

УДК 678.074

**В. Д. Полоник**, аспирант (БГТУ);  
**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси,  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);  
**Ж. С. Шашок**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

### ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Исследовано влияние политетрафторэтилена марки Ф4, а также продукта термогазодинамического синтеза марки «Форум» на технические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18. Выявлено, что данные модифицирующие добавки способствуют повышению теплостойкости и сопротивления истиранию вулканизатов, а также снижению степени набухания в агрессивных средах эластомерных композиций.

The effect of PTFE F4 and the product of thermal gas-dynamic synthesis "Forum" on the technical properties of the elastomer compositions based on butadiene-nitrile rubber NBR-18 are investigated. The addition of modifying agents improves following characteristics: the heat-ageing resistance of vulcanized rubber, swelling resistance in hydrocarbon liquids and abrasion resistance of elastomeric compositions.

**Введение.** Эластомеры являются одним из важнейших конструкционных материалов в современном машиностроении. Изделия из них широко применяются в качестве уплотняющих элементов в различных машинах и механизмах. При этом работоспособность последних во многом определяется качеством изделий и ресурсом их работоспособности [1].

Несмотря на высокую значимость создания новых рецептур резин, целесообразно осуществлять модификацию серийно выпускаемых резиновых смесей. Это позволяет изготавливать резинотехнические изделия с учетом конкретных условий их эксплуатации. Анализ литературных данных показывает, что наиболее распространенным способом модификации полимерных материалов, в том числе и резин, является введение в состав композиций компонентов в виде порошков.

**Основная часть.** Целью работы было исследование влияния политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласт) марки Ф4, а также продукта термогазодинамического (ТГД) синтеза политетрафторэтилена (ультрадисперсный политетрафторэтилен, УПТФЭ) марки «Форум» на технические свойства эластомерных композиций.

Объектом исследований являлась наполненная эластомерная композиция на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука с содержанием связанного нитрила акриловой кислоты 17–23%. Вулканизирующая система состояла из N,N'-дитиодиморфолина (2,3 мас. ч.), Тиурама Д (1 мас. ч.) и Сульфенамида Ц (1,5 мас. ч.). Наполнителем являлась комбинация технического углерода марок П-514 и П-803 в дозировках 40 и 90 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука соответственно. Данная эластомерная ком-

позиция предназначена для производства масло-, бензостойких резинотехнических изделий различного назначения.

Модифицирующие добавки вводились в дозировках от 0,1 до 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Объектом сравнения являлись вулканизаты, не содержащие добавок.

Определение физико-механических показателей вулканизатов до и после теплового старения определялись согласно ГОСТ 270–75 и ГОСТ 9.024–74. Определение сопротивления резин истиранию при скольжении проводилось по ГОСТ 426–77, а исследования стойкости к действию агрессивных сред – по ГОСТ 4.030–74.

Плотность поперечного сшивания модифицированных вулканизатов определяли по уравнению Флори – Ренера на основании данных равновесного набухания в толуоле при температуре  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  [2].

Политетрафторэтилен представляет собой рыхлый, легко комкующийся порошок белого цвета, частицы которого имеют волокнистую структуру. Обладает высокой агрессивностойкостью, теплостойкостью, низким коэффициентом трения. ПТФЭ – кристаллический полимер с температурой плавления кристаллитов, равной  $327^\circ\text{C}$ , и температурой стеклования аморфных участков от  $-100^\circ\text{C}$  до  $-120^\circ\text{C}$  [3].

Продукт «Форум» получают путем термического воздействия на базовый полимер. При этом протекает деструкция макромолекул ПТФЭ в наиболее напряженных участках с последующей сублимацией фрагментов различной формы и массы. Получаемый продукт осаждается на стенках камеры в виде аэрозоля и представляет собой субстанцию, состоящую из

сферообразных частиц размером 3–200 нм [4]. Исследования, проведенные в работах [4–7], показывают, что частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена имеют блочную структуру, состоящую из полимерной и олигомерной фракций с различной молекулярной массой и температурой плавления, обладают повышенной адгезией к металлическим поверхностям и частичной растворимостью полимера (спирт, ацетон).

Уплотнительные резинотехнические изделия во время эксплуатации подвергаются действию повышенных температур. При этом происходят необратимые изменения вулканизационных структур, связанные с дополнительным структурированием эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

С целью определения влияния модифицирующих добавок на стойкость к тепловому старению были определены физико-механические показатели исследуемых композиций до и после воздействия повышенных температур. Исследуемые образцы были подвергнуты тепловому старению в течение 72 ч при температуре 125°C. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что с увеличением содержания фторопласта в эластомерной композиции незначительно увеличивается условная прочность при растяжении. При дозировке фторопласта от 0,3 до 0,5 мас. ч. наблюдается увеличение условной прочности при растяжении на 12% по сравнению с образцами без добавки.

В ходе исследований было выявлено увеличение теплостойкости исследуемых композиций: при дозировке 0,4 мас. ч. политетраф-

торэтилена коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве возрастает в 1,1 раза.

Введение добавки ультрадисперсного политетрафторэтилена не оказывает значительного влияния на физико-механические показатели исследуемых эластомерных композиций. В то же время увеличивается их стойкость к действию повышенных температур. Так, при дозировке 0,4 мас. ч. УПТФЭ коэффициенты старения по условной прочности при растяжении и относительному удлинению составляют 1,27 и 0,89, тогда как у образца сравнения – 1,0 и 0,75 соответственно.

Увеличение теплостойкости образцов, вероятно, связано с взаимодействием частиц модифицирующей добавки с макромолекулами каучука. При этом за счет образования дополнительной сетки связей формируется структура, устойчивая к действию повышенных температур [5].

Введение добавок во всех дозировках приводит к снижению твердости вулканизатов. Так, минимальное значения этого показателя наблюдается у образцов, содержащих 0,5 мас. ч. ультрадисперсного политетрафторэтилена (72,8 усл. ед. Шор А) и 0,5 мас. ч. политетрафторэтилена (72 усл. ед. Шор А).

Набухание резин является диффузионным процессом, при котором происходит поглощение жидкости поверхностным слоем образца до достижения максимального равновесного набухания [8].

В табл. 2 представлены результаты определения концентрации поперечных связей, а также степени набухания исследуемых эластомерных композиций.

Таблица 1

Физико-механические показатели исследуемых резин

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Коэффициент старения по условной прочности	Коэффициент старения по относительному удлинению	Твердость по Шору А, усл. ед.
Без добавки	10,7	200,0	1,00	0,75	77,4
0,1 ПТФЭ	11,3	210,0	0,99	0,81	75,9
0,2 ПТФЭ	10,1	180,0	1,12	0,80	74,5
0,3 ПТФЭ	12,3	210,0	1,15	0,81	73,4
0,4 ПТФЭ	12,0	200,0	1,18	0,82	72,5
0,5 ПТФЭ	12,0	210,0	1,15	0,81	72,0
0,1 УПТФЭ	11,0	200,0	1,06	0,80	76,6
0,2 УПТФЭ	11,3	220,0	1,01	0,82	75,4
0,3 УПТФЭ	10,9	200,0	1,16	0,80	74,7
0,4 УПТФЭ	10,5	180,0	1,27	0,89	73,4
0,5 УПТФЭ	10,8	190,0	1,21	0,79	72,8

Таблица 2

## Степень поперечного сшивания вулканизатов

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Равновесная степень набухания, %	Концентрация поперечных связей $n \cdot 10^{-19}$ , моль/см <sup>-3</sup>
Без добавки	21,8	7,87
0,1 ПТФЭ	20,7	8,36
0,2 ПТФЭ	20,3	8,42
0,3 ПТФЭ	19,4	8,44
0,4 ПТФЭ	18,9	8,46
0,5 ПТФЭ	19,0	8,42
0,1 УПТФЭ	19,6	8,71
0,2 УПТФЭ	18,5	8,23
0,3 УПТФЭ	18,3	8,31
0,4 УПТФЭ	17,5	8,75
0,5 УПТФЭ	16,7	9,97

Из представленных данных видно, что применение фторопласта во всех дозировках как модифицирующей добавки приводит к снижению степени набухания эластомерных композиций в бензине. Так, наименьшее значение показателя достигается при дозировке 0,4 мас. ч. и составляет 18,9%, тогда как у образца сравнения – 21,8%. При этом наблюдается максимальная концентрация поперечных связей ( $8,46 \cdot 10^{-19}$  моль/см<sup>3</sup>).

Введение в состав эластомерной композиции ультрадисперсного политетрафторэтилена также снижает степень набухания вулканизатов. Равновесная степень набухания при дозировке 0,5 мас. ч. снижается в 1,3 раза, а концентрация поперечных связей увеличивается в 1,27 раза по сравнению с образцом, не содержащим модифицирующей добавки. По-видимому, это связано с тем, что при взаимодействии радикальных продуктов термодеструкции фторопласта с макрорадикалами эластомерной матрицы образуется более плотная сетка связей, что и приводит к увеличению стойкости к действию агрессивных сред.

Резиновые смеси на основе бутадиеннитрильных каучуков применяют для изготовления резинотехнических изделий, работающих в условиях истирания, поэтому определение влияния фторсодержащих модифицирующих добавок на истираемость исследуемых резин представляет практический интерес.

Абразивный износ характеризуется царапаньем острыми выступами шероховатой поверхности истирающего тела. На истираемой поверхности образуются параллельные полосы,

совпадающие с направлением скольжения. Резинотехнические изделия, работающие в режиме трения, должны обладать высокой износостойкостью. Одним из путей снижения износа резин и повышения их работоспособности является повышение сопротивления истиранию и снижение коэффициента трения.

Результаты определения сопротивления истиранию исследуемых резин приведены в табл. 3.

Таблица 3

## Результаты определения истирания резин

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Истираемость, мм <sup>3</sup> /Дж	Сопротивление истиранию, Дж/мм <sup>3</sup>
Без добавки	0,1190	8,40
0,1 ПТФЭ	0,0908	11,01
0,2 ПТФЭ	0,0857	11,67
0,3 ПТФЭ	0,0828	12,07
0,4 ПТФЭ	0,0742	13,47
0,5 ПТФЭ	0,0776	12,89
0,1 УПТФЭ	0,0884	11,31
0,2 УПТФЭ	0,0834	11,99
0,3 УПТФЭ	0,0758	13,20
0,4 УПТФЭ	0,0723	13,82
0,5 УПТФЭ	0,0706	14,16

Анализ представленных данных показывает, что применение фторопласта в качестве модифицирующей добавки позволяет снизить истираемость вулканизатов, что приводит к повышению их износостойкости. Так, максимальное значение сопротивления истиранию достигается при дозировке 0,4 мас. ч. ПТФЭ. При этом истираемость снижается в 1,6 раза по сравнению с немодифицированными образцами. Следует отметить, что при дозировке 0,5 мас. ч. наблюдается некоторое увеличение истираемости резин.

Применение ультрадисперсного политетрафторэтилена также позволяет снизить истирание вулканизата. При этом с увеличением дозировки модифицирующей добавки наблюдается увеличение стойкости эластомерных композиций к абразивному износу. Наибольшее значение показателя сопротивления истиранию ( $14,16$  Дж/мм<sup>3</sup>) достигается при дозировке 0,5 мас. ч.

По-видимому, это связано с взаимодействием частицы модифицирующей добавки с компонентами эластомерной композиции. При этом возможно образование поверхностного

слоя, обладающего повышенной стойкостью к абразивному износу [6, 9].

**Заключение.** Таким образом, модификация фторорганическими соединениями эластомерных композиций на основе бутадиеннитрильных каучуков с эффективной вулканизирующей системой является эффективным методом повышения технических свойств готовых изделий. При этом улучшается комплекс характеристик, особенно важных для резинотехнических изделий: возрастает стойкость резин к тепловому старению и действию агрессивных сред, а также сопротивление истиранию. Наилучшим комплексом технологических и технических свойств обладают образцы резин, содержащие ультрадисперсный политетрафторэтилен в дозировке 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

### Литература

1. Трение и износ плазмохимически модифицированных эластомеров / Э. Ф. Абдрашитов [и др.] // Трение и износ. – 2001. – Т. 22, № 2. – С. 190–196.
2. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
3. Петрова, Н. Н. Резины на основе пропиленоксидного каучука и политетрафторэтилена / Н. Н. Петрова, В. В. Портнягина // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 8–10.
4. Бузник В. М. Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом / В. М. Бузник, В. Г. Курявый // Российский химический журнал. – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 131–139.
5. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 259 с.
6. Структура и свойства фторсодержащих нанокомпозитов на основе вулканизированных каучуков / А. В. Струк [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз-тэх. навук. – 2011. – № 1. – С. 25–31.
7. Введение в физику нанокомпозиционных машиностроительных материалов: монография / С. В. Авдейчик [и др.]; под науч. ред. В. А. Лиопо, В. А. Струка. – Гродно: ГГАУ, 2009. – 439 с.
8. Федюкин Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
9. Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами / В. Г. Назаров [и др.] // Рос. хим. журн. (Журн. хим. общества им. Менделеева). – 2008 – Т. ЛП, № 3. – С. 45–55.

*Поступила 26.03.2012*