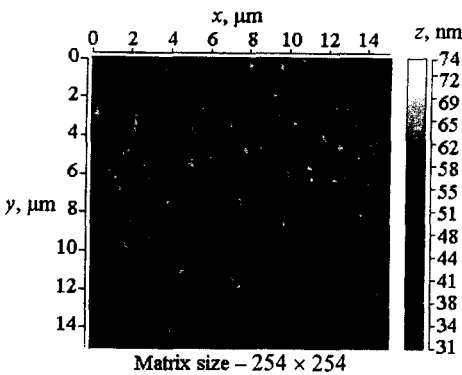


в

15,2 × 15,2  $\mu\text{m}$   
 A = 602,7 nm  
 Ra = 57,7 Rq = 73,3

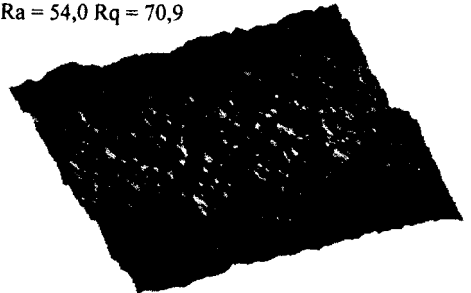


г



д

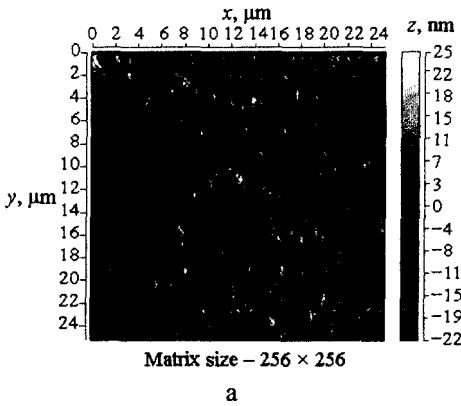
15,1 × 15,1  $\mu\text{m}$   
 A = 599,3 nm  
 Ra = 54,0 Rq = 70,9



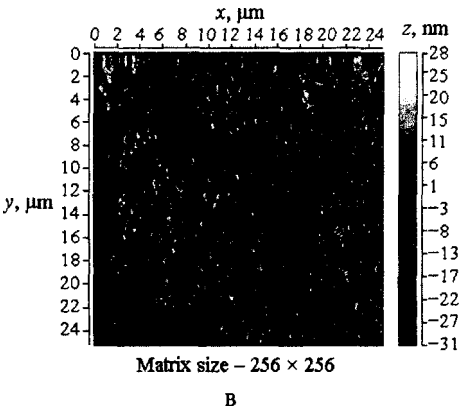
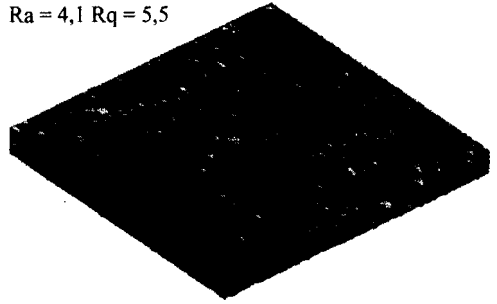
е

Рисунок 3 – Характерная морфология образца из бутадиеннитрильной резины исходного (а, б), модифицированного в полиэтиленгликолем с молекулярной массой 400 (в, г) и в смеси фракций с молекулярной массой 400 + 4000 (д, е)

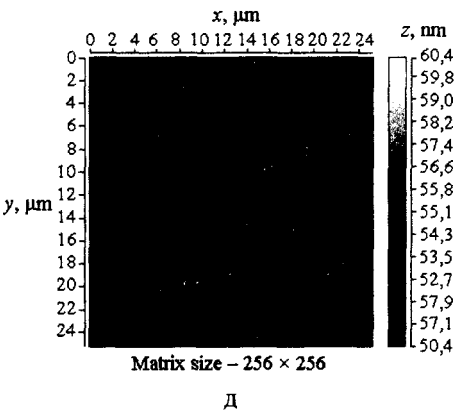
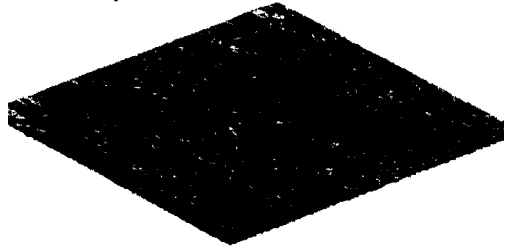
Модифицирование образцов из ИРП1068 в растворах фторсодержащих олигомеров «Фолеокс» и марок Ф-1 и Ф-14 существенно снижает коэффициент трения при эксплуатации без подвода внешней смазки. При этом эффективность действия олигомера проявляется в течение относительно небольшого времени фрикционного взаимодействия (5–10 ч). Анализ морфологии поверхностного слоя модифицированного образца свидетельствует об образовании дефектной олигомерной пленки характерного строения толщиной 3–5 мкм, подобной пленке, образованной ПЭГ (рисунок 4). Сравнительно высокая молекулярная масса фторсодержащего олигомера, составляющая 2200–2500 ед., затрудняет процессы диффузионного насыщения приповерхностного слоя вулканизированного образца, поэтому эффект действия модификатора этого типа проявляется на его сравнительно небольшой толщине 50–80 мкм.



25,2 × 25,2 μm  
A = 47,3 nm  
Ra = 4,1 Rq = 5,5



25,2 × 25,2 μm  
A = 59,9 nm  
Ra = 6,2 Rq = 7,9



25,2 × 25,2 μm  
A = 38,9 nm  
Ra = 1,9 Rq = 2,7

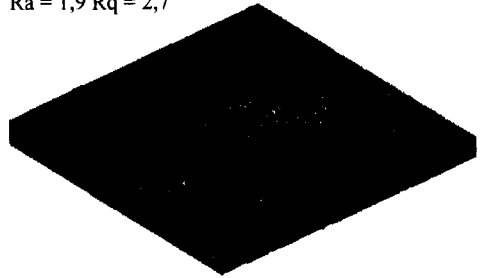


Рисунок 4 – Характерная морфология образца из резины марки ИРП1068 исходного (а, б), модифицированного фторсодержащим олигомером Ф-1 (в, г) и фторсодержащими продуктами «Форум» (д, е)

Подобный модифицирующий эффект проявляется и при использовании неполярного олигомера марки Ф-14, что свидетельствует о незначительном вкладе модифицирующего действия на молекулярном и межмолекулярном уровнях и превалировании межфазного уровня. Исследование методом микроиндентирования свидетельствует о существенном различии модифицирующего действия фторсодержащих компонентов различной молекулярной массы [8].

При введении в состав базовой резины высокомолекулярного фторсодержащего модификатора политетрафторэтилена марки Ф-4 с размером частиц 100–150 мкм наблюдали изменение параметров деформационно-прочностных характеристик. Характерной особенностью действия этого модификатора является отсутствие взаимодействия на границе раздела «эластомер – частица ПТФЭ», обусловленное инертностью макромолекулы политетрафторэтилена. Поэтому наблюдают существенное снижение параметра прочности при растяжении и увеличение параметров твердости и модуля упругости при сжатии.

Комплексный эффект модифицирования характерен для композитов, содержащих в качестве фторсодержащего компонента частицы термогазодинамического синтеза УПТФЭ. Наши исследования и данные, приведенные в [9–12], свидетельствуют о том, что частицы УПТФЭ образованы сочетанием полимерной и олигомерной фракций и могут оказывать комплексное воздействие на базовое связующее. Это приводит к изменению не только значений параметров деформационно-прочностных характеристик, но и изменению механизма деформирования изделия из композита. Олигомерная и полимерная фракции, входящие в состав УПТФЭ, создают предпосылки конкурирующего действия процесса пластифицирования базового композита и его армирования. Поэтому наблюдают снижение упругих характеристик и увеличение энергии вязкого деформирования.

При введении этого типа фторсодержащего модификатора изменение молекулярной структуры маловероятно, так как олигомерный компонент практически не содержит реакционно-способных групп типа  $-OH$ ,  $-COOH$ , а небольшое число кратных связей [1] не способствует дополнительному структурированию эластомерной матрицы. Обращает внимание достаточно большой разброс значений контактного усилия  $N$  при микроиндентировании образцов из композиционного материала, модифицированного УПТФЭ, что свидетельствует о наличии неоднородностей в структуре композита.

Для обеспечения технически значимого эффекта в композициях на основе каучука БНКС-28М необходимо введение достаточно больших количеств УПТФЭ (5–10 мас. %). При этом армирующее действие полимерного компонента нивелируется пластифицирующим действием олигомерной фракции, что приводит к существенному снижению значений деформационно-прочностных характеристик образца.

Эффективным способом модифицирования оказалось введение фторсодержащего модификатора в состав композиции на основе эластомера СКЭ-ПТ-50.

Показатель вязкости резиновых смесей является одной из важнейших характеристик их реологических свойств, которая в значительной мере определяет кинетику процесса переработки, служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса [13]. В таблице 1 представлены результаты определения вязкости по Муни исследуемых эластомерных композиций на основе СКЭ-ПТ-50.

Так, минимальное значение данного показателя (45,8 усл. ед. Муни) достигается при дозировке 0,4 мас. ч., тогда как вязкость композиции сравнения составляет 49,8 усл. ед. Муни. При этом наблюдают ускорение протекания процессов релаксации сдвиговых напряжений. Так, коэффициент релаксации композиции, содержащей 0,5 мас. ч. УПТФЭ



составляет 0,65, тогда как у немодифицированного образца – 0,62.

Снижение вязкости эластомерных композиций и ускорение протекания релаксационных процессов, вероятно, обусловлено наличием низкомолекулярной (олигомерной) фракции, облегчающей ориентацию макромолекул каучука под действием приложенной нагрузки.

Таблица 1 – Вязкость по Муни эластомерных композиций на основе СКЭ-ПТ-50

| Дозировка добавки «Форум», мас. ч. на 100 мас. ч. каучука | Вязкость по Муни, усл. ед. | Коэффициент релаксации |
|---|----------------------------|------------------------|
| 0   | 49,8                       | 0,62                   |
| 0,1   | 47,4                       | 0,64                   |
| 0,2   | 45,4                       | 0,64                   |
| 0,3   | 46,4                       | 0,64                   |
| 0,4   | 45,7                       | 0,64                   |
| 0,5   | 45,6                       | 0,65                   |

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является соединение (сшивание) макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку. При этом свойства таких сеток во многом зависят от распределения химических связей, их концентрации, средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения каучука [14].

При исследовании кинетики вулканизации эластомерных композиций (таблица 2) было выявлено, что введение ультрадисперсного политетрафторэтилена способствует снижению времени достижения оптимума вулканизации. Так, наименьшим значением показателя, равным 30,2 мин, обладают композиции, содержащие 0,3 мас. ч. исследуемой добавки, тогда как у образца сравнения – 31,9 мин.

Таблица 2 – Кинетика вулканизации эластомерных композиций

| Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука | Время достижения оптимума вулканизации, мин | Скорость вулканизации, дНм/мин |
|---|---|--------------------------------|
| 0   | 31,9  | 2,3                            |
| 0,1   | 31,0  | 2,1                            |
| 0,2   | 30,6  | 2,3                            |
| 0,3   | 30,2  | 2,3                            |
| 0,4   | 30,4  | 2,2                            |
| 0,5   | 30,7  | 2,3                            |

Исследования по определению концентрации поперечных связей показали, что применение ультрадисперсного политетрафторэтилена во всех дозировках способствует повышению значения данного показателя (рисунок 5).

При этом максимальное значение концентрации поперечных связей, равное  $7,3 \cdot 10^{-19}$  моль/см<sup>3</sup>, достигается при максимальной дозировке исследуемой добавки, тогда как данный показатель у образца сравнения равен  $6,1 \cdot 10^{-19}$  моль/см<sup>3</sup>.

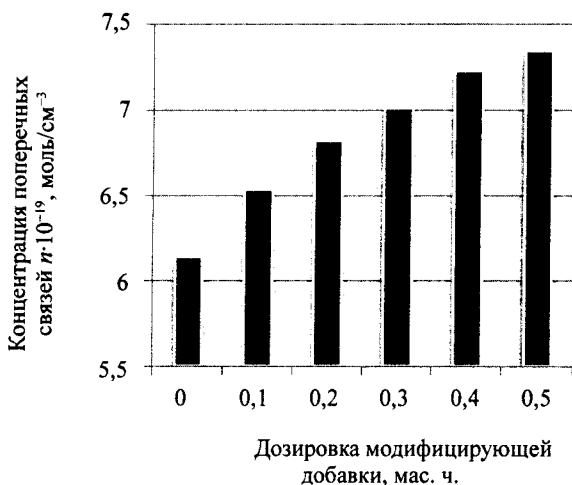


Рисунок 5 – Концентрация поперечных связей исследуемых композиций

Под действием повышенных температур происходят необратимые изменения в структуре вулканизата, связанные с окислением полимерных цепей матрицы и образованием активных радикалов. Данный процесс характеризуется степенью изменения физико-механических показателей (условной прочности при растяжении  $\delta_s$  и относительного удлинения при разрыве  $\delta_r$ ) эластомерных композиций. С целью определения термостойкости образцы из исследуемых вулканизатов были подвергнуты тепловому старению в термощкафу в течение 72 ч при температуре 125 °С. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические показатели композиций на основе СКЭ-ПТ-50

| Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука | $\delta_s$ , % | $\delta_r$ , % |
|---|----------------|----------------|
| 0   | 17,09          | -61,90         |
| 0,1   | 19,04          | -57,14         |
| 0,2   | 18,73          | -56,10         |
| 0,3   | 26,35          | -55,81         |
| 0,4   | 21,23          | -51,22         |
| 0,5   | 27,05          | -53,33         |

Из данных, представленных в таблице 3, следует, что введение продукта «Форум» в эластомерные композиции на основе этиленпропиленового каучука приводит к повышению термостабильности вулканизатов.

Следует отметить, что образцы, содержащие модифицирующую добавку, в процессе старения более эластичны, нежели образцы сравнения. Так, изменение относительного удлинения при разрыве вулканизатов, содержащих 0,4 мас. ч. УПТФЭ составляет -51,2%, тогда как снижение данного показателя у образцов сравнения составило -61,9%. При этом наблюдают рост условной прочности при растяжении, обусловленный, вероятно, действием олигомерных фракций УПТФЭ, снижающих интенсивность термоокислительных процессов в композиции.

Повышение термостабильности, по-видимому, обусловлено взаимодействием активных концевых групп модифицирующей добавки с компонентами эластомерной композиции, вследствие чего за счет увеличения плотности сшивки снижается диффузия кислорода в объем вулканизата, а также снижение кинетической энергии

макрорадикалов полимерной матрицы, что препятствует деструктивным процессам и снижению эластичности образцов.

Износ резин вследствие трения о различные поверхности является основной причиной выхода из строя резинотехнических изделий. При этом на истираемой поверхности появляются полосы, совпадающие с направлением скольжения. В данном случае износ обусловлен тем, что твердые грани контртела проводят царапание (микрорезание) поверхностного слоя резин [15]. Вследствие этого эффективным способом снижения износа и повышения работоспособности РТИ является введение антифрикционных добавок различной природы, в том числе и фторсодержащих.

На рисунке 6 представлены результаты определения сопротивления истиранию образцов различного состава при скольжении по абразивному полотну.

Анализ представленных данных показывает, что применение ультрадисперсного политетрафторэтилена в качестве модифицирующей добавки позволяет повысить сопротивление истиранию исследуемых композиций. При этом максимальной износостойкостью обладают образцы, содержащие 0,3 мас. ч. исследуемой добавки. Так, значение показателя сопротивления истиранию при данной дозировке составляет  $6,72 \text{ Дж/мм}^3$ , тогда как у образца сравнения –  $4,8 \text{ Дж/мм}^3$ . Значение коэффициента трения снижается на 13 % по сравнению с немодифицированным образцом.

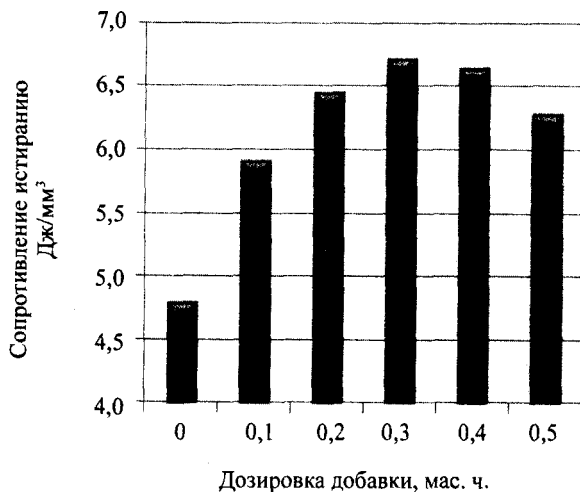


Рисунок 6 – Сопротивление истиранию композиций на основе СКЭ-ПТ-50

Вероятным механизмом повышения абразивостойкости композиций, модифицированных УПТФЭ «Форум», является повышение степени сшивки. При превышении некоторого оптимального содержания модификатора (0,3 мас. ч.) происходит пластифицирование композиции олигомерной фракцией УПТФЭ и снижение ее твердости, вследствие чего снижается устойчивость к микрорезанию.

Учитывая специфические условия эксплуатации распространенного вида РТИ – уплотнительных манжет – в автомобильных агрегатах, целесообразно использование комплексного подхода к модифицированию РТИ, основанного на структурном воздействии на разных уровнях. Одним из вариантов реализации этого подхода является нанесение на рабочую поверхность уплотнительных манжет, изготовленных из модифицированных полимер-олигомерными смесями ПЭГ или УПТФЭ базовых резин, ротационных или растворных фторсодержащих покрытий. При этом удастся сохранить традиционную технологию изготовления РТИ и снизить зависимость эксплуатационных характеристик от качества исходного полуфабриката. Подтверждением этому выводу служат результаты триботехнических испытаний

образцов из композиций на основе резин марок ИРП1068 и С1, модифицированных ПЭГ и УПТФЭ, на рабочую поверхность которых нанесены ротационные покрытия из продуктов термогазодинамического синтеза «Форум». Исследования показали, что покрытия толщиной 5–10 мкм, сформированные на поверхностях трения уплотнения, снижают коэффициент трения и увеличивают износостойкость сопряжения как при эксплуатации в смазочной среде, так и при ограничении смазки. Характерный состав частиц УПТФЭ обуславливает высокую адгезию покрытия к резиновой подложке и способность его к многоцикловому передоформированию без разрушения и знакопеременному переносу (рисунок 7). Особенностью ротационных покрытий из частиц УПТФЭ является высокая однородность, что способствует повышению триботехнических характеристик.

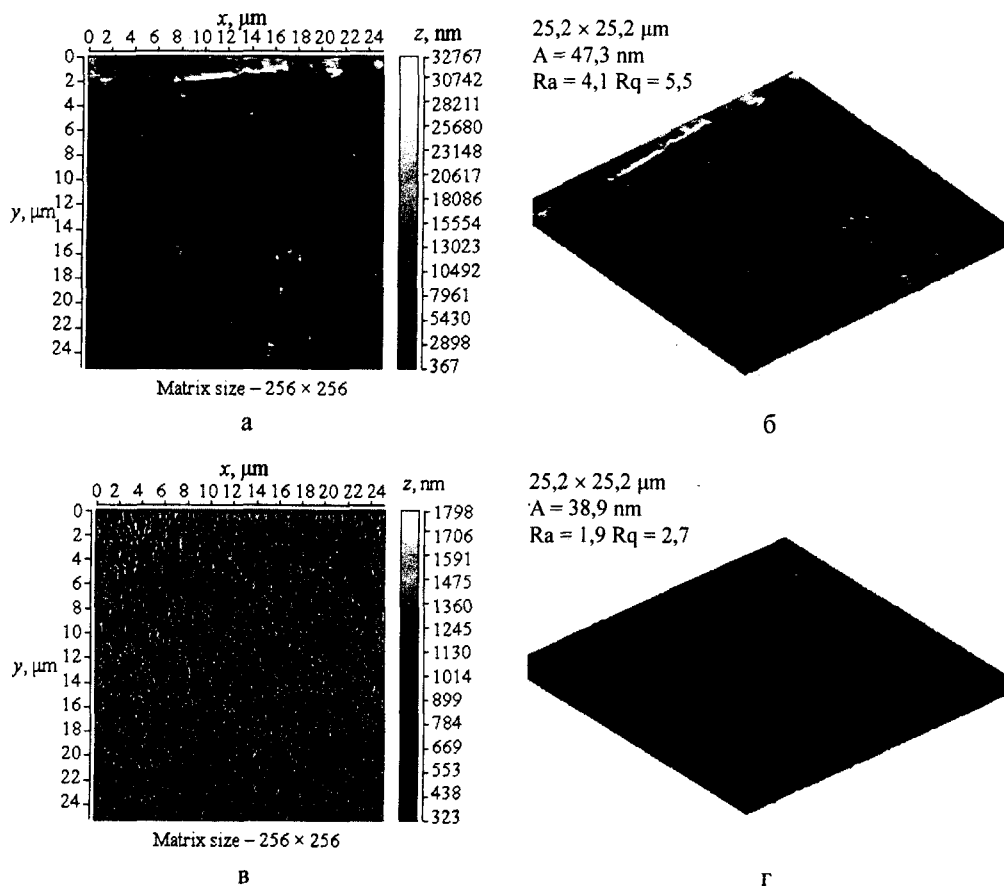


Рисунок 7 – Характерная морфология (метод фазового контраста) поверхностного слоя образца из резины ИРП1068 исходного (а, б), модифицированного ротационным покрытием «Форум» (в, г)

Таким образом, полимер-олигомерные модификаторы различного состава, строения и технологии получения – полиэтиленгликоль, фторсодержащие олигомеры «Эпилам», «Фолеокс» и продукты термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена – обладают общими признаками механизма модифицирующего действия, включающего молекулярный, межмолекулярный и фазовый уровни.

**Заключение.** Исследован механизм модифицирующего действия полимер-олигомерных смесей различного состава и технологии получения – полиэтиленгликоля, фторсодержащих олигомеров и продуктов термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена. Установлен комплексный эффект повышения параметров деформационно-прочностных и

триботехнических характеристик резинотехнических изделий, обусловленный изменением структуры на молекулярном, межмолекулярном и фазовом уровнях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тонкие пленки фторсодержащих олигомеров: монография / Е.В. Овчинников [и др.]. – Гродно : ГГАУ, 2007. – 423 с.
2. Бойко, Ю.С. Технологические особенности формирования композиционных покрытий на основе фторсодержащих полимеров и олигомеров : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / Ю.С. Бойко. – Гродно, 1998. – 127 л.
3. Нанокпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / С.В. Авдейчик [и др.] ; под общ. ред. В.А. Струка. – Гродно : ГрГУ, 2006. – 403 с.
4. Абдрашитов, Э.Ф. Фрикционные свойства силоксановых резин после плазмохимического модифицирования / Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарёв // Трение и износ. – Т. 22, № 4. – С. 452–460.
5. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю.Ю. Керча [и др.] ; под общ. ред. Л.М. Сергеева. – Киев : Наук. думка, 1989. – 232 с.
6. Металлополимерные наноккомпозиты (получение, свойства, применение) / В.М. Бузник [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с.
7. Крень, А.П. Получение термомеханических зависимостей для упругопластических полимеров методом динамического микроиндентирования / А.П. Крень, В.А. Рудницкий, А.О. Садовников // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 10. – С. 59–63.
8. Технологии многоуровневого модифицирования резинотехнических изделий для автомобильных агрегатов / Е.П. Усс [и др.] // Горная механика и машиностроение. – 2011. – № 4. – С. 67–80.
9. Свойства фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода / Ю.Е. Вопилов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 842–850.
10. Размеры и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученного термогазодинамическим способом / В.М. Бузник [и др.] // Перспективные материалы. – 2002. – № 2. – С. 69–72.
11. Морфологическое строение продуктов пиролиза ультрадисперсного политетрафторэтилена / В.Г. Курявый [и др.] // Перспективные материалы. – 2002. – № 6. – С. 71–73.
12. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение : монография / С.В. Авдейчик [и др.] ; под общ. ред. В.А. Струка. – Гродно : ГрГУ, 2012. – 339 с.
13. Шутилин Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров : монография / Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж : Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
14. Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомеров / А.А. Донцов. – М. : Химия, 1978. – 287 с.
15. Истирание резин / Г. И. Бродский [и др.]. – М. : Химия, 1975. – 240 с.

Поступила в редакцию 09.04.13.

The mechanisms of implementing the principle of multi-level modification of rubber products (RP) based on butadiene-nitrile and ethylene-propylene rubber BNKS-18A-28M BNKS, BNKS-40AM, EPDM-50. The modification of the basic rubber mixtures based on rubbers of various compositions was performed by components of various composition, molecular weight and physical state – polyethylene glycol (PEG) with a molecular mass  $M = 100-6000$  units, fluorinated oligomers “Foleoks” with a molecular mass  $M = 1,000-2,000$  units and oligomeric and polymer-oligomeric products of thermogas dynamic synthesis of polytetrafluoroethylene (UPTFE) “Forum” trade mark. It was found that, depending on the method of inoculation, it is possible the formation of the optimal structure at the molecular, supramolecular and phase levels. Technological aspects of oligomer, polymer-oligomer and polymer modifiers of varying composition and physical state to modify the tribological RP are considered. Authors showed the advantage of the multi-level modification, consisting in the introduction of polymer-oligomer modifier of the elastomer composition in combination with the formation of anti-friction and anti-wear layers on the friction surfaces.

**Keywords:** rubber products, elastomer composition, oligomeric polymer-oligomer, polymer modifiers, multi-level modification.

