

ГЕРМЕТИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Идиятова А.А., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И., Лиакумович А.Г.

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия.

There is showed opportunity of reception of sealing compound by practically valuable complex of properties on base of mixes of different nature polysulfide oligomers.

В последнее время широкое применение в качестве полимерной основы герметизирующих композиций нашли тиолсодержащие полиэферы с концевыми SH-группами, полученные с использованием простых полиэфиров. Герметики на основе таких посульфидных олигомеров превосходят тиоколовые по технологичности, адгезии к различным субстратам, эластическим свойствам. Герметики на основе жидких тиоколов обладают более высокой прочностью и стойкостью к набуханию в растворителях и воде. В связи с этим изучалась возможность получения герметиков с улучшенным комплексом свойств на основе жидких тиоколов и тиолсодержащих полиэфиров, путем их совмещения в одной композиции.

Исследовались свойства герметизирующих композиций в зависимости от содержания в них смеси тиолсодержащего полиэфера (ТПМ-2 полимера) и жидкого тиокола НВБ-2 на основе ди-β(хлорэтил)формала, содержащего 2% мольных разветвляющего агента.

Было установлено, что концентрационная зависимость вязкости смесей олигомеров, оцененная на ротационном вискозиметре "Reotest" носит S-образный характер. Инверсия фаз и скачкообразное нарастание вязкости происходит при уменьшении содержания тиолсодержащего полиэфера в смеси олигомеров более 50%. Для герметизирующих композиций, отверждаемых диоксидом марганца при соотношении тиолсодержащий полиэфер-тиокол равном, примерно, 1:1, наблюдается резкое неаддитивное изменение деформационно-прочностных, адгезионных свойств и набухания в растворителях, что нельзя объяснить образованием при отверждении сополимерных структур.

С учетом полученных результатов можно предположить, что в процессе отверждения происходит преимущественное образование взаимопроникающих сеток на основе тиолсодержащего полиэфера и тиокола. Это в первую очередь может быть связано с термодинамической несовместимостью используемых олигомеров и значительной разницей в скоростях отверждения тиолсодержащего полиэфера и жидкого тиокола общим отверждающим агентом - диоксидом марганца.

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ НА РЕЗИНУ ПРИ ИОННОМ АССИСТИРОВАНИИ В УСЛОВИЯХ САМОРАДИАЦИИ

Касперович А.В., Касперович¹ В.И., Мороз¹ В.А., Ташлыков И.С.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск,

¹АО "Беларусьрезинотехника", г. Бобруйск, Республика Белоруссия

The problems of the friction of elastomer articles in contact with other parts, involved in a rotating or reciprocating motion, mould release and mould fouling in rubber industry have prompted research into the deposition of metal layers on rubber. In this paper the surface layer and the interface formed by self-ion assisted deposition (SIAD) of metals (Me) on vulcanized synthetic rubber are examined with the aim of better understanding the factors which influence the adhesion. The level of adhesion between the deposited layer and rubber was measured using Pin Pull Test method. The work concludes that the adhesion between

rubber and coating depends upon the chosen compound coating and can be controlled variably.

Резино-технические изделия (РТИ) применяются во многих областях техники в качестве элементов герметизации, амортизации, а также в качестве элементов пар скольжения, работающих в разных режимах трения. Интерес к эластичным материалам, в том числе к материалам с защитными покрытиями, связан в первую очередь с возможностью обеспечения лучших условий работы деталей из композитных материалов при трении или контакте с агрессивными средами. В свою очередь, для пар трения на основе эластомеров, работающих в режиме без смазочного материала, характерны высокий коэффициент трения, низкая износостойкость элементов и высокая термонапряженность трибосопряжения [1].

Фрикционные свойства поверхности РТИ могут быть улучшены введением компонентов в резиновую смесь, которые применяются для улучшения триботехнических характеристик (графит, дисульфид молибдена и т.д.), а также модифицированием ее химическими и физическими методами.

При поверхностном модифицировании эластомеров существенной технической проблемой является обеспечение достаточной прочности соединения покрытий с материалом эластомера. Среди известных физических методов сравнительно несложным и достаточно эффективным представляется способ напыления в вакууме. Однако напыление покрытий не обеспечивает удовлетворительной адгезии его с подложкой. С целью обеспечения более высокой адгезии покрытия с эластомером нами применялся метод ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС) [2]. С использованием этого метода на резину марки 7-ИРП-1068-24 ГОСТ 8752-79 наносились покрытия из титана, хрома, циркония, молибдена и вольфрама.

Эксперименты по ИАНПУС проводились с использованием вакуумного резонансного дугового источника. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия, позволяет получить поток ионов металла (Me^+) и нейтральных атомов (A). Энергия ассистирующих ионов в экспериментах была 9-20 кэВ, вакуум при осаждении покрытий составлял $\approx 10^2$ Па.

Отношение плотности ионного потока к скорости нанесения покрытия было в разных экспериментах от 0.1 до 0.3 при значении последней 0.1-0.4 нм/сек. В таких условиях покрытие наносится на мишень в режиме атомного перемешивания, в результате чего обеспечивается высокая адгезия покрытия на изделии и формируется плотная без границ зерен структура покрытия. Этот факт подтверждает РЭМ-изображение резины с хромовым покрытием, рис. 1,

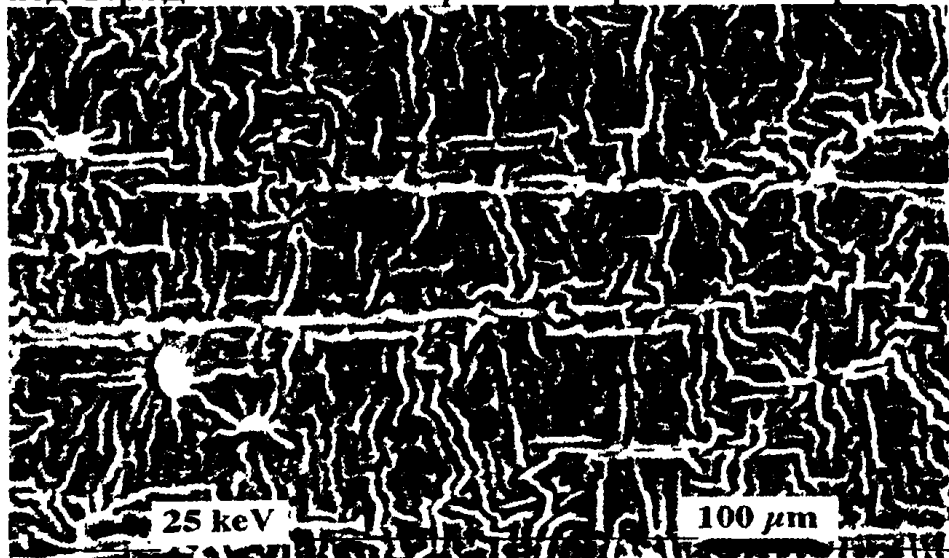


Рис.1. РЭМ-изображение поверхности резины, модифицированной Cr^+ . $E_{Cr^+} = 10$ кэВ.

на котором действительно сформировано "квазиволнистое" покрытие. Измеряемая длина "волны" составляет 8-10 мкм.

Известно [3], что одним из наиболее важных факторов, отвечающим за хорошую адгезию покрытия к основе, является физическое сшивание расширением межфазной границы. Такое расширение связано с перемешиванием атомов Me и C (из резины) на границе покрытие/резина внутри каскадов атомных столкновений. Длина пробега иона и страгглинг оценивались как 36 и 9 нм соответственно [4]. Это показывает, что на первом этапе ИАНПУС атомы металла могут проникать относительно глубоко в эластомер, обеспечивая увеличение адгезии нанесенного слоя к основе.

Но в случае эластомера, ситуация более сложная, потому что ускоренные ионы, которые допускают улучшение адгезии, могут одновременно также разрушать сетчатую структуру эластомера. Поэтому необходимо провести прямые измерения усилия отрыва. Данные наших измерений представлены на рис 2.

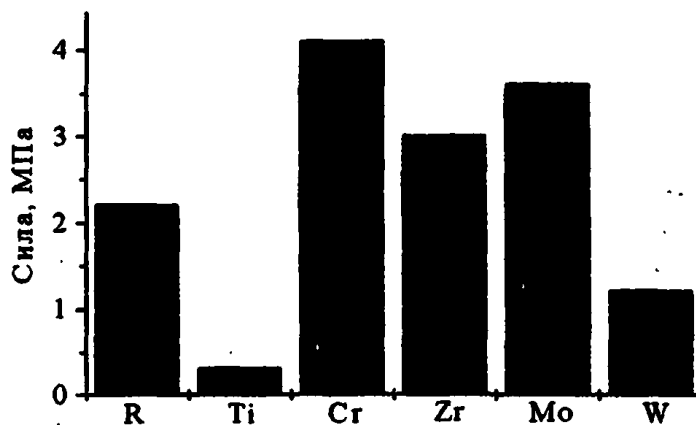


Рис.2. Сила адгезии нанесенных методом ИАНПУС покрытий на основе металла к резине, измеренная с использованием Pin Pull Test метода

Они свидетельствуют, что метод ИАНПУС позволяет обеспечить высокую адгезию покрытия к резине (Cr, Zr, Mo). В случае Ti и W ситуация другая. Большое отличие между двумя группами металлов (Cr, Zr, Mo и Ti W) представляется неожиданным. Это может означать, что низкая адгезия покрытий, основанных на Ti и W, обусловлена слабыми химическими или физическими связями на межфазной границе. Поэтому можно полагать, что химическая природа металла в покрытии является существенным фактором для формирования химических связей с атомами резины, а следовательно, для управления адгезией покрытий к основе [3, 5].

Литература

- [1] А.Н.Дудка, А.И.Начовный, А.И.Буря, О.В.Холодилов. Покрытия для узлов трения на основе эластомеров//Трение и износ.1998. Т.19, №3. С.376-378.
- [2] Положительное решение на заявку №1851 от 03.03.98г .на выдачу патента РФ на способ нанесения покрытий
- [3] G.K.Wolf, Surf. Coat. Technol., 43-44 (1990) 920.
- [4] J.F.Ziegler, J.P.Biersack and U.Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Vol.1, Pergamon Press, New York, 1985, 321 p.
- [5] M.Lotfipour, D.E.Packham and T.M.Turner, Surf. Interface Anal., 17 (1991) 516.