

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

# **МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Минск 2012

УДК 678.4.046/0.48:539.211:539.612:621.793:537.534:620.179.4

**Модификация свойств эластомерных композиций / Н. Р. Прокопчук [и др.]. – Минск : БГТУ, 2012. – 218 с. – ISBN 978-985-330-120-3.**

В монографии обобщены результаты исследований в области химической и физической модификации эластомерных композиций, выполненных в БГТУ. Представлены экспериментальные данные исследований свойств резиновых смесей и резин, содержащих новые стабилизирующие добавки аминного типа, рассмотрены механизмы их защитного действия и показана эффективность новых стабилизаторов при воздействии температуры и кислорода воздуха, многократных циклических деформаций, а также различных концентраций озона. Дана оценка влияния различных эксплуатационных факторов на долговечность резин. Рассмотрены основы технологии физической модификации поверхности резиновых изделий, проведен анализ состава поверхности резины при ионно-ассистированном воздействии ускоренных ионов металлов и межфазных явлений на границе раздела резина – покрытие.

Монография может быть использована научными и инженерно-техническими работниками, специализирующимися в области переработки эластомеров. Табл. 54. Ил. 51. Библиогр. – 399.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

**А в т о р ы :**

**Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок,  
А. В. Касперович, И. С. Ташлыков**

**Рецензенты:**

**Круль Л. П.** профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений БГУ;

**Елисеева И. М.** профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой методики преподавания физики БГПУ им. Максима Танка

**ISBN 978-985-330-120-3** © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2012  
© Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С.,  
Касперович А. В., Ташлыков И. С., 2012

# ВВЕДЕНИЕ

Среди разнообразных полимерных материалов эластомерные композиции являются одними из важнейших конструкционных составляющих, которые находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Это обусловливается, прежде всего, уникальной способностью значительно деформироваться при сравнительно небольших напряжениях, изменять форму при механическом нагружении, практически сохраняя постоянный объем, восстанавливать исходную форму после удаления нагрузки, поглощать в процессе деформирования и рассеивать при последующем восстановлении механическую энергию.

Для увеличения работоспособности резиновых изделий на основе эластомерных композиций наряду с совершенствованием конструкций и технологии их изготовления большое значение имеет повышение качества резин, которое может достигаться физической и химической модификацией за счет применения новых типов каучуков, наполнителей, вулканизирующих систем, противостарителей, а также нанесения покрытий на поверхность резинотехнических изделий. Способы модификации эластомерных композиций по методам воздействия разделяют на химические и физические. Такое общепринятое разделение достаточно условно, поскольку химические и физические процессы в полимерах почти всегда взаимосвязаны и взаимообусловлены. Химическая модификация практически является одновременно и физической, и поэтому ее часто называют «физико-химической». Однако и в результате применения физических методов (температура, облучение и др.) в полимере происходят структурно-физические и химические превращения.

Модификация эластомеров является весьма универсальным методом, позволяющим в широком диапазоне изменять в желаемом направлении физические и химические свойства резин. Создание новых высокоэффективных модифицирующих компонентов, систем для эластомерных композиций, разработка рациональных способов поверхностной модификации резин возможно лишь на базе исследования механизма действия низкомолекулярных полифункциональных модификаторов, изучения взаимодействия между их структурой, свойствами, реакционной способностью, а также между их модифицирующей активностью и свойствами вулканизаторов.

# ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Из имеющихся методов модификации эластомеров наиболее широкое распространение получила химическая модификация, которая, по определению И. А. Тутурского, представляет собой «процесс изменения физико-химических свойств эластомеров в желательном направлении под воздействием веществ, вызывающих неглубокое превращение в эластомерах, когда основные параметры молекулярной структуры последних сохраняются» [1].

Модификация позволяет целенаправленно регулировать технические свойства эластомерных композиций и вулканизатов на их основе, обеспечивая в заданных условиях эксплуатации изделий их требуемую долговечность.

Стабилизация является одним из способов модификации резин, в результате чего значительно улучшается стойкость эластомерных композиций к воздействиям кислорода и озона воздуха, повышенным температурам, циклическим механическим деформациям и другим факторам. Введение в резиновые смеси специальных добавок – стабилизаторов (противостарителей, антиоксидантов, антиозонантов, противоутомителей), способных в процессе старения резины ингибировать развитие и разветвление цепи окисления, позволяет получать вулканизаты с повышенной долговечностью и работоспособностью. Наиболее распространенными противостарителями для каучуков и резин являются соединения аминного типа. В то же время применение в эластомерных композициях новых стабилизирующих систем предусматривает определение их влияния на долговечность изделий на основе разрабатываемых рецептур.

Решение проблемы старения и стабилизации позволяет:

- 1) продлить время надежной эксплуатации резин;
- 2) прогнозировать «время жизни» изделий на основе эластомерных композиций. Занижение сроков эксплуатации приводит к изъятию еще годных изделий, а завышение сроков эксплуатации – к авариям;

3) использовать процессы деструкции в качестве методов модификации полимеров (создание новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами);

4) вторично использовать отслужившие свой срок резинотехнические изделия;

5) уменьшить количество сжигаемых полимерных отходов;

6) создать полимеры со строго определенным сроком службы. Эти полимеры должны эксплуатироваться до тех пор, пока они нужны, и разлагаться без значительного воздействия на окружающую среду – после того как становятся ненужными [2].

### **1.1. СТАБИЛИЗАЦИЯ РЕЗИН СОЕДИНЕНИЯМИ АМИННОГО ТИПА**

Эластомеры общего назначения по мировым объемам производства и применения составляют основную часть (до 80%) от их общего объема [3]. Ненасыщенность звеньев их макромолекул обуславливает, с одной стороны, ценные технические свойства (упруго-прочностные, гистерезисные, усталостные) получаемых на их основе вулканизатов, а с другой стороны, является причиной постепенного старения материала и сокращения срока службы резиновых изделий.

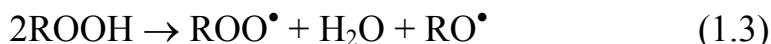
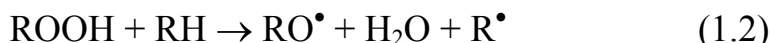
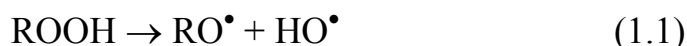
В основе старения лежат процессы химической и механохимической деструкции и вторичного структурирования вулканизационной сетки, протекающие в объеме изделия по законам случая либо локализованно. К старению следует отнести также истирание, износ и динамическую усталость резиновых изделий и шин при определенных режимах, включающие механохимические реакции, скорость и направление которых поддаются регулированию. В этом совокупном понимании старение резин, подобно коррозии металлов, выводит ежедневно из сферы активного использования десятки тысяч тонн резиновых изделий, главным образом шинных. Поэтому поиск путей повышения работоспособности и долговечности конструкционных резин на базе исследований процессов старения, изучения роли отдельных факторов (физических, химических, механических) и химических агентов, регулирующих скорость и направление реакций деструкции, является одной из

фундаментальных задач физикохимии, химии и технологии эластомеров. Необходимость ее решения диктуется и постоянно растущими требованиями к качеству и долговечности резиновых изделий и шин, а также требованиями к экономному и рациональному использованию сырья и материалов в их производстве. Решение этой задачи позволит четче представить имеющиеся резервы и перспективные направления повышения стабильности конструкционных резин [4].

В процессе хранения и переработки главными, несомненно, являются окислительные и механоокислительные реакции. Однако такие виды старения, как термическое (без доступа кислорода воздуха), усталостное, озонное, светоозонное, а также износ при некоторых режимах могут более существенно влиять на сроки службы резиновых изделий, чем окислительное старение. Предотвращение старения эластомеров включает две практически важные проблемы: защиту каучуков в процессе их переработки и стабилизацию резин в процессе их эксплуатации. Если в первом случае защита осуществляется только с помощью антиоксидантов, то во втором вследствие чрезвычайного разнообразия условий эксплуатации резин помимо антиоксидантов используют антиозонанты, противоутомители, высокотемпературные стабилизаторы, антирады, защитные воски и некоторые другие продукты. Выбор стабилизаторов при эксплуатации изделий должен обеспечить сохранение свойств материала, изготовленного на основе каучука, путем предотвращения практически всех возможных видов старения [5, 6]. Проблема поиска новых стабилизаторов связана с длительным процессом обоснования строения и способа их синтеза, наличия сырьевых источников и выбора способа определения эффективности [7, 8].

Учитывая, что подавляющее большинство процессов старения карбоцепных и некоторых видов гетероцепных каучуков протекает по радикально-цепному механизму, для их торможения используют следующие способы [9, 10]:

1. Взаимодействие ингибитора с пероксидным радикалом, образующимся по реакции продолжения цепи ( $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$ ). В результате такого взаимодействия замедляется образование  $ROOH$  ( $ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$ ), а следовательно, снижается скорость генерирования радикалов по одному из вариантов вырожденного разветвления цепей:



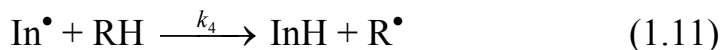
К числу ингибиторов, тормозящих процесс окисления, относятся широко применяемые для стабилизации каучуков ароматические вторичные амины, алкилпроизводные фенолов, бисфенолов, трисфенолов, тетракисфенолов, производные диаминов (в том числе производные *n*-фенилендиамина), аминифенолы и др.

2. Разрушение гидропероксидов. В этом случае хотя и не тормозится полностью цепной процесс окисления, но благодаря разрушению гидропероксидов на неактивные продукты (как правило, не являющиеся свободными радикалами) снижается скорость вырожденного разветвления, следствием чего является и общее замедление процесса окисления. К числу ингибиторов, разрушающих гидропероксиды, в первую очередь относятся эфиры фосфористой кислоты, моносουλфиды ароматических соединений и ряд других соединений, содержащих гетероатомы.

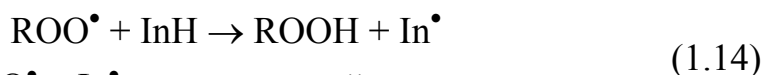
3. Введение веществ, быстро реагирующих с аликильными радикалами, тормозит реакцию  $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\bullet$ . Этот путь должен быть наиболее эффективным. Однако трудно подобрать продукты, которые реагировали бы с радикалом с большей скоростью, чем он реагирует с кислородом. К таким ингибиторам относятся стабильные свободные радикалы [11–13], хиноны [14, 15] и полисопряженные системы [9]. Обычно эти вещества являются малоэффективными ингибиторами в условиях избытка кислорода и проявляют высокую эффективность при его недостатке. Некоторые из этих ингибиторов при высоких температурах проявляют функции инициатора.

С учетом введения в окисляемую систему ингибитора общая схема реакций окисления должна быть дополнена уравнениями, отражающими процесс ингибирования [10]:

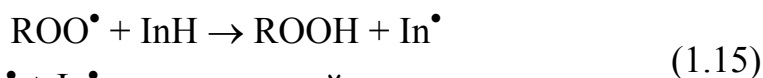




Молекула ингибитора в процессе окисления полимера может обрывать разное число цепей в зависимости от характера ингибитора и условий окисления. В случае реакции с гидропероксидным радикалом одна молекула обрывает две цепи:



или одну цепь



Число цепей, обрывающихся на одной молекуле ингибитора и продуктах его превращения, называется стехиометрическим коэффициентом ингибирования  $f$ . Эта величина является очень важной характеристикой ингибитора и может изменяться в широком интервале. Однако для большинства ингибиторов  $f = 2$ , хотя известны ингибиторы, для которых  $f$  очень велик [16, 12].

Эффективность ингибиторов окисления прежде всего зависит от значения константы  $k_1$  и соотношения констант  $k_4$  и  $k_1$ . Следует отметить, что в некоторых случаях ингибитор может проявлять функции инициатора процесса окисления, например при высоких значениях  $k_4$  или в том случае, когда ингибитор разлагает гидропероксиды с образованием свободных радикалов.

Ввиду многообразия областей применения каучуков и резин выбор антиоксиданта для конкретных каучуков не может быть осуществлен только исходя из его эффективности при ингибировании процессов, приводящих к старению каучуков. В некоторых случаях определяющее значение могут иметь физико-химические свойства стабилизатора, учет которых может даже исключить возможность применения данного продукта. К антиоксидантам



кроме их высокой эффективности должны предъявляться следующие требования [10]:

1) высокая растворимость в каучуках в относительно широком интервале температур. Растворимость на 100 г каучука должна быть не ниже дозировки антиоксиданта, желательно, чтобы она превышала дозировку в 1,5–2 раза;

2) низкая летучесть;

3) нерастворимость в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей;

4) гидролитическая стабильность и термостабильность;

5) стабильность при длительном хранении;

6) отсутствие влияния на вулканизацию и неспособность вызывать преждевременную вулканизацию резиновой смеси;

7) отсутствие вредного действия на организм человека и окружающую среду.

В некоторых случаях к антиоксидантам для каучуков предъявляются дополнительные требования (например, при использовании каучуков для медицинских целей). Кроме того, для применения антиоксидантов в промышленном масштабе требуется наличие сведений об их пожаро- и взрывоопасности.

Наибольший интерес для стабилизации вулканизатов представляют алкиларилпроизводные *n*-фенилендиамина, которые одновременно являются эффективными антиоксидантами для синтетических каучуков [17]. Однако данные соединения, имеющие алкильные радикалы с числом углеродных атомов менее шести, легколетучи и вымываются водой в процессе эксплуатации изделий. В гораздо меньшей мере этим недостатком обладают алкиларилпроизводные *n*-фенилендиамина, в которых алкильный радикал содержит шесть и более углеродных атомов, однако эффективность многих из них является избирательной для отдельных видов старения [5, 18].

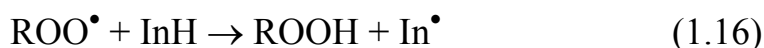
Широкое применение в промышленности получили такие стабилизаторы из класса диаминов, как *N*-фенил-*N'*-изопропил-*n*-фенилендиамин (торговые названия – продукт 4010NA, диафен ФП, дусантокс IPPD, сантофлекс IPPD, вулканокс 4010, перманакс IPPD, антиоксидант IPPD) и *N*-фенил-*N'*-1,3-диметилбутил-*n*-фенилендиамин (торговые названия: сантофлекс 13, сантофлекс 6PPD, вулканокс 4020, дусантокс 6PPD, преманакс 6PPD, антиоксидант 6PPD) [19, 20].

## 1.2. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ АМИННЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛАСТОМЕРАХ

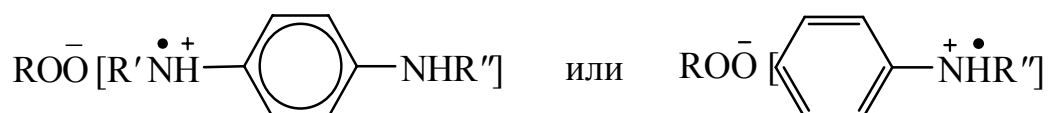
Применение аминов в качестве противостарителей определяется их способностью за счет отрыва атома водорода аминной группы взаимодействовать с полимерными радикалами, образующимися при распаде гидропероксидов. Эта способность, а также стабильность образующихся при этом радикалов противостарителей зависит от их структуры [21, 22].

### 1.2.1. Механизм антиокислительного действия аминных стабилизаторов

Механизм действия аминных стабилизаторов изучен в работах [23–25]. Он состоит в обрыве кинетических цепей окисления углеводородов по реакции



Энергия активации реакции (1.16) не превышает 3–5 ккал/моль и мало зависит от строения заместителей в ароматических кольцах [26]. Это обусловлено тем, что первая стадия реакции независимо от строения заместителей включает перенос электрона и образование комплекса с полным переносом заряда:



Распад этих комплексов ведет к образованию гидроперекиси и ингибиторных радикалов ( $\text{In}^\bullet$ ). Ингибиторные радикалы инертны и расходуются, главным образом, по реакциям рекомбинации и диспропорционирования [24, 27]. В окисляющихся субстратах в некоторых условиях (например, при низкой растворимости кислорода или низкой его концентрации) возможно присоединение ингибиторных радикалов:



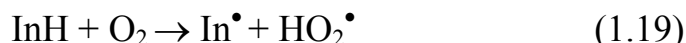
Присоединение такого типа имеет место, по-видимому, при износе и утомлении резин и объясняет недостаточную эффективность стабилизаторов в этих процессах.

В литературе неоднократно обсуждалась способность радикалов ингибиторов участвовать в реакции передачи цепи [5, 26]



Несмотря на низкую константу скорости этой реакции, она может заметно увеличивать скорость инициирования окисления.

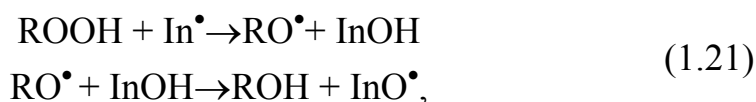
Ингибиторные радикалы могут возникнуть не только в актах обрыва кинетических цепей по реакции (1.16), но и по реакции [28]



Вклад реакции (1.19) в образование ингибиторных радикалов растет также с ростом температуры окисления и концентрации антиоксиданта [24]. Ингибиторные радикалы могут образоваться также в реакции аминных ингибиторов с продуктами окисления углеводородов – гидропероксидами:

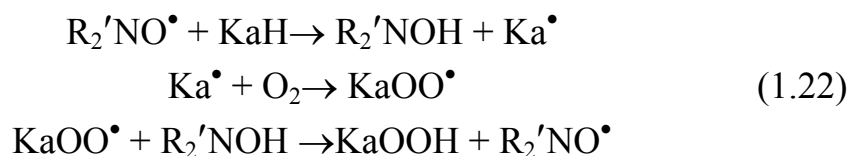


т. е. при участии стабилизатора в реакции вырожденного разветвления [29, 30]. Эта реакция протекает уже при 20°C [31]. Было установлено, что арилазотные радикалы, образующиеся из ароматических моноаминов по реакции (1.20), при температурах  $\geq 100^\circ\text{C}$  разрушают гидропероксиды по следующей схеме:



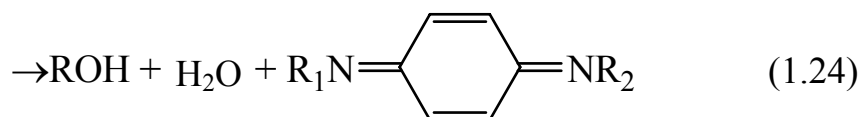
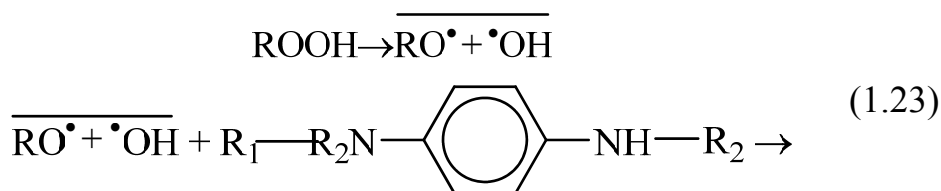
превращаясь в более стабильные азотокисные радикалы. Последние в качестве продуктов ингибированного окисления широко изучены в работах А. Л. Бучаченко [27], [31].

В работе [32] на примере стабильного радикала была показана способность нитроксильных радикалов, образующихся из вводимых в резины стабилизаторов, при температурах выше 100°C инициировать окисление вулканизатов по реакциям, сопровождающимся частичной регенерацией  $\text{R}_2'\text{NO}^\bullet$ :



Однако реакции образования нитроксидов характерны, по видимому, в основном для моноаминов. Этот результат согласует-

ся с выдвинутым ранее [33] предположением о том, что бифункциональные ингибиторы, в отличие от монофункциональных, стабилизируют оба радикала, которые могли бы возникнуть в реакции вырожденного разветвления гидропероксидов.



Однако при температурах выше 100°C реакция распада гидропероксидных групп в эластомерах под влиянием вводимых производных *n*-фенилендиаминов вряд ли протекает по указанной схеме. В работе [34] не было обнаружено влияния *N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамина (ИПФД) на деструкцию макромолекул в результате распада искусственно накапливаемых гидропероксидов полиизопрена при 130°C, которая должна была бы снижаться в случае справедливости схемы (1.24). Был сделан вывод, что распад гидропероксидов и деструкция по реакциям протекают для полидиенов столь быстро, что не могут быть заторможены введением как аминных (моно- и бифункциональных), так и «превентивных» стабилизаторов (фосфитов, сульфидов), разлагающих гидропероксиды по безрадикальному механизму [35–40]. Вот почему в процессе термоокисления таких эластомеров, как полиизопрен, полибутадиен, при температурах выше 100°C синергизм в классическом смысле (т. е. более чем аддитивное увеличение периода индукции окисления) с использованием бинарных систем стабилизаторов обнаруживается достаточно редко [24, 41]. Такой синергизм характерен для полимеров, гидропероксиды которых стабильнее, чем в карбоцепных каучуках, и обусловлен тем, что один компонент обрывает кинетические цепи, а другой – разрушает гидропероксиды.

При рассмотрении защитного действия аминных стабилизаторов в резинах целесообразно дифференцировать их роль при тепловом старении и при усталостном и озонном растрескивании. Процессы, развивающиеся при тепловом старении в отсутствие

или при постоянстве деформации обуславливается «гомогенной» деструкцией вулканизационной сетки, протекающей в объеме вулканизата по случайному закону. Такой вид деструкции не влияет непосредственно на сроки службы резин, работающих при деформациях, далеких от разрушающих. «Гомогенная» деструкция при тепловом старении приводит к ухудшению прочностных и эластических свойств резин. Это обусловлено реакциями распада и перегруппировки серных сшивок, ведущими к модификации и изомеризации макромолекул [24], а в случае бутадиеновых эластомеров – к сильному вторичному сшиванию. Термическая деструкция серных сшивок стабилизаторами не подавляется [23].

Применение достаточных количеств стабилизаторов в идеальном случае должно приводить к снижению длины кинетической цепи окисления до единицы и, соответственно, к полному подавлению окислительной деструкции цепей. Увеличение дозировки стабилизаторов выше той, которая соответствует полному подавлению кинетических цепей, на первый взгляд, должно вести к возрастанию длительности сохранения прочностных и других свойств резин. Практически, однако, увеличение дозировки стабилизатора недопустимо по ряду причин: ограниченная его растворимость в полимерной композиции, увеличение вклада реакций стабилизатора с кислородом воздуха и образующимися гидроперекисями, ведущих к дополнительному инициированию окисления, а также повышение стоимости резин [3, 5].

В отличие от теплового старения, обусловленного «гомогенной» деструкцией сетки, усталостное и озонное растрескивание резин происходит в результате локальных деструктивных процессов.

Скорость деструкции резин в устьях дефектов выше, чем в среднем по объему, благодаря механической активации распада вулканизационной сетки [42].

При утомлении скорость расходования стабилизатора в зоне роста дефекта может стать выше скорости восполнения его концентрации путем диффузии из объема, процесс перейдет в нестационарную область, и образец разрушится вследствие быстрого разрастания дефекта до критических размеров (очага разрушения).

Следовательно, резина как конструкционный материал может выйти из строя задолго до полного расходования стабилизатора, т. е. до завершения индукционного периода окисления, затрагивающего материал в целом. Поэтому продолжительность индук-

ционного периода не является критерием сроков службы резинового изделия, хотя стабилизаторы, увеличивающие продолжительность индукционного периода, в принципе могут замедлять и рост дефектов [43–45].

### **1.2.2. Механизм озонозащитного действия аминных стабилизаторов**

Существует несколько предположений о возможных механизмах защитного действия наиболее эффективных антиозонантов ряда замещенных *n*-фенилендиаминов [5, 46–51]:

1. Антиозонант реагирует с озоном, диффундируя на поверхность резины, и образует защитный слой, являющийся физическим барьером, предотвращающим дальнейшую реакцию озона с полимером. Образование пленки заполимеризованного под действием озона антиозонанта установлено экспериментально [47]. Указанный механизм не объясняет, однако, эффективности применения антиозонантов в резинах, подвергаемых динамическому нагружению, когда защитный слой вряд ли сохраняет сплошность.

2. Антиозонант реагирует с продуктами присоединения озона к полимеру, предотвращая распад образующихся озонидов [50] или связывая концы разорванных цепей [52]. Эта гипотеза не имеет пока достаточно убедительных экспериментальных подтверждений.

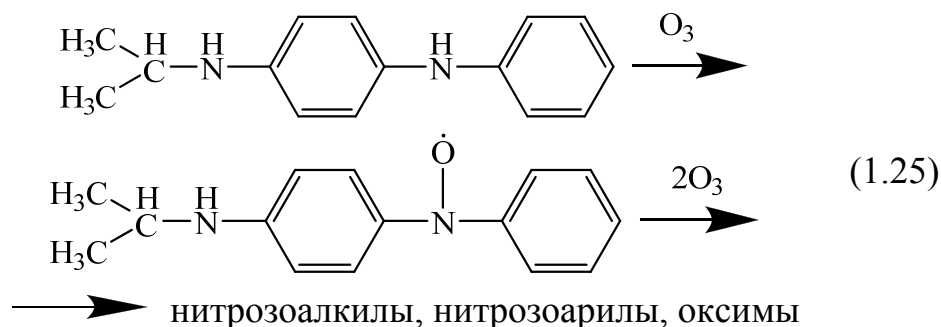
3. Антиозонант является катализатором разложения озона на поверхности резины. Этот механизм не согласуется с временным характером действия антиозонантов.

4. Антиозонант – мощный конкурент олефиновых двойных связей полимера в реакциях с озоном, так как скорость взаимодействия озона с замещенными *n*-фенилендиаминными в 100–200 раз выше, чем с олефиновыми двойными связями макромолекул [47]. Указанный механизм, несмотря на удовлетворительное согласие со многими экспериментальными данными, не позволяет понять, почему неэффективны другие добавки, активно реагирующие с озоном [47].

Таким образом, механизм защитного действия антиозонантов достаточно сложен и ни один из предложенных его вариантов не дает исчерпывающего описания. По-видимому, наиболее вероятным для *n*-фенилендиаминов является сочетание механизмов 1 и 4, так как в этом случае можно понять и специфичность действия

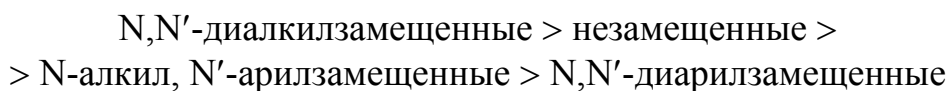
этих соединений, способных полимеризоваться под влиянием озона, и наличие эффекта в динамических условиях, когда полимерная пленка не защищает резину, но озон все же разрушается антиозонантом [5].

Предполагаемая схема взаимодействия озона с замещенными *n*-фенилендиаминами включает образование и превращение нитроксильных радикалов [47, 53]:



Первой стадией процесса является, видимо, перенос электрона, так как в работе [53] установлена корреляция между экспериментально определяемой степенью замедления антиозонантом озонолитической деструкции макромолекул бутадиен-стирольного каучука (раствор в бензоле) и рассчитанной с помощью метода молекулярных орбиталей энергией высшей занятой молекулярной орбитали для антиозонанта, зависящей от строения заместителей и косвенно связанной с легкостью отрыва электрона неподеленной пары на ядре азота.

Приведенные в работе [54] данные свидетельствуют о том, что чем слабее связь электронов неподеленной пары с ядром, тем выше реакционная способность антиозонанта. Общий ряд по реакционной способности изученных *n*-фенилендиаминов следующий:



Но при рассмотрении эффективности действия различных производных *n*-фенилендиаминов в качестве антиозонантов в резинах необходимо учитывать не только их реакционную способность по отношению к озону, но и их различную диффузионную способность [51].

Защитное действие антиозонантов проявляется как в увеличении критической энергии, необходимой для разрастания озонных трещин, так и в снижении скорости их роста [47, 51, 55–59]. Авто-

ры полагают, что в динамических условиях первый путь защиты практически не реализуется, и защитное действие обусловлено лишь снижением скорости роста озонных трещин. Наиболее эффективные из современных антиозонантов – производные *n*-фенилендиаминов – уменьшают скорость роста трещин в статических и динамических условиях в 2–3 раза [56], а *N,N'*-диалкилзамещенные увеличивают критическую деформацию (в статике) до 100%, другие производные *n*-фенилендиаминов на критическую деформацию влияния не оказывают [51].

При учете известных данных о влиянии строения заместителей на коэффициенты диффузии молекул в полимерах [60] можно констатировать некоторые качественные закономерности влияния строения *n*-фенилендиаминов на их эффективность.

1. В ряду *n*-фенилендиаминов с близкой реакционной способностью наиболее эффективны производные не с самыми легкими, а с наименее разветвленными заместителями или ациклическими заместителями [60].

2. В ряду *n*-фенилендиаминов с близкой разветвленностью заместителей наиболее эффективен самый легкий из них, обладающий, вероятно, наибольшим коэффициентом диффузии [5].

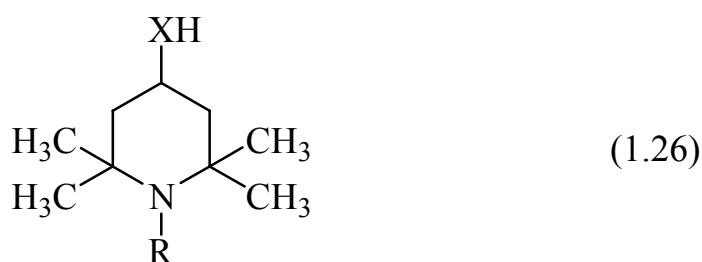
3. *N,N'*-диалкилзамещенные производные *n*-фенилендиаминов эффективнее *N*-алкил-*N'*-арилзамещенных благодаря более низкой реакционной способности последних [52].

Существенный рост озоностойкости резин, особенно статически деформированных, достигается при совместном использовании химических антиозонантов и восков [61–65], а в некоторых случаях сплавов противостарителей [66].

### **1.3. ОСОБЕННОСТИ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ**

Пространственно-затрудненные амины (ПЗА) – высокоэффективный класс стабилизаторов, который в настоящее время находит все более широкое применение для защиты основных крупнотоннажных полимеров (полиолефинов, полистирольных и АБС-пластиков, полиамидов, полиуретанов, каучуков, резин и др.). ПЗА – это вещества, в составе молекулы которых присутствует 2,2,6,6-тетраметил-пиперидиновая группа [67].





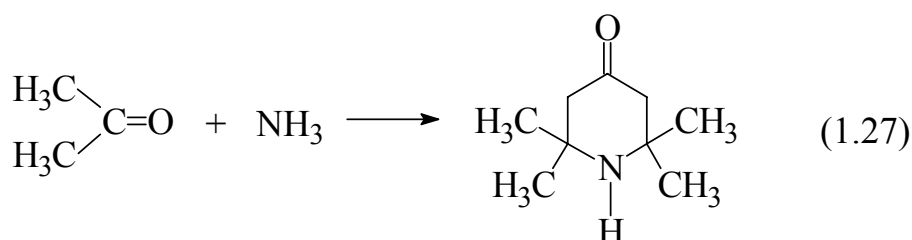
где R – водород, алкил; X – O–, >NH; >NR.

Соединения данного класса известны, прежде всего, как фото-стабилизаторы полиолефинов, и в таком качестве производятся и рекомендуются к использованию ведущими фирмами-производителями (например, Ciba, Geigy, Hoechst, BASF и др.).

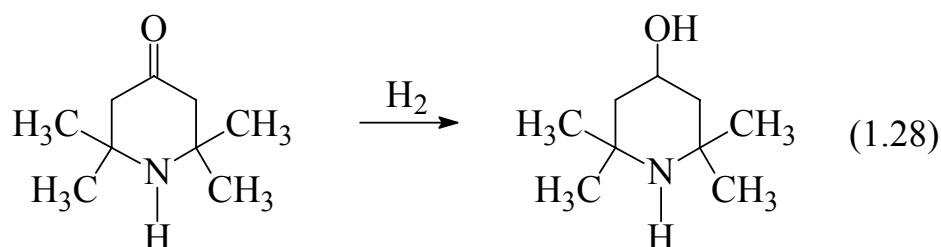
В литературе имеются данные об исследовании пространственно-затрудненных пиперидинов в качестве фотостабилизаторов резин на основе каучуков общего назначения [67–73], а также термостабилизации полиуретанов [74].

Синтез ПЗА включает в себя обычно две стадии [67, 75–76].

Первой стадией является синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона (триацитонамина – ТАА) из аммиака и ацетона.



На второй стадии осуществляются реакции ТАА с различными соединениями по двойной связи или по связи N–H. Для синтеза промышленных стабилизаторов в настоящее время обычно на второй стадии производят восстановление ТАА до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола [77, 78].

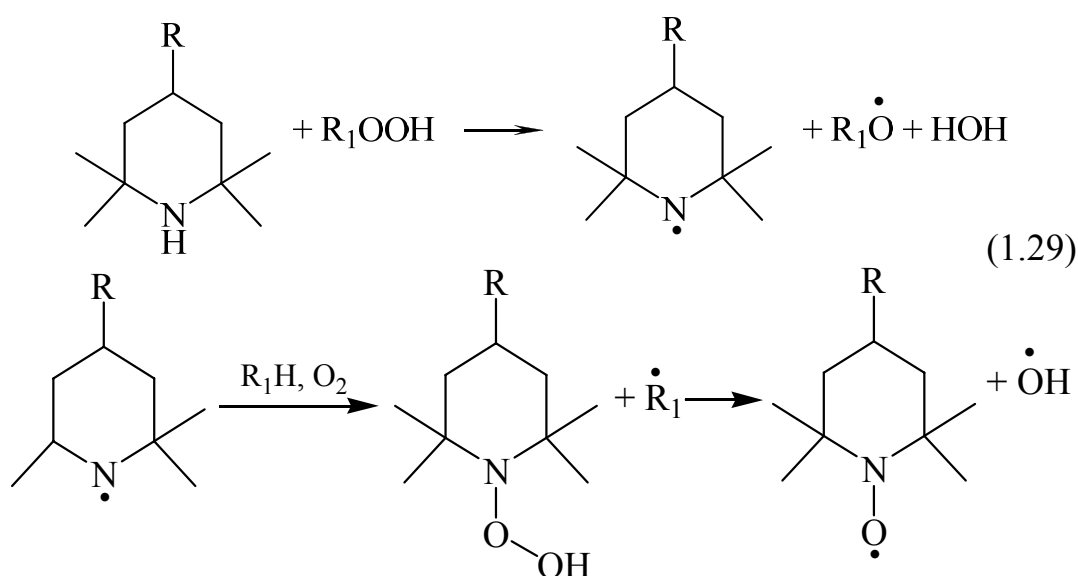


2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол так же, как и ТАА, является исходным субстратом для синтеза ПЗА различного строения

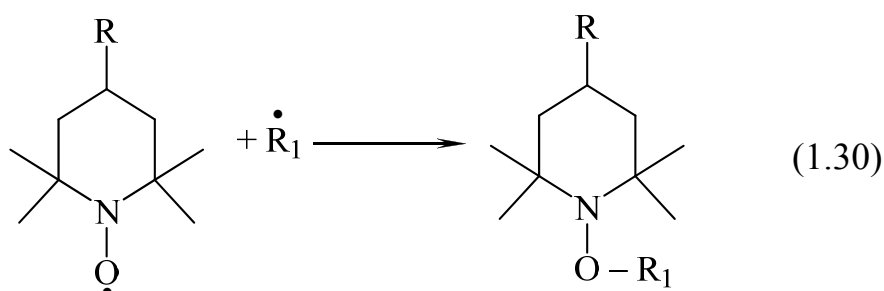
[67, 75]. В частности, он реагирует с различными кислотами с образованием соответствующих эфиров.

### Механизм действия пространственно-затрудненных аминов

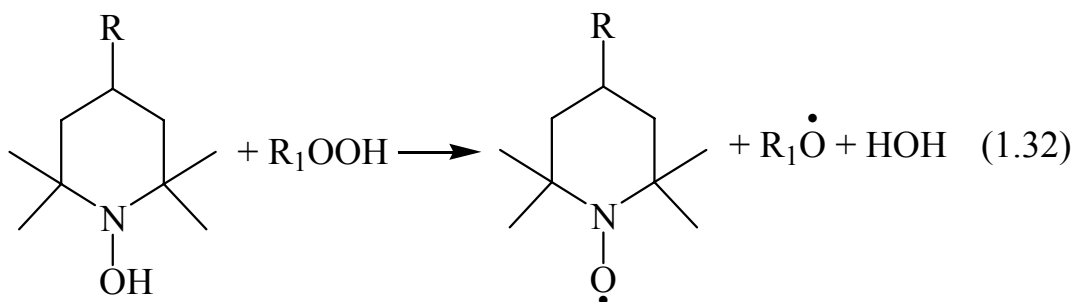
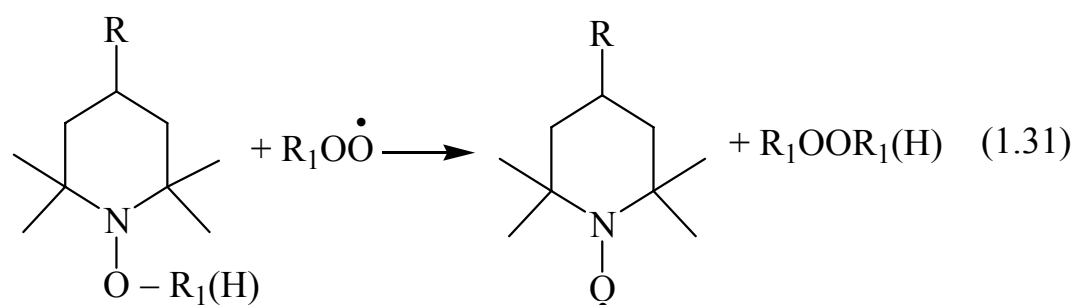
В настоящее время считается [16, 79–86], что стабилизирующее действие ПЗА обусловлено образованием нитроксильных радикалов (НР) в реакциях амина с гидропероксидными группами окисляющегося полимера, а также с гидропероксидными радикалами и непосредственно при окислении кислородом.



Образовавшийся НР является стабильным и не начинает кинетическую цепь окисления полимера, однако реагирует с алкильными радикалами ( $\text{P}^\bullet$ ) и, таким образом, ингибирует реакции продолжения цепи:



Высокая эффективность ПЗА-стабилизаторов связана также с возможностью регенерации нитроксильных радикалов из гидроксил- и алкилгидроксиламинов:



Таким образом, производные ПЗА – нитроксильные радикалы – ингибируют различные стадии цепной реакции окисления, а также могут регенерироваться, что и является причиной их высокой эффективности.

В общем виде вышеизложенные реакции окисления ПЗА, взаимодействия НР с полимерными радикалами и его регенерация, называемые также каталитическим циклом действия НР, описываются в виде схемы [16, 77–78, 80–83], представленной ниже. На схеме поясняется механизм фотостабилизирующего действия ПЗА и его производного – НР. Видно, однако, что во всех реакциях ПЗА не поглощают свет в УФ-области, т. е. не являются УФ-абсорберами, а действуют по механизму разрушения гидроперекисей и дезактивации свободных радикалов, как химические антиоксиданты. Данный механизм распространяется также и на термоокисление полимеров.

Высокая эффективность ПЗА в качестве промышленных стабилизаторов пластмасс связана с тем, что, в отличие от расплава полимера или жидких углеводородов, отношение концентраций радикалов  $[\text{R}_1\dot{\text{O}}] / [\text{R}_1\text{OO}\dot{\text{O}}]$  в твердой фазе полимера на несколько порядков выше [82]. В результате этого обеспечиваются необходимые условия для осуществления каталитического цикла.

Высокая эффективность ПЗА, исходя из свойств НР регенерироваться и многократно вступать в реакции обрыва кинетической цепи окисления, определяется временем жизни, т. е. ста-

бильностью самого нитроксила, связанной со структурой молекулы амина.

На рис. 1.1 представлен механизм действия пространственно-затрудненных аминов.

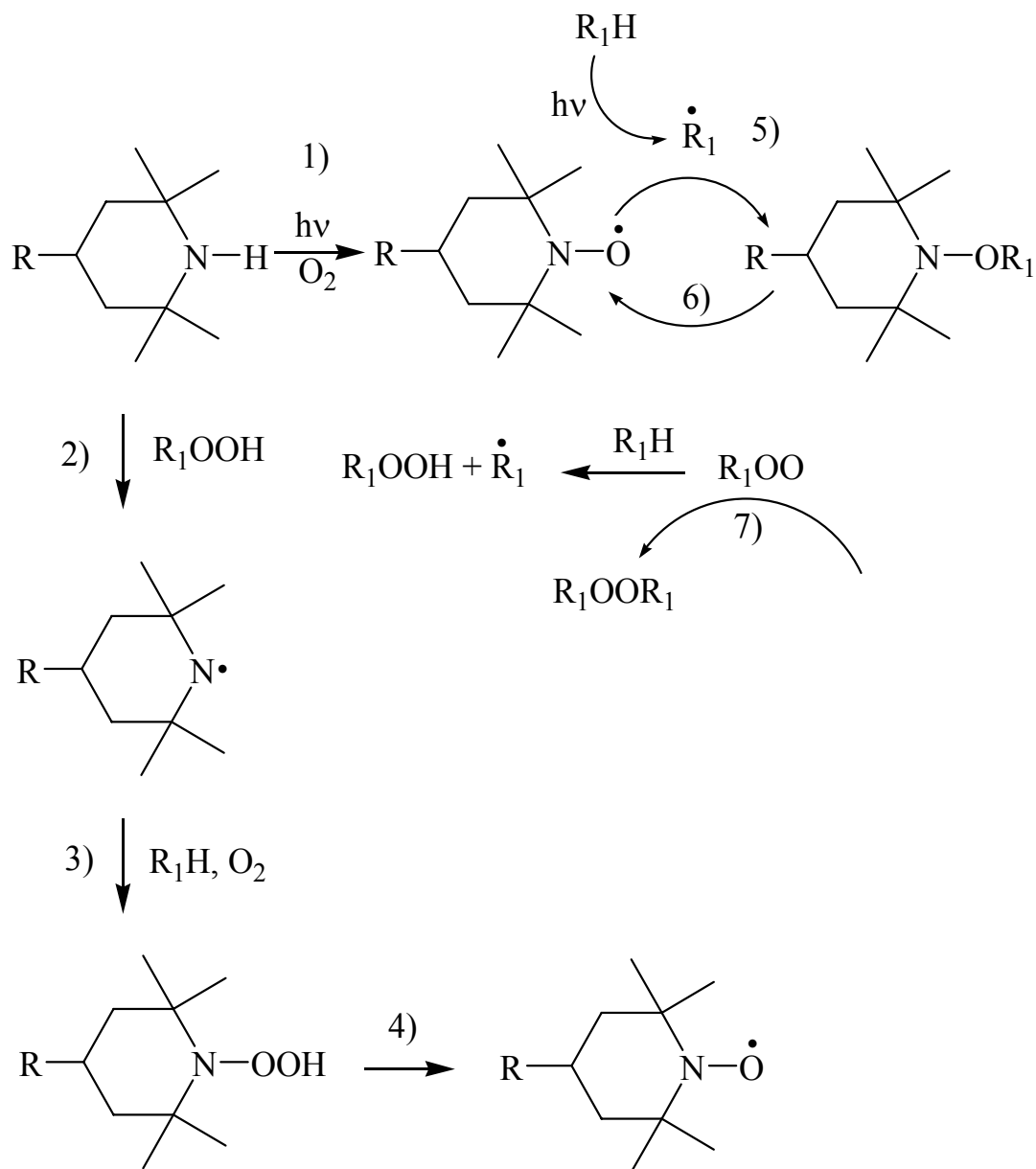


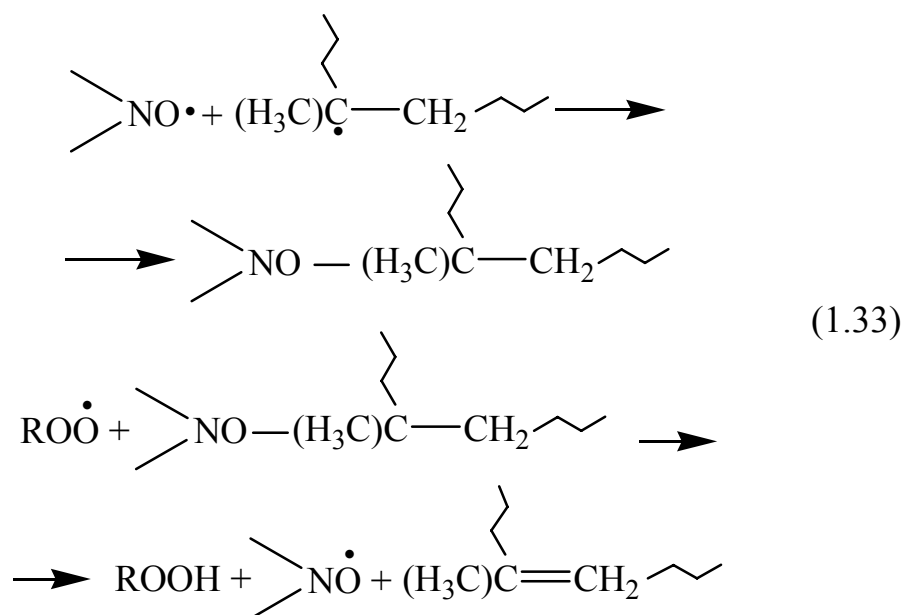
Рис. 1.1. Механизм действия ПЗА

ПЗА по реакции 1 или по реакциям 2–4 превращается в стабильный нитроксильный радикал, способный вступить в реакцию 5 со свободным радикалом ( $R_1\cdot$ ), образующимся из полимера, и ре-

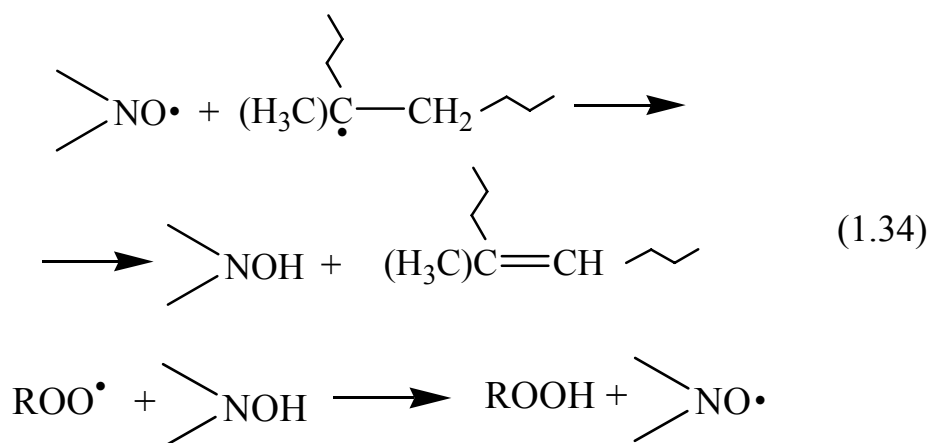
генерироваться по реакции 6 с гидропероксидным радикалом ( $R_1OO\bullet$ ), препятствуя, таким образом, образованию гидропероксидов (реакция 7), являющихся основным источником свободных радикалов при окислении полиолефинов. Чередование реакций 5 и 6, составляющее каталитический цикл, позволяет  $HR_1$  препятствовать окислению длительное время.

В настоящее время предложены три схемы механизма регенерации нитроксильных радикалов [81]:

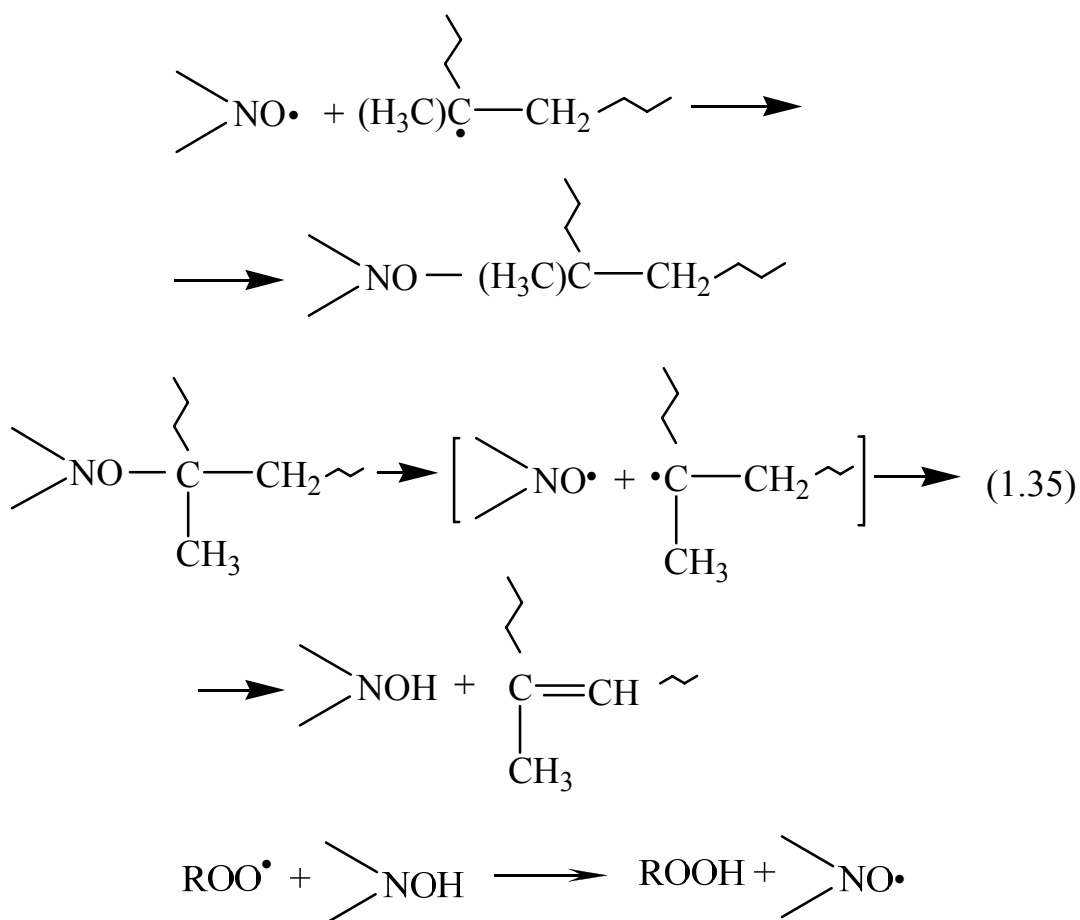
1. Согласно [87],



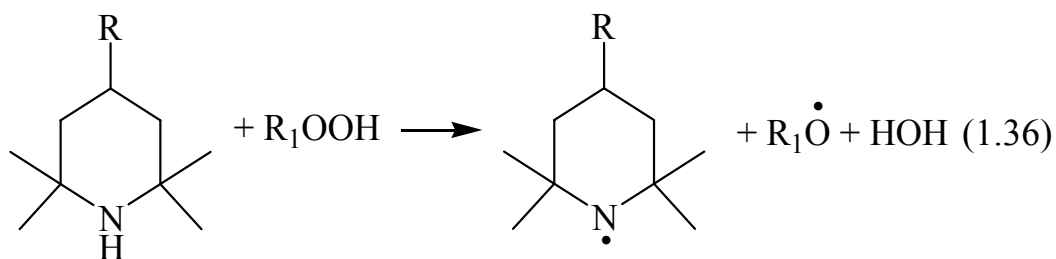
2. Согласно схеме [78],



3. Согласно схеме [87], предполагается регенерация НР в результате термического распада гидроксамоного эфира:



Из этих трех схем при комнатной температуре наиболее вероятной считается первая, так как проведенные Денисовым и сотрудниками опыты [81, 88, 89] не подтверждают схемы с образованием гидросиламина. Первая схема является предпочтительной и с точки зрения кинетического расчета, однако с повышением температуры вытесняется третьей. Предполагается также, что при температурах более 450 К в заметной степени идет реакция диспропорционирования и реализуется схема 2 [88, 89].



Эффективность ПЗА дополнительно повышается их способностью реагировать с полимерными гидропероксидами.

Пространственно-затрудненные амины являются весьма перспективным классом органических соединений, обладающих достаточно высокой эффективностью защитного действия в процессе старения резин [67].

#### **1.4. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ ДЛЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Введение в эластомерные композиции стабилизаторов, ингибирующих процессы деструкции макромолекул каучуков при различных видах воздействия, является обязательной технологической операцией, проводимой для замедления старения резин, а следовательно, повышения сроков эксплуатации изделий из них.

Применение классического вида рецептур резиновых смесей с использованием известных в течение нескольких десятилетий ингредиентов не полностью удовлетворяет современные требования к резиновым изделиям. В связи с этим разработка новых стабилизирующих смесей для эластомерных композиций является актуальной задачей в резиновой промышленности.

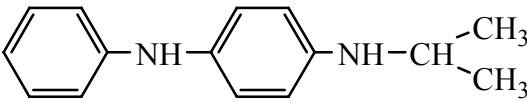
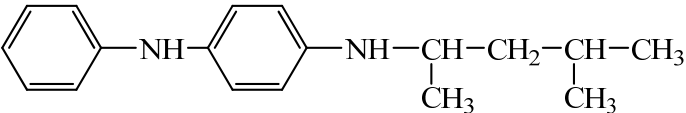
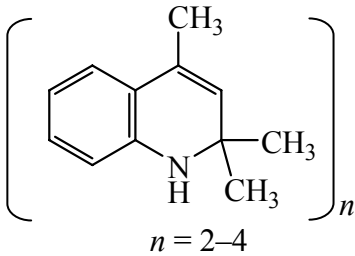
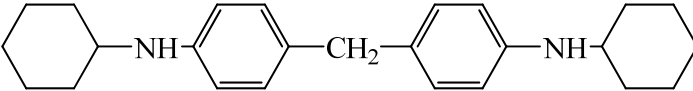
В Республике Беларусь нет предприятий, занятых производством стабилизаторов для резиновой промышленности.

Все необходимые ингредиенты закупаются за рубежом, поэтому проблема замены импортных стабилизаторов на более дешевые отечественные является наиболее актуальной для снижения себестоимости продукции и повышения ее конкурентоспособности.

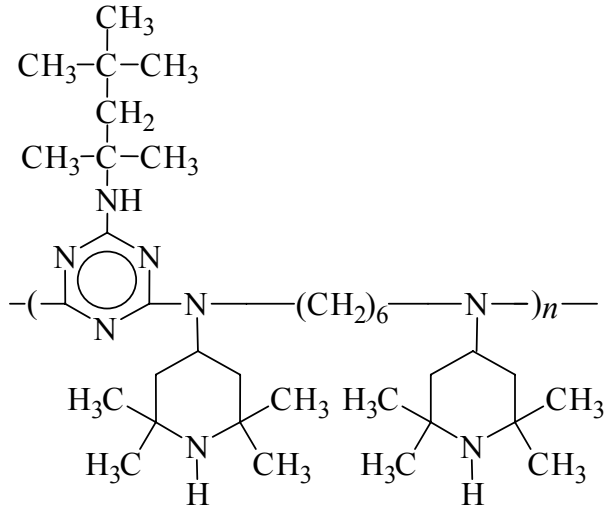
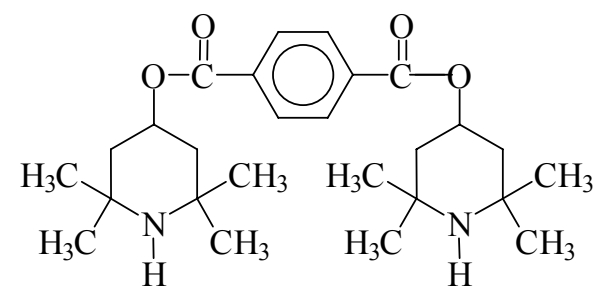
Исходя из особенностей проведения синтеза и наличия сырьевой базы, перспективными веществами для применения в качестве противостарителей эластомерных композиций являются соединения класса пространственно-затрудненных аминов и соединения класса *n*-фенилендиамов – *N,N'*-дициклогексилдиамино *n*-дифенилметан (ДЦДМ) [90–95].

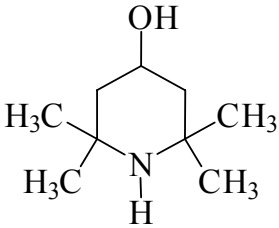
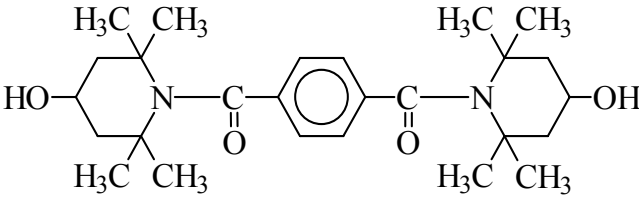
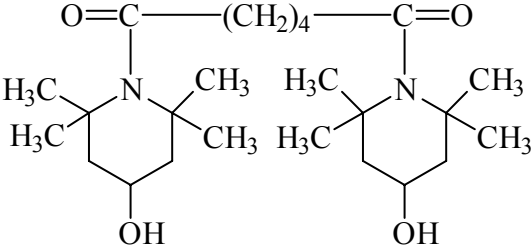
Характеристика промышленных и синтезированных в Республике Беларусь стабилизаторов представлена в табл. 1.1.

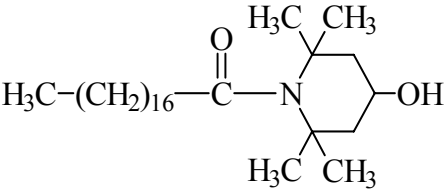
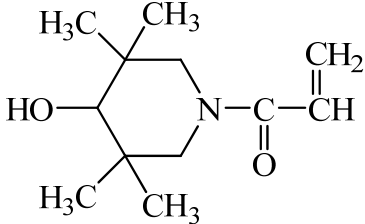
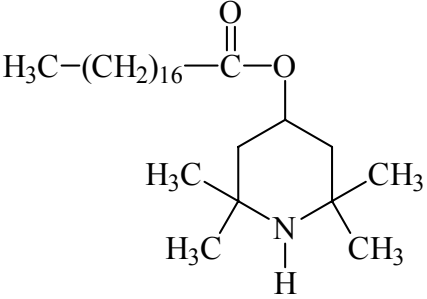
## Характеристика стабилизаторов

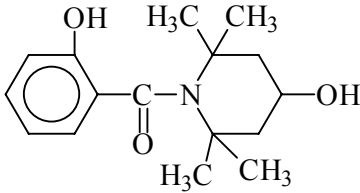
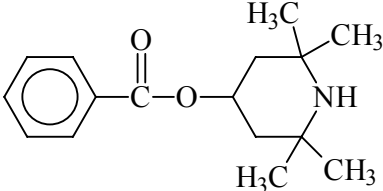
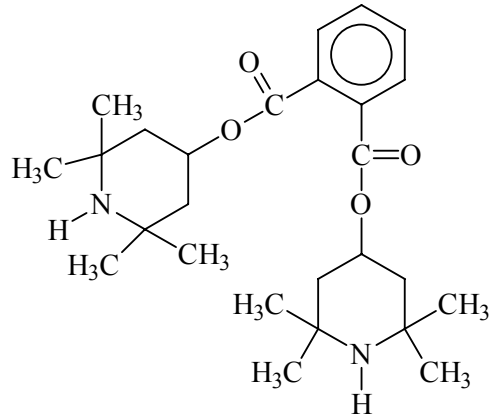
Название, брутто-формула, молекулярная масса, г/моль	Температура плавления или размягчения, разложения, °С	Структурная формула
Диафен ФП N-фенил-N'-изопропил- <i>n</i> -фенилендиамин $C_{15}H_{18}N_2$ М. м. = 226	$T_{пл} = 80,5$ $T_{разл} = 175$	
Сантофлекс-13 (диафен ФДМБ) N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил- <i>n</i> -фенилендиамин $C_{18}H_{24}N_2$ М. м. = 268	$T_{пл} = 50-80$ $T_{разл} = 240$	
Ацетонанил Р олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина $(C_{12}H_{15}N)_n$ М. м. мономера = 173	$T_{пл} = 60-110$ $T_{разл} = 200$	
ДЦДМ N,N'-дицикло-гексилдиамино <i>n</i> -дифениленметан М. м. = 366	$T_{пл} = 115$ $T_{разл} = 270$	



Название, брутто-формула, молекулярная масса, г/моль	Температура плавления или размягчения, разложения, °С	Структурная формула
Chimassorb 944 поли-([6-[(1,1,3,3-тетраметилбутил)-имино]-гексаметилен-[4-(2,2,6,6,-тетраметилпиперидил)-имино]]) М. м. мономера = 599 $M_n > 2500$	$T_{\text{пл}} = 100\text{--}135$ $T_{\text{разл}} = 340$	
МШ-8 бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) терефталат $C_{26}H_{40}N_2O_4$ М. м. = 444	$T_{\text{пл}} = 208\text{--}210$ $T_{\text{разл}} = 280$	

Название, брутто-формула, молекулярная масса, г/моль	Температура плавления или размягчения, разложения, °С	Структурная формула
МШ-11 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидиол $C_9H_{19}NO$ М. м. = 157	$T_{пл} = 130$ $T_{разл} = 150$	
МШ-25 амид 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола и терефталевой кислоты $C_{26}H_{40}N_2O_4$ М. м. = 444	$T_{разм} = 90$ $T_{разл} = 230$	
МШ-26 амид 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола и адипиновой кислоты $C_{24}H_{44}N_2O_4$ М. м. = 424	$T_{пл} = 83-85$ $T_{разл} = 180$	

Название, брутто-формула, молекулярная масса, г/моль	Температура плавления или размягчения, разложения, °С	Структурная формула
МШ-27 амид 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола и стеариновой кислоты $C_{27}H_{53}NO_2$ М. м. = 423	$T_{пл} = 85-90$ $T_{разл} = 190$	
МШ-28 (4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)акриламид $C_{12}H_{21}NO_2$ М. м. = 211	$T_{разм} = 98$ $T_{разл} = 170$	
МШ-47 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилстеарат $C_{27}H_{53}NO_2$ М. м. = 423	$T_{пл} = 55-57$ $T_{разл} = 240$	

Название, брутто-формула, молекулярная масса, г/моль	Температура плавления или размягчения, разложения, °С	Структурная формула
МШ-55 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил- амид салициловой кислоты $C_{16}H_{23}NO_3$ М. м. = 277	$T_{\text{разм}} = 95$ $T_{\text{разл}} = 210$	
МШ-57 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилбензоат $C_{16}H_{23}NO_2$ М. м. = 261	$T_{\text{пл}} = 95-97$ $T_{\text{разл}} = 200-230$	
МШ-66 бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)ор- тофталат $C_{26}H_{40}N_2O_4$ М. м. = 444	$T_{\text{пл}} = 97-100$ $T_{\text{разл}} = 260$	

### 1.4.1. Технологические свойства резиновых смесей с противостарителями аминного типа

Резиновая смесь должна обеспечивать заданные технические свойства резин и быть технологичной при ее изготовлении и переработке в изделие. Пластоэластические свойства резиновых смесей зависят от их состава, типа смесительного оборудования, точности соблюдения режима смешения, т. е. они определяются степенью механического воздействия на каучук и степенью диспергирования ингредиентов [96].

В табл. 1.2 приведены основные пластоэластические показатели эластомерных композиций на основе синтетического изопренового каучука (СКИ-3) и синтетического стереорегулярного бутадиенового каучука (СКД) (в соотношении 50 : 50), содержащих стабилизаторы диафен ФП, диафен ФДМБ и ДЦДМ в равных весовых соотношениях [96].

Таблица 1.2

Пластоэластические свойства резиновых смесей  
на основе каучуков СКИ-3 и СКД

Наименование показателя	Без стабилизатора	Диафен ФП (2,0 мас. ч.)	Диафен ФДМБ (2,0 мас. ч.)	ДЦДМ (2,0 мас. ч.)
Пластичность по Карреру, усл. ед.	0,34	0,34	0,35	0,35
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	68	65	61	60
Сопrotивление под-вулканизации, мин	$t_5 = 34$ $t_{35} = 39$ $\Delta t = 5$	$t_5 = 30$ $t_{35} = 37$ $\Delta t = 7$	$t_5 = 36$ $t_{35} = 43$ $\Delta t = 7$	$t_5 = 36$ $t_{35} = 43$ $\Delta t = 7$

Из представленных данных видно, что введение в резиновую смесь стабилизатора ДЦДМ практически не оказывает существенного влияния на пластоэластические свойства. Так, пластичность по Карреру для данной смеси имеет такое же значение, как и для смеси, содержащей диафен ФДМБ и на 3% больше по сравнению со смесью, содержащей диафен ФП. Склонность к подвулканизации у всех исследуемых резиновых смесей имеет значение  $\Delta t = 7$ .

В табл. 1.3 приведены пластоэластические свойства резиновых смесей на основе комбинации натуральных каучуков (НК) и

синтетических каучуков (СКД), соотношение которых составляет 70 : 30, содержащих различные виды пространственно-затрудненных аминов [97].

Таблица 1.3

**Пластоэластические свойства резиновых смесей  
в присутствии диафена ФП и ПЗА**

Наименование показателя	Без стабилизатора	МШ-8	МШ-11	МШ-27	МШ-57	МШ-66
Пластичность по Карреру, усл. ед.	0,35	0,34	0,33	0,32	0,32	0,33
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	66	67	65	64	66	65
Сопротивление подвулканизации по Муни, мин	$t_5 = 35$ $t_{35} = 40$ $\Delta t = 5$	$t_5 = 29$ $t_{35} = 34$ $\Delta t = 5$	$t_5 = 27$ $t_{35} = 31$ $\Delta t = 4$	$t_5 = 27$ $t_{35} = 31$ $\Delta t = 4$	$t_5 = 28$ $t_{35} = 31$ $\Delta t = 3$	$t_5 = 28$ $t_{35} = 32$ $\Delta t = 5$

Окончание табл. 1.3

Наименование показателя	диафен ФП	Диафен + МШ-66			
		1 : 4	2 : 3	3 : 2	4 : 1
Пластичность по Карреру, усл. ед.	0,34	0,33	0,32	0,33	0,34
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	66	67	67	66	66
Сопротивление подвулканизации по Муни, мин	$t_5 = 26$ $t_{35} = 29$ $\Delta t = 3$	$t_5 = 28$ $t_{35} = 33$ $\Delta t = 5$	$t_5 = 29$ $t_{35} = 33$ $\Delta t = 4$	$t_5 = 27$ $t_{35} = 30$ $\Delta t = 3$	$t_5 = 25$ $t_{35} = 28$ $\Delta t = 3$

Данные таблицы показывают, что введение соединений класса ПЗА не оказывает существенного влияния на технологические свойства резиновых смесей. Так, пластичность резин, содержащих диафен ФП, МШ-66, а также их комбинацию, при всех приведенных соотношениях практически одинакова и составляет 0,33–0,34 усл. ед. Разность в показателях вязкости по Муни также незначительна – 1 усл. ед. Введение в резиновую смесь ПЗА несколько снижает склонность смеси к подвулканизации. Подвулканизация резиновой смеси, содержащей диафен ФП, начинается на 1–3 мин раньше, чем резин, содержащих ПЗА. Это свойство ПЗА играет положительную роль при вулканизации толстостенных изделий [97].

Ингредиенты резиновой смеси оказывают значительное влияние на кинетику изменения свойств при вулканизации. В табл. 1.4 при-

ведены результаты исследований кинетики вулканизации резиновых смесей на основе СКИ + СКД (50 : 50) при температуре 155°C [96].

Таблица 1.4

**Результаты определения кинетики вулканизации  
резиновых смесей при температуре 155°C**

Наименование показателей	Без стабилизатора	Диафен ФП (2,0 мас. ч.)	Диафен ФДМБ (2,0 мас. ч.)	ДЦДМ (2,0 мас. ч.)
Момент, дН·м: характеризующий минимальную вязкость образца, $M_{\min}$	17	16	17	15
соответствующий началу подвулканизации, $M_{\text{нач. подвулк}}$	18	17	18	16
соответствующий оптимальному вулканизации, $M_{\text{опт}}$	58	53	53	50
Время, мин: начала подвулканизации, $t_{\text{нач. подвулк}}$	15	15	17	15
соответствующее оптимальной вулканизации, $t_{\text{опт. вулк}}$	28	27	30	28
Скорость вулканизации, $\text{мин}^{-1}$	13	12	13	14

Видно, что значение времени, соответствующее оптимальной вулканизации для резиновой смеси со стабилизатором ДЦДМ, – 28 мин, занимает промежуточное положение по сравнению со значениями, полученными для резины с диафеном ФП, – 27 мин, с диафеном ФДМБ – 30 мин, т. е. введение нового стабилизатора в эластомерную композицию на основе каучуков СКИ + СКД не приводит к значительному изменению кинетики вулканизации и не требует изменения технологии для получения высококачественных вулканизатов.

Расчетные данные кинетики вулканизации резиновой смеси на основе комбинации НК + СКМС-30АРКМ-15 (55 : 45) при температуре 143°C представлены в табл. 1.5 [98].

Установлено, что введение исследуемых стабилизаторов не оказывает значительного влияния на кинетику вулканизации резиновой смеси. На 2–3 мин увеличивается время начала подвулканизации по сравнению с резиновой смесью, содержащей диафен ФП, что является положительным эффектом для вулканизации толсто-стенных резиновых изделий.

Таблица 1.5

**Результаты испытаний резиновых смесей  
на реометре при температуре 143°C**

Наименование показателей	Шифры смесей						
	без стабилизатора	диафен ФП	МШ-8	МШ-27	МШ-66	диафен ФП + МШ-8 (1:4)	диафен ФП + МШ-8 (2:3)
Момент, дН·м: характеризующий минимальную вязкость образца, $M_{\min}$	17,0	17,0	17,0	17,8	16,5	18,0	17,0
соответствующий началу подвулканизации, $M_{\text{нач. подвулк}}$	18,0	18,0	18,0	18,8	17,5	19,0	18,0
соответствующий оптимуму вулканизации, $M_{\text{опт}}$	64,7	64,7	64,8	63,2	64,5	64,2	63,1
Время, мин: начала подвулканизации, $t_{\text{нач. подвулк}}$	10	12	12	13	12	13	12
соответствующее оптимальной вулканизации, $t_{\text{опт. вулк}}$	32	27	31	28	29	27	27
Скорость вулканизации, $\text{мин}^{-1}$	4,55	6,67	5,26	6,67	5,88	7,14	5,57

Для достижения оптимума вулканизации для всех резиновых смесей, содержащих стабилизаторы, требуется примерно одинаковое время – 27–31 мин. Это свидетельствует о том, что частичная или полная замена диафена ФП в промышленной рецептуре не повлечет за собой изменения кинетики вулканизации, а следовательно, технологических параметров процесса получения изделия [98].

#### **1.4.2. Защита наполненных резин от термоокисления**

Взаимодействие с молекулярным кислородом является одной из основных причин ухудшения свойств эластомеров, наиболее распространенным видом старения каучуков и резин. Реакции окислительного старения начинаются при более низких темпера-



турах, чем реакции чисто термического гомолитического распада [79, 99]. Условия эксплуатации резин в основном определяют участие кислорода в термическом разрушении материала, поэтому исследование термоокислительного старения резин в присутствии новых стабилизирующих добавок являлось первоочередным [79].

Содержащиеся в резиновой смеси различные химически активные вещества участвуют как в вулканизации, так и в последующем окислении резин, влияя на скорость и характер протекания обоих процессов. Установлено, что кислородом, как правило, окисляется в резине сам каучук. Ингредиенты же обычно участвуют в первичном окислении в меньшей степени [100].

Влияние дисперсных наполнителей и среди них в первую очередь технического углерода (техуглерода) на окислительные процессы несомненно. Это обусловлено сильно развитой поверхностью техуглерода, наличием на его поверхности различных реакционноспособных групп, каталитическими и адсорбционными свойствами частиц техуглерода. Техуглерод может как инициировать, так и ингибировать окислительные процессы. Это зависит от вида каучука, соотношения между каучуком и техуглеродом в смеси, состава резины и условий старения. При серной вулканизации техуглерод может способствовать окислению в результате ослабления защитного действия побочных продуктов вулканизации, которые являются эффективными антиоксидантами. Поверхность техуглерода может действовать каталитически на разложение пероксидов на свободные радикалы, в его присутствии увеличивается растворимость кислорода в каучуке. Кроме того, техуглерод может адсорбировать антиоксиданты, вследствие чего эффективная концентрация последнего в эластомерной композиции снижается. Конечный результат в каждом конкретном случае определяется тем, какой фактор преобладает [101].

Исследовано действие новых стабилизаторов в резиновых смесях, содержащих в качестве наполнителя активные марки техуглерода [96, 97]. Оценка эффективности действия соединений ПЗА в качестве термостабилизатора была произведена путем полной замены промышленного стабилизатора диафена ФП исследуемыми соединениями в резиновых смесях на основе СКИ-3, используемых для изготовления каркаса грузовых шин радиальной конструкции. В табл. 1.6 представлены физико-механические показатели вулка-

низатов и коэффициенты сохранения прочности  $K_f$  и относительно-го удлинения  $K_\epsilon$  после термоокислительного старения [97].

Таблица 1.6

**Изменение механических показателей  
наполненных вулканизатов каркасного типа  
на основе СКИ-3 после старения (100°C, 216 ч)**

Наименование показателей	Без стабилизатора	Диафен ФП	МШ-8	МШ-27	МШ-57	МШ-66
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	7,3	7,6	7,2	7,8	7,4	7,6
Условная прочность при растяжении, МПа	20,0	19,8	19,2	21,0	20,2	21,5
$K_f$	0,30	0,36	0,32	0,35	0,35	0,48
Относительное удлинение при разрыве, %	400	390	410	400	440	410
$K_\epsilon$	0,40	0,43	0,42	0,43	0,45	0,63

Данные показывают, что введение исследуемых стабилизаторов не оказывает влияния на условное напряжение при удлинении 300% и исходные прочностные характеристики. Исследованные в резиновой смеси данной рецептуры стабилизаторы МШ-8, МШ-27 и МШ-57 обеспечивают защиту вулканизатов на уровне диафена ФП, а МШ-66 превосходит по эффективности защитного действия как исследуемые стабилизаторы, так и диафен ФП [102, 103].

В рецептуре резиновой смеси на основе НК, используемой для изготовления протектора сверхкрупногабаритных шин (СКГШ), была осуществлена полная и частичная замена исследуемыми стабилизаторами класса ПЗА комбинации противостарителей комплексного действия диафен ФП (1,0 мас. ч.) + сантофлекс-13 (1,0 мас. ч.). В табл. 1.7 представлены физико-механические показатели вулканизатов, а также коэффициенты  $K_f$  и  $K_\epsilon$  после старения в зависимости от природы и содержания стабилизаторов [97, 104, 105].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что введение в эластомерную композицию соединений класса ПЗА не влияет на модуль вулканизатов: значения напряжения при удлинении 300% практически не отличаются. Исходные значения условной прочности при растяжении несколько возрастают, а показатели относительного удлинения при разрыве до старения существенно не различаются.

Таблица 1.7

**Изменение механических показателей  
наполненных вулканизатов протекторного типа  
на основе НК после старения (100°C, 216 ч)**

Наименование показателей	Без стабилизатора	Тип и содержание стабилизатора, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука						
		диафен ФП (1,0) + сантофлекс-13 (1,0)	МШ-8 1,0	МШ-8 2,0	МШ-57 1,0	МШ-57 2,0	МШ-66 1,0	МШ-66 2,0
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	8,0	8,7	8,3	8,5	8,4	8,2	8,4	8,5
Условная прочность при растяжении, МПа	18,2	22,0	21,7	20,8	19,5	21,9	20,4	22,5
$K_f$	0,18	0,47	0,30	0,37	0,30	0,21	0,32	0,38
Относительное удлинение при разрыве, %	510	500	480	470	490	500	470	490
$K_\epsilon$	0,45	0,62	0,58	0,53	0,66	0,45	0,49	0,55

Результаты исследований после теплового старения позволили установить, что в общем случае прямая замена комбинации диафен ФП + сантофлекс-13 соединениями класса ПЗА не обеспечивает защиту резин на требуемом уровне. Кроме того, выявлено, что увеличение дозировки соединений класса ПЗА до 2,0 мас. ч. влечет за собой повышение эффективности стабилизирующего действия.

На рис. 1.2–1.4 представлены зависимости коэффициентов сохранения механических показателей вулканизатов от соотношения компонентов внутри комбинаций диафена ФП и исследуемых стабилизаторов – МШ-8, МШ-27 и МШ-66. Общее содержание комбинации стабилизаторов в резиновой смеси составляло 2,0 мас. ч. Соотношения компонентов по массе внутри комбинаций диафен ФП + ПЗА следующие: 1 : 4, 2 : 3, 3 : 2 и 4 : 1.

Представленные диаграммы свидетельствуют о том, что наибольшую эффективность защитного действия проявляет комбинация диафен ФП + МШ-66, обеспечивая более высокие  $K_f$  и  $K_\epsilon$ . Для комбинаций диафен ФП + МШ-8 и диафен ФП + МШ-66 оптимальными являются соотношения компонентов 2 : 3 и 3 : 2, кото-

рые позволяют обеспечить вулканизатам более эффективную защиту по сравнению с индивидуальным диафеном ФП.

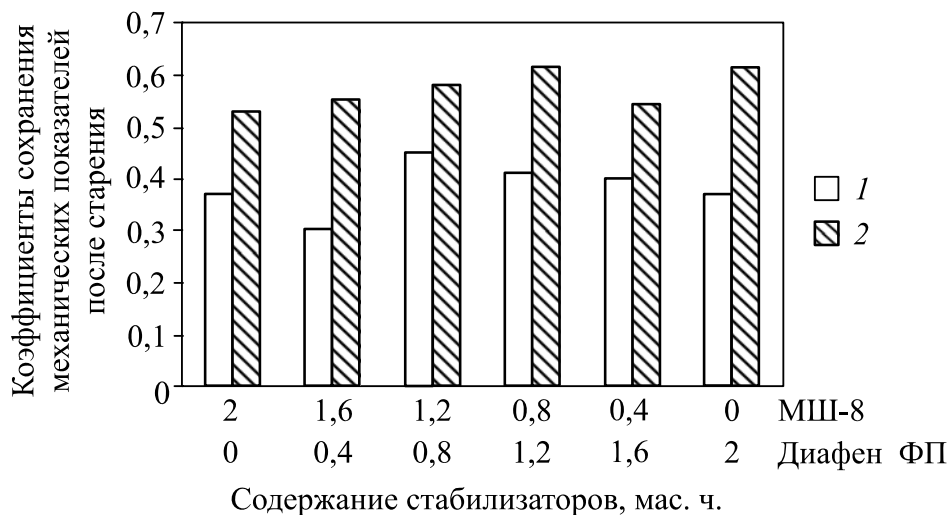


Рис. 1.2. Зависимость коэффициентов сохранения физико-механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + МШ-8:  
1 – по условной прочности при растяжении;  
2 – по относительному удлинению при разрыве

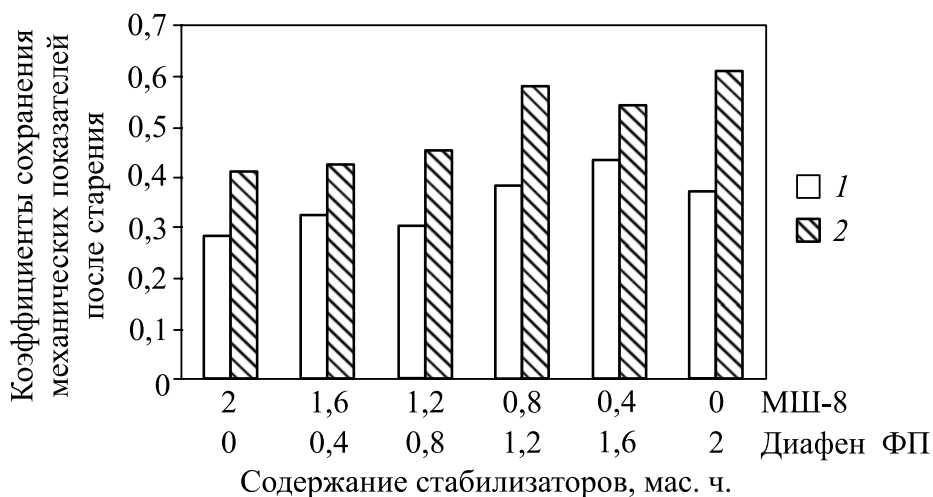


Рис. 1.3. Зависимость коэффициентов сохранения физико-механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + МШ-27:  
1 – по условной прочности при растяжении;  
2 – по относительному удлинению при разрыве

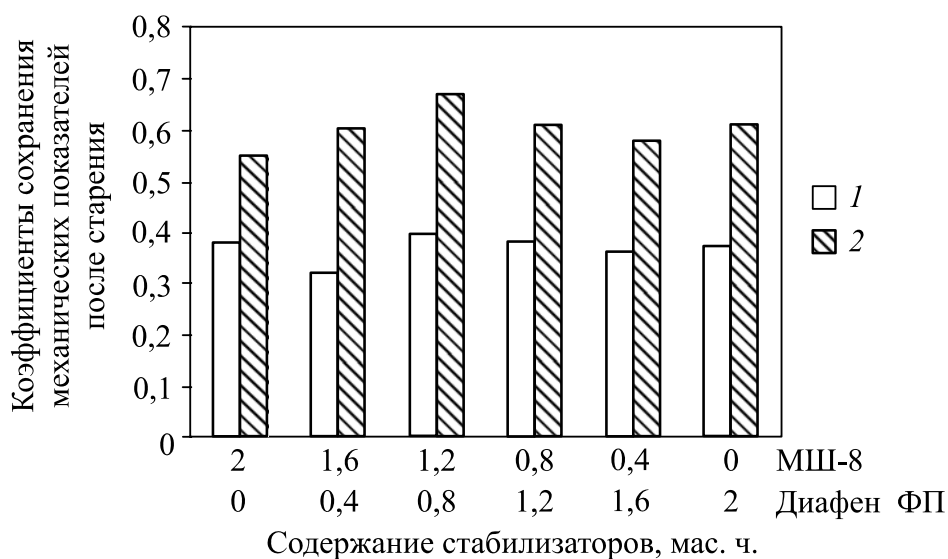


Рис. 1.4. Зависимость коэффициентов сохранения физико-механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + МШ-66:  
 1 – по условной прочности при растяжении;  
 2 – по относительному удлинению при разрыве

Кроме того, было установлено, что комбинация диафен ФП + МШ-27 существенно уступает по эффективности описанным выше комбинациям и диафену ФП [97, 104–106].

В рецептуре на основе комбинации каучуков НК + СКМС-30АРКМ-15, применяемой для изготовления беговой части протектора СКГШ, была осуществлена полная и частичная замена диафена ФП в дозировке 2,0 мас. ч. В данном случае образцом сравнения являлась также резина, содержащая промышленный стабилизатор класса ПЗА, используемый для защиты полиолефинов, – Chimassorb 944 [97]. На основании полученных данных (табл. 1.8) выявлено, что МШ-8 по эффективности защиты резин от теплового старения находится на уровне диафена ФП, а МШ-6 и МШ-66 превосходят последний.

Применение Chimassorb 944 в эластомерной композиции на основе НК + СКМС-30АРКМ-15 позволяет получать вулканизаты с высокой теплостойкостью.

На рис. 1.5 и 1.6 представлены зависимости  $K_f$  и  $K_\epsilon$  от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + МШ-8 и диафен ФП + МШ-66.

Таблица 1.8

**Изменение физико-механических показателей  
наполненных вулканизатов протекторного типа  
на основе НК + СКМС-30АРКМ-15 после старения**

Наименование показателей	Без стабилизатора	Диафен ФП	Chimas-sorb 944	МШ-6	МШ-8	МШ-47	МШ-57	МШ-66
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	11,8	10,8	10,8	10,8	11,4	11,4	11,1	11,7
Условная прочность при растяжении, МПа	19,8	21,5	19,0	20,0	20,8	20,9	21,2	20,8
$K_f$	0,48	0,60	0,81	0,73	0,59	0,57	0,59	0,68
Относительное удлинение при разрыве, %	440	480	460	460	460	460	460	450
$K_\epsilon$	0,45	0,54	0,63	0,59	0,56	0,46	0,46	0,69

Полученные данные свидетельствуют о том, что для первой комбинации оптимальными являются соотношения 2 : 3 и 3 : 2, при которых достигаются наиболее высокие значения  $K_f$  и  $K_\epsilon$  по сравнению с резинами, содержащими диафен ФП в индивидуальном виде.

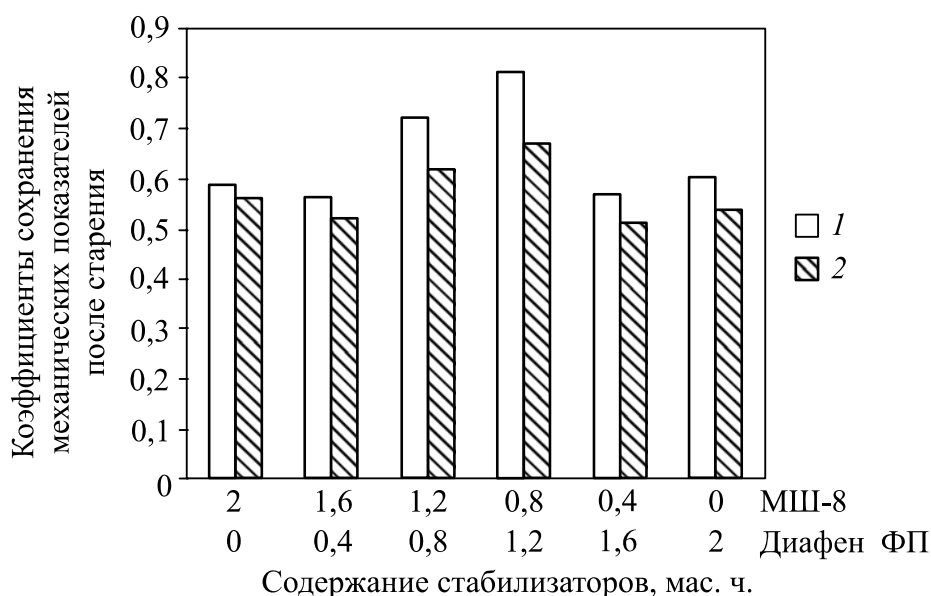


Рис. 1.5. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК + СКМС-30АРКМ-15 от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + МШ-8:

1 – по условной прочности при растяжении;  
2 – по относительному удлинению при разрыве

Остальные соотношения компонентов в данной комбинации защищают резины на уровне диафена ФП в индивидуальном виде. МШ-66 в случае его индивидуального применения обеспечивает наиболее эффективную защиту резин данной рецептуры. Комбинация диафен ФП + МШ-66 при их соотношениях 2 : 3 и 3 : 2 обеспечивают  $K_f$  и  $K_e$  несколько выше, чем индивидуальный диафен ФП.



Рис. 1.6. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК + СКМС-30АРКМ-15 от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + МШ-66:  
 1 – по условной прочности при растяжении;  
 2 – по относительному удлинению при разрыве

По изменению физико-механических показателей резин при термоокислении было установлено, что защитное действие новых противостарителей зависит от их химического строения [107–110].

Исследования влияния количества противостарителя на защитное действие при тепловом старении показало, что существует некоторое оптимальное количество, выше или ниже которого защитное действие противостарителей ослабляется [103, 104, 111].

В наполненных резинах каркасного, протекторного и боковинного типов была показана высокая эффективность комбинаций стабилизаторов МШ-8 и МШ-66 с диафеном ФП при введении их в резиновые смеси без изменения промышленных рецептур. В условиях термоокислительного старения стабильность материала в присутствии разработанных комбинаций стабилизаторов достига-

ется за счет дополнительной рекомбинации алкильных макрорадикалов с нитроксильным радикалом ПЗА и возможности последнего многократно регенерировать, обрывая большое количество цепей окисления [103–106, 112–114].

Эффективность действия МШ-66 в качестве термостабилизатора определялось также и для резин на основе бутадиеннитрильного каучука БНКС-28 [115]. Сопротивление термическому старению резин на основе БНКС возрастает при повышении содержания акрилонитрила в каучуке. Применение эффективных систем вулканизации также позволяет значительно замедлить снижение физико-механических показателей резин после старения. Традиционным же способом повышения теплостойкости эластомерных композиций является применение термостабилизаторов [10].

В табл. 1.9 приведены изменения физико-механических показателей резин на основе БНКС-28 в процессе старения.

Таблица 1.9

**Изменение физико-механических показателей резин на основе БНКС-28 в процессе теплового старения (100°C, 120 ч)**

Тип стабилизирующей системы	До старения		После 120 ч старения при 100°C	
	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Без стабилизатора	12,65	150	8,25	60
Диафен ФП 2,0 мас. ч.	14,88	180	14,09	90
Диафен ФП + МШ-66 1 : 4	14,65	170	14,9	80
Диафен ФП + МШ-66 2 : 3	13,88	160	14,5	80
Диафен ФП + МШ-66 3 : 2	14,22	160	14,9	100
Диафен ФП + МШ-66 4 : 1	14,35	160	14,8	100

Как видно из таблицы, вводимые стабилизаторы позволяют повысить стойкость резин к тепловому старению. На основании полученных данных были определены коэффициенты сохранения свойств по условной прочности при растяжении  $K_f$  и относительному удлинению при разрыве  $K_e$  (табл. 1.10).



Таблица 1.10

**Коэффициенты сохранения механических свойств резин  
на основе БНКС-28 в процессе теплового старения**

Тип стабилизирующей системы	Коэффициенты сохранения свойств	
	по условной прочности при растяжении, $K_f$	по относительному удлинению при разрыве, $K_\epsilon$
Без стабилизатора	0,60	0,35
Диафен ФП 2,0 мас. ч.	0,95	0,50
Диафен ФП + МШ-66 1 : 4	1,02	0,47
Диафен ФП + МШ-66 2 : 3	1,01	0,50
Диафен ФП + МШ-66 3 : 2	1,05	0,62
Диафен ФП + МШ-66 4 : 1	1,03	0,62

При сравнении коэффициентов сохранения свойств при тепловом старении по условной прочности при растяжении ( $K_f$ ) и относительному удлинению при разрыве ( $K_\epsilon$ ) видно, что вулканизаты, содержащие исследуемые стабилизаторы в комбинации с промышленным противостарителем диафеном ФП, в меньшей степени подвержены тепловому старению по сравнению с резинами, содержащими только диафен ФП.

Наибольшую защиту от теплового старения по условной прочности при растяжении обеспечивает комбинация диафен ФП + МШ-66 в соотношениях 2 : 3 и 4 : 1 [116, 117].

Эффективный стабилизатор деструкции каучуков должен обладать достаточно разнообразными свойствами. Он не только должен предохранять материал от окисления при высоких температурах, но и препятствовать действию кислорода воздуха [5].

Эффективность действия ДЦДМ в качестве термостабилизатора была определена путем термостарения образцов шинных резин на основе СКИ-3 + СКД в соотношении 50 : 50 (табл. 1.11) [96].

Анализ полученных данных [96, 118] показывает, что значения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и сопротивления раздиру для резин с промышленными стабилизаторами (диафеном ФП и диафеном ФДМБ)

практически одинаковы по сравнению с показателями вулканизатов, содержащих новый стабилизатор ДЦДМ. Так, после 96 ч термостарения условная прочность при растяжении для образцов, содержащих стабилизаторы, колеблется от 11,0 МПа до 11,4 МПа, сопротивление раздиру у образцов с новым стабилизатором, при этих же условиях, выше в 1,2 раза.

Таблица 1.11

**Изменение физико-механических показателей  
шинных протекторных резин (СКИ-3 + СКД)  
в процессе теплового старения при 100°С**

Наименование показателей	Без стабилизатора	Диафен ФП (2,0 мас. ч.)	Диафен ФДМБ (2,0 мас. ч.)	ДЦДМ (2,0 мас. ч.)
Напряжение при удлинении 300%, МПа:				
до термостатирования	6,1	5,4	5,2	5,3
после 72 ч	9,8	8,8	8,1	8,2
96 ч	9,5	8,4	7,9	8,2
120 ч	9,0	8,5	8,1	8,0
Условная прочность при растяжении, МПа:				
до термостатирования	14,3	14,5	14,6	15,1
после 72 ч	11,0	11,9	11,5	11,7
96 ч	10,0	10,5	10,1	10,1
120 ч	7,0	8,4	7,9	8,2
Относительное удлинение при разрыве, %:				
до термостатирования	660	710	710	760
после 72 ч	380	430	450	480
96 ч	370	430	450	470
120 ч	320	420	450	470
Сопротивление раздиру, кН/м:				
до термостатирования	28	32	31	34
после 72 ч	34	45	37	38
96 ч	42	47	47	57
120 ч	27	43	44	45

В табл. 1.12 приведены результаты исследования вулканизатов этого же состава после термостарения при температуре 120°С [96].

Таблица 1.12

**Изменение физико-механических показателей  
шинных протекторных резин (СКИ-3 + СКД)  
в процессе теплового старения при 120°C**

Наименование показателей	Без ста- билиза- тора	Диафен ФП (2,0 мас. ч.)	Диафен ФДМБ (2,0 мас. ч.)	ДЦДМ (2,0 мас. ч.)
Условная прочность при рас- тяжении, МПа:				
до термостатирования	14,3	14,5	14,6	15,1
после 72 ч	6,9	7,6	6,9	7,1
96 ч	6,6	7,2	7,2	7,1
120 ч	5,4	6,7	6,2	6,8
Относительное удлинение при разрыве, %:				
до термостатирования	660	710	710	760
после 72 ч	110	160	160	170
96 ч	100	160	150	170
120 ч	80	140	140	140
Сопротивление раздиру, кН/м				
до термостатирования	28	32	31	34
после 72 ч	12	13	16	18
96 ч	16	16	17	18
120 ч	15	17	20	27

Из полученных результатов видно, что для образца без стабилизатора показатели условной прочности при растяжении, относительного удлинения, сопротивления раздиру после 72, 96, 120 ч термостарения значительно ниже, чем для резин, содержащих стабилизатор, т. е. резины с ДЦДМ сохраняют свои механические свойства аналогично резинам, содержащим промышленные стабилизаторы. Таким образом, введение нового стабилизатора класса диаминов в резиновую смесь в достаточной мере предохраняет ее вулканизаты от деструкции в процессе термостарения [118–120].

### **1.4.3. Повышение усталостной выносливости вулканизатов за счет использования новых стабилизаторов**

Усталостные свойства резин – важнейшие факторы, определяющие работоспособность резиновых изделий при циклическом

нагрузении. Основная масса изготавливаемой промышленностью резины идет на изделия, работающие в динамических условиях, – шины, амортизаторы и др. [21].

При действии многократных циклических деформаций разрушение изделия наступает не сразу, а после некоторого, иногда очень большого числа циклов нагружения. Это обусловлено постепенным накоплением микроскопических повреждений в образце, которые, в конце концов, складываясь друг с другом, приводят к катастрофическому явлению – разрушению. Противоутомители повышают усталостную выносливость резин, подвергающихся многократным деформациям. В результате применения противоутомителей уменьшается скорость изменения исходных свойств резин и увеличивается время до их разрушения.

Эффективность действия противоутомителя в значительной степени зависит от условий деформации (скорости, амплитуды и др.), состава резиновой смеси (типа каучука, наполнителя и др.) и режима смещения. Так, с увеличением продолжительности изготовления резиновой смеси, содержащей противоутомители, усталостная выносливость резин уменьшается, что связывают с непродолжительным расходом стабилизатора.

Согласно наиболее распространенной точке зрения (общепринятых представлений о механизме действия противоутомителя не существует), защитное действие данного вещества обусловлено влиянием на окислительный процесс, развивающийся в резинах в условиях многократных деформаций. Это, в частности, подтверждается тем, что практически все противоутомители ингибируют окисление резин и являются эффективными антиоксидантами. При утомлении резин противоутомители расходуются, присоединяясь к макромолекулам и участвуя в других превращениях, характерных для всех антиоксидантов. Скорость расходования противоутомителя в этом процессе оказывается всегда больше, чем в случае окисления той же резины, находящейся под статической нагрузкой или в недеформированном состоянии. Для противоутомителей, так же как и для антиоксидантов, существует оптимальная концентрация, выше которой эффективность действия снижается. Однако не все вещества, способные тормозить окисление резин, могут служить хорошими противоутомителями [5].

Для выяснения влияния исследуемых соединений класса ПЗА, при введении в эластомерную композицию в индивидуальном ви-

де, на усталостную выносливость резин, исключая влияние пластификаторов и наполнителей, были исследованы ненаполненные вулканизаты на основе НК, СКИ-3 и СКС-30АРКМ-15 [97].

Выявлено, что введение ПЗА в индивидуальном виде не способствует значительному повышению усталостной выносливости стандартных резин, причем увеличение содержания стабилизатора от 0,5 до 2,0 мас. ч. практически не влияет на усталостные свойства резин. Усталостная выносливость  $N_p$  (тыс. циклов) резин, содержащих ПЗА, находится на уровне нестабилизированной резины: для вулканизатов на основе НК в пределах 12–19 тыс. циклов, на основе СКИ-3 в пределах 14–19 тыс. циклов, на основе СКС-30АРКМ-15 в пределах 4,5–7,5 тыс. циклов [97, 114].

Поскольку исследуемые соединения класса ПЗА имеют достаточно высокие значения молекулярной массы, а значит, характеризуются низкой диффузионной способностью по сравнению с диафеном ФП, следовательно, в соответствии с известным механизмом действия противоутомителей [5], при утомлении скорость расходования стабилизатора в зоне роста дефекта становится выше скорости восполнения его концентрации путем диффузии из объема, процесс переходит в нестационарную область, и образец разрушается вследствие быстрого разрастания дефекта до критических размеров (очага разрушения). Этот факт говорит о том, что резина может выйти из строя задолго до полного расходования стабилизатора класса ПЗА [97].

С целью повышения показателя усталостной выносливости резин, содержащих ПЗА, были проведены исследования резин на основе НК, содержащих комбинацию противостарителей диафен ФП + ПЗА. Суммарное содержание комбинаций противостарителей составляло 2,0 мас. ч. Соотношение компонентов в рамках комбинации диафена ФП с ПЗА составляло 1 : 4, 2 : 3, 3 : 2 и 4 : 1 (0,4 : 1,4; 0,8 : 1,2; 1,2 : 0,8 и 1,6 : 0,4 мас. ч. соответственно).

На рис. 1.7 представлена усталостная выносливость  $N_p$  (тыс. циклов) резин при  $\varepsilon_{ст} = 0$ ,  $\varepsilon_{дин} = 200\%$ , содержащих комбинации диафена ФП и МШ-8, МШ-27 и МШ-55, наиболее эффективно проявивших себя при защите резин от термоокислительного старения [97].

Поскольку утомление резин представляет собой развитие механически активированных окислительных процессов, то ста-

билизирующая система в данном случае несет на себе в некотором роде двойную нагрузку: она должна с достаточно высокой скоростью диффундировать к устью дефекта и эффективно подавлять цепной процесс деструкции, зарождающийся и развивающийся в устье [5, 121].

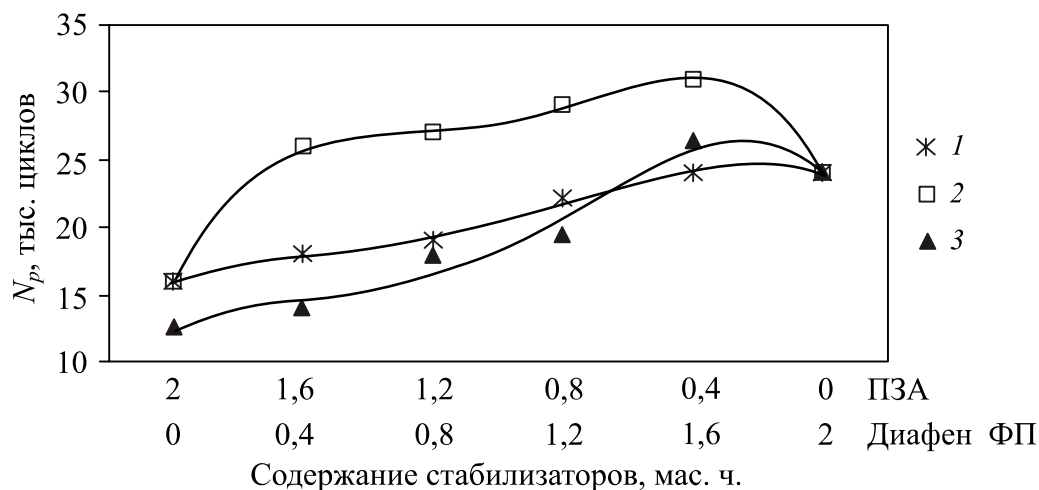


Рис. 1.7. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость стандартных резин на основе НК:

1 – диафен ФП + МШ-8; 2 – диафен ФП + МШ-27;  
3 – диафен ФП + МШ-55

Поскольку диафен ФП характеризуется как эффективный противоутомитель [10, 20, 45, 122–123], то естественно, что с увеличением его содержания в комбинациях с ПЗА усталостная выносливость резин растет. Из рассмотренных комбинаций наименьший эффект дает комбинация диафен ФП + МШ-55. Интересные данные получены для комбинации диафен ФП + МШ-27: наблюдается некоторый эффект усиления противоусталостных свойств комбинации по сравнению с индивидуальным диафеном ФП. По определению синергизма [16], в данном случае возможно явление, при котором защитное действие смеси выше, чем защитное действие более эффективного компонента (диафена ФП) в концентрации, равной суммарной концентрации комбинации стабилизаторов. Но синергизм в данном случае скорее кажущийся, «диффузионный» [97, 124]. Поскольку компоненты, входящие в применяемую комбинацию стабилизаторов, имеют молекулярную массу, отличающуюся примерно в 2 раза, то соответственно скорость их диффу-

зии к устью дефекта значительно отличается. Диафен ФП диффундирует к зарождающемуся дефекту быстрее и, вероятно, там же быстрее расходуется, уступая свою роль «подоспевшему» ПЗА. Кроме того, соединения класса ПЗА в силу особенностей механизма действия могут частично выступать в роли инициаторов процесса термоокислительной деструкции, дегидрируя углеводороды [97]. Возможно, таким образом, т. е. зарождая новые цепи окисления, ПЗА способствует снятию перенапряжений, возникающих в устье дефекта, появляющегося при механическом воздействии на вулканизат [32]. Затем с помощью диафена ФП происходит обрыв образовавшихся цепей окисления. Данным способом с участием использованных комбинаций стабилизаторов реализуется механизм так называемого «залечивания» образующихся трещин [114, 124, 125].

Действие соединений класса ПЗА в качестве противоутомителей было исследовано и при воздействии многократных циклических деформаций на наполненные резины [123–128]. Был подтвержден вывод о неспособности рассматриваемых соединений защищать резины при данном виде воздействия: усталостная выносливость резин на основании различных каучуков, содержащих вновь синтезируемые ПЗА и Chimassorb 944, находится на уровне нестабилизированных образцов [97, 124].

Результаты исследования комбинаций диафена ФП и ПЗА в резине на основе НК представлены на рис. 1.8 [97]. Прямая линия 4 соответствует показателю усталостной выносливости резины, содержащей промышленную комбинацию стабилизаторов диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1).

Наибольшая эффективность защитного действия наблюдается для комбинации диафен ФП + МШ-66: при всех соотношениях компонентов внутри данной комбинации усталостная выносливость резин значительно выше, чем для резины, содержащей комбинацию промышленных стабилизаторов, причем максимум кривой приходится на соотношение диафена ФП и МШ-66 как 4 : 1 [127].

Кривая 2 (для комбинации диафен ФП + МШ-8) проходит через максимум при соотношении 1 : 1, в которой усталостная выносливость резин на 55% превышает этот показатель резин, содержащих диафен ФП + сантофлекс-13.

Комбинация диафен ФП + МШ-27 в наполненных резинах проявила наименьшую эффективность [97, 124].

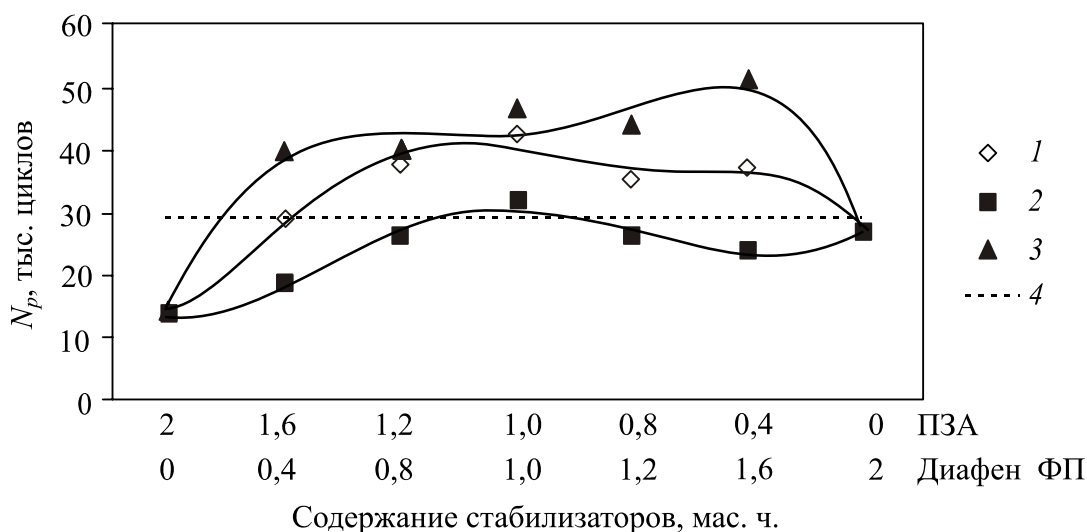


Рис. 1.8. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК при  $\epsilon_{\text{дин}} = 200\%$ :  
 1 – диафен ФП + МШ-8; 2 – диафен ФП + МШ-27;  
 3 – диафен ФП + МШ-66; 4 – диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1)

На рис. 1.9 представлены зависимости усталостной выносливости резин на основе НК + СКМС-30АРКМ-15 от соотношения компонентов промышленного и исследуемых стабилизаторов [97, 124].

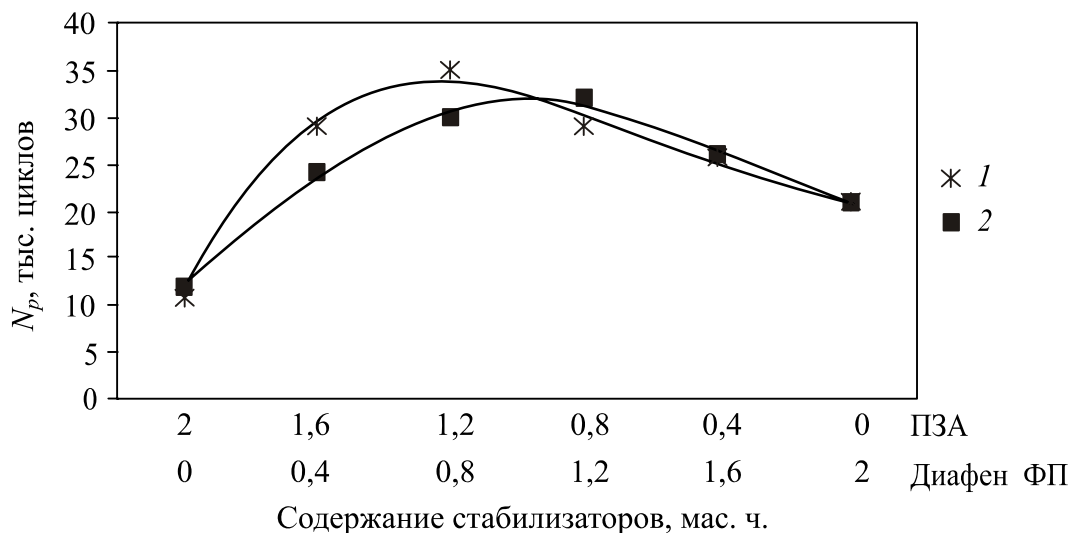


Рис. 1.9. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК + СКМС-30АРКМ-15 при  $\epsilon_{\text{дин}} = 200\%$ :  
 1 – диафен ФП + МШ-8; 2 – диафен ФП + МШ-66



Обе кривые имеют максимумы в области соотношений диафена ФП и ПЗА 2 : 3 и 3 : 2 соответственно. Возможно, именно двух или трех частей диафена ФП достаточно для того, чтобы начать защищать вулканизат на начальной стадии утомления, и соответственно трех или двух частей МШ-8 или МШ-66 для того, чтобы медленнее диффундировать к устью дефекта, продолжить и продлить эту защиту после расходования диафена ФП, т. е. ПЗА пролонгирует действие диафена ФП при многократных деформациях резин, диффундируя к устью образующихся трещин с меньшей скоростью по сравнению с диафеном ФП и медленнее там расходуясь [98, 124–127].

Известно [129], что усталостная выносливость резин зависит от режима нагружения: с уменьшением амплитуды деформации данный показатель возрастает. Кроме того, при эксплуатации шин и резинотехнических изделий (РТИ) наиболее широко встречаются режимы нагружения при  $\varepsilon_{\text{дин}} \ll 200\%$  [130].

На рис. 1.10 и 1.11 представлены зависимости усталостной выносливости от типа стабилизирующей системы [97].

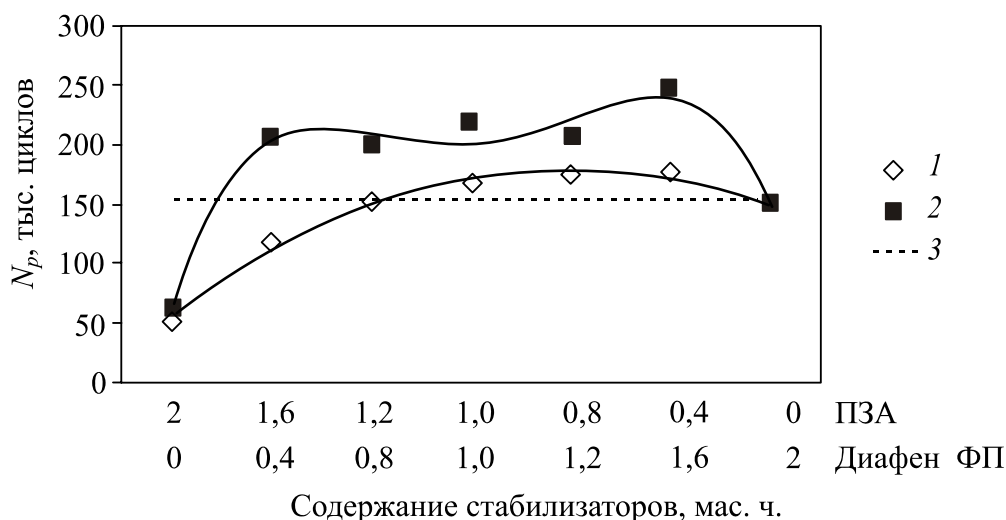


Рис. 1.10. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК при  $\varepsilon_{\text{стат}} = 20\%$ ,  $\varepsilon_{\text{дин}} = 100\%$ :  
 1 – диафен ФП + МШ-8; 2 – диафен ФП + МШ-66;  
 3 – диафен ФП + сантофлекс-13

В данном режиме нагружения подтверждена эффективность применения комбинации диафен ФП + МШ-66, которая обеспечивает вулканизатам на основе НК больший показатель  $N_p$ , чем ком-

бинация промышленных стабилизаторов. Кривая 2 имеет два четко выраженных пика: при соотношении диафен ФП + МШ-66 1 : 4 и 4 : 1. В этих точках  $N_p$  превышает  $N_p$  резин, содержащих диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1), на 45 и 60% соответственно.

В комбинации диафен ФП + МШ-8 (кривая 1) с увеличением содержания диафена ФП усталостная выносливость равномерно возрастает при всех соотношениях компонентов и находится примерно на уровне промышленной комбинации стабилизаторов.

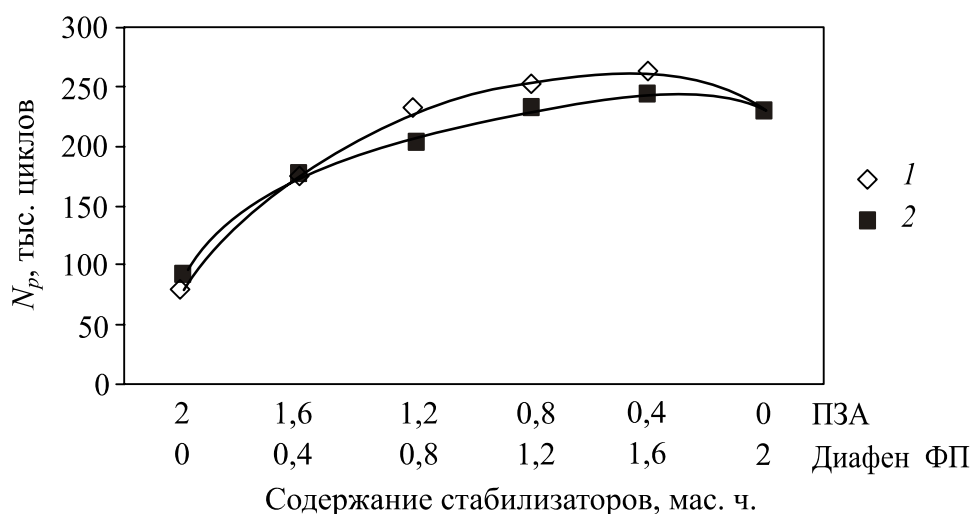


Рис. 1.11. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК + СКМС-30АРКМ-15 при  $\epsilon_{\text{стат}} = 20\%$ ,  $\epsilon_{\text{дин}} = 100\%$ :  
1 – диафен ФП + МШ-8; 2 – диафен ФП + МШ-66

В резине на основе НК + СКМС-30АРКМ-15 эффективность исследуемых комбинаций практически одинакова и возрастает монотонно с увеличением содержания диафена ФП. Введение в эластомерную композицию комбинаций диафена ФП и ПЗА в соотношении 3 : 2 и 4 : 1 позволяет получать резины с усталостной выносливостью на уровне промышленной.

В табл. 1.13 приведено в процентном выражении снижение показателя усталостной выносливости для резин на основе НК + СКМС-30АРКМ-15 после предварительного теплового старения ( $100^\circ\text{C}$ , 72 ч, воздух).

Приведенные данные коррелируют с данными теплового старения резин, содержащих исследуемые противостарители. При тепловом старении наиболее эффективно себя проявляют комбинации

диафена ФП с МШ-8 и МШ-66 при их соотношениях 2 : 3 и 3 : 2 [111–114]. Это отражается на показателе усталостной выносливости, который меньше всего снижается у резин, содержащих указанные комбинации [124, 127].

Таблица 1.13

**Влияние теплового старения на усталостную выносливость резин на основе НК + СКМС-30АРКМ-15**

Тип стабилизирующей системы		Снижение $N_p$ , %
диафен ФП		54
Диафен ФП + МШ-8	1 : 4	48
	2 : 3	47
	3 : 2	41
	4 : 1	50
Диафен ФП + МШ-66	1 : 4	49
	2 : 3	38
	3 : 2	41
	4 : 1	55

Утомление резин происходит в результате накопления структурных изменений материала. Введение противостарителей снижает длину кинетических цепей окисления и уменьшает скорость окислительных разрывов, при этом усталостная выносливость возрастает. Следовательно, активность стабилизатора в процессе термоокислительной деструкции оказывает непосредственное влияние на усталостные свойства резин [131].

Оценка эффективности действия ДЦДМ в качестве противотомителя была исследована в резинах на основе каучуков СКИ-3 и СКД (в соотношении 50 : 50). В табл. 1.14 приведены результаты испытаний резин на сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе [6, 96].

Таблица 1.14

**Сопротивление разрастанию трещин вулканизатов на основе каучуков СКИ-3 и СКД (в соотношении 50 : 50)**

Наименование и дозировка стабилизатора, мас. ч.	Количество циклов, тыс. циклов
Без стабилизатора	381,00
Диафен ФП – 2,0	430,50
Диафен ФДМБ – 2,0	445,50
ДЦДМ – 2,0	492,50

Данные таблицы показывают, что применение нового стабилизатора ДЦДМ увеличивает количество циклов до образования трещин определенного размера на 14% по сравнению с диафеном ФП и на 11% по сравнению с диафеном ФДМБ.

В табл. 1.15 приведены результаты испытаний резин данного состава при многократном растяжении [96].

Таблица 1.15

**Усталостная выносливость вулканизатов  
на основе каучуков СКИ-3 и СКД (в соотношении 50 : 50)**

Наименование и дозировка стабилизатора, мас. ч.	Усталостная выносливость, тыс. циклов	
	$\epsilon_{ст} = 0\%$ , $\epsilon_{дин} = 200\%$	$\epsilon_{ст} = 20\%$ , $\epsilon_{дин} = 200\%$
Без стабилизатора	29,50	25,00
Диафен ФП – 2,0	43,25	29,50
Диафен ФДМБ – 2,0	48,00	38,75
ДЦДМ – 2,0	52,00	48,75

Показано, что при ужесточении условий испытаний, т. е. при  $\epsilon_{ст} = 0\%$  и  $\epsilon_{ст} = 20\%$ , наименьшее изменение показателя, а именно количество циклов до разрыва образца, наблюдается у резины, содержащей новый стабилизатор. Так, при  $\epsilon_{ст} = 0\%$  количество циклов до разрыва составляет 52 000, а при  $\epsilon_{ст} = 20\%$  этот показатель равен 48 750, т. е. уменьшение составляет 6,3%, в то время как для вулканизата, содержащего диафен ФДМБ, показатель усталостной выносливости уменьшается на 19,3%, а для резин с диафеном ФП – на 32,0% [96, 132–134]. Характер изменения исследуемых резин, по-видимому, определяется активностью и способностью к миграции противостарителя [131].

Применение достаточных количеств стабилизаторов в идеальном случае должно приводить к повышению длительности сохранения прочностных и других эксплуатационных свойств. Однако практически увеличение дозировки противостарителей неэффективно из-за ограниченной их растворимости в каучуке, увеличения вклада реакций стабилизаторов с кислородом воздуха, что может приводить к дополнительному инициированию окисления. В связи с этим проведены исследования влияния дозировки стабилизатора ДЦДМ на усталостную выносливость резин. Синтезированный противостаритель вводился в эластомерные композиции комбина-

ции на основе каучуков НК + СКД (в соотношении 50 : 50) в равной весовой и эквимольной дозировке [119, 135].

В табл. 1.16 приведены результаты исследований усталостной выносливости резин при многократном растяжении [96].

Таблица 1.16

**Усталостная выносливость протекторных шинных резин  
на основе НК и СКД (в соотношении 50 : 50)  
при многократном растяжении**

Наименование и дозировка Стабилизатора, мас. ч.	Усталостная выносливость, тыс. циклов $\varepsilon_{ст} = 20\%$ , $\varepsilon_{дин} = 100\%$
Без стабилизатора	284,0
Диафен ФП – 1,0	393,0
Диафен ФП – 1,5	432,0
ДЦДМ – 1,0	349,0
ДЦДМ – 1,6	398,0
ДЦДМ – 2,4	453,0

Из табл. 1.6 следует, что расхождение в показателях усталостной выносливости для резин, содержащих различные виды стабилизаторов, незначительно. При этом выявлено, что введение ДЦДМ в эквимольной дозировке позволяет получать вулканизаты с улучшенной устойчивостью к действию многократного растяжения.

Поскольку усталостное разрушение является локальным процессом, то эффективная защита при длительном утомлении может быть обеспечена введением противостарителей, способных быстро мигрировать в матрице вулканизата. Однако при этом возрастает скорость улетучивания стабилизатора с поверхности резинового образца [3, 5].

Анализ полученных данных подтверждает, что применение ДЦДМ в рецептурах шинных резин позволяет повысить усталостную выносливость, и, вероятно, это связано именно с уменьшением «непроизводительных» потерь нового стабилизатора в процессе воздействия многократных циклических деформаций [7, 93, 119].

Выявлено, что введение нового стабилизатора класса диаминов – ДЦДМ значительно повышает усталостную выносливость шинных резин, а значит, и эксплуатационный срок шины в целом [136, 137].

#### **1.4.4. Основные пути повышения озоностойкости резин на основе каучуков общего назначения**

Озон является чрезвычайно реакционноспособным агентом, особенно по отношению к двойным связям каучука. Озонное старение представляет собой важнейший компонент общего старения резин в атмосферных условиях [138]. Для того чтобы произошло озонное старение, достаточно присутствия даже следов озона, который всегда содержится в атмосфере  $(2-4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$  Основная причина присутствия озона в атмосфере – воздействие коротковолновой части солнечной радиации на кислород воздуха. Другим источником озона является фотохимическое окисление органических веществ, выбрасываемых в атмосферу в основном автотранспортом. В районах тектонической деятельности озон образуется при разломах земной коры от сопровождающих их электрических разрядов. Потенциальные местные источники озона – электрические разряды, УФ- и радиоактивное излучение (линии электропередач, места подсоединения кабелей, разряды, возникающие при трении, во время гроз, ртутные лампы и др.) [47].

Одним из способов повышения стойкости резин к озонному растрескиванию является введение в резину антиозонантов – веществ, химически более активных по отношению к озону, чем резина [21]. Также наилучшие результаты защиты изделий от термоокислительного и погодоозонного старения достигаются при комбинированном использовании противостарителей различного типа [139].

Определение озонозащитных свойств исследуемых стабилизаторов класса ПЗА проведено при использовании ненаполненных вулканизатов на основе СКИ-3 [97]. В ходе проведения работы исследовано влияние дозировки стабилизатора на его эффективность в процессе озонного старения, при этом содержание каждого из стабилизаторов составляло 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

На рис. 1.12, 1.13 показана зависимость озоностойкости от содержания стабилизатора при различных концентрациях озона.

Из представленных данных видно, что с увеличением концентрации озона стойкость резин к растрескиванию снижается. Повышение дозировки диафена ФП положительно влияет на озоностойкость резин. Изменение дозировки ПЗА практически не отражается на эффективности их действия при рассматриваемом виде старения.

Установлено, что исследуемые соединения класса ПЗА существенно уступают диафену ФП в защите резин от озонного старения [97, 112, 140].

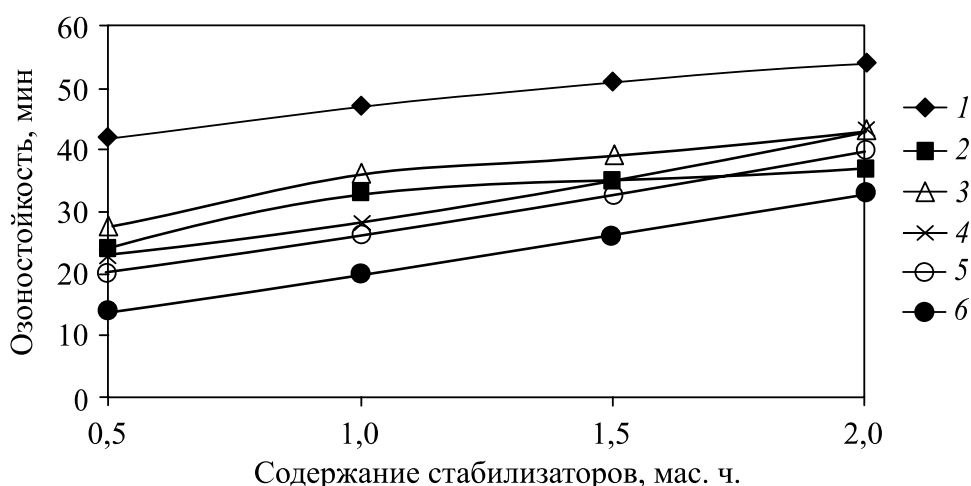


Рис. 1.12. Зависимость озоностойкости ненаполненных вулканизатов на основе СКИ-3 от содержания стабилизатора при концентрации озона  $5 \cdot 10^{-4}$  об. %:  
 1 – диафен ФП; 2 – МШ-8; 3 – МШ-11;  
 4 – МШ-25; 5 – МШ-26; 6 – МШ-27

Известно [141], что одним из условий действия соединения в качестве антиозонанта является его конкуренция с олефиновыми двойными связями в реакциях с озоном. Константы скорости присоединения озона к макромолекулам НК и полибутадиена, измеренные при  $25^\circ\text{C}$ , имеют следующие значения:  $4,4 \cdot 10^5$  и  $6 \cdot 10^4$  л/моль·с.

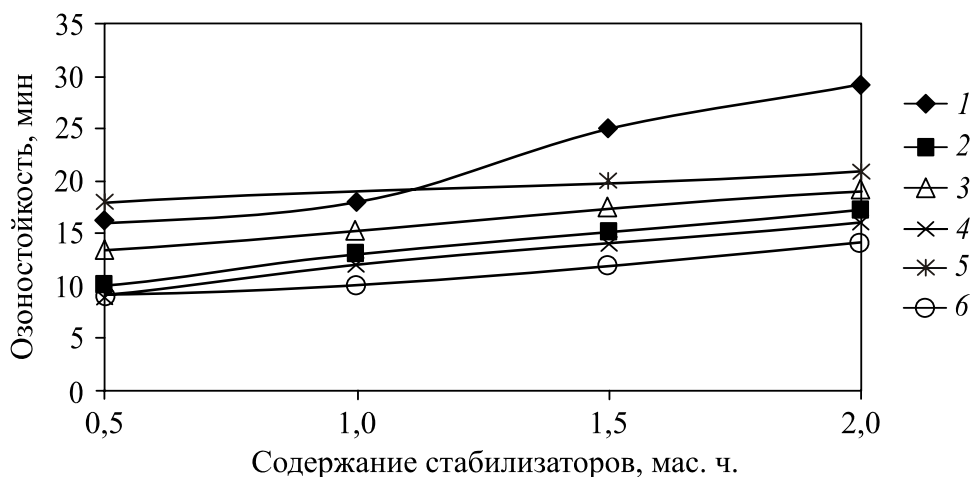


Рис. 1.13. Зависимость озоностойкости ненаполненных вулканизатов на основе СКИ-3 от содержания стабилизатора при концентрации озона  $1 \cdot 10^{-3}$  об. %:  
 1 – диафен ФП; 2 – МШ-8; 3 – МШ-11;  
 4 – МШ-25; 5 – МШ-26; 6 – МШ-27

Поскольку диафен ФП и ПЗА относятся в общем к одному классу химических соединений – аминам, то схема взаимодействия с озоном для них будет общей: через образование нитроксильного радикала [46]. При этом константы скорости реакции с озоном для нитроксильных радикалов на порядок выше, чем для исходных аминов ( $\sim 10^4$  л/моль·с и  $\sim 10^5$  л/моль·с соответственно). Следовательно, скорость реакции амина с озоном лимитируется стадией образования нитроксильного радикала. Возможно, что при реакции с озоном исследуемые соединения класса ПЗА образуют нитроксильный радикал медленнее, чем диафен ФП [97]. Подтверждением этому могут служить константы скорости реакции амина с озоном с образованием нитроксильного радикала, приведенные в работе [46] для диафена ФП и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопи-перидина:  $7 \cdot 10^6$  л/моль·с и  $2,5 \cdot 10^3$  л/моль·с соответственно.

Кроме высокой скорости реакции с озоном, эффективные антиозонанты, как и противоутомители, должны обладать высокой диффузионной способностью [141]. Диффундируя к устью образующейся трещины, где концентрируется озон, антиозонанты должны вступать с ним в реакцию, а также обрывать зародившиеся цепи окисления. Поскольку исследуемые соединения, кроме МШ-11, имеют молекулярную массу почти в 2 раза превышающую молекулярную массу диафена ФП, то можно предположить, что скорость их диффузии к поверхности значительно ниже, чем диафена ФП. Отсюда, по-видимому, и следует более низкая активность ПЗА при защите резин от озонного старения [97, 112].

Введение наполнителя в эластомерную матрицу оказывает значительное влияние на технические свойства резин, в том числе и на их озоностойкость, поэтому были проведены исследования комбинаций диафена ФП и ПЗА в наполненных резинах на основе НК + СКД для изготовления боковины крупногабаритных шин (КГШ) [97]. Производственная резина содержала в качестве химических стабилизаторов комбинацию диафен ФП + ацетонанил Р в соотношении 1 : 1 и общем количестве 4,0 мас. ч., а также физический антиозонант – микровоск ЗВП в количестве 2,0 мас. ч. В данном случае была произведена замена ацетонанила Р и частично диафена ФП стабилизатором МШ-66, т. е. резины содержали комбинацию диафен ФП + МШ-66 в количестве 4,0 мас. ч. при их соотношениях 1 : 4, 2 : 3, 3 : 2 и 4 : 1. Защитный воск из рецептуры



не исключался. В табл. 1.17 представлены результаты исследований озоностойкости шинных резин.

Таблица 1.17

**Озоностойкость наполненных резин на основе НК + СКД для изготовления боковины КГШ при температуре 40°C и концентрации озона  $5-10^{-7}$  % об. ( $\epsilon_{ст} = 20\%$ )**

Тип стабилизирующей системы		$\tau_{и}$ , ч
Без стабилизатора		8
Диафен ФП + ацетонанил Р (1 : 1)		160
Диафен ФП + МШ-66	1 : 4	160*
	2 : 3	160*
	3 : 2	160*
	4 : 1	160*

*Примечание.*  $\tau_{и}$  – время до появления первых трещин на поверхности образца.

\* По истечении указанного времени трещины не появились.

В результате выявлено, что трещины на образце, не содержащем стабилизаторов, появились уже через 8 ч; на образце, содержащем промышленную комбинацию диафен ФП + ацетонанил Р (1 : 1), – через 160 ч; на образцах, содержащих комбинацию диафен ФП + МШ-66 при всех соотношениях, через 160 ч трещин обнаружено не было. Это свидетельствует о том, что диффузионный характер действия данной комбинации подтверждается и при озонном старении резин [97, 111, 140].

Основными свойствами, обеспечивающими необходимые эксплуатационные характеристики боковины автопокрышки, являются стойкость к воздействию озона, разрастанию трещин при изгибе и высокая усталостная выносливость. Для защиты боковины от старения используются химические стабилизаторы класса производных *n*-фенилендиамина [142]. Оценка эффективности действия ДЦДМ в качестве антиозонанта была проведена с использованием резиновой смеси для боковины на основе каучуков СКИ-3 и СКД. В резиновую смесь ДЦДМ вводился взамен диафена ФП в равном весовом соотношении. Испытания проводились при двух концентрациях озона  $10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  об. % (табл. 1.18) [96].

Предварительная оценка озоностойкости вулканизатов [119, 120], содержащих ДЦДМ, показала, что эффективность нового

стабилизатора по защите резин от озона несколько уступает используемому в промышленности диафену ФП.

Литературные данные [5, 143, 144] позволяют сделать предположение, что более сложная структура стабилизатора ДЦДМ препятствует его быстрой миграции на поверхность резин для надежной защиты от воздействия озона.

Таблица 1.18

**Озоностойкость вулканизатов на основе каучуков СКИ-3 и СКД при различной концентрации озона ( $\epsilon_{ст} = 20\%$ )**

Стабилизатор, мас. ч.	Время до появления трещин, мин при концентрации озона	
	$5 \cdot 10^{-4}$ об. %	$10^{-3}$ об. %
Без стабилизатора	60	15
Диафен ФП – 2,0	125	35
ДЦДМ – 2,0	110	25

Известно также [21], что именно воск способствует миграции на поверхность химического антиозонанта. Было сделано предположение, что совместное сплавление веществ – воска ЗВ-1 и стабилизатора ДЦДМ позволит повысить скорость миграции [96, 145]. Для этой цели были приготовлены гранулы при температурах 70 и 90°C – температурах близких к температуре эксплуатации, соотношение компонентов при сплавлении 1 : 3 (воск ЗВ-1 : ДЦДМ). В исследуемые резиновые смеси ДЦДМ вводился в равных весовых и в равных эквимольных соотношениях. С учетом того, что молекулярная масса нового стабилизатора больше по сравнению с диафеном ФП в 1,6 раза, для одинакового количественного содержания в композиции функциональных групп – NH соотношение диафена ФП и ДЦДМ равно 1 : 1,6 при введении 1,0 мас. ч. стабилизатора на 100 мас. ч. каучука и 1,5 : 2,4 соответственно при введении 1,5 мас. ч. стабилизатора. Результаты испытаний вулканизатов на озоностойкость приведены в табл. 1.19 [96].

Из данных таблицы видно, что введенные совместно сплавленные воска ЗВ-1 и ДЦДМ несколько повышают озоностойкость вулканизатов, но все-таки уступают диафену ФП в эффективности защиты резин от действия озона, причем температура приготовления гранул, судя по результатам испытаний, также влияет на эффективность действия стабилизатора. Так, резина, в которую введена в виде порошка 1 мас. ч. стабилизатора ДЦДМ, имеет озоностойкость

стойкость 103 мин при концентрации озона  $5 \cdot 10^{-4}$  об. %, а у резины, содержащей гранулы  $70^{\circ}\text{C}$ , время до появления трещин составляет 105 мин, у резины, содержащей гранулы  $90^{\circ}\text{C}$ , – 107 мин при той же концентрации [145].

Таблица 1.19

**Озоностойкость вулканизатов на основе СКИ-3 и СКД при различной концентрации озона ( $\epsilon_{\text{ст}} = 20\%$ )**

Тип стабилизирующей системы, мас. ч.	Время до появления трещин, мин, при концентрации озона	
	$5 \cdot 10^{-4}$ об. %	$10^{-3}$ об. %
Диафен ФП – 1,0	110	27
Диафен ФП – 1,5	125	35
ДЦДМ – 1,0	103	23
ДЦДМ – 1,5	105	25
ДЦДМ – 1,6	110	25
ДЦДМ – 2,4	110	30
ДЦДМ – 1,0 (гранулы $70^{\circ}\text{C}$ )	105	23
ДЦДМ – 1,5 (гранулы $70^{\circ}\text{C}$ )	105	24
ДЦДМ – 1,6 (гранулы $70^{\circ}\text{C}$ )	110	26
ДЦДМ – 2,4 (гранулы $70^{\circ}\text{C}$ )	112	27
ДЦДМ – 1,0 (гранулы $90^{\circ}\text{C}$ )	107	23
ДЦДМ – 1,5 (гранулы $90^{\circ}\text{C}$ )	110	25
ДЦДМ – 1,6 (гранулы $90^{\circ}\text{C}$ )	110	27
ДЦДМ – 2,4 (гранулы $90^{\circ}\text{C}$ )	115	28

Аналогичные результаты наблюдаются при сравнении озоностойкости у вулканизатов, где ДЦДМ введен в количестве 1,5 мас.ч. Если же сравнивать защитное действие стабилизаторов, введенных в равных эквимольных соотношениях 1 : 1,6 (диафен ФП : ДЦДМ), то результаты испытаний показывают, что озоностойкость резин, содержащих 1,0 мас. ч. диафена ФП, и резин, содержащих 1,6 мас. ч. ДЦДМ практически одинакова. Однако такие результаты наблюдаются только при концентрации озона  $5 \cdot 10^{-4}$  об. %.

Повторные испытания озоностойкости резин проведены на партии образцов спустя месяц вылежки при нормальных условиях (табл. 1.20) [96].

Сравнительный анализ данных позволил установить, что озоностойкость вулканизатов после месяца вылежки при нормальных условиях возросла – это, вероятно, связано с миграцией на по-

верхность антиозонантов и образованием ими защитной пленки [21, 24, 144].

Озоностойкость образцов, содержащих ДЦДМ, хотя несколько и ниже, но приближается к значениям озоностойкости образцов, содержащих диафен ФП. Вулканизаты, в которые введены гранулы, приготовленные при 90°C, имеют несколько выше озоностойкость по сравнению с вулканизатами, содержащими ДЦДМ в гранулах, приготовленных при 70°C.

Таблица 1.20

**Озоностойкость вулканизатов на основе СКИ-3 и СКД  
после месяца вылежки при нормальных условиях  
(концентрация  $O_3 = 5 \cdot 10^{-4}$  об. % и  $10^{-3}$  об. %,  $\epsilon_{ст} = 20\%$ )**

Тип стабилизирующей системы, мас. ч.	Время до появления трещин, мин, при концентрации озона	
	$5 \cdot 10^{-4}$ об. %	$10^{-3}$ об. %
Диафен ФП – 1,0	535	110
Диафен ФП – 1,5	540	128
ДЦДМ – 1,0	360	90
ДЦДМ – 1,5	420	95
ДЦДМ – 1,6	440	97
ДЦДМ – 2,4	495	104
ДЦДМ – 1,0 (гранулы 70°C)	360	90
ДЦДМ – 1,5 (гранулы 70°C)	440	96
ДЦДМ – 1,6 (гранулы 70°C)	460	96
ДЦДМ – 2,4 (гранулы 70°C)	500	110
ДЦДМ – 1,0 (гранулы 90°C)	360	95
ДЦДМ – 1,5 (гранулы 90°C)	440	98
ДЦДМ – 1,6 (гранулы 90°C)	500	100
ДЦДМ – 2,4 (гранулы 90°C)	520	114

Поскольку выявлено [96], что температура приготовления гранул оказывает влияние на озоностойкость вулканизатов, были проведены исследования резин, в которые стабилизатор вводился в виде гранул, приготовленных при температуре плавления ДЦДМ 115°C. Исследование озоностойкости резин, содержащих гранулы, приготовленные при температурах 70°C и 115°C, проводилось с использованием эластомерной композиций на основе каучуков НК + СКД для производства боковины автопокрышки (табл. 1.21).

Таблица 1.21

**Озоностойкость вулканизатов на основе НК + СКД  
при различной концентрации озона ( $\epsilon_{ст} = 20\%$ )**

Тип стабилизирующей системы, мас. ч.	Время до появления трещин, мин, при концентрации озона	
	$5 \cdot 10^{-4}$ об. %	$10^{-3}$ об. %
Без стабилизатора	23	20
Диафен ФП – 1,0	30	72
Диафен ФП – 1,5	42	80
ДЦДМ – 1,0 (гранулы 70°C)	25	45
ДЦДМ – 1,6 (гранулы 70°C)	27	50
ДЦДМ – 2,4 (гранулы 70°C)	34	55
ДЦДМ – 1,0 (гранулы 115°C)	28	53
ДЦДМ – 1,6 (гранулы 115°C)	30	56
ДЦДМ – 2,4 (гранулы 115°C)	39	72

Анализ данных таблицы показывает, что резины, содержащие сплав воска ЗВ-1 и ДЦДМ, изготовленный при температуре 115°C, имеют несколько выше показатели озоностойкости, чем резины, где стабилизатор также введен в виде гранул (предварительное сплавление при температуре 70°C). Но все образцы, содержащие новый стабилизатор, несколько уступают по озоностойкости резинам с диафеном ФП.

Введение в резиновую смесь композиции предварительно сплавленных смеси антиозонантов (воск ЗВ-1 + ДЦДМ) способствует повышению озоностойкости резин. Особенно эффективная защита вулканизатов от действия озона наблюдается при применении гранул, приготовленных при температуре плавления ДЦДМ 115°C. Эффективность такого действия, возможно, объясняется тем, что при сплавлении воск из мелкокристаллического состояния переходит в коллоидно-дисперсное, что позволяет увеличить скорость миграции как физического антиозонанта, так и химического [96].

При сочетании термохимической серной и радиационной вулканизации получают резины с повышенной работоспособностью, несмотря на то, что основные преимущества радиационного способа стали известны еще в конце пятидесятых годов прошлого века, широкое промышленное использование радиационной вулканизации резиновых изделий задерживалось из-за высокой стоимости производства. Однако создание во второй половине шестидесятых годов новых, более экономичных конструкций электронных уско-

рителей, а также успешное использование сенсibilизаторов, значительно снижающих оптимальные дозы вулканизации, позволяет рассчитывать на промышленную реализацию радиационного метода вулканизации в будущем [146].

Для повышения озоностойкости резин без ухудшения прочностных свойств вулканизатов были проведены исследования возможности применения обработки ускоренными электронами поверхности эластомерных композиций [96, 147]. С этой целью исследовались резиновые смеси и вулканизаты на их основе, которые подвергались обработке ускоренными электронами на установке ИЛУ-6 с различной дозой облучения. В промышленности для наиболее эффективной защиты от действия озона применяется сочетание стабилизаторов диафена ФП и ацетонанила Р (6-этокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидро-хинолин) [126], поэтому в исследуемые резиновые смеси на основе каучуков НК и СКД (соотношение 70 : 30) ДЦДМ вводился как с сочетанием с ацетонанилом Р, так и без него. В табл. 1.22 представлены результаты исследований озоностойкости резин.

Таблица 1.22

**Озоностойкость вулканизатов, мин, с различными стабилизирующими системами в зависимости от дозы облучения (концентрация озона –  $5 \cdot 10^{-4}$  об. %,  $\epsilon_{ст} = 20\%$ )**

Доза облучения, МРад	Тип стабилизирующей системы, мас. ч.									
	Без стабилизатора		ДЦДМ 1,0		Диафен ФП 1,0		Диафен ФП 1,0 Ацетонанил Р 2,0		ДЦДМ 1,0 Ацетонанил Р 2,0	
	рез. см.	вулкан.	рез. см.	вулкан.	рез. см.	вулкан.	рез. см.	вулкан.	рез. см.	вулкан.
0	–	12	–	18	–	20	–	120	–	135
5	12	22	28	31	33	35	150	156	145	150
10	28	32	43	40	47	33	205	210	200	205
15	42	33	55	42	59	48	235	270	260	270

*Примечание.* Рез. см. – образцы изготовлены из облученных резиновых смесей; вулкан. – облучению были подвергнуты готовые образцы.

В результате проведенных испытаний выявлено, что озоностойкость резин повышается с увеличением дозы облучения. При-

менение сочетания ДЦДМ + ацетонанил Р (т. е. используемых в промышленности) приводит к получению практически одинаковых результатов эффективности действия стабилизаторов диафена ФП и ДЦДМ. Так, резины содержащие ДЦДМ и ацетонанил Р, имеют озоностойкость 270 мин при дозе облучения 15 МРад, как и резины, содержащие диафен ФП и ацетонанил Р [96, 147].

В табл. 1.23 приведены данные об озоностойкости резин с различными стабилизирующими системами при повышенной концентрации озона  $10^{-3}$  об. %.

Таблица 1.23

**Озоностойкость вулканизатов, мин, с различными стабилизирующими системами в зависимости от дозы облучения (концентрация озона =  $10^{-3}$  об. %,  $\epsilon_{ст} = 20\%$ )**

Доза облучения МРад	Тип стабилизирующей системы, мас. ч.									
	Без стабилизатора		ДЦДМ 1,0		Диафен ФП 1,0		Диафен ФП 1,0 Ацетоанил Р – 2,0		ДЦДМ – 1,0 Ацетоанил Р – 2,0	
	рез. см.	вулкан.	рез. см.	вулкан.	рез. см.	вулкан.	рез. см.	вулкан.	рез. см.	вулкан.
0	–	2	–	6	–	7	–	11	–	10
5	9	10	17	19	26	20	23	75	21	75
10	18	21	23	29	30	31	36	100	33	100
15	20	35	25	39	37	40	43	118	40	116

*Примечание.* Рез. см. – образцы изготовлены из облученных резиновых смесей; вулкан. – облучению были подвергнуты готовые образцы.

Установлено, что озоностойкость резин увеличивается с повышением дозы облучения, аналогично полученным результатам при концентрации озона  $5 \cdot 10^{-3}$  об. %. Однако результаты испытаний при концентрации озона  $10^{-3}$  об. % не подтверждают, что сочетание ДЦДМ + ацетонанил Р является более эффективным по сравнению с применяемым в промышленности [96]. Резины, полученные из облученных резиновых смесей и облученные вулканизаты, содержащие диафен ФП и ацетонанил Р при дозе облучения 15 МРад имеют озоностойкость 118 и 43 мин соответственно, а резины с ДЦДМ + ацетонанил Р – 116 и 40 мин. Хотя различие этих показателей мало, но при сравнении озоностойкости резин, содержащих только диафен ФП и ДЦДМ, оно значительно. Озоно-

стойкость резин, содержащих ДЦДМ в количестве 1,0 мас. ч. из облученных резиновых смесей и облученных вулканизатов составляет при 15 Мрад 25 и 39 мин соответственно, а у резин с диафеном ФП (введенном в том же количестве) 37 и 50 мин.

Выявлено, что применение обработки ускоренными электронами приводит к увеличению озоностойкости резин. При этом эластомерные композиции, содержащие новый диаминный стабилизатор ДЦДМ, имеют практически одинаковую озоностойкость по сравнению с образцами, содержащими диафен ФП [96, 147].

Эксперименты показали, что при исследовании озонного старения ускоренными методами невозможно получить полную характеристику поведения стабилизатора в полимерной композиции. Так как миграция антиозонанта происходит в начальный период эксплуатации, что приводит к быстрому его расходованию, для сравнения поведения различных стабилизаторов было осуществлено термостатирование образцов в течение нескольких суток при трех различных температурах – 50, 70, 90°C [96]. Выбор температуры осуществлен исходя из среднестатистических данных о разогреве шин [142]. На основании полученных данных были построены графические зависимости изменения озоностойкости эластомерных композиций от времени термостатирования при различных температурах. На рис. 1.14–1.16 показана зависимость изменения озоностойкости вулканизатов с различными стабилизаторами после термостатирования при 50, 70, 90°C.

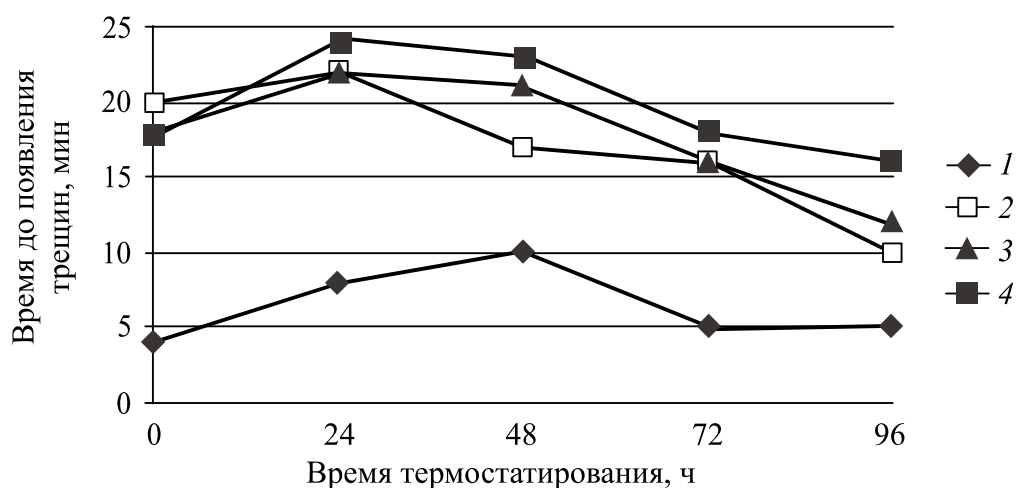


Рис. 1.14. Изменение озоностойкости вулканизатов в зависимости от времени термостатирования при 50°C: 1 – без стабилизатора; 2 – диафен ФП; 3 – диафен ФДМБ; 4 – ДЦДМ



Приведенные зависимости свидетельствуют о том, что вулканизаты, содержащие диафен ФП и диафен ФДМБ до термостатирования, превосходят вулканизаты, содержащие ДЦДМ. Однако после нескольких суток термостирования озоностойкость резин с новым стабилизатором практически такая же, как и у резин, содержащих промышленные стабилизаторы. Для всех резин, содержащих стабилизаторы, наблюдается общая закономерность: сначала показатель озоностойкости возрастает, а затем снижается. Для резин, содержащих ДЦДМ, показатель озоностойкости снижается меньше, чем со стабилизаторами диафен ФП и диафен ФДМБ. Так, после термостатирования в течение 4 сут при температуре 50°C озоностойкость резин с ДЦДМ равна 16 мин, для резин с диафеном ФП и диафеном ФДМБ – 10 и 12 мин соответственно. Испытания вулканизатов, содержащих ДЦДМ, при более жестких условиях показали, что новый стабилизатор практически не уступает по эффективности, как и антиозонант, промышленным стабилизаторам [96].

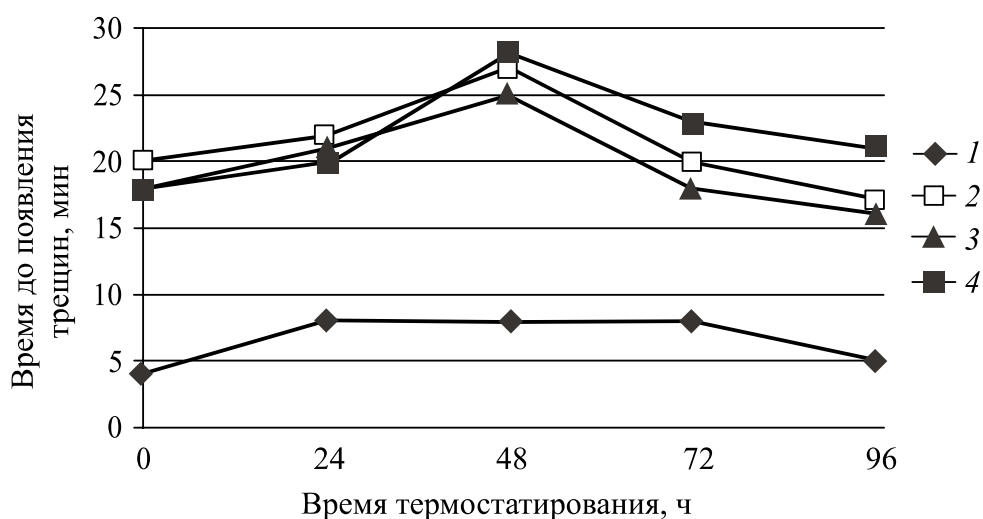


Рис. 1.15. Изменение озоностойкости вулканизатов в зависимости от времени термостатирования при 70°C:

1 – без стабилизатора; 2 – диафен ФП;  
3 – диафен ФДМБ; 4 – ДЦДМ

В результате исследований выявлена возможность повышения озоностойкости вулканизатов, содержащих ДЦДМ, введением его в эластомерную композицию в виде гранул, полученных сплавлением с воском при температуре плавления стабилизатора. Введе-

ние антиозонантов этим методом и в равном эквимольном соотношении, по отношению к диафену ФП, позволяет получить равноценную защиту резин от действия озона. Применение обработки ускоренными электронами также приводит к повышению озоностойкости вулканизатов. Найдена оптимальная доза облучения, при которой озоностойкость вулканизатов с ДЦДМ и диафеном ФП практически одинакова. Установлено, что при более жестких условиях испытания резин к действию озона падение показателя озоностойкости у эластомерных композиций с ДЦДМ наименьшее по сравнению с композициями, содержащими стабилизаторы сравнения (при введении стабилизаторов в равном весовом соотношении) [96, 145, 147, 148].

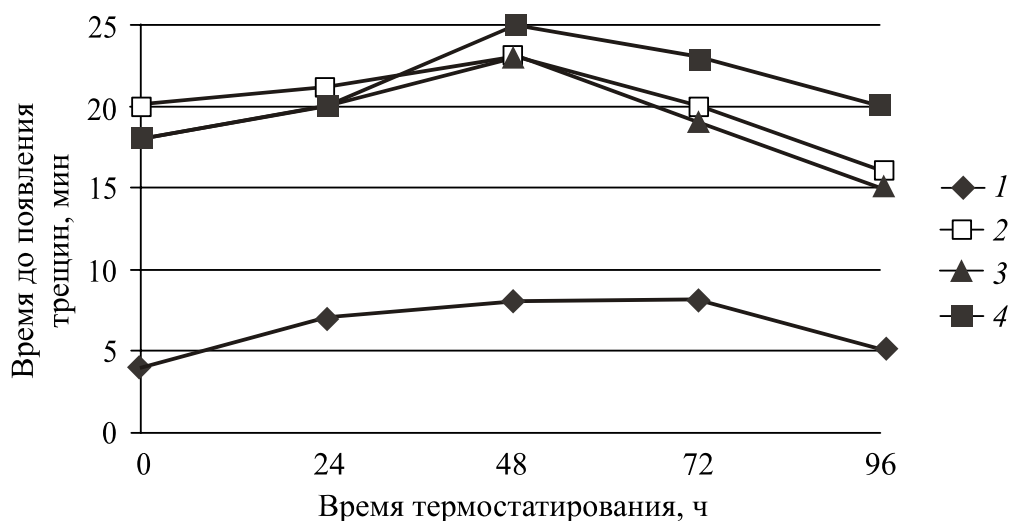


Рис. 1.16. Изменение озоностойкости вулканизатов в зависимости от времени термостатирования при 90°C:  
 1 – без стабилизатора; 2 – диафен ФП;  
 3 – диафен ФДМБ; 4 – ДЦДМ

Проведенные исследования ненаполненных и наполненных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения, содержащих синтезированные стабилизаторы, позволили установить основные пути модификации свойств резин для получения изделий с повышенными техническими свойствами. Установлены оптимальные соотношения комбинаций промышленных стабилизаторов и соединений класса ПЗА, а также дозировки ДЦДМ, позволяющие регулировать свойства резин, эксплуатирующихся в различных условиях.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 232 с.
2. Заиков, Г. Е. Старение и стабилизация полимеров (кому и зачем это надо? Исторический аспект) / Г. Е. Заиков // Каучук и резина. – 2008. – № 4. – С. 10–13.
3. Кавун, С. М. Некоторые теоретические и практические аспекты старения и стабилизации эластомеров общего назначения / С. М. Кавун // Каучук и резина. – 1995. – № 5. – С. 32–42.
4. Карпухин, О. Н. Старение и эксплуатация эластомерных материалов и изделий / О. Н. Карпухин, Е. В. Быстрицкая // Третья международная конференция по каучуку и резине, Москва, 13–15 мая 1994 г.: в 2 т. – М., 1994. – Т. 2. – С. 665–673.
5. Токарева, М. Ю. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин / М. Ю. Токарева, С. М. Кавун, А. С. Лыкин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 67 с.
6. Муравьева, Л. В. Повышение тепломаслостойкости и озоностойкости резин / Л. В. Муравьева, В. В. Метик, Г. Ф. Бебих // Каучук и резина. – 2003. – № 4. – С. 10–12.
7. Липлянин, П. К. Проблема оценки эффективности стабилизаторов комплексного действия / П. К. Липлянин, Ж. С. Шашок // Каучук и резина. – 1997. – № 3. – С. 5–7.
8. Дорофеева, Ю. Н. Особенности синтеза и эффективность стабилизирующих систем / Ю. Н. Дорофеева, Д. Н. Земский, Н. И. Ионова // Каучук и резина. – 2009. – № 4. – С. 26–27.
9. Кузьминский, А. С. Окисление каучуков и резин / А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев. – М.: Госхимиздат, 1957. – 319 с.
10. Пиотровский, К. Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К. Б. Пиотровский, З. Н. Тарасова. – М.: Химия, 1980. – 264 с.
11. Родионов, В. А. Долгоживущие радикалы / В. А. Родионов, Э. Г. Розанцев. – М.: Наука, 1972. – 200 с.
12. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
13. Розанцев, Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы / Э. Г. Розанцев. – М.: Химия, 1970. – 216 с.

14. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия тепла и света / И. Фойгт. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.

15. Новые направления в создании стабилизаторов для полимерных материалов / И. П. Маслова [и др.] // Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. – 1970. – Вып. 4. – С. 30–58.

16. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1982. – 360 с.

17. Сравнительная оценка эффективности антиоксидантов *цис*-1,4-полиизопрена / И. Ш. Насыров, [и др.] // Каучук и резина. – 2009. – № 1. – С. 11–14.

18. Ильин, С. В. Изучение механизма синергизма стабилизаторов диафен ФП и ДФФД / С. В. Ильин, О. А. Сольяшинова, А. А. Мухутдинов // Каучук и резина. – 2003. – № 2. – С. 24–26.

19. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства / Р. С. Ильясов [и др.]. – Казань: Каз. гос. техн. ун-т, 2000. – 576 с.

20. Кавун, С. М. О возможности импортозамещения диафена ФП на новантокс П в резинах для шин и РТИ / С. М. Кавун, Ю. В. Винокуров, А. А. Соколовский // Каучук и резина. – 2009. – № 5. – С. 12–17.

21. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.

22. Зеленский, Д. Н. Влияние состава олигомерных аминных стабилизаторов на термоокислительное старение вулканизатов / Д. Н. Зеленский, Ю. Н. Дорофеева // Каучук и резина. – 2009. – № 6. – С. 12–13.

23. Кузьминский, А. С. О механической активации окисления вулканизатов при статических и многократных деформациях / А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская // Докл. АН СССР. – 1953. – Т. 93. – С. 519–523.

24. Кузьминский, А. С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А. С. Кузьминский, С. М. Кавун, В. П. Кирпичев. – М.: Химия, 1976. – 368 с.

25. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 245 с.

26. Денисов, Е. Т. Константы скорости гомолитических реакций в жидкой фазе / Е. Т. Денисов. – М.: Химия, 1971. – 245 с.
27. Бучаченко, А. Л. Стабильные радикалы / А. Л. Бучаченко. – М.: АН СССР, 1963. – 128 с.
28. Furikawa, I. Mechanism of Antioxidation and Antiozonization of Amines for Rubber / I. Furikawa // Stabilization of Polymer and Stabilizer Processes / ed. N. A. J. Platser. – Washington: A.C.S., 1968. – Vol. 85. – P. 110–125. – (Advance Chemistry).
29. Пудов, В. С. Старение и стабилизация полимеров / В. С. Пудов, М. Б. Нейман. – М.: Химия, 1966. – 240 с.
30. О закономерностях действия ингибиторов в реакциях окисления / Ю. А. Шляпников [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1963. – № 10. – С. 779–783.
31. Кавун, С. М. Арилазотные и арилазотокислые радикалы в реакциях аминов и тиоаминов с перекисями / С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко // Журнал физ. химии. – 1968. – № 42. – С. 818–823.
32. Кавун, С. М. О закономерностях инициирования термоокислительной деструкции вулканизованных эластомеров. Выбор инициирующей системы и измерение скорости инициирования / С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко // Высокомолекулярные соединения. – 1967. – № 9Б. – С. 661–665.
33. Об участии ингибитора в акте вырожденного разветвления цепи / Ю. А. Шляпников [и др.] // Доклады АН СССР. – 1963. – № 1. – С. 148–152.
34. Кавун, С. М. Метод исследования термической и термоокислительной деструкции вулканизатов при статическом и динамическом нагружении / С. М. Кавун, М. М. Подколзина, З. Н. Тарасова // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – 14А. – № 9. – С. 2113.
35. Scott, L. Atmospheric Oxidation and Antioxidants / L. Scott. – Amsterdam, 1965. – 132 p.
36. Стабилизация резин: пат. Япония № 52-9461, МКИ С 08 L 7/00 / М. Журихара, И. Нумаясу. – № 52-946; заявл. 27.11.74; опубл. 16.03.77. – 2 с.
37. Lewis, P. M. Caotchouc naturel resistant aozone / P. M. Lewis // Offic. Plast. et. caoutch. – 1978. – No. 266. – P. 1054–1065.
38. Повышение био- и термостойкости эластомеров на основе НК / В. И. Грачек [и др.] // Докл. АН БССР. – 1989. – Т. 33, № 6. – С. 545–548.

39. Богусловский, Д. Б. Применение *m*-фениленбисмалеимида в резинах для крупногабаритных автомобильных и сельскохозяйственных шин / Д. Б. Богусловский, Е. А. Дзюра, Л. М. Волчонок // Крупногабаритные шины для карьерных самосвалов и сельхозтехники: сб. – М.: Наука, 1984. – С. 81–90.

40. Особенности модификации резин N,N-метафениленбисмалеимидом / А. С. Пращикина [и др.] // Сб. науч. тр. НИИ шинной промышленности. – М.: НИИШП, 1985. – № 23. – С. 91–101.

41. Виноградова, Т. Н. Защита шинных резин от воздействий озона и утомления / Т. Н. Виноградова, Н. П. Зинченко. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1969. – 65 с.

42. Кавун, С. М. О термической деструкции вулканизатов в условиях статического и динамического нагружения / С. М. Кавун, М. М. Подколзина, З. Н. Тарасова // Высокомолекулярные соединения. – 1968. – 10А. – № 11. – С. 2584.

43. Кавун, С. М. Метод исследования термической и термоокислительной деструкции вулканизатов при статическом и динамическом нагружении / С. М. Кавун, М. М. Подколзина, З. Н. Тарасова // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – 14А. – № 9. – С. 2113–2115.

44. Кавун, С. М. Химическая релаксация напряжений, ползучесть и утомление резин / С. М. Кавун. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 63 с.

45. Хромов, М. К. Влияние противостарителей на коэффициенты усталостной выносливости / М. К. Хромов, Г. А. Ниязашвили, Н. Л. Сахновский // Производство и использование эластомеров. – 1997. – № 5. – С. 12–15.

46. Зуев, Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю. С. Зуев. – М.: Химия, 1972. – 234 с.

47. Разумовский, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 187 с.

48. Lake, G. I. Degradation and Protection of Polymeric Materials in Ozone / G. I. Lake // Rubber Chem. and Techn. – 1970. – Vol. 43, No. 5. – P. 1230.

49. Russel, R. Weather – resisaut styrene butadiene rubber caupods / R. Russel // Plast. and Rubber. Mater. and Appl. – 1978. – Vol 3, No. 4. – P.129–132.

50. Braden, M. Ozon Stability of Polymers / M. Braden, A. N. Gent // J. Appl. Polim. Sci. – 1962. – Vol. 6, No. 22. – P. 449–455.

51. Зуев, Ю. С. Влияние антиозонантов на озонирование резин при различных температурах / Ю. С. Зуев // Каучук и резина. – 1965. – № 8. – С.12–15.

52. Lewis, P.M. Protecting natural rubber against ozone cracking, NR Technology / P. M. Lewis // Rubber Development Supplement. – 1972. – No. 1. – P. 1–4.

53. Ангерт, Л. Г. Состояние и перспективы исследований в области защиты резин от старения / Л. Г. Ангерт // Каучук и резина. – 1974. – № 8. – С.22–24.

54. Anreis, J. C. Oxidation and antioxidants in rubber / J. C. Anreis, D. B. Ross // Rubb. Chem. and Technol. – 1975. – Vol. 48, No. 1. – P. 41–49.

55. Layer, R.W. Competition between Cure and Degradation / R. W. Layer // Rubb. Chem. and Techn. – 1966. – Vol. 39, No. 5. – P.1584–1592.

56. Engels, H. W. *n*-Phenylnediamines: correlation of molecular structure and effectiveness / H. W. Engels // Kautsch. und Gummi. Kunstst. – 1994. – No. 1. – P. 12–16.

57. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – Минск: Высшая школа, 1972. – 378 с.

58. Friberg, G. Gummis ozon bestandighet / G. Friberg // Plasto-fffenSchand. – 1978. – Vol. 9, No. 7–8. – P. 72–73.

59. Кирюхин, Н. Н. О механизме озонного растрескивания эластомеров / Н. Н. Кирюхин, В. Ф. Каблов // Функциональные органические соединения и полимеры: сб. – Волгоград, 1975. – С. 236–239.

60. Efficiency of antiozonants under the conditions of static deformation of elastomers / A. A. Popov [et al.] // Polym. Mater. – 1990. – Vol. 13, No. 1. – P. 123–135.

61. Рейтлингер, С. А. Проницаемость полимерных материалов / С. А. Рейтлингер. – М.: Химия, 1974. – 60 с.

62. Jowett, E. The role of petroleum waxes in the protection of rubber / E. Jowett // Rubber World. – 1989. – No. 5. – P. 36–42.

63. Menough, J. Waxes role in rubber / J. Menough // Rubber-World. – 1989. – Vol. 199, No. 5. – P.14–16.

64. Исследование композиционных стабилизаторов – заместителей диафена ФП и ацетонанила Р в шинных резинах / А. С. Игна-

тенко [и др.] // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее: тез. докл. 4-й Российской науч.-практ. конф. резинщиков, Москва, 12–16 мая 1997 г. – М., 1997. – 144 с.

65. Зуев, Ю. С. Об озонозащитном действии воскообразных веществ в резинах / Ю. С. Зуев // Пластификаторы и защитные агенты из нефтенного сырья. – М.: Химия, 1966. – 141 с.

66. Зуев, Ю. С. Методы защиты резин от озонного растрескивания / Ю. С. Зуев, А. З. Борщевская. – М.: НИИРП, 1957. – 234 с.

67. Новый подход к повышению озоностойкости резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков / А. Ф. Пучков [и др.] // Каучук и резина. – 2003. – № 2. – С. 20–24.

68. Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов: обзор. инф. Сер. «Химикаты для полимерных материалов». – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – 264 с.

69. Зуев, Ю. С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю. С. Зуев, Т. Г. Дегтева. – М.: Химия, 1986. – 264 с.

70. Взаимное усиление светозащитного действия УФ-абсорбиров и ингибиторов окисления в каучуках / Н. А. Розенбойм [и др.] // Каучук и резина. – 1980. – № 2. – С. 31–35.

71. Ефремкин, А. Ф. Эффективность действия светостабилизаторов в эластомерах в присутствии ПАВ / А. Ф. Ефремкин, В. Б. Иванов // Каучук и резина. – 1987. – № 9. – С. 15–17.

72. Концентрационная зависимость эффективности светозащитного действия антиоксидантов в полимерах / В. Б. Иванов [и др.] // Высокомолекулярные соединения Сер. А. – 1983. – Т. 20, № 6. – С. 1209–1215.

73. Влияние соотношения жестких и эластомерных блоков на эффективность светозащитного действия антиоксидантов в полимерах / Б. Б. Балашов [и др.] // Высокомолекулярные соединения Сер. А. – 1984. – Т. 26, № 7. – С. 1427–1431.

74. 2,2,6,6-тетраметил-N-(2,4-диокси-дифенилметил)-4-аминопиперидин: пат. 2063964 РФ, МКИ 6 С 07 D 211/58 / В. А. Очнева, Л. К. Попов, Р. Н. Гмызина, Т. Л. Терехова, Т. А. Ермакова. – № 93041850/04; заявл. 23.08.93; опубл. 20.07.96 // Патенты РФ на изобретения. – 1996. – № 20. – С. 176.

75. Стабилизирующая смесь и способ ее получения: а. с. 1694600 СССР, МКИ С 08 К 5/34, С 07 D 211/22 / Ю. Дурмис, А. Балог, М. Кармаш, М. Граховцова, Я. Машек, П. Чаучик, М. Поважанцова (Чехословакия). – № 7772600/05; заявл.



23.09.81; опубл. 30.11.91 // Открытия. Изобретения. – 1991. – № 44. – С. 82.

76. Синтез и области применения триацетонамина. обзор. инф. сер. «Вспомогательные вещества для полимерных материалов». – М.: НИИТЭХИМ, 1977. – 211 с.

77. Anxin, W. Preparation of triacetoneamine, an improved method / W. Anxin, Y. Weidong, P. Xinfu // Synth. Commun. – 1996. – Vol. 26, No. 19. – P. 3565–3569.

78. Mechanism of polymer stabilization by HALS. Model investigation of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers / E. N. Step [et al.]. // Macromolecules. – 1994. – Vol. 27. – P. 2529–2539.

79. Gijssman, P. The mechanism of action of hindered amine light stabilizers / P. Gijssman, J. Hennekens, D. Tummers // Polymer Degradation and Stabilization. – 1993. – Vol. 39. – P. 225–233.

80. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.

81. Scott, G. Mechanism of Polymer Degradation and Stabilization / G. Scott. – London: Elsevier Applied Science, 1990. – 620 p.

82. Денисов, Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е. Т. Денисов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.

83. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 246 с.

84. Gugumus, F. Current trends in mode of action of hindered amine light stabilizers / F. Gugumus // Polymer Degradation and Stabilization. – 1993. – Vol. 40. – P. 167–215.

85. Wilkie, C. Polymer degradation and stabilization / C. Wilkie // Polymer News. – 1997. – Vol. 22, No. 6. – P. 204–205.

86. Zhang, T. A comparative study of monomer, homopolymer and copolymer HALS / T. Zhang, W. Lau, C. Lee // Polymer Degradation and Stabilization. – 1994. – Vol. 44, No. 1. – P. 85–91.

87. Cogen, J. M. Semiempirical prediction of the thermochemistry of intermediates involved in the cyclic mechanism of HALS / J. M. Cogen // Polymer Degradation and Stabilization. – 1994. – Vol. 44, No. 1. – P. 49–53.

88. Photostabilization of polypropylene by a hindered amine / J. Durmis [et al.] // J Polym. Sci: Polym. Lett. Ed. – 1981. – Vol. 19, No. 11. – P. 549–554.

89. Шилов, Ю. Б. Механизм тормозящего действия иминоксильного радикала при окислении полипропилена и полиэтилена / Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов // *Высокомолекулярные соединения Сер. А.* – 1974. – ТЛ-6. – № 10. – С. 2313–2316.

90. Berger, H. Development in polymer stabilization / H. Berger, T. Bolsman, D. Brouwer // *Appl. Sci. Publ.* – 1983. – No. 6. – P. 1–27.

91. Прокопович, В. П. Синтез стабилизаторов полимерных материалов на базе отходов предприятий Республики Беларусь / В. П. Прокопович, И. А. Климовцова, Н. Р. Прокопчук // *Ресурсосбережение, энергосбережение, компьютеризация в нефтехимической промышленности: тр. Первой междунар. науч.-практ. конф.* – Новополоцк: ПГУ, 1998. – С. 95–99.

92. Технология получения и исследование свойств стабилизированных полимерных композиций / Н. Р. Прокопчук [и др.] // *Полимерные композиты 98: сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 29–30 сент. 1998 г.* – Гомель: ИММС НАНБ, 1998. – С. 85–88.

93. Липлянин, П. К. К вопросу об определении эффективности стабилизаторов / П. К. Липлянин // *Каучук и резина.* – 1993. – № 5. – С. 53–54.

94. Синтез и исследование фосфор-, азотсодержащих соединений в качестве стабилизаторов полимеров / В. П. Прокопович [и др.] // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2007. – Т. 12, № 3. – С. 52–56.

95. Шашок, Ж. С. Атмосферостойкость эластомерных композиций, содержащих стабилизатор ДЦДМ // *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 23–25 нояб. 2003 г.* – Минск, 2003. – С. 287–288.

96. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. – М.: САНТ-ТМ, 2001. – 400 с.

97. Шашок, Ж. С. Разработка эластомерных композиций с использованием нового диаминового стабилизатора: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Ж. С. Шашок. – Минск: БГТУ, 1998. – 158 л.

98. Свибович, И. Н. Стабилизация эластомерных композиций пространственно-затрудненными аминами: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / И. Н. Свибович. – Минск: БГТУ, 2001. – 200 л.

99. Исследование эффективности новых противостарителей шинных резин / И. Н. Свибович [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: материалы конф., Минск, 27–28 окт. 1998 г. – Минск: БГТУ, 1998. – С. 180–182.

100. Тройнина, Н. Н. К вопросу о тепловом старении полиизопренов / Н. Н. Тройнина, А. Н. Чичварин, В. И. Молчанов. – Химическая промышленность, 2004. – Т. 81, № 4. – С. 172–173.

101. Эффективность антиозонантов в условиях статических нагрузок. Зависимость от степени деформации, содержания добавки и концентрации озона / А. А. Попов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – Т. 30, № 3. – С. 656–661.

102. Жовнер, Н. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров / Н. А. Жовнер, Н. В. Чиркова, Г. А. Хлебов. – Омск: Омск. обл. тип., 2003. – 276 с.

103. Свибович, И. Н. Новые стабилизаторы для шинных резин / И. Н. Свибович, Н. Р. Прокопчук // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: тез. докл. Междунар. конф. молодых ученых, Казань, 1998 г. – Казань: КГТУ, 1998. – С. 120.

104. Защита шинных резин стабилизаторами класса пространственно-затрудненных аминов / И. Н. Свибович [и др.] // Проблемы шин и резинокордных композитов: материалы симпоз. НИШП, Москва, 18–22 окт., 1999 г. – М., 1999. – С. 221–225.

105. Оценка эффективности новых импортозамещающих стабилизаторов в процессе термоокисления резин на основе НК / И. Н. Свибович [и др.] // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: материалы конф., Минск, 20–22 окт., 1999 г. – Минск: БГТУ, 1999. – С. 83–86.

106. Новые противостарители аминного типа / И. Н. Свибович [и др.] // Каучук к резина. – 1999. – № 6. – С. 12–15.

107. Исследование эффективности новых стабилизаторов для резин / И. Н. Свибович [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1998. – Вып. 6. – С. 29–33.

108. Новые стабилизаторы полимерных материалов / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: реф. докл. – М., 1998, – Т. 2, № 2. – С. 449.

109. Синтез и исследование эффективности новых стабилизаторов полимерных материалов / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: тез. докл. III науч.-техн. конф., Гродно, 25–26 июня 1998 г. – Гродно, 1998. – С. 194.

110. Прокопчук, Н. Р. Применение пространственно-затрудненных аминов в качестве противостарителей / Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, А. В. Касперович // Новые разработки в области производства изделий на основе эластомерных композитов: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 16–17 марта 2004 г. – М., 2004. – С. 68–69.

111. Применение смесей пространственно-затрудненных аминов, их производных и диафена ФП для стабилизации резин / И. Н. Свибович [и др.] // Весці НАН Беларусь Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2000. – № 4. – С. 33–38.

112. Свибович, И. Н. Оценка эффективности стабилизирующей системы, содержащей новый противостаритель / И. Н. Свибович, Н. Р. Прокопчук // Сырье и материалы для резиновой промышленности: тез. докл. VII Российской науч.-практ. конф. НИИШП, Москва, 15–19 мая 2000 г. – М., 2000. – С. 232–234.

113. Свибович, И. Н. Использование пространственно-затрудненных аминов в качестве стабилизаторов резин / И. Н. Свибович, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок // Эластомеры: материалы, технология, оборудование: тез. докл. 3-й Украинской междунар. науч.-техн. конф. резинщиков, Днепропетровск, 24–28 сент. 2000 г. – Днепропетровск, 2000. – С. 47.

114. Резины и термопласты стабилизированные пространственно-затрудненными аминами / И. Н. Свибович // Материалы, технологии, инструменты. – 2001. – Т. 6, № 2. – С. 20–24.

115. Свибович, И. Н. Влияние новых аминных стабилизаторов на термоокислительную стойкость и усталостную выносливость резин / И. Н. Свибович // МКХТ-99: тез. докл. XIII Междунар. конф. молодых ученых по химии и хим. технологии, Москва, 9–11 дек. 1999 г.: в 2 ч. – М.: РХТУ, 1999. – Ч. 2, вып. XIII. – С. 31.

116. Касперович, А. В. Использование нового стабилизатора в рецептуре резиновых смесей для формовых РТИ / А. В. Касперович, Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская // Резиновая промышленность: Продукция, Материалы, Технология, Инвестиции: материалы XI Всероссийской науч.-практ. конф. Москва, 23–25 мая 2005 г. – М., 2005. – С. 137–138.

117. Шашок, Ж. С. Применение стабилизатора МШ-66 в рецептуре резин на основе каучука специального назначения / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 28–30.

118. Касперович, А. В. Повышение теплостойкости эластомерных композиций на основе БНКС / А. В. Касперович [и др.] // Проблемы шин и резинотехнических композитов: материалы 16-го Международ. симпоз., Москва, 17–21 окт. 2005 г.: в 2 т. – М., 2005. – Т. 1. – С. 181–185.

119. Шашок, Ж. С. Сравнительная оценка эффективности нового стабилизатора ДЦДМ как антиоксиданта и противоутомителя шинных резин / Ж. С. Шашок, П. К. Липлянин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 1994. – Вып. II. – С. 74–76.

120. Шашок, Ж. С. Влияние строения стабилизатора на физико-механические показатели шинных резин / Ж. С. Шашок, П. К. Липлянин // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология». – 1996. – Вып. 3. – С. 106–109.

121. Липлянин, П. К. Влияние структуры стабилизатора на его защитные свойства в резинах / П. К. Липлянин, Ж. С. Шашок // Интеграция высшей школы, науки и производства: тез. докл. науч.-техн. конф., Днепропетровск, 1996 г. – Днепропетровск, 1996. – С. 33.

122. Кавун, С. М. О путях продления защитного действия стабилизаторов в шинах / С. М. Кавун, Ю. М. Генкина // Каучук и резина. – 2001. – № 2. – С. 26–30.

123. Кавун, С. М. Оптимизация состава смесового стабилизатора на основе N-изопропил, N'-фенил-*n*-фенилендиамин и кумилированных дифениламинов для применения в покровных резинах шин / С. М. Кавун, Ю. М. Генкина // Каучук и резина. – 1996. – № 2. – С. 8–12.

124. Использование пространственно-затрудненных аминов для защиты резин от действия повышенных температур и многократных деформаций / И. Н. Свибович [и др.] // Конференции по деструкции и стабилизации полимеров: тез. докл. IX Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 16–20 апр. 2001 г. – М., 2001. – С. 170–171.

125. Свибович, И. Н. Способ повышения усталостной выносливости шинных резин / И. Н. Свибович, Ж. С. Шашок, Н. Р. Про-

копчук // Проблемы шин и резинокордных композитов. Дорога, шина, автомобиль: материалы 12-го Междунар. симпоз., Москва, 15–19 окт. 2001 г. – М., 2001. – С. 131–135.

126. Свибович, И. Н. Защита резин от разрушения в условиях многократных деформаций / И. Н. Свибович, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Первая Всероссийская конф. по каучуку и резине: тез. докл., Москва, 26–28 февр. 2002 г. – М., 2002. – С. 209–210.

127. Прокопчук, Н. Р. Исследование влияния соединений класса стерически-затрудненных аминов на усталостную выносливость / Н. Р. Прокопчук, И. Н. Свибович, Ж. С. Шашок // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология: тез. докл. 9-й Российской науч.-техн. конф. резинщиков, Москва, 13–17 мая 2002 г. – М., 2002. – С. 216–217.

128. Свибович, И. Н. Повышение усталостной выносливости шинных резин соединениями класса ПЗА / И. Н. Свибович, Ж. С. Шашок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2002. – Вып. X. – С. 130–134.

129. Способ стабилизации резин на основе ненасыщенных каучуков: пат. РБ № 7217 / И. Н. Свибович, Н. Р. Прокопчук, С. А. Гугович, В. П. Прокопович, И. А. Климовцова // Дзярж. рэ-эстр вынаходстваў. – 2005. – 3 с.

130. Хромов, М. К. Усталостные свойства резин при длительном циклическом нагружении: тем. обзор / М. К. Хромов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. – 66 с.

131. Осошник, И. А. Производство резиновых технических изделий / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. – 972 с.

132. О влиянии старения на усталостные свойства резин на основе изопреновых каучуков / М. К. Хромов [и др.] // Каучук и резина. – 1995. – № 6. – С. 26–28.

133. Липлянин, П. К. Проблемы синтеза стабилизаторов комплексного действия / П. К. Липлянин, Ж. С. Шашок // Проблемы шин и резинокордных композитов. Дорога, шина, автомобиль: материалы 7-го Междунар. симпоз., Москва, 1996 г. – М., 1996. – С. 109–113.

134. Шашок, Ж. С. Сравнительная характеристика нового диаминового стабилизатора / Ж. С. Шашок // Материалы, технологии, инструмент. – 1998. – № 1. – С. 18–19.

135. Шашок, Ж. С. ДЦДМ – стабилизатор комплексного действия / Ж. С. Шашок, П. К. Липлянин // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1997. – Вып. V. – С. 78–82.

136. Шашок Ж. С. Исследование свойств шинных резин с применением стабилизатора ДЦДМ / Ж. С. Шашок, П. К. Липлянин, Н. Р. Прокопчук // Сырье и материалы для резиновой промышленности: тез. докл. V Российской науч.-практ. конф. НИИШП, Москва, 11–15 мая 1998 г. – М., 1998. – С. 213–214.

137. Липлянин, П. К. Использование стабилизатора ДЦДМ в шинных резинах / П. К. Липлянин, Ж. С. Шашок, П. В. Васильев // Новые разработки в области производства изделий на основе эластомерных композитов: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 16–17 марта 2004 г. – М., 2004. – С. 70–71.

138. Шашок, Ж. С. Новый диаминный стабилизатор ДЦДМ для шинных резин / Ж. С. Шашок, П. К. Липлянин, Н. Р. Прокопчук // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 27–28 окт. 1997 г. – Минск, 1997. – С. 43–45.

139. Зуев, Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации / Ю. С. Зуев. – М.: Химия, 1980. – 288 с.

140. Ушмарин, Н. Ф. Новые противостарители общего назначения для резиновых смесей / Н. Ф. Ушмарин, Н. И. Кольцов // Каучук и резина. – 2004. – № 4. – С. 12–17.

141. Стабилизация термопластов и эластомеров пространственно-затрудненными аминами / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2000. – Вып. VIII. – С. 17–29.

142. Rivlin, R. S. Aspect of Degradation and Stabilisation of Polymers / R. S. Rivlin, Tomas A.G. // J. Polim. Sci. – 1953. – Vol. 10, No. 3. – P. 291–294.

143. Пичугин, А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А. М. Пичугин. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.

144. Влияние компонентов стабилизирующей системы на кинетику расхода алкиларилпроизводных *n*-фенилендиамина при атмосферном старении / М. Ю. Токарев [и др.] // Каучук и резина. – 1990. – № 5. – С. 14–18.

145. Ильин, С. В. Масс-спектрометрические исследования продуктов фотохимического превращения стабилизаторов шинных резин и их смесей / С. В. Ильин, О. А. Сольяшинова, А. А. Мухутдинов // Каучук и резина. – 2004. – № 3. – С. 40–42.

146. Шашок, Ж. С. Влияние условий приготовления композиций антиоксидантов на озоностойкость шинных резин / Ж. С. Шашок, П. К. Липлянин // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1996. – Вып. IV – С. 48–53.

147. Махлис, Ф. А. Радиационная химия эластомеров / Ф. А. Махлис. – М.: Атомиздат, 1976. – 200 с.

148. Шашок, Ж. С. Технологические аспекты повышения озоностойкости шинных резин / Ж. С. Шашок, П. К. Липлянин // Сырье и материалы для резиновой промышленности: тез. докл. IV Российской науч.-практ. конф. НИИШП, Москва, 12–16 мая 1997 г. – М., 1997. – С. 54–56.



## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Задача определения сроков надежной эксплуатации или прогнозирования долговечности эластомеров на сегодня не менее важна, чем проблема повышения стойкости изделий за счет применения стабилизаторов. Создание достаточно прецизионных, научно обоснованных и приемлемых для практики методов оценки сроков хранения и эксплуатации полимерных изделий пока далеко от завершения [1–3].

Во-первых, в настоящий момент остро стоит проблема охраны окружающей среды: сокращение запасов природного сырья при одновременном накоплении полимерных отходов. Во-вторых, увеличение сроков хранения и эксплуатации полимерных изделий равносильно увеличению их производства и повышению качества. В связи с этим особое значение для практических целей имеет количественная оценка снижения долговечности эластомерных изделий в процессе их хранения и эксплуатации. Особенно важна точность определения сроков надежной эксплуатации, так как неполное использование ресурса изделия экономически нецелесообразно, а опоздание с заменой изделия может привести к нежелательным последствиям, а в некоторых случаях даже к аварийным ситуациям [3].

Основной подход к созданию новых методов для прогнозирования сроков службы эластомерных материалов заключается в определении критериальных параметров, которые являются чувствительными к изменениям материала в процессе старения и изменяются адекватно с параметрами, характеризующими работоспособность изделий, как при хранении, так и в условиях эксплуатации [4–7]. Для решения практических задач необходимы способы повышения скорости изменения выбранных критериальных параметров при условии сохранения в процессе испытания природы процессов, происходящих в материале при хранении и эксплуатации готовых изделий.

Методы определения долговечности эластомерных композиций, которые известны в настоящее время и широко используются на практике в Республике Беларусь и за рубежом, как правило, не позволяют учитывать всю совокупность факторов, действующих на материал при эксплуатации, и результатом этого являются значительно завышенные, нереальные значения долговечности. Кроме этого, большинство методов основано на длительных испытаниях, требующих больших затрат материальных и энергетических ресурсов. Таким образом, необходимы поиск новых критериальных параметров, связанных с временем деструкции эластомерных композиций, и создание на их основе оригинальных методов, позволяющих надежно прогнозировать долговечность эластомерных материалов.

### **2.1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СНИЖЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Одной из важнейших проблем, возникающих при старении эластомеров, является определение изменения физико-механических свойств при эксплуатации в реальных условиях. Практика показывает, что процесс старения связан с протеканием ряда химических и физических превращений, индивидуальную степень вклада которых достаточно трудно оценить. Это является одной из причин отсутствия до настоящего времени общей теории, построенной на основании результатов изучения отдельных микропроцессов и позволяющей разработать научно обоснованные и приемлемые для практики методы для прогнозирования изменения эксплуатационных свойств эластомерных композиций во времени.

Важнейшим эксплуатационным показателем для резин и изделий из них является долговечность. Для определения долговечности обычно проводят лабораторные испытания изделий или образцов соответствующей эластомерной композиции в приближенных к реальным условиям эксплуатации. Продолжительность таких испытаний достигает в ряде случаев нескольких лет. Однако в связи с расширением номенклатуры изделий и снижением сроков внедрения новых резинотехнических изделий необходима ускоренная оценка долговечности. Для решения этой задачи разрабатываются различные методы ускоренного определения долговечности эластомеров.

К таким методам определения долговечности резин, широко применяемым на практике в настоящее время, относится метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении по ГОСТ 9.713-86 [8]. Этот метод заключается в том, что старение образцов резин осуществляется в воздушной среде в свободном состоянии в течение различных сроков (от нескольких часов до нескольких месяцев) при разных повышенных температурах в интервале от 70 до 150°C для ускорения деструктивных процессов в резинах. Затем проводят испытания на растяжение при комнатной температуре через определенные сроки старения. По данным проведенных испытаний рассчитывают коэффициент старения, характеризующий зависимость скорости изменения показателя от температуры старения. Согласно этому методу, долговечность определяется временем, в течение которого коэффициент старения резины по прочности  $K_\sigma$  или относительному удлинению  $K_\epsilon$  достигает величины 0,5.

При применении данного стандартного метода по ГОСТ 9.713-86 для определения долговечности резин предполагается, что энергия активации термоокислительной деструкции  $U_0$  резин является величиной постоянной в широком интервале температур и определяется как среднеарифметическое значение величин  $E_{ст}$  (энергия активации процесса старения), найденных при разных температурах. Рассчитанные значения энергии активации деструкции по данным высокотемпературных испытаний закладываются затем в расчет долговечности резин при температуре, равной 298 К ( $\tau_{25}$ ). В результате получают, как правило, нереальные (значительно завышенные) значения  $\tau_{25}$ , которые могут использоваться, на наш взгляд, лишь для сопоставительного анализа при разработке новых рецептур.

Данный метод широко применяется на практике, но является трудоемким и длительным, требует значительного расхода материала.

В работе [9] был предложен способ определения долговечности эластомеров, включающий проведение термоокислительной деструкции образцов резин при тех же, что и в гостированном методе повышенных температурах, интервал которых составляет от 70 до 150°C.

Отличительной особенностью предложенного метода является оценка энергии активации термоокислительной деструкции  $U_0$  по температурной зависимости разрушающего напряжения  $\sigma_p(T)$ . При этом термоокислительная деструкция испытуемого материала проводится не в температурном, а в температурно-силовом

поле, то есть при дополнительном наложении поля растягивающего механического напряжения. Это позволяет ускорять деструктивные процессы, протекающие в испытуемом материале, значительно сокращать время оценки энергии активации процесса  $U_0$ , а следовательно, и время определения долговечности эластомерной композиции.

Таким образом, тепловое старение эластомерных композиций включает в себя проведение испытаний при одновременном воздействии на образец резины тепла, кислорода воздуха и механического растягивающего напряжения.

Предложенный авторами [9] метод прогнозирования долговечности эластомерных композиций основан на единой эмпирической зависимости, полученной на базе обширного экспериментального материала по определению долговечности резин по ГОСТ 9.713-86:

$$\tau = 10^{(\alpha \cdot U_0 - \beta)} \cdot e^{U_0 / (R \cdot T)}, \quad (2.1)$$

где  $U_0$  – потенциальный барьер активации при отсутствии напряжения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты, равные  $\alpha = -0,111 \pm 0,001$ ;  $\beta = -3,678 \pm 0,05$

Долговечность эластомерного материала зависит от энергии активации термоокислительной деструкции, которая является критериальным параметром. Величина этого параметра, в свою очередь, определяется температурой нулевой прочности, которая находится путем экстраполяции из температурной зависимости разрушающего напряжения.

Данная методика отличалась быстроедействием и имела ряд значительных отличий по сравнению с ГОСТ 9.713-86, но значения долговечности, полученные в ходе расчетов, были также высоки и измерялись сотнями и тысячами лет. Это связано с тем, что интервал температур испытания совпадал с интервалом высоких температур старения, рекомендуемых ГОСТ 9.713-86 для каждого типа эластомера, что приводило к искусственному завышению значений энергии активации деструкции и долговечности эластомеров.

Задача прогнозирования долговечности эластомерных композиций на сегодня не менее важна, чем проблема повышения стойкости за счет применения стабилизаторов. Для практических целей важное значение имеет повышение точности определения

долговечности для получения реальных значений сроков хранения и эксплуатации эластомерных композиций [2].

На рис. 2.1–2.3 представлена температурная зависимость разрушающего напряжения эластомерных композиций в широком интервале температур от 20 до 140°C с узким шагом по оси температур, составившим 10°C [10]. Как показано на рисунках, зависимость  $\sigma_p(T)$  не является прямолинейной в исследуемом температурном интервале, а имеет четко выраженный излом, который наблюдается для всех исследуемых эластомерных композиций. Излом зависимости  $\sigma_p(T)$  соответствует области температур 50–60°C для каучуков общего назначения и несколько смещается в область более высоких температур – 70–80°C для полярных каучуков. Для эластомерной композиции на основе комбинации каучуков СКН-26СМ с СКЭПТ-50 излом кривой наблюдается при 85°C.

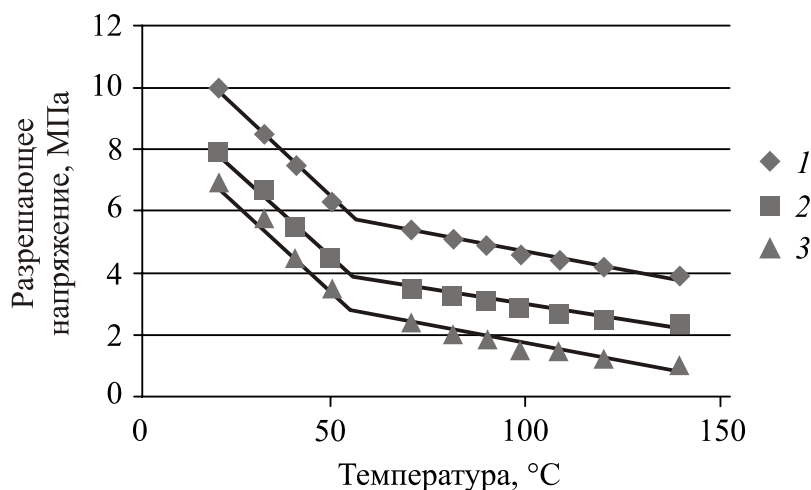


Рис. 2.1. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе: комбинации СКИ-3 с СКД (1); на основе СКЭП-50 (2); СКН-26 (3)

Так как наклон кривых зависимости  $\sigma_p(T)$  определяет температуру нулевой прочности  $T_0$ , а следовательно, и энергию активации термоокислительной деструкции  $U_0$ , то, очевидно, что в точках излома прямых происходит снижение скорости протекания термоокислительной деструкции резин, обусловленное заметным ростом энергии активации  $U_0$  в высокотемпературной области. Температурное положение точек излома на кривых зависимости  $\sigma_p(T)$  хорошо совпадает со значениями температуры релаксационного  $\lambda$ -перехода в резинах [11, 12].

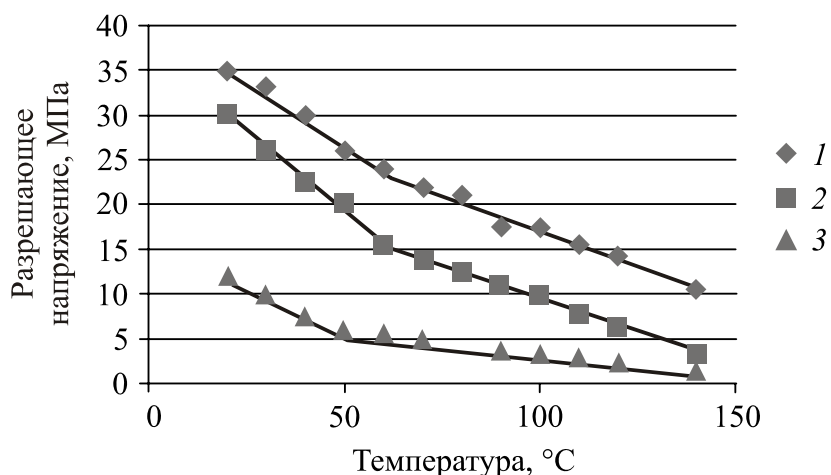


Рис. 2.2. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе: СКН-18 (сера, каптакс, ДФГ) (1); СКН-18 (Гексол 3В) (2); СКС-30 (3)

Резины представляют собой сложные многоуровневые полимерные системы, состоящие из структурных элементов различной природы, что приводит к большому разнообразию форм релаксационных процессов, которые полностью проявляются при действии на резину механических полей [13].

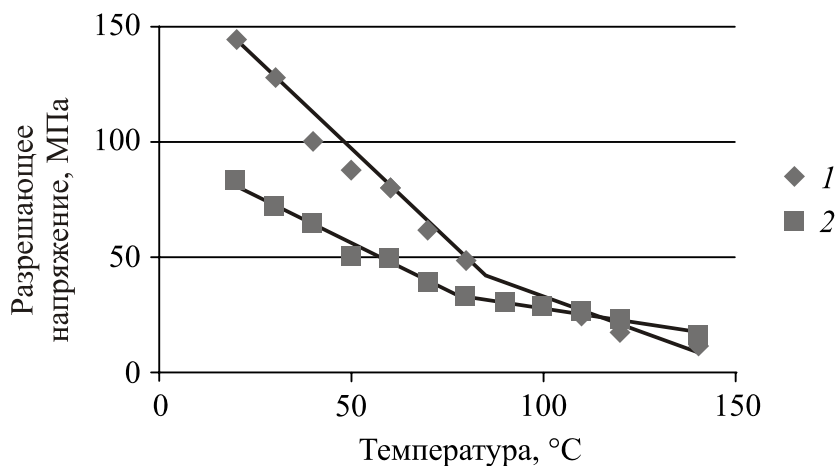


Рис. 2.3. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе: комбинации СКН-26 со СКЭПТ-50 (1); хлоропенового каучука (2)

$\lambda$ -Процессы релаксации наблюдаются выше температуры стеклования (обычно их три  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ) для эластомеров разного строения несшитых и сшитых. Энергия активации всех  $\lambda$ -процессов для данного эластомера одинакова (30–60 кДж/моль) и совпадает с

энергией активации вязкого течения линейного эластомера. Эти процессы связаны с подвижностью упорядоченных структурных элементов, характерных для надсегментальных и надмолекулярных структур. Это медленные (102–104 с при 300 К) физические релаксационные процессы в высокоэластическом состоянии полимера [11]. Поскольку время деформирования резин до разрушения при снятии зависимостей  $\sigma_p(T)$  составляет 50–300 с, то, очевидно, при температуре  $\lambda$ -перехода успевает произойти перестройка структурных элементов. После этой перестройки повышается температуростойкость резин, скорость снижения разрушающего напряжения от температуры замедляется, процесс термоокислительной деструкции протекает с большей энергией активации  $U_0$ .

Значения энергии активации деструкции и соответствующие им величины долговечности  $\tau_{25}$ , рассчитанные по участкам зависимости  $\sigma_p(T)$  до и после  $\lambda$ -перехода представлены в табл. 2.1. Значения  $\tau_{25}$ , найденные по данным низкотемпературных и высокотемпературных испытаний, имеют значительные отличия: от 7 (образец № 5) до 155 раз (образец № 6). При этом выявлено, что для резин на основе полярных каучуков (бутадиен-нитрильного и хлоропренового) эти различия значительно меньше, чем для резин на основе неполярных каучуков.

Таблица 2.1

**Зависимость энергии активации деструкции и долговечности резин при 25°C от типа эластомера, стабилизатора и температуры испытания**

Тип эластомера	Тип стабилизатора	Низкотемпературные испытания (20–60°C)		Высокотемпературные испытания (60–140°C)	
		$U_0$ , кДж/моль	лет	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет
Хлоропреновый	Диафен ФП, неозон	100	502	121	11 033
СКС-30АРКМ-15	–	88	86	105	1 059
СКН-26	–	89	100	106	1 205
СКН-18СМ	Диафен ФП	97	325	109	1 894
СКН-18	Диафен ФП, неозон, <i>n</i> -оксинеозон	105	735	118	7 198
СКИ-3 с СКДС	Ацетонанил Р, диафен ФП	91	135	127	20 722
СКЭП-50 с СКДС	–	92	157	122	12 823
СКН-26СМ с СКЭПТ-50	Ацетонанил Р, диафен ФП	97	325	115	4 574

Так,  $\tau_{25}$  образцов № 3, 4, 5 различаются в 12, 5 и 7 раз соответственно, в то время как образцов № 6 и № 7 – в 155 и 82 раза. Это связано, по-видимому, с тем, что полярные группы каучука препятствуют глубоким структурным перестройкам в  $\lambda$ -процессе при деформировании [10]. Этот вывод согласуется с полученными данными по изменению числа поперечных химических связей в резинах в процессе их деформации до разрушения при 20 и 100°C (табл. 2.2).

Таблица 2.2

**Изменение концентрации поперечных связей в резинах при воздействии на них температурно-силового поля**

Тип эластомера	Тип вулканизирующей группы	Количество поперечных связей в 1 см <sup>3</sup> вулканизата ( $\times 10^{19}$ )	
		$T_{исп} = 25^\circ\text{C}$	$T_{исп} = 100^\circ\text{C}$
СКС-30АРКМ-15	Сера, альтакс,ДФГ	25,6	35,0
СКН-26	Сера, каптакс	1,6	2,0
СКН-18СМ	Гексол 3В	6,0	8,0
СКН-18	Сера, альтакс,ДФГ	12,0	18,0
СКИ-3 с СКДС	Сера, сульфенамид Ц	16,0	34,0

Для всех резин релаксационный  $\delta'_c$ -процесс, обусловленный термомеханической окислительной деструкцией цепей каучука и узлов пространственной сетки [11], при 20 и 100°C протекает по разному. Образцы, разорванные при 100°C, имеют во всех случаях большее число поперечных связей, чем соответствующие образцы, подвергнутые разрыву при 20°C. Это связано с тем, что в процессе деформирования при температурах выше температуры релаксационного  $\lambda$ -перехода образуются дополнительные поперечные химические связи. В резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука дополнительное образование поперечных связей невелико, а в резинах на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКДС наблюдается увеличение их более чем в 2 раза.

Полученные абсолютные значения числа поперечных связей хорошо коррелируют с данными об эффективности вулканизирующих групп. Так, серная вулканизирующая группа, включающая двойную систему ускорителей со взаимной активацией – альтакс + дифенилгуанидин (ДФГ), способствует образованию наибольшего числа поперечных связей. Согласно полученным данным, не наблюдается корреляции долговечности резин  $\tau_{25}$  с концентрацией поперечных связей. Долговечность резин  $\tau_{25}$  преимущественно за-



висит от химического строения каучука, наличия и эффективности стабилизатора.

Долговечность  $\tau_{25}$  резин, рассчитанная по данным высокотемпературных испытаний, составляет тысячи и десятки тысяч лет (табл. 2.1), т. е. является нереальной. Вероятно, это происходит, по двум основным причинам. Во-первых, под действием температурно-силового поля при температурах выше температуры релаксационного  $\lambda$ -перехода происходит перестройка упорядоченных структур резины с образованием дополнительных поперечных связей, в результате чего повышается устойчивость резин к термомеханической окислительной деструкции. Во-вторых, механизм действия и расходования стабилизаторов в резинах при разных температурах до и после  $\tau_{25}$  перехода не одинаков.

Наибольший эффект стабилизации достигается при определенной температуре испытания или эксплуатации, в нашем случае вероятно, при высоких температурах в интервале 70–140°C. Поэтому величина энергии активации деструкции  $U_0$ , найденная по данным испытаний при  $T$  выше температуры  $\lambda$ -перехода, не может быть использована для расчетов долговечности при температурах до  $\lambda$ -перехода, например при 25°C.

К аналогичному выводу пришли авторы [13], показавшие, что прогнозирование срока службы полиэтилена с помощью уравнения Аррениуса по данным термического старения при различных температурах: 100, 110 и 120°C может приводить к ошибке примерно в 200 раз.

При проведении испытаний в интервале температур от 20 до 50°C структура материала под воздействием температурно-силовых полей не претерпевает существенных изменений до начала деструкции, что позволяет получить относительно низкие значения энергии активации процесса термоокислительной деструкции и, как следствие этого, более реальные значения долговечности эластомерных композиций.

Изучение зависимости долговечности резин от типа эластомера, наличия и эффективности стабилизатора (табл. 2.1) показало, что тип эластомера в значительной степени оказывает влияние на долговечность резин, которая колеблется от 86 до 1035 лет, т. е. более чем в 10 раз.

Так, долговечность на основе хлоропренового каучука, определенная по разработанной экспресс-методике [14], имеет очень

высокие значения  $\tau_{25}$  (502 года) по сравнению с параметрами  $\tau_{25}$  для резин на основе других исследуемых каучуков. Наличие атома хлора в молекулярных цепях каучука замедляет протекающие химические реакции. Атом С1, находясь в молекуле каучука в  $\alpha$ -положении к двойной связи, экранирует ее и делает ее менее реакционноспособной по сравнению с другими непредельными каучуками, сообщая при этом резинам более высокую химическую стойкость и стойкость к тепловому старению, по сравнению с резинами на основе других непредельных каучуков [15, 16]. По полученным данным резина на основе хлоропренового каучука (образец № 1) имеет повышенную устойчивость к термоокислительной деструкции в температурно-силовом поле, проявляющуюся в высоком значении энергии активации процесса (100 кДж/моль), а следовательно, и в высокой долговечности этой резины.

Резины на основе каучука СКС-30АРКМ-15 (образец № 2) имеют самую низкую энергию активации деструкции и долговечность, что, вероятно связано с их низкой температуростойкостью из-за высокой ненасыщенности и значительной разветвленности макромолекул каучука, аморфной структурой и неспособностью его к кристаллизации при растяжении [15–17].

Энергия активации деструкции и долговечность резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКДС (образец № 6) также не велики, хотя и несколько выше, чем у резин на основе СКС-30АРКМ-15. Это объясняется строением каучуков: стереорегулярностью, меньшей разветвленностью макромолекул по сравнению с бутадиен-стирольными каучуками, но высокой степенью ненасыщенности, а следовательно, повышенной склонностью к термоокислительной деструкции [16, 18, 19]. СКИ-3 обладает малой устойчивостью к окислению [15], но совмещение СКИ-3 с СКДС, который обладает повышенным сопротивлением к тепловому старению [16], способствует некоторому повышению стойкости к термоокислению резин на основе комбинации СКИ-3 с СКДС.

Резины на основе комбинации бутадиенового каучука с этиленпропиленовым (СКДС + СКЭПТ-50) имеют более высокую энергию активации деструкции и долговечность (образец № 7), чем резины на основе комбинации СКИ-3 с СКДС. Это объясняется высокой устойчивостью этиленпропиленового каучука к термоокислению ввиду малой ненасыщенности его макромолекул.

Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков СКН-18 и СКН-18СМ отличаются высокой энергией активации деструкции и долговечностью (образцы № 4 и № 5). Высокая стойкость этих резин к термоокислению по сравнению с резинами на основе СКИ-3, СКД и СКМ-30АРКМ-15 объясняется наличием полярных нитрильных групп и образованием при окислении промежуточных продуктов, являющихся ингибиторами окисления [16, 18, 20].

Введение в резины антиоксидантов оказывает существенное влияние на энергию активации деструкции и их долговечность. Сравнительный анализ представленных в табл. 2.1 данных показывает, что в отсутствие антиоксидантов резины на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26, обладающего высокой стойкостью к термоокислению по сравнению с каучуками общего назначения, характеризуются сравнительно невысокой энергией активации деструкции и долговечностью (образец № 3). Введение антиоксиданта диафена ФП в резины на основе СКН-18СМ приводит к резкому повышению энергии активации деструкции и долговечности резины в 3 раза (образец № 4). Введение комбинации антиоксидантов (диафен ФП + неозон Д + *n*-оксинеозон) в резины на основе бутадиен-нитрильного каучука еще в большей степени повышает энергию активации деструкции и долговечность резин, превосходящую резины без антиоксиданта (в 10 раз, образец № 5). Совмещение СКН-26 со СКЭПТ-50 и введение в эту систему антиоксидантов ацетонанила Р и диафена ФП позволяет получить резины с высокой долговечностью (образец № 8) [10].

Определение долговечности резин, содержащих новые стабилизаторы, позволяет получать сравнительную оценку эффективности действия защитных добавок различной природы [21, 22]. Исследование влияния производственного противостарителя диафена ФП и синтезированного ДЦДМ (дициклогексилдиаминодифенилметан) на долговечность эластомерной композиции для шин на основе натурального и бутадиенового каучуков экспресс-методом [23, 24] показало, что введение диафена ФП в эластомерную композицию существенно повышает ее долговечность, оказывая при этом незначительное упрочняющее действие (табл. 2.3). Новый стабилизатор ДЦДМ также мало влияет на механические свойства резины, но более эффективно способствует повышению долговечности резин. ДЦДМ при том же массовом содержании в композиции, что и диафен ФП (1,0 мас. ч.), превосходит последний по эффективности повышения долговечности резины более чем в 2,5 раза.

Таблица 2.3

## Изменение свойств эластомерной композиции для шин при ее стабилизации

№ образца	Стабилизатор	Количество, мас. ч.	Способ введения	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$\sigma_n$ , МПа	$T_0$ , °C	$\tau_{эф}$ , с	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_1/\tau_2$
1	–	–	–	23,4	480	135,7	83	101	95	1,0
2	Диафен ФП	1,0	порошок	23,5	500	141,0	100	86	99	1,78
3	Диафен ФП	1,5	порошок	21,2	510	129,3	90	95	97	1,28
4	ДЦДМ	1,0	гранулы 70°C	20,7	535	131,0	118	66	103	3,07
5	ДЦДМ	1,6	гранулы 70°C	21,7	540	138,9	125	66	105	4,1
6	ДЦДМ	2,4	гранулы 70°C	21,1	500	126,6	112	71	102	2,62
7	ДЦДМ	1,0	гранулы 115°C	24,2	475	139,2	130	56	106	4,73
8	ДЦДМ	1,6	гранулы 115°C	22,0	500	132,0	126	61	105	4,1
9	ДЦДМ	2,4	гранулы 115°C	20,6	520	127,7	122	67	104	3,5

Примечание.  $T_0$  – температура нулевой прочности;  $\tau_{эф}$  – эффективная долговечность образца при испытании на разрывной машине;  $\tau_1$  – долговечность стабилизированных образцов;  $\tau_2$  – долговечность нестабилизированных образцов.

Высокие абсолютные значения связаны с тем, что они соответствуют времени, в течение которого коэффициенты стойкости  $K_{\sigma}$  (или  $K_{\epsilon}$ ) образцов, находящихся в свободном состоянии при 25°C без воздействия иных внешних факторов, кроме воздуха и температуры, достигает 0,5.

Таким образом, энергия активации деструкции и долговечность резин зависят от химической природы каучука и наличия в них антиоксидантов. Полученные экспресс-методом данные о долговечности резин хорошо согласуются с существующими предложенными представлениями о влиянии на стойкость резин к термоокислительной деструкции химического строения каучука (регулярность структуры, разветвленность цепей, насыщенность основной цепи макромолекул, наличие полярных групп, кристаллизуемость), а также вводимой стабилизирующей системы, ее типа и состава [22].

## **2.2. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

### **2.2.1. Сопоставление снижения долговечности резины со временем ее теплового старения**

Пригодность любого изделия к эксплуатации в различных условиях обусловлена способностью материалов, используемых в изделии, сохранять свои свойства в течение определенного времени, т. е. их долговечностью [25]. Потеря исходных свойств эластомерного материала связана с воздействием в процессе эксплуатации комплекса различных факторов окружающей среды, что затрудняет создание методов испытаний, которые бы полностью имитировали совокупность всех воздействий. Изучение влияния отдельных факторов и их роли в общем процессе старения эластомерного материала является важнейшей проблемой технологии эластомеров [26, 27].

Проверка адекватности понижения долговечности резин при тепловом старении, т. е. принципа аддитивности или сложения долей разрушения, проведенная при использовании эластомерной композиции на основе полярного каучука СКН-26, позволила получить температурную зависимость разрушающего напряжения этих образцов в интервале температур 60–130°C, который вклю-

чал и температуры теплового старения (рис. 2.4) [10]. По данным зависимости были рассчитаны энергии активации термомеханической деструкции образцов  $U_0$  и долговечность (табл. 2.4) при 110, 120 и 130°C, т. е. при температурах предварительного старения.

Таблица 2.4

**Зависимость понижения долговечности эластомерной композиции на основе СКН-26 от времени и температуры теплового старения**

Условия старения		Температура испытания, °С	Исходный образец		Образец, подвергнутый старению		Потеря долговечности $\Delta\tau$ , сут
$T$ , °С	$\tau$ , сут		$U_0$ , кДж/моль	$\tau$ , сут	$U_0$ , кДж/моль	$\tau$ , сут	
—	—	110	110,7	43,3	—	—	—
—	—	120	110,7	17,9	—	—	—
—	—	130	110,7	7,7	—	—	—
110	7	110	—	—	109,2	39,7	3,6
110	13	110	—	—	106,0	33,0	6,7
120	3	120	—	—	109,6	17,0	0,9
120	7	120	—	—	105,2	13,7	3,3
130	1	130	—	—	110,0	7,5	0,2
130	2	130	—	—	106,8	6,6	0,9

Анализ представленных в таблице данных показал, что при малых временах старения расчетные значения понижения долговечности (потеря долговечности)  $\Delta\tau$  существенно ниже времени старения, т. е. адекватность соблюдается плохо. Согласно расчетам, долговечность резины после старения при 110°C в течение 7 сут понижается не на 7 сут, как это должно быть при неискаженном сложении долей разрушения, а только на 3,6 сут.

Потеря долговечности резины после старения при 120°C в течение 3 сут составляет 0,9 сут (17,9–17,0 сут) вместо ожидаемых 3 сут. Долговечность образцов, состаренных при 130°C в течение 1 сут ниже долговечности исходных образцов всего на 0,2 сут (7,7–7,5 сут). Из этого сопоставления следует, что с повышением температуры разница между расчетным понижением долговечности  $\Delta\tau$  и экспериментальным временем старения возрастает. Вероятно, это вызвано тем, что при температурах старения, рекомендованных ГОСТ 9.713-86, даже при малых временах старения наблюдается структурирование резины, что приводит: во-первых, к росту разрушающего напряжения (кривые 1, 2, 4–7 на рис. 2.4

расположены не ниже, а выше кривой 3, соответствующей исходному образцу), во-вторых, к замедлению скорости снижения долговечности по сравнению со временем старения [28–30].

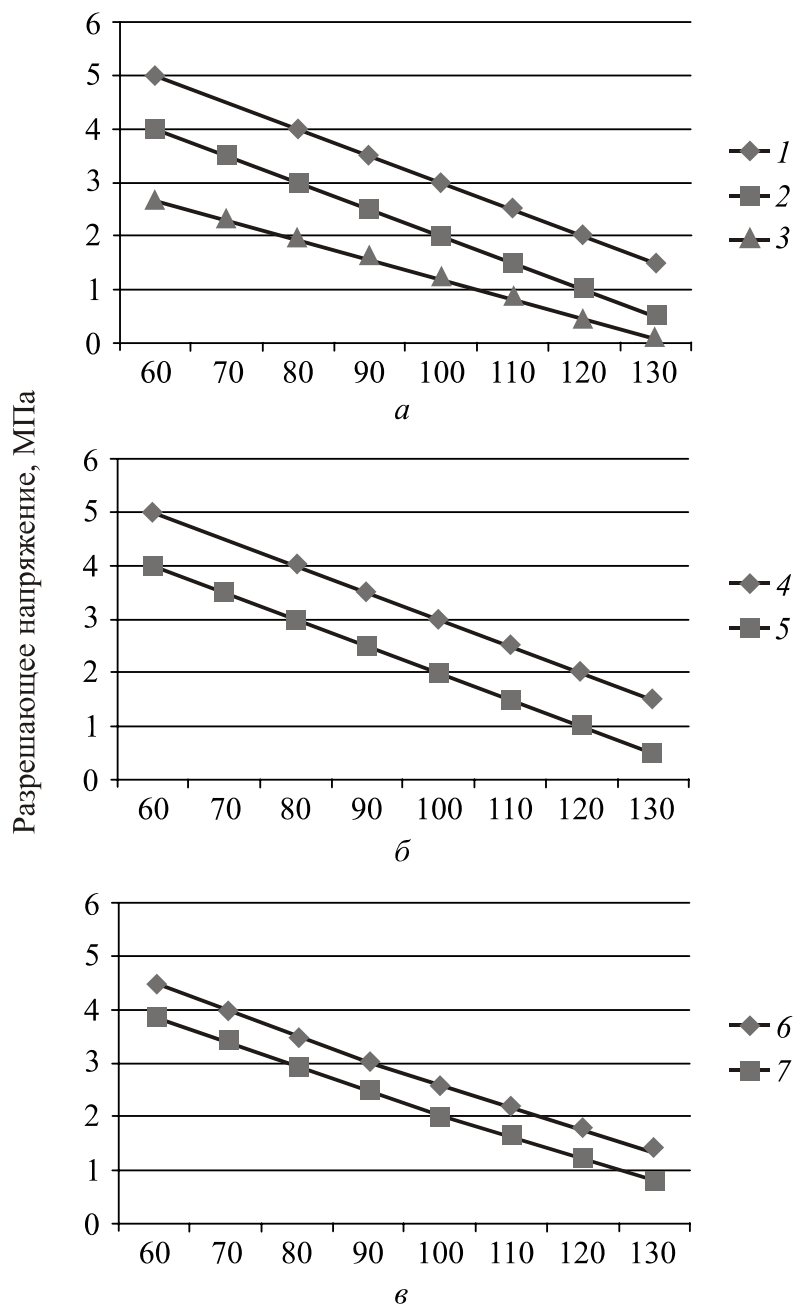


Рис. 2.4. Температурная зависимость разрушающего напряжения резины на СКН-26 при температуре старения 100°C (а) в течение 7 (1) и 13 (2) сут; 120°C (б) в течение 3 (4) и 7 (5) сут; 130°C (в) в течение 1 (6) и 2 (7) сут; исходный образец (3)

Таким образом, исследования подтвердили необходимость проведения низкотемпературных испытаний, т. е. в области температур от 20°C до температур релаксационного  $\lambda$ -перехода в эластомерах, при прогнозировании долговечности.

Вместе с тем, если сопоставлять полученные результаты только для образцов эластомерных композиций, подвергнутых тепловому старению в течение разного времени, то из зависимостей (рис. 2.4) видно, что образцы мало отличаются структурой. Кривые зависимости разрушающего напряжения от температуры испытания для разных температур старения практически параллельны, что указывает на постоянство структурно-чувствительного коэффициента в уравнении Журкова – Бартенева, характеризующего зависимость долговечности от температуры и механического напряжения [11]:

$$\tau = A(\sigma \cdot T) \cdot e^{\left(\frac{U_0 - \omega \cdot \beta \cdot \sigma}{K \cdot T}\right)}, \quad (2.2)$$

где  $A(\sigma, T) \sim kT(\nu_0 \omega \beta \sigma)$ ,  $\nu_0$  – частота колебаний атома в твердом теле;  $U_0$  – потенциальный барьер активации при отсутствии напряжения;  $\omega$  – элементарный объем разрушения;  $\beta$  – коэффициент концентрации напряжения;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Полученные данные позволяют предполагать, что все исследуемые эластомерные композиции различаются по молекулярной массе без существенного изменения плотности упаковки макромолекул [10]. Иными словами, на деструктивные процессы при всех режимах проведения теплового старения не накладываются процессы структурирования. В результате расчетное понижение долговечности хорошо согласуется со временем старения: при 110°C времени старения 6 сут (13–7 сут) соответствует  $\Delta\tau = 6,7$  сут (39,7–33,0 сут); при 120°C времени старения 4 сут (7–3 сут) соответствует  $\Delta\tau = 3,3$  сут; при 130°C времени старения 1 сут (2–1 сут) соответствует  $\Delta\tau = 0,9$  сут (7,5–6,6 сут). Отклонения расчетных значений  $\Delta\tau$  от экспериментального времени ускоренного старения не превышают 10–17%.

Таким образом, проведенные исследования выявили, что разработанный экспресс-метод [14] определения реальной долговечности эластомерных композиций позволяет с хорошей точностью зафиксировать долю разрушения (потерю долговечно-



сти), вызванного их тепловым старением при различных температурах (совместным воздействием кислорода воздуха и температуры) [31].

### 2.2.2. Сопоставление снижения долговечности резин с температурой теплового старения

Оценка изменения энергии активации термоокислительной деструкции и долговечности эластомерных композиций в результате теплового старения при повышенных температурах, проведенная для шинных резин на основе каучуков, отличающихся строением молекулярной цепи (НК, СКМС-30АРКМ-15 и комбинации СКИ-3 с СКД), позволила получить температурные зависимости разрушающего напряжения  $\alpha_p$  в интервале температур от 20 до 50°C резин, подвергнутых предварительному тепловому старению при 100 и 110°C и различной продолжительности.

Выбор температурных режимов испытания был обусловлен тем, что для каучуков общего назначения при температурах выше 110°C происходят изменения не только скорости, но и природы протекающих химических реакций [32].

На рис. 2.5–2.7 представлены результаты исследования резин, подвергнутых тепловому старению при температуре 100°C в течение 7, 9 и 13 сут.

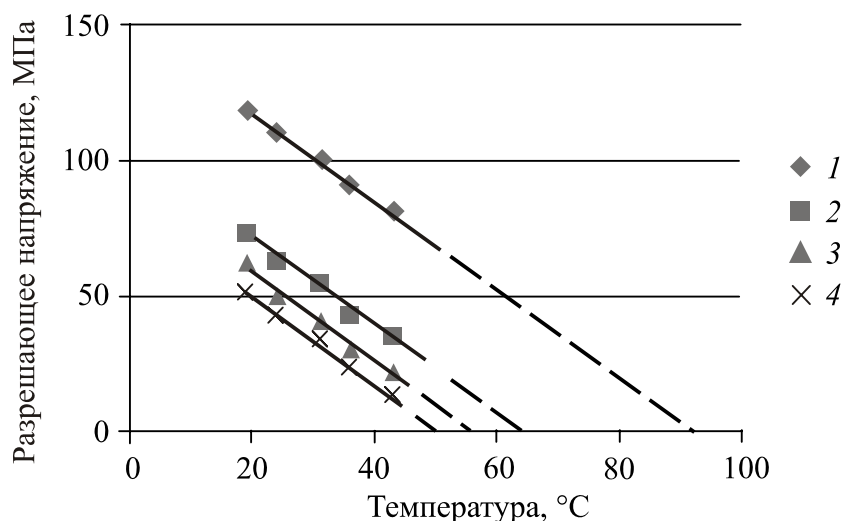


Рис. 2.5. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе НК, подвергнутых тепловому старению при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 7 (2), 9 (3) и 13 (4) суток; исходный образец (1)

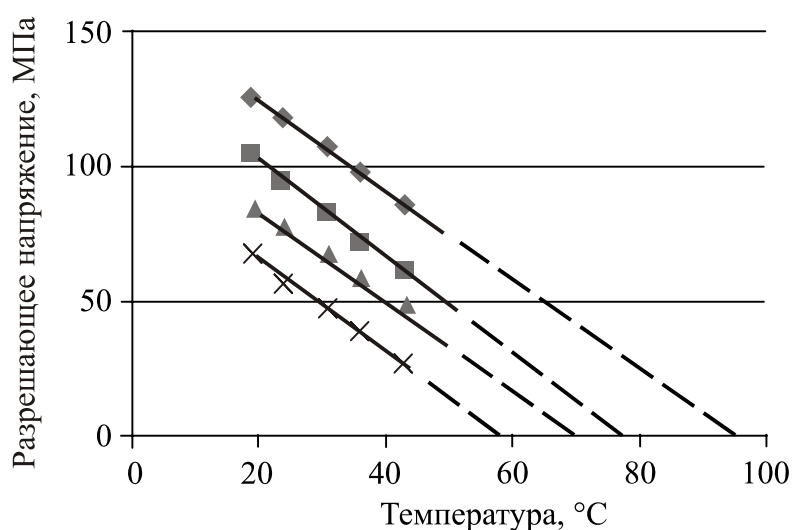


Рис. 2.6. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе СКМС-30АРКМ-15, подвергнутых тепловому старению при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 7 (2), 9 (3) и 13 (4) суток; исходный образец (1)

Как видно из представленных данных, зависимость  $\alpha_p(T)$  имеет линейный характер. С увеличением продолжительности старения происходит снижение разрушающего напряжения резин, но при этом сохраняется наклон линий и их параллельность. Это свидетельствует о неизменности структурно-чувствительного коэффициента в уравнении Журкова – Бартенева, характеризующего зависимость долговечности от температуры и механического напряжения [33].

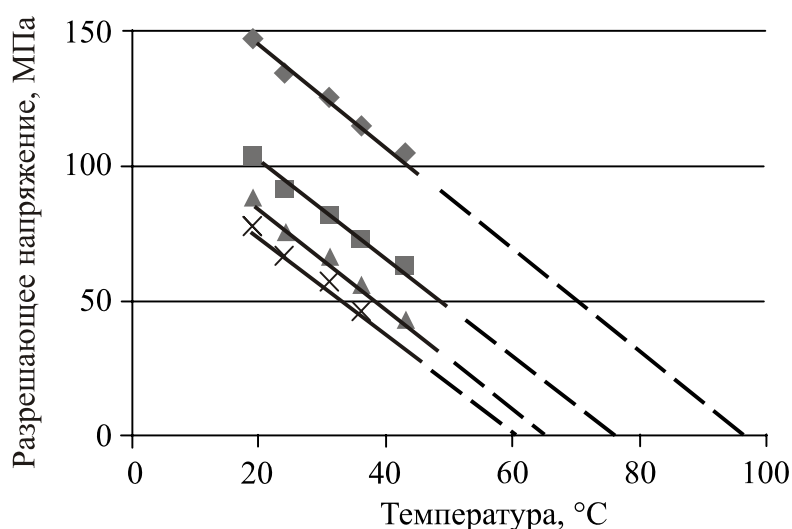


Рис. 2.7. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе SKI-3 с СКД, подвергнутых тепловому старению при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 7 (2), 9 (3) и 13 (4) суток; исходный образец (1)

Такая зависимость разрушающего напряжения от температуры и продолжительности теплового старения наблюдается для всех исследуемых резин, независимо от типа каучука.

Из представленных зависимостей  $\alpha_p(T)$  линейной экстраполяцией к оси температур были найдены значения  $T_0$  и рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции  $U_0$  резин и их долговечности  $\tau_{25}$  (табл. 2.5).

Таблица 2.5

**Влияние теплового старения при температуре 100°C  
на долговечность эластомерных композиций**

Тип каучука в резине	Продолжи- тельность ста- рения, сут	$\sigma$ , МПа	$U_0$ , кДж/мол ь	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau_{25}$ , лет (%)
НК	0	113	95	230	0
	7	72	90	95	135 (59)
	9	52	85	58	172 (75)
	13	43	84	50	180 (79)
СКМС-30 АРКМ-15	0	121	97	326	0
	7	101	92	146	179 (55)
	9	83	89	86	239 (74)
	13	63	86	71	254 (78)
СКИ-3 с СКД	0	143	99	418	0
	7	100	94	192	208 (52)
	9	84	90	113	285 (72)
	13	76	89	94	324 (77)

Как показывает анализ данных, с увеличением продолжительности теплового старения резин происходит снижение разрушающего напряжения и энергии активации термоокислительной деструкции. Ранее было установлено [29, 30], что энергия активации термоокислительной деструкции эластомерной композиции зависит от химического строения, состава и структуры полимера. Она определяется энергетикой разрушения химических связей в поле межмолекулярных взаимодействий и включает две составляющие, отражающие вклад химических и межцепных связей.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 2.5 относительно типа каучука в эластомерной композиции, показывает, что наибольшей энергией активации термоокислительной деструкции  $U_0$  обладают резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКД, что наблюдается при всех временах теплового старения. Это, ве-

роятно, объясняется образованием в композиции на основе комбинации СКИ-3 с СКД особой структуры взаимопроникающих сеток, что приводит к снижению молекулярной подвижности и замедлению процессов окисления в твердой фазе [15].

Энергия активации термоокислительной деструкции резин на основе бутадиен-стирольного каучука выше по сравнению с энергией активации деструкции резин на основе изопренового натурального каучука, что, возможно, связано с большей устойчивостью СКМС-30АРКМ-15 к термоокислению [34] и более высоким межмолекулярным взаимодействием в бутадиен-стирольном каучуке по сравнению с изопреновыми [17].

Величина долговечности  $\tau_{25}$  эластомерных композиций, так же как и энергия активации термоокислительной деструкции, зависит от типа каучука в их составе. Так, большей долговечностью обладают резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКД, а более низкая долговечность наблюдается у резин на основе изопренового натурального каучука. Такая зависимость прослеживается при всех продолжительностях предварительного теплового старения. При этом по потере долговечности  $\tau_{25}$  эластомерные композиции в зависимости от типа каучука в их составе располагаются в такой последовательности: СКИ-3 с СКД < СКМС-30АРКМ-15 < НК [10].

Проведенные аналогичные исследования при температуре теплового старения 110°C в течение 5, 7 и 9 сут позволили также получить данные об изменении энергии активации термоокислительной деструкции и долговечности эластомерных композиций. На основании полученных температурных зависимостей разрушающего напряжения резин в интервале температур от 20 до 50°C были проведены расчеты энергии активации термоокислительной деструкции  $U_0$  резин и их долговечности  $\tau_{25}$  исследуемых композиций (табл. 2.6).

Увеличение температуры теплового старения резин, независимо от типа каучука, приводит к повышению значений потерь долговечности  $\Delta\tau_{25}$ , что свидетельствует о влиянии температурного фактора на протекание процессов термоокисления в резинах [10]. Анализ представленных данных показывает, что наибольшей энергией активации деструкции и долговечностью обладают резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКД, а наименьшей – резины на основе НК, аналогично изменению указанных парамет-

ров для резин, подвергнутых тепловому старению при температуре 100°C. При повышении температуры теплового старения от 100 до 110°C происходит значительное увеличение потери долговечности для всех типов исследуемых эластомерных композиций.

Таблица 2.6

**Влияние теплового старения при температуре 110°C  
на долговечность эластомерных композиций**

Тип каучука в резине	Продолжи- тельность старения, сут	$\sigma$ , МПа	$T_0$ , °C	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau_{25}$ , лет (%)
НК	0	113	92	95	230	0
	7	56	52	86	65	165 (72)
	9	29	45	83	40	190 (83)
	13	28	40	82	30	200 (87)
СКМС-30 АРКМ-15	0	121	94	97	326	0
	7	72	65	88	93	232 (71)
	9	65	60	86	65	260 (80)
	13	48	50	84	46	280 (87)
СКИ-3 с СКД	0	143	100	99	418	0
	7	74	64	88	124	276 (69)
	9	56	50	86	88	312 (78)
	13	40	44	84	64	336 (84)

Таким образом, энергия активации термоокислительной деструкции и долговечность резин зависят от химической природы каучуков, входящих в их состав [10].

### **2.2.3. Влияние концентраций озона на долговечность эластомерных композиций**

Эксплуатация изделий из эластомеров в атмосферных условиях связана с деструкцией этих материалов веществами, содержащимися во внешней среде в концентрациях, характерных для каждого компонента. Одним из сильных агрессивных факторов, разрушительно действующих на эластомеры, является озон.

Основным источником озона является его слой в атмосфере с максимальной концентрацией на высоте около 80 км от поверхности земли [35], образующийся в результате воздействия на кислород солнечной радиации.

Озон обладает повышенной активностью по сравнению с молекулярным кислородом, так как он легко диссоциирует с выделением атомарного кислорода. Химическое взаимодействие озона с двойными связями макромолекул каучуков приводит к их разрыву и образованию трещин на поверхности образца, если он находится в условиях статического или динамического нагружения [36]. В то же время на поверхности каучука в отсутствие нагрузок обычно не наблюдается никаких физических изменений, хотя известно, что первичные химические реакции озона с каучуком протекают с одинаковой скоростью как при действии нагрузок, так и без них. В отсутствие напряжения деструкции подвергаются только до 6% прореагировавших с озоном молекул каучука [37], в то время как под действием растягивающих напряжений при одновременном воздействии на материал агрессивной среды, в частности озона, резко ускоряется разрушение материала.

Деструкция ненасыщенных соединений под действием озона протекает по закону случая в результате атаки озоном двойной связи и последующего образования озонидов [38], которые весьма неустойчивы и самопроизвольно или под влиянием разнообразных агентов распадаются с разрывом молекулярной цепи в месте присоединения озона. При этом образуются карбоновые кислоты, альдегиды или кетоны. Таким образом, по продуктам разложения озонидов можно судить о строении соответствующего ненасыщенного полимера.

Скорость разрушения напряженных резин при небольших напряжениях, характерных для эксплуатации, в первую очередь определяется возможностью химического взаимодействия полимера с озоном. Наиболее стойкими являются насыщенные каучуки (фторкаучуки, силиконовые, этиленпропиленовые), менее стойкими – каучуки с малой ненасыщенностью (бутилкаучук) и нестойкими – ненасыщенные эластомеры с двойными связями в основной цепи (натуральный изопреновый каучук НК, бутадиен-нитрильный БНК, бутадиен-стирольный БСК) [33].

Кроме того, на сопротивление озонному растрескиванию оказывает влияние физическая структура полимера – способность к молекулярной ориентации и подвижность макромолекул. Существует критическая деформация, при которой разрушение происходит с наибольшей скоростью. Благодаря молекулярной ориентации в резинах при больших деформациях разрушение замедляется,

поскольку трещины располагаются вдоль направления растяжения, при малых деформациях – перпендикулярно к нему [33, 39].

Снижение молекулярной подвижности макромолекул при понижении температуры вызывает резкое повышение стойкости резин к озонному растрескиванию как вследствие развития процесса стеклования (при температурах на 15–20°C выше температуры стеклования), так и вследствие развития процесса кристаллизации [40, 41].

Для оценки изменения энергии активации деструкции и долговечности резин под действием озона была исследована температурная зависимость разрушающего напряжения  $\sigma_p$  в интервале температур от 20 до 50°C шинных резин, подвергнутых действию озона различной концентрации. Полученные графические зависимости  $\sigma_p(T)$  имели линейный характер [10]. На основании полученных данных линейной экстраполяцией к оси температур были найдены значения  $T_0$  и рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции  $U_0$  резин и их долговечности  $\tau_{25}$ .

С увеличением концентрации озона разрушающее напряжение уменьшается; при этом наклон линий сохраняется. Это указывает на то, что воздействие озона, независимо от его концентрации практически не меняет плотность упаковки молекулярных цепей эластомера. Снижение же разрушающего напряжения связано с деструкцией молекул каучука при озонировании, которое возрастает с увеличением концентрации озона, что согласуется с литературными данными [40, 42]. Такая зависимость разрушающего напряжения от температуры и концентрации озона характерна для всех исследуемых резин, независимо от типа каучука в их составе [10].

Полученные результаты (табл. 2.7) показали, что с увеличением разрушающего напряжения резин возрастают энергия активации термоокислительной деструкции и долговечность. Величина этих показателей зависит от типа каучука. Наибольшей энергией активации и долговечностью обладают резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКД ввиду образования взаимопроникающих сеток, стабилизирующих структуру резины. В свою очередь, параметры  $U_0$  и  $\tau_{25}$  у резин на основе СКМС-30АРКМ-15 выше по сравнению с резинами на основе НК, что связано с большим межмолекулярным взаимодействием бутадиен-стирольных каучуков по сравнению с изопреновыми [17].

Энергия активации деструкции и долговечность исследуемых резин на основе различных каучуков зависят от концентрации озона и снижаются с ее увеличением независимо от типа каучука. Это связано с близкой реакционной способностью кристаллизирующихся изопреновых каучуков НК и СКИ-3 и аморфных СКМС-30АРКМ-15 и СКД к озону [35].

Таблица 2.7

**Влияние различных концентраций озона на долговечность резин**

Тип каучука в резине	Концентрация озона	$\sigma$ , МПа	$T_0$ , °С	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau_{25}$ , лет (%)
НК	–	113	89	95	230	0
	$5 \times 10^{-4}$	95	77	92	142	88 (38)
	$10^{-3}$	83	70	92	124	106 (46)
	$10^{-2}$	69	60	88	92	138 (60)
СКМС-30 АРКМ-15	–	121	97	97	326	0
	$5 \times 10^{-4}$	110	87	95	230	96 (29)
	$10^{-3}$	103	83	94	204	122 (37)
	$10^{-2}$	98	80	93	176	150 (46)
СКИ-3 с СКД	–	143	100	99	418	0
	$5 \times 10^{-4}$	123	92	96	281	137 (32)
	$10^{-3}$	113	80	95	245	173 (41)
	$10^{-2}$	92	73	94	200	218 (52)

Однако потеря долговечности  $\Delta\tau_{25}$  зависит от типа каучука. Наибольшие значения данного показателя наблюдаются у резин на основе НК (38–60%). Резины на основе СКМС-30АРКМ-15 заметно стабильнее к действию озона. Потеря их долговечности составляет 29–46%, что связано с большим межмолекулярным взаимодействием в эластомере. У резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД, обладающих более высокими параметрами  $\sigma_p$ ,  $U_0$  и  $\Delta\tau_5$  по сравнению с резинами на основе НК и СКМС-30АРКМ-15, потеря долговечности составляет 32–112%, что ниже по сравнению с резинами из НК, но выше, чем у резин СКМС-30АРКМ-15. Данные изменения озоностойкости резин связаны с влиянием рецептуры резин. В резинах на основе СКИ-3 с СКД содержится полуактивный технический углерод марки П-514 и повышенное содержание жидкого пластификатора масла ПН-6 [10], что и приводит к снижению озоностойкости и долго-



вечности таких резин. Это согласуется с данными работ [43, 44], показывающими, что при введении пластификатора сопротивляемость резин озонному разрушению уменьшается. Увеличение потери долговечности, связанное с повышением содержания пластификатора в резине и с введением полуактивного наполнителя вместо активного, приводит к увеличению молекулярной подвижности и повышению реакционной способности молекул каучука в твердой фазе [34].

Свидетельством объективности учета влияния озона окружающей среды на долговечность резин с помощью экспресс-метода [14, 45] может служить представленная зависимость долговечности исследуемых резин от концентрации  $C$  озона в координатах  $\lg t - \lg C$  (рис. 2.8), из которой видно, что экспериментальные точки кладутся на прямые линии, угол наклона которых характеризует скорость понижения долговечности.

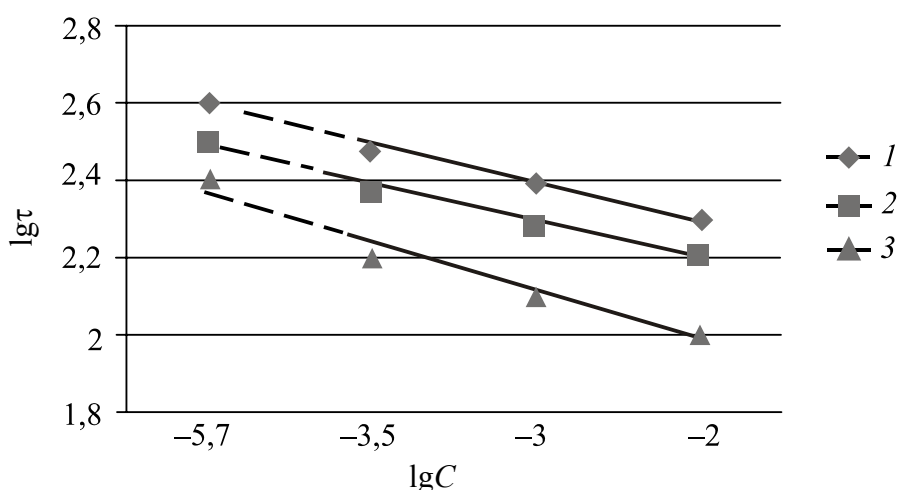


Рис. 2.8. Зависимость долговечности эластомерных композиций на основе СКИ-3 с СКД (1), СКМС-30АРКМ-15 (2) и НК (3) от концентрации озона

Этот угол возрастает в ряду СКМС-30АРКМ-15 < СКИ-3 и СКД < НК. Эта зависимость согласуется с данными по озоностойкости резин, приведенными в табл. 2.7.

Следует отметить, что линейная экстраполяция зависимостей  $\lg t - \lg C$  к значению концентрации озона окружающего воздуха, равной  $3 \cdot 10^{-6}$  об. %, приводит к величинам долговечности исходных неозонированных по ГОСТ 6949-63 образцов, что наглядно показано из рис. 2.9.

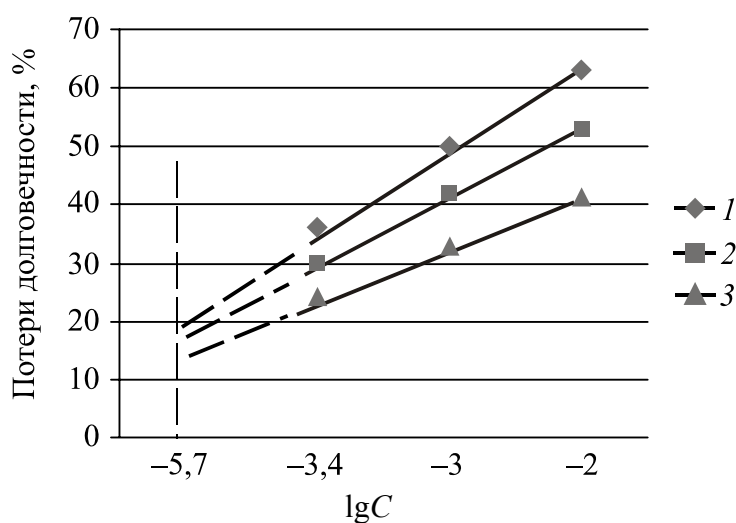


Рис. 2.9. Зависимость потери долговечности эластомерных композиций на основе НК (1), СКМС-30АРКМ-15 (2) и комбинации СКИ-3 с СКД (3) от концентрации озона

Потеря долговечности резин при концентрации озона  $3 \cdot 10^{-6}$  об. % составляет 2–5%, т. е. близка к нулю. Очевидно, что выдержка образцов резин на воздухе при деформации растяжения 20%, которая была принята при испытаниях, в течение 20 мин не может существенно сказаться на их долговечности.

#### 2.2.4. Влияние различной продолжительности воздействия озона на долговечность эластомерных композиций

Результаты исследований, полученные при различной продолжительности озонирования резин и постоянной концентрации озона  $10^{-3}$  об. % на изменение энергии активации  $U_0$  и долговечности  $\tau_{25}$  резин позволили выявить, что долговечность и потери долговечности резин зависят от продолжительности озонирования и типа каучука в резине [10]. На основании зависимостей разрушающего напряжения резин от температуры и долговечности от продолжительности озонирования, имеющих линейный характер, были найдены значения  $T_0$  и рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции  $U_0$  резин и их долговечности  $\tau_{25}$ .

Полученные расчетные данные (табл. 2.8) показывают, что наибольшей энергией активации и долговечностью обладают резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД при всех значениях продолжительности озонирования. Параметры  $U_0$  и  $\tau_{25}$  ре-

зин на основе СКМС-30АРКМ-15 выше по сравнению с резинами из НК. При этом следует отметить, что результаты, полученные при одной концентрации озона и различной продолжительности озонирования (табл. 2.8), хорошо согласуются с результатами, полученными при одном времени озонирования и различной концентрации озона (табл. 2.7).

Таблица 2.8

**Влияние продолжительности воздействия озона  
концентрацией  $10^{-3}$  об. % на долговечность резин**

Тип каучука в резине	Продолжи- тельность озонирова- ния, мин	$\sigma_p$ , МПа	$T_0$ , °C	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau_{25}$ , лет (%)
НК	–	113	90	95	230	0
	10	84	71	90	117	113 (49)
	20	65	60	88	84	146 (63)
	30	61	58	87	76	154 (67)
	40	52	54	86	61	169 (73)
	50	47	51	85	54	176 (77)
СКМС-30 АРКМ-15	–	121	95	97	326	0
	10	98	80	93	191	135 (41)
	20	81	68	91	122	204 (63)
	30	75	63	89	99	227 (70)
	40	66	60	88	92	234 (72)
	50	58	55	87	74	252 (77)
СКИ-3 с СКД	–	143	100	99	418	0
	10	129	92	96	282	136 (33)
	20	120	85	95	228	199 (46)
	30	105	80	94	190	228 (55)
	40	95	75	93	165	253 (61)
	50	88	70	92	145	273 (65)

Более резкое падение долговечности наблюдается при малом времени озонирования, что свидетельствует о значительной деструкции резин на начальной стадии озонирования (рис. 2.10). С увеличением продолжительности озонирования падение долговечности снижается, что, по-видимому, связано с замедлением деструктивных процессов на глубоких стадиях разложения полимеров [10].

В резинах на основе комбинации каучуков потеря долговечности в исследуемом интервале продолжительности озонирования

наблюдается в меньшей степени (33–65%), чем в резинах на основе индивидуальных каучуков НК и СКМС-30АРКМ-15, где потеря долговечности соответственно 49–77% и 41–77%. При этом резины на основе СКМС-30АРКМ-15 при малой продолжительности озонирования (10 мин) более стабильны к действию озона по сравнению с резинами из НК. Однако с увеличением продолжительности озонирования потеря долговечности резин из НК и СКМС-30АРКМ-15 остается практически на одном уровне.

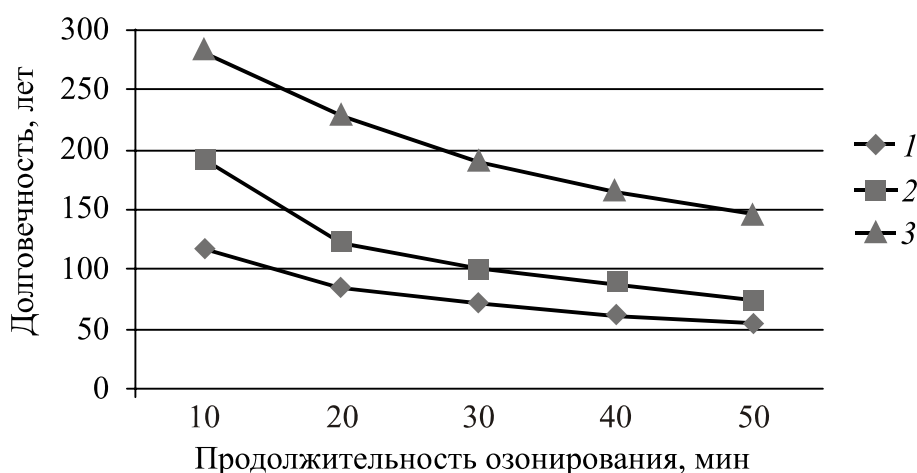


Рис. 2.10. Зависимость долговечности резин на основе: комбинации СКИ-3 с СКД (1), СКМС-30АРКМ-15 (2) и НК (3) от продолжительности озонирования

Таким образом, полученные данные показывают, что озон, как агрессивная сильнодействующая среда, понижает долговечность эластомерных композиций при проведении ускоренных испытаний по ГОСТ 6949-63 на 40–60% [10].

### 2.2.5. Влияние УФ-облучения на долговечность резин

У поверхности Земли наиболее активное влияние на стойкость эластомеров оказывает ультрафиолетовая часть солнечного спектра с длиной волны 0,29–0,35 мкм (2900–3500 А), энергия которой достаточна для разрушения макромолекулы по связи С–С. При большей длине волны разрушение может произойти только при одновременном действии химических агентов (например, кислорода), что практически и происходит. Относительная интенсивность отдельных областей солнечного спектра изменяется в

довольно широких пределах в зависимости от положения Солнца и условий поглощения света в атмосфере.

Фотоокисление является основным процессом, вызываемым светом при эксплуатации резин в атмосферных условиях. Протекающие фотохимические превращения являются одним из наиболее разрушительных видов старения резин.

Проведенные исследования показали, что механизм процесса фотоокисления карбоцепных полимеров в значительной степени аналогичен механизму термоокисления. Процесс протекает по цепному механизму с участием свободных макрорадикалов, иницируемых светом [46–48].

Образующийся при окислении полимера гидропероксид также разлагается на свободные радикалы. В результате фотоокисления эластомеров образуются продукты, содержащие гидроксильные, карбоксильные и альдегидные группы, процесс сопровождается их деструкцией (преобладает в полиизопрене) и структурированием (преобладает в полибутадиене).

Серный вулканизат полиизопрена также окисляется по цепному механизму, но с более короткими цепями, чем в каучуке. Уменьшение цепи, возможно, связано с наличием в вулканизате серосодержащих групп, ингибирующих окисление [40].

Светостойкость эластомеров в значительной степени зависит от ненасыщенности молекулы. По убывающей скорости фотоокисления эластомеры можно расположить в ряд, который качественно совпадает с уменьшением содержания двойных связей: НК, бутадиеновый > бутадиен-стирольный > бутилкаучук > полиизобутилен. Бутилкаучук, однако, менее стоек к действию света, чем следовало ожидать в соответствии с его малой ненасыщенностью. Значительной светостойкостью характеризуются резины из фтор- и силоксановых каучуков.

В технических резинах процесс фотоокисления сильно осложнен присутствующими в ней обязательными ингредиентами, являющимися фотосенсибилизаторами (оксид цинка, антиоксиданты и др.) [49, 33]. В сложных системах, включающих большое число компонентов, активных по отношению к свету и друг к другу, исследование фотовоздействия сильно осложнено и не поддается простому количественному описанию. В резинах роль фотосенсибилизаторов (инициирующих окисление) играют ингредиенты, поглощающие свет в видимой и ближней УФ-области. К ним отно-

сятся из наполнителей – диоксид титана, литопон; из активаторов вулканизации – оксид цинка; из ускорителей вулканизации – дифенилгуанидин; из антиоксидантов – фенил-β-нафтиламин, альдоль-β-нафтиламин, дитретбутилгидрохинон и др., а также большой ряд красителей. Поглотителями света в области ближнего УФ являются ускорители вулканизации – тетраметилтиурамдисульфид и меркаптобензотиазол, из мягчителей – парафин и вазелиновое масло.

В большинстве работ [33, 49, 50, 51] по исследованию процесса фотоокисления эластомерных композиций изучалось изменение механических свойств материала в зависимости от продолжительности и условий облучения.

Влияние УФ-излучения на долговечность полимеров может быть выражено уравнением Журкова [49]:

$$\tau = c \cdot e^{(U - \Phi_v \cdot E_{hv} - \gamma \cdot \sigma)}, \quad (2.3)$$

где  $c$  – параметр, зависящий от интенсивности облучения, коэффициента поглощения и энергии кванта УФ-излучения;  $\Phi_v$  – квантовый выход;  $E_{hv}$  – энергия квантов УФ-излучения.

Ускоряющая роль УФ-облучения в протекании релаксационных процессов установлена многими авторами [52–54]. При механическом нагружении полимерного материала все связи оказываются в напряженном состоянии. При этом различные внешние факторы (температура, агрессивные среды, радиация и т. д.), действуя на химические связи, ослабляют их. Как показали исследования, при УФ-облучении длинноволновой частью спектра происходит разрыв физических связей, а при УФ-облучении коротковолновой – химических. Однако тепловые флуктуации, смазывая однозначный характер разрывов, указывают на необходимость вероятностной оценки проявления этих процессов. Таким образом в реальных условиях УФ-облучение в основном приводит к необратимому изменению структуры.

Согласно данным работ [55, 56], все области излучения, имеющиеся в солнечном свете, находятся в спектре лампы ПРК-2. Но ртутно-кварцевая лампа обеспечивает получение УФ-излучения повышенной интенсивности [57], что в известной мере затрудняет прогнозирование долговечности эластомерных изделий в условиях солнечного облучения.

В ходе проведения исследований были получены экспериментальные данные при УФ-облучении резин на основе различных

каучуков. Характер зависимостей исходных и облученных образцов совпадает с характером зависимостей  $\sigma_p(T)$  испытаний по озонному старению исследуемых эластомерных композиций, т. е. наклон и параллельность линий сохраняются [10].

Согласно данным [58], на устойчивость резин к УФ-излучению оказывает влияние как химическая природа каучука, так и ингредиенты, входящие в их состав. Так, резина на основе натурального каучука более устойчива к УФ-излучению в течение 100 ч по сравнению с резиной на основе СКМС-30АРКМ-15, поскольку потеря долговечности от исходных значений составляет 35 и 61% (табл. 2.9) соответственно. Это объясняется тем, что бутадиенстирольный каучук поглощает свет в несколько раз сильнее, чем натуральный, что приводит к автокаталитическому окислению СКМС-30АРКМ-15 [58, 59].

Таблица 2.9

**Влияние УФ-излучения на долговечность эластомерных композиций**

Тип каучука в резине	Продолжительность озонирования, мин	$\sigma_p$ , МПа	$T_0$ , °С	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau_{25}$ , лет (%)
НК	–	113	90	95	230	0
	100	98	80	92	149	81 (35)
СКМС-30АРКМ-15	–	121	94	97	326	0
	100	79	65	91	126	200 (61)
СКИ-3 с СКД	–	143	100	99	418	0
	100	129	91	97	310	108 (26)
	130	122	87	96	296	122 (29)

В наименьшей степени подвержены окислению при УФ-излучении резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКД, потеря долговечности которых составляет 26% (табл. 2.9), что связано с образованием взаимопроникающей пространственной сетки в структуре резины, снижающей молекулярную подвижность и замедляющей процесс окисления в твердой фазе, кроме того, повышенная устойчивость этой резины к УФ-излучению может быть связана с пониженным содержанием серы в составе резины, поскольку с понижением количества связанной серы скорость окисления вулканизата на свету значительно замедляется [60]. Увеличение продолжительности УФ-облучения до 130 ч приводит к

дальнейшему снижению параметров  $U_0$  и  $\tau_{25}$ , потеря долговечности при этом составляет 29% (табл. 2.9). Следует отметить, что в процентном соотношении потеря долговечности не соответствует увеличению продолжительности УФ-облучения.

Таким образом, как показывают результаты исследования, энергия активации деструкции понижается адекватно продолжительности воздействия УФ-излучения, что приводит к значительному снижению долговечности эластомерных композиций [10].

### **2.2.6. Влияние циклических деформаций на долговечность эластомерных композиций**

Согласно современным воззрениям, утомление резин при циклическом нагружении является результатом сложного комплекса взаимосвязанных физических и химических процессов, активированных приложением механического напряжения. При этом происходит усталостное «перерождение» структуры резины и ее разрушение за счет накопления термофлуктуационных разрывов межатомных связей [61–63].

Исследование влияния напряжений на протекание физических релаксационных и химических (связанных с термоокислительной деструкцией) процессов в резинах широко освещены в работах [60, 64–65]. При этом, по представлениям Тобольского, скорость обмена связей не зависит от деформации, а результаты ряда других работ [65–69] свидетельствуют об активирующем влиянии статических деформаций на релаксационные процессы в наполненных резинах и на кинетику термоокислительных процессов – на кинетику распада химических связей и разрушение резин активное влияние оказывает растяжение резин с постоянной скоростью.

В ряде работ показан подобный характер влияния максимально приложенного напряжения на прочность при разрыве и долговечность резин при статическом и циклическом нагружениях в области относительно больших деформаций, температуры, межмолекулярного взаимодействия [70–73].

Исходя из [74, 75], условно выделяют три механизма активации процессов деструкции вулканизатов при воздействии циклического нагружения: 1) термическая деструкция химических связей в главной цепи; 2) окислительные процессы в главных цепях; 3) термическая деструкция вулканизационной сетки.



Специфика циклического нагружения, по сравнению со статическим, заключается в возникновении более высоких локальных напряжений вследствие незавершенности релаксационных процессов при динамическом деформировании. Изменение релаксационной способности химических связей при циклическом деформировании происходит за счет изменения энергии активации реакции окисления, а также в результате увеличения вероятности встречи реагирующих химических групп полимера.

Изменение механических свойств является конечным результатом влияния напряжений на направление химических реакций, в том числе на соотношение процессов деструкции и структурирования, на диффузию ингредиентов [76], что проявляется, например, в различной скорости старения разных участков резин, находящихся в сложнапряженном состоянии [77], на разрушение и образование физических структур, в частности на развитие процессов кристаллизации [78].

В процессе утомления происходят изменения молекулярной массы и степени разветвленности полимера более интенсивно, чем в результате старения в ненапряженном состоянии. Общеизвестно, что эластомеры быстро разрушаются в присутствии небольших количеств озона при дополнительном приложении поля растягивающего напряжения [79], также при дополнительном циклическом нагружении быстрее протекает процесс окисления полимеров. Непосредственное активирование химических реакций при дополнительном наложении циклических деформаций подтверждено работами [80–82]. Для повышения усталостной долговечности шин в эксплуатации необходимы расчет и прогнозирование усталостной долговечности деталей шины в зонах концентрации напряжений [83, 84].

При оценке влияния циклических деформаций на долговечность резин учитывалась их динамическая выносливость, т. е. для определения температурной зависимости разрушающего напряжения резин, подверженных действию многократных деформаций, была взята некоторая доля от их динамической выносливости, которая составляла 50 и 75% [10]. В результате исследований были получены зависимости разрушающего напряжения от температуры, которые имели линейный характер. Из представленных зависимостей  $\alpha_p(T)$  линейной экстраполяцией к оси температур были найдены значения  $T_0$  и рассчитаны энергии активации

термоокислительной деструкции  $U_0$  резин и их долговечности  $\tau_{25}$  (табл. 2.10).

Таблица 2.10

**Влияние циклических деформаций на долговечность резин**

Тип каучука в резине	Условное деформирование, %	$\sigma_p$ , МПа	$T_0$ , °С	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau$ , лет (%)
НК	–	113	90	95	230	0
	50	90	79	91	130	100 (44)
	75	74	67	89	98	132 (57)
СКМС-30АРКМ-15	–	121	96	97	326	0
	50	109	86	95	256	76 (21)
	75	100	80	94	219	107 (33)
СКИ-3 с СКД	–	143	100	99	418	0
	50	135	96	97	362	56 (13)
	75	111	83	94	320	98 (23)

С увеличением числа циклов деформации, независимо от типа каучука в резине, разрушающее напряжение снижается, что связано с усталостным изменением структуры при увеличении числа циклов деформирования и разрушением этой структуры за счет накопления термофлуктуационных разрывов межатомных связей [61, 62]. Как следствие этого процесса снижаются значения энергии активации термомеханической деструкции и долговечности резин (табл. 2.10). Величина этих показателей зависит от типа каучука и в данном случае потеря долговечности находится в ряду

$$\text{СКИ-3 с СКД} < \text{СКМС-30АРКМ-15} < \text{НК}.$$

Специфика циклического нагружения состоит в возникновении высоких локальных напряжений, которые являются следствием незавершенности релаксационных процессов при данном режиме деформирования [84].

Анализ данных таблицы показывает, что циклические деформации в значительной мере снижают энергию активации деструкции и долговечность эластомерных композиций.

Таким образом, установлено, что параметр  $U_0$  является высокочувствительным не только к химическому строению, составу и структуре резин, но и к разрушающим факторам, действующим на материал в процессе эксплуатации: теплу, озону, УФ-излучению, циклическим нагрузкам [10, 85, 86].

## 2.3. СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ НАЛОЖЕНИИ

### 2.3.1. Влияние УФ-излучения и озона на долговечность резин

При одновременном и последовательном действии факторов эффект воздействия зависит от физической, химической или биологической природы внешнего воздействия, а также от их последовательности и цикличности.

С целью подтверждения правомочности применения принципа аддитивности (сложения долей разрушения) при расчете долговечности резин было проведено исследование совместного влияния таких разрушающих факторов, как озон и УФ-излучения, при различной последовательности их наложения, на изменение долговечности резин [10, 28–30, 45].

На рис. 2.11 представлена температурная зависимость разрушающего напряжения резин, подвергнутых воздействию озона и УФ-излучению.

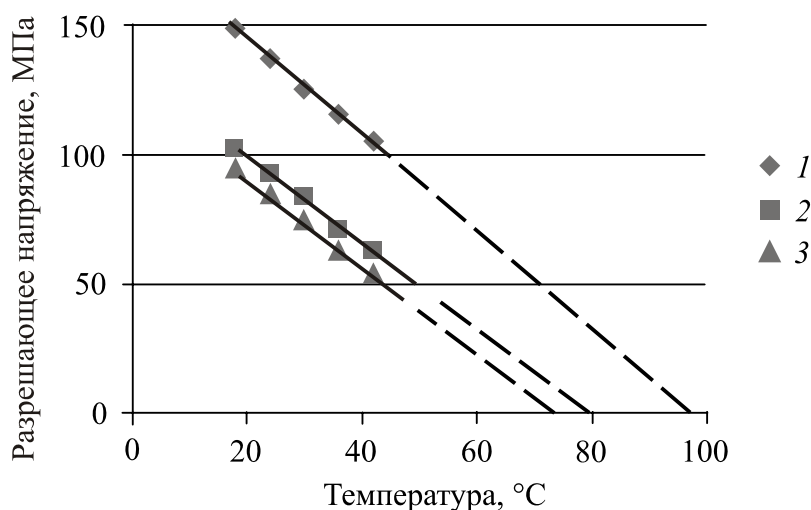


Рис. 2.11. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе комбинации СКИ-3 с СКД, подвергнутых озонированию и УФ-облучению: исходный образец (1); озон, затем УФ-облучение (2); УФ-облучение, затем озон (3)

На основании полученных зависимостей были найдены значения  $T_0$  и рассчитаны энергии активации термоокислительной деградации  $U_0$  резин и их долговечности  $\tau_{25}$  (табл. 2.11).

Потеря долговечности резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКД при действии на них иона концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  об. % составляет 32%, при УФ-облучении в течение 100 ч – 26%, а при совместном действии этих факторов общая потеря долговечности данной резины составила 51–58%.

Таблица 2.11

**Влияние совместного действия  
УФ облучения и озона на долговечность резин  
(УФ-облучение – 100 ч; концентрация озона –  $5 \cdot 10^{-4}$  об. %)**

Тип каучука в резине	Последовательность наложения факторов	$\sigma_p$ , МПа	$T_0$ , °С	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau$ , лет (%)
СКИ-3 с СКД	–	143	100	99	418	0
	УФ-облучение, озон	101	76	94	204	214 (51)
	Озон, УФ-облучение	98	70	93	176	242 (58)

Таким образом, потеря долговечности резин при совместном воздействии разрушающих факторов равна сумме потерь долговечности при раздельном воздействии этих факторов, т. е. соблюдается принцип сложения долей разрушения при учете многофакторного воздействия на резину [10, 87, 88].

### **2.3.2. Влияние циклических деформаций и озона на долговечность резин**

Последовательность наложения разрушающих факторов – циклических деформаций и озона – оказывает влияние на энергию активации деструкции и долговечность резин [10, 89]. Независимо от типа каучука более значительно понижается долговечность при озонировании предварительно деформированных образцов резин. На рис. 2.12 представлена температурная зависимость разрушающего напряжения резины на основе НК.

Аналогичные зависимости были получены и для резин на основе каучуков СКИ-3 с СКД и СКМС-30АРКМ-15 [10].

При этом понижение долговечности (табл. 2.12) находится в ряду

$$\text{СКМС-30АРКМ-15} < \text{НК} < \text{СКИ-3 с СКД.}$$

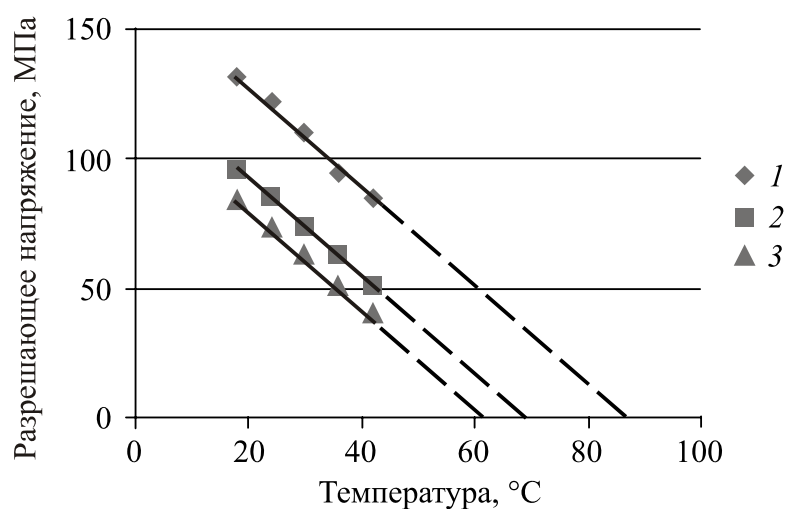


Рис. 2.12. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе НК, подвергнутых озонированию и циклическим деформациям: исходный образец (1); озон, затем циклические деформации (2); циклические деформации, затем озон (3).

Таблица 2.12

**Влияние последовательного действия циклических нагрузок и озона на долговечность резин**

Тип каучука в резине	Последовательность наложения факторов	$\sigma_p$ , МПа	$T_0$ , °C	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau$ , лет (%)
НК	—	113	90	97	230	0
	Озон, циклические нагрузки	79	71	90	110	120 (52)
	Циклические нагрузки, озон	68	64	88	89	141 (61)
СКМС-30 АРКМ-15	—	121	96	97	326	0
	Озон, циклические нагрузки	102	88	94	220	106 (33)
	Циклические нагрузки, озон	94	77	93	173	153 (47)
СКИ-3 с СКД	—	143	100	99	418	0
	Озон, циклические нагрузки	ПО	79	94	196	222 (53)
	Циклические нагрузки, озон	92	74	91	136	282 (68)

Анализ данных, представленных в табл. 2.8, 2.10, 2.12, показывает, что совместное наложение циклических деформаций и озона, независимо от последовательности наложения разрушающих факторов, приводит к большей потере долговечности по сравнению с индивидуальным действием факторов [10, 89, 90, 91].

## 2.4. КЛИМАТИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ

Процесс старения эластомерных композиций при условии воздействия естественных климатических факторов носит сложный характер. При длительном воздействии небольших напряжений в статических условиях процессы взаимодействия эластомера с кислородом, озоном, влагой воздуха, УФ-излучением активируются наложенным напряжением как за счет увеличения вероятности процессов деструкции полимера, так и за счет снижения энергии активации разрушения [92].

Проведенные исследования эластомерных композиций на основе различных каучуков по определению температурных зависимостей разрушающего напряжения показали, что зависимость  $\sigma_p(T)$ , как и в случае ускоренных испытаний, имеет линейный характер, что указывает на неизменность структурно-чувствительного коэффициента в уравнении Журкова – Бартенева и хорошо согласуется с полученными данными [30, 90]. Такая зависимость разрушающего напряжения от температуры и продолжительности атмосферного старения характерна для всех исследуемых резин, независимо от типа каучука в их составе.

С увеличением продолжительности атмосферного старения происходит снижение разрушающего напряжения резин, при этом адекватно снижаются параметры энергии активации термоокислительной деструкции долговечности эластомерных композиций (табл. 2.13).

Энергия активации термоокислительной деструкции эластомерной композиции зависит от химического строения, состава и структуры полимера. Сопоставительный анализ данных показывает, что наибольшей энергией активации термоокислительной деструкции  $U_0$  обладают резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКД. Это, по-видимому, связано с образованием в композиции на основе комбинации СКИ-3 с СКД особой структуры взаимопрони-

кающих сеток, что приводит к снижению молекулярной подвижности и замедлению процессов окисления в твердой фазе [15].

Таблица 2.13

**Изменение энергии активации деструкции и долговечности эластомерных композиций при атмосферном старении**

Тип каучука в резине	Воздействие атмосферных факторов	$\sigma_p$ , МПа	$T_0$ , °C	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{25}$ , лет	$\Delta\tau$ , лет (%)
НК	–	113	88	95	230	0
	один сезон	102	80	92	145	85 (37)
	один год	91	73	90	116	114 (50)
СКМС-30АРКМ-15	–	121	92	97	326	0
	один сезон	108	76	93	168	158 (49)
	один год	92	71	92	139	187 (57)
СКИ-3 с СКД	–	143	100	99	418	0
	один сезон	118	87	94	213	205 (49)
	один год	109	80	93	170	248 (59)

При этом следует отметить, что параметры  $U_0$  и  $\tau_{25}$  у резин на основе СКМС-30 АРКМ-15 выше, чем у резин на основе НК. Это связано с более высоким межмолекулярным взаимодействием в бутадиен-стирольных каучуках по сравнению с изопреновыми [17].

Экспериментальные данные, полученные при экспозиции исследуемых резин при различной продолжительности, свидетельствуют, что потеря долговечности  $\Delta\tau_{25}$  зависит от типа каучука. Так, самая низкая потеря долговечности наблюдается у композиций на основе натурального изопренового каучука (37% и 50%). Резины на основе синтетических каучуков менее стойки к воздействию атмосферных разрушающих факторов. Потеря долговечности у резин на основе СКМС-30АРКМ-15 (49% и 57%), как и у резин на основе комбинации СКИ-3 с СКД (49% и 59%), находится практически на одном уровне.

Так как эластомерная композиция на основе комбинации каучуков СКИ-3 с СКД обладает более высокими параметрами  $U_0$  и  $\tau_{25}$  по сравнению с двумя другими исследуемыми композициями, то, вероятно, следовало бы ожидать меньшую потерю долговечности при атмосферном старении. Однако экспериментальные данные показывают, что величина параметра  $\Delta\tau_{25}$  находится на одном

уровне с величиной для резины на основе СКМС-30 АРКМ-15, что, вероятно, связано с влиянием рецептуры резины.

Анализ рецептуры исследуемых эластомерных композиций показал, что наличие в композиции на основе СКИ-3 с СКД полуактивного технического углерода П-514 и повышенного содержания жидкого пластификатора масла ПН-6 приводит к снижению их стойкости в атмосферных условиях и увеличению потери долговечности. Это согласуется с данными работы [44], доказывающими, что введение пластификатора снижает озоностойкость резин. Увеличение потери долговечности с повышением содержания пластификатора в резине и с введением полуактивного наполнителя вместо активного приводит к увеличению молекулярной подвижности и повышению реакционной способности молекул каучука в твердой фазе [93].

При экспонировании образцов резин на основе НК в течение одного года происходит укрупнение слоистых структурных элементов и намечается тенденция к сфероидизации их границ. Уменьшается количество мелких цементов сферической формы (рис. 2.13).

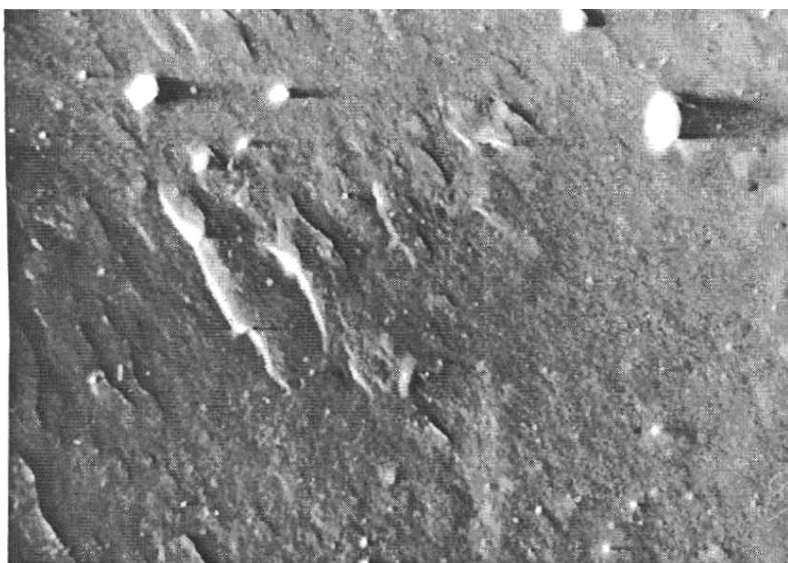
В результате сезонного экспонирования образца на основе СКМС-30АРКМ-15 происходит укрупнение структурных элементов, их частичная сфероидизация, появляются участки без выраженной структуры (рис. 2.14).

При экспозиции в течение одного сезона структура образца СКИ-3 с СКД приобретает более развитый характер, углубляются границы четко выраженных структурных элементов (рис. 2.15).

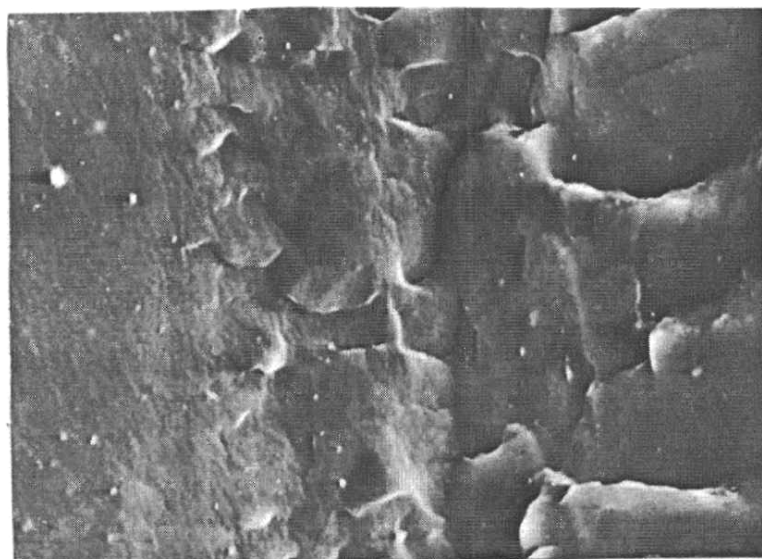
Наблюдаемые структурные изменения в эластомерных композициях свидетельствуют о протекании деструктивных процессов.

Долговечность  $\tau_{25}$  эластомерных композиций, подвергнутых атмосферному старению, зависит от химической природы каучука и от продолжительности воздействия атмосферных факторов. Энергия активации деструкции является критериальным параметром, определяющим долговечность и характеризующим с энергетической точки зрения состав и структуру эластомерных композиций. Определяя параметр  $U_0$  возможно прогнозировать долговечность [10]. Полученные термокинетическим методом прогнозирования экспериментальные данные о долговечности хорошо согласуются с существующими представлениями о влиянии на стойкость резин к термоокислительной деструкции химического строения каучука и состава эластомерной композиции [92].





*a*



*б*

Рис. 2.13. Электронно-микроскопические снимки структуры эластомерной композиции на основе НК при увеличении 500 крат (1 см = 20 мк):

*a* – исходный образец;

*б* – образец, экспонированный в течение одного года

Таким образом, использование значений энергии активации деструкции  $U_0$ , полученных при высокотемпературных испытаниях, для расчетов долговечности эластомерных материалов при более низких температурах их эксплуатации позволяет прогнози-

вать работоспособность резиновых изделий. Принятая в гостированных методах оценка долговечности резин приводит к искусственному завышению долговечности в десятки и сотни раз и нереальным значениям гарантийных сроков их эксплуатации.

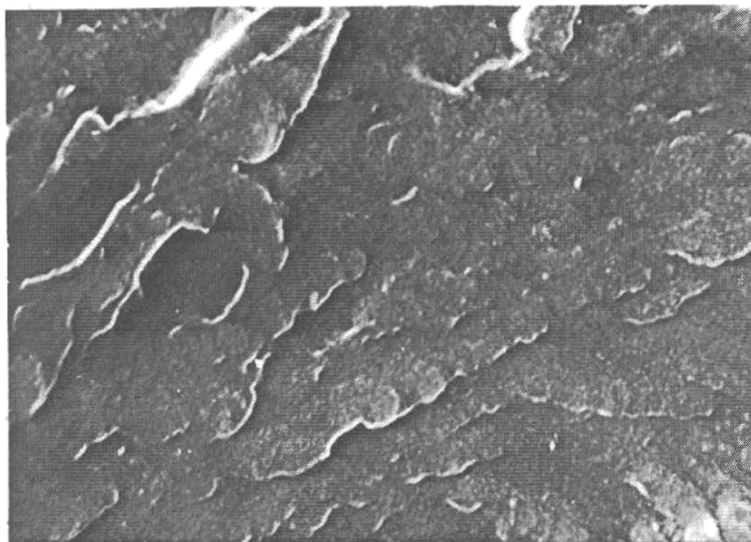
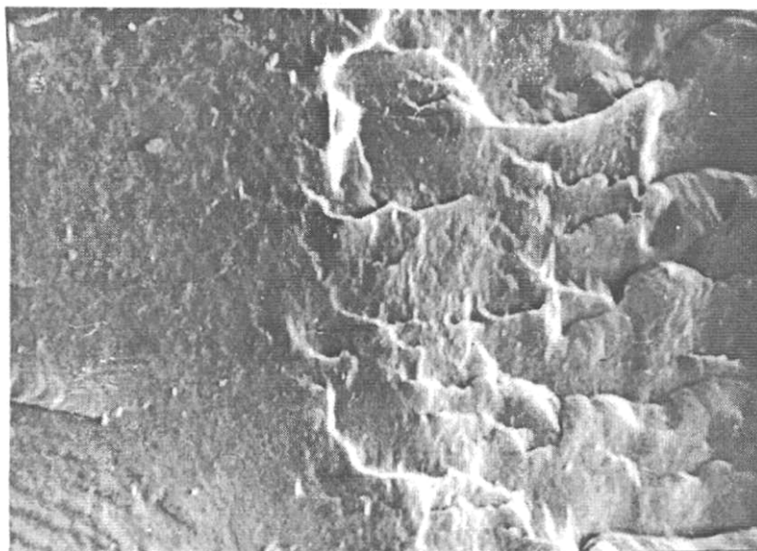
*a**б*

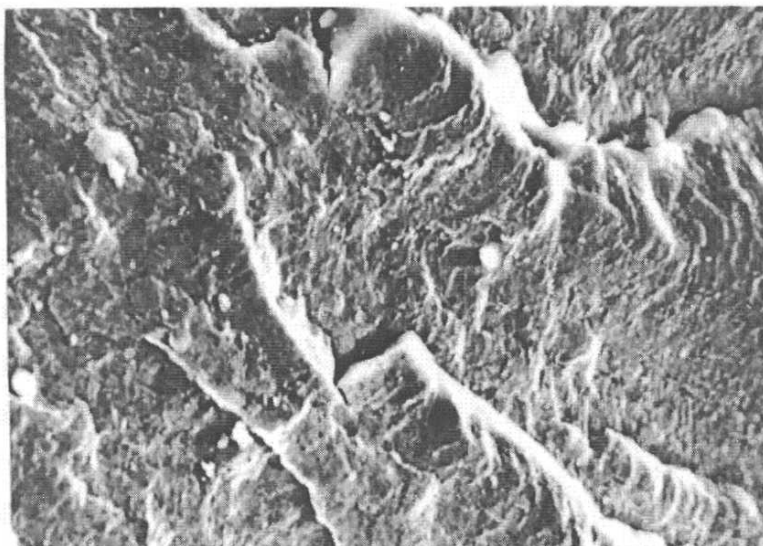
Рис. 2.14. Электронно-микроскопические снимки структуры эластомерной юмпозиции на основе СКМС-30АРКМ-15 при увеличении 500 крат (1 см = 1 мк):

*a* – исходный образец;

*б* – образец, экспонированный в течение одного года



*a*



*б*

Рис. 2.15. Электронно-микроскопические снимки структуры эластомерной композиции на основе комбинации СКИ-3 с СКД при увеличении 500 крат (1 см = 20 мк):  
*a* – исходный образец;  
*б* – образец, экспонированный в течение одного сезона

Параметр  $U_0$  является высокочувствительным не только к химическому строению, составу и структуре резин, но и к разрушающим факторам, действующим на материал в процессе эксплуатации: теплу, озону, УФ-излучению, циклическим нагрузкам.

При воздействии эксплуатационных факторов на резины структурно-чувствительный коэффициент в уравнении Журкова – Бартенева не меняется. Это указывает на снижение молекулярной массы каучуков без заметных изменений плотности упаковки их макромолекул [10].

Суммарная потеря долговечности резин при последовательном воздействии на них нескольких разрушающих факторов равна сумме потерь долговечности, обусловленных действием каждого фактора в отдельности (принцип сложения долей разрушения). Существование этого принципа открывает возможность учитывать влияние отдельных разрушающих факторов при их комплексном воздействии на эластомерные материалы и позволяет целенаправленно варьировать рецептуру эластомерной композиции с целью увеличения долговечности материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Заиков, Г. Е. Новые аспекты проблемы старения и стабилизации полимеров / Г. Е. Заиков, А. Я. Полищук // Успехи химии. – 1993. – Вып. 6. – С. 644–664.
2. Заиков, Г. Е. Международная конференция по регулированию стабильности полимерных материалов / Г. Е. Заиков, А. Я. Полищук // Каучук и резина. – 1993 – № 2. – С. 46–48.
3. Басе, Ю. П. Проблемы шин и резинокордных композитов. Математические методы в механике конструирования и технологии / Ю. П. Басе, Ю. А. Гамлицкий // Каучук и резина. – 1996. – № 1. – С. 2–15.
4. Зеленев, Ю. В. Современное состояние проблемы прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов / Ю. В. Зеленев // Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов: сб. – Казань: КИСИ, 1976. – С. 86–95.
5. Слепцова, М. И. О возможности прогнозирования морозостойкости уплотнительных резиновых манжет с использованием метода температурно-временной аналогии / М. И. Слепцова // Каучук и резина. – 2003. – № 6. – С. 18–20.
6. Тиунов, Т. Г. Прогнозирование температуры начала термической деструкции полимеров при высокоскоростном нагреве / Т. Г. Тиунов, Р. М. Якушев // Каучук и резина. – 2004. – № 3. – С. 42–45.

7. Гаришин, О. К. Прогнозирование прочностных свойств дисперсно наполненных эластомеров в зависимости от скорости нагружения / О. К. Гаришин, Л. А. Комар // Каучук и резина. – 2003. – № 6. – С. 20–22.

8. Резины. Метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении: ГОСТ 9.713–86. – Взамен ГОСТ 9.033–74, ГОСТ 9.034–74, ГОСТ 9.035–74. Введ. 01.01.88. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 8 с.

9. Способ определения долговечности эластомеров: пат. 1791753 СССР, МКИ<sup>5</sup> G 01 N 3/18 // G 01 N 17/00. / А. Г. Алексеев, Н. Р. Прокопчук, Т. В. Старостина, Л. О. Кисель (СССР). – № 4843144/08; заявл. 26.09.90; опубл. 30.01.93. – Бюл. № 4. – 8 с.

10. Асловская, О. А. Термокинетический метод прогнозирования долговечности эластомерных композиций: дис. ... канд. техн. наук / О. А. Асловская. – Минск: БГТУ, 1998. – 169 л.

11. Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартнев. – М.: Химия, 1984. – 264 с.

12. Бартенев, Г. М. Физика и механика полимеров / Г. М. Бартнев, Ю. В. Зеленов. – М.: Высшая школа, 1983. – 391 с.

13. Пискарев, И. М. Расходование стабилизатора при тепловом старении полиэтилена / И. М. Пискарев, В. К. Скубин, И. Г. Китина // Пластические массы. – 1993. – № 3. – С. 28–29.

14. Способ определения долговечности эластомеров: пат. № 2468 БР, МПК6 G 01N 33/44/ Н. Р. Прокопчук, Г. Д. Кудинова, О. А. Асловская, С. А. Гугович, И. Г. Паплевко. – Заявл. 31.12.96; зарегистр. 12.06.98.

15. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин. – М.: Химия, 1972. – 392 с.

16. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, А. М. Буканов. – М.: Химия, 1978. – 528 с.

17. Кирпичников, И. А. Химия и технология синтетического каучука / И. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович. – Л.: Химия, 1970. – 528 с.

18. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.

19. Куперман, Ф. Е. Бутадиеновые каучуки / Ф. Е. Куперман // Энциклопедия полимеров: в 3 т. – М.: Сов. энцикл., 1974. – Т. 2. – С. 322–339.

20. Материалы резинового производства: справ. резинщика / под ред. П. И. Захарченко [и др.]. – М.: Химия, 1971. – 607 с.

21. Липлянин, П. К. Прогнозирование повышения долговечности шинных резин при использовании нового стабилизатора / П. К. Липлянин, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1996. – Вып. 3. – С. 103–106.

22. Влияние стабилизаторов на долговечность эластомерной композиции для шин / П. К. Липлянин [и др.] // Материалы, технологии, инструмент. – 1996. – № 1. – С. 24–25.

23. Прокопчук, Н. Р. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.19 / Н. Р. Прокопчук. – Киев, 1989.

24. Метод определения долговечности резин / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Доклады АН БССР. – 1990. – Т. 34, № 11. – С. 1026–1028.

25. Павлов, Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях / Н. Н. Павлов. – М.: Химия, 1982. – 224 с.

26. Кавун, С. М. Некоторые теоретические и практические аспекты старения и стабилизации эластомеров общего назначения / С. М. Кавун // Каучук и резина. – 1995. – № 5. – С. 32–43.

27. Дедов, А. В. Миграция стабилизатора из натрийбутадиенового каучука / А. В. Дедов, В. Г. Назаров // Каучук и резина. – 2004. – № 1. – С. 36–37.

28. Определение экспресс-методом долговечности резин при воздействии комплекса эксплуатационных факторов / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Химия высоких энергий. – 1993. – № 5. – С. 81–87.

29. Экспресс-метод прогнозирования долговечности резин / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Тр. Международной конф. по каучуку и резине IRC 94. – М., 1994. – Т. 4. – С. 499–506.

30. Разработка методов оценки реальной долговечности резин при воздействии внешних факторов / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Каучук и резина. – 1996. – № 4. – С. 25–28.

31. Прокопчук, Н. Р. Исследование влияния теплового старения на снижение долговечности резин / Н. Р. Прокопчук, Г. Д. Кудинова, О. А. Асловская // Сырье и материалы для резиновой промышленности: тез. докл. IV Российской науч.-практ. конф. НИИШП, Москва, 12–16 мая. – М., 1997. – С. 158–159.

32. Алексеев, А. Г. Магнитные эластомеры / А. Г. Алексеев, А. Е. Корнев. – М.: Химия, 1987. – 240 с.

33. Зуев, Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации / Ю. С. Зуев. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
34. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
35. Разумовский, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – М.: Химия, 1974. – 322 с.
36. Зуев, Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю. С. Зуев. – М.: Химия, 1972. – 229 с.
37. Разумовский, С. Д. Действие озона на насыщенные полимеры / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1982. – Т. 24, № 10. – С. 2019–2036.
38. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
39. Зуев, Ю. С. Исследование разрушения ориентированных пленок полихлоропрена в связи с их морфологией / Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина // Высокомолекулярные соединения Сер. Б. – 1969. – Т. 11, № 12. – С. 898–901.
40. Зуев, Ю. С. Стойкость эластомеров в условиях эксплуатации / Ю. С. Зуев, Т. Г. Дегтева. – М.: Химия, 1986. – 264 с.
41. Lake, G. J. Ozone cracking and protection of elastomers at high and low temperatures / G. J. Lake, P. G. Merte // Int. Conf. Polym. Extreme Environ, Nottingham. – London, 1991. – С. 210–211.
42. Воробьева, Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г. Я. Воробьева. – М.: Химия, 1981. – 295 с.
43. Зуев, Ю. С. Зависимость времени до разрыва от напряжения при растрескивании резин в агрессивных средах / Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Т. В. Лихтман // Высокомолекулярные соединения Сер. Б. – 1963. – Т. 5, № 2. – С. 262–268.
44. Зуев, Ю. С. Влияние наполнителей и мягчителей на сопротивление резин озонному растрескиванию при разных деформациях / Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Г. В. Котельникова // Каучук и резина. – 1961. – № 11. – С. 15–21.
45. Асловская, О. А. Экспресс-метод прогнозирования долговечности резин / О. А. Асловская [и др.] // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: тез. докл. Второй междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 8–9 окт. 1996. – Гродно, 1996. – С. 212.
46. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.

47. Кинетические закономерности фотоокисления полидиенов / Б. Б. Иванов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1978. – Т. 20, № 2. – С. 465–470.
48. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгот. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
49. Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартенев. – М.: Химия, 1984. – 264 с.
50. Ершов, Ю. А. Механизм светового старения и светостабилизации полимеров / Ю. А. Ершов, С. И. Кузина, М. Б. Нейман // Успехи химии. – 1969. – Т. 38, вып. 2. – С. 289–320.
51. Бабенко, Ф. И. Влияние старения на деформационно-прочностные свойства полимеров / Ф. И. Бабенко, А. К. Родионов, А. А. Митин // Пластические массы. – 1999. – № 9. – С. 17–19.
52. Бовей, Ф. А. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры / Ф. А. Бовей; пер. с англ.; под ред. Ю. С. Лазуркина. – М.: Изд-во иностр. лит., 1959. – 295 с.
53. Розанцев, Э. Г. Разрушение и стабилизация органических материалов / Э. Г. Розанцев. – М.: Знание, 1974. – 64 с.
54. Махлис, Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров / Ф. А. Махлис. – М.: Атомиздат, 1972. – 326 с.
55. Тооминг, Х. Г. Методика измерения фотосинтетически активной радиации / Х. Г. Тооминг, В. Н. Гуляев. – М.: Наука, 1967. – 117 с.
56. Method of estimating the insulation life of a resin insulator: пат. 4396719, МКИЗ G 01 N 33/44. / Mitsuyo A., Junzou E., Takao T., Aiichiro H. (Japan). – № 253 765; заявл. 18.07.80; опубл. 05.02.81. WO 81/00306.
57. Характер ультрафиолетового климата в различных пунктах СССР / Н. Ф. Галанин [и др.] // Ультрафиолетовое излучение. – М.: Медгиз, 1958. – С. 42–52.
58. Кузьминский, А. С. Химические превращения эластомеров / А. С. Кузьминский, В. В. Седов. – М.: Химия, 1984. – 192 с.
59. Саидов, Д. Микроразрушения полиизопрена под действием УФ облучения / Д. Саидов // Каучук и резина. – 1987. – № 3. – С. 36–37.
60. Кузьминский, А. С. Окисление каучуков и резин / А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зувев. – М.: Госхимиздат, 1957. – 319 с.
61. Гуль, В. Е. Структура и прочность полимеров / В. Е. Гуль. – М.: Химия, 1978. – 327 с.



62. Журков, С. Н. Роль химических и механических связей при разрыве полимеров / С. Н. Журков, С. А. Абасов // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1961. – Т. 3, № 3. – С. 450–455.

63. Бартенев, Г. М. Природа временной зависимости механизма разрушения стеклообразных полимеров выше температуры хрупкости / Г. М. Бартенев // Высокомолекулярные соединения Сер. А. – 1969. – Т. 11, № 10. – С. 2341–2346.

64. Тобольский, А. Свойства и структура полимеров / А. Тобольский; пер. с англ.; под ред. Г. М. Слонимского и Г. М. Бартенева. – М.: Химия, 1964. – 322 с.

65. Бартенев, Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров / Г. М. Бартенев. – М.: Химия, 1979. – 288 с.

66. Большакова, С. И. Влияние статических механических деформаций на окисление цис-1,4-полиизопрена / С. И. Большакова, А. С. Кузьминский // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1979. – Т. 21, № 2. – С. 145–152.

67. Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – С. 104.

68. Масс-спектрометрическое исследование механически-активированного распада окисленных структур в полибутадиенах / А. А. Соколовский [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1978. – Т. 20, № 2. – С. 142–153.

69. Хотимский, М. Н. Механика резин, конструирование и испытание / М. Н. Хотимский, А. А. Соколовский. – Киев: Институт механики АН УССР, 1978. – 19 с.

70. Бугримов, А. Л. Прогнозирование долговечности полимерных композитных материалов, прошедших определенный этап нагружения по заданной программе / А. Л. Бугримов, А. В. Колотилов // Каучук и резина. – 1992. – № 4. – С. 19–22.

71. Старение резин в напряженном состоянии / А. А. Соколовский [и др.] // Обзор инф. Сер. «Производство РТ и асбестовых изделий». – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. – № 10. – С. 1–84.

72. Соколовский, А. А. Исследование влияния статических деформаций на термохимические процессы в резине / А. А. Соколовский, Е. М. Ухова // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1983. – Т. 2, № 8. – С. 577–579.

73. Кавун, С. М. Химическая релаксация напряжений, ползучесть и утомление резин / С. М. Кавун // Темат. обзор. Сер. «Производство шин». – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 57 с.

74. Влияние деформаций на набухание эластомеров / А. С. Кузьминский [и др.] // Высокомолекулярные соединения Сер. А. – 1984. – Т. 26, № 10. – С. 2217–2222.

75. Манин, В. Н. Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов / В. Н. Манин, А. Н. Громов, В. П. Григорьев. – Л.: Химия, 1986. – 180 с.

76. Кузьминский, А. С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А. С. Кузьминский, С. М. Кавун, В. П. Кирпичев. – М.: Химия, 1976. – 368 с.

77. Бухина, М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин / М. Ф. Бухина. – М.: Химии, 1973. – 238 с.

78. Кавун, С. М. О термической деструкции вулканизатов в условиях статического и динамического нагружения / С. М. Кавун, М. М. Подколзина, З. Н. Тарасова // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1968. – Т. 10, № 11. – С. 2584–2588.

79. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

80. Кузьминский, А. С. О механической активации и деструкции при утомлении резин / А. С. Кузьминский, Р. И. Иванова, Л. В. Гинзбург // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1969. – Т. 11, № 1. – С. 29–32.

81. Кузьминский, А. С. Новое в области старения и стабилизации эластомеров / А. С. Кузьминский // Каучук и резина. – 1969. – № 11. – С. 3–9.

82. Чиркова, Н. В. Взаимосвязь структуры резин с их основными свойствами / Н. В. Чиркова, Г. А. Хлебов. – Горький: ГГУ, 1989. – 106 с.

83. Соколов, С. Л. Прогнозирование усталостной долговечности пневматических шин / С. Л. Соколов, А. Б. Ненахов // Каучук и резина. – 2009. – № 3. – С. 35–39.

84. Кавун, С. М. Химическая релаксация напряжений, ползучесть и утомление резин / С. М. Кавун // Темат. обзор. Сер. «Производство шин». – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 57 с.

85. Влияние эксплуатационных факторов на долговечность автомобильных шин / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Материалы, технологии, инструмент. – 1998. – № 1. – С. 38–40.

86. Асловская, О. А. Сравнительная оценка долговечности автомобильных шин с учетом влияния эксплуатационных факторов / О. А. Асловская, Н. Р. Прокопчук, Г. Д. Кудинова // Пробле-

мы шин и резинокордных композитов: сб. 8-го Междунар симпоз. Москва, 18–21 октября, 1997. – М., 1997. – С. 39–41.

87. Прокопчук, Н. Р. Оценка долговечности шинных резин экспресс-методом при озонировании и УФ-облучении / Н. Р. Прокопчук, Г. Д. Кудимова, О. А. Асловская // Сырье и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее: тез. докл. Второй Российской науч.-практ. конф. резинщиков, Москва, 15–19 мая, 1995. – М., 1995. – С. 127–126.

88. Оценка долговечности шинных резин экспресс-методом при озонировании и УФ-облучении / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1996. – Вып. 3. – С. 96–100.

89. Прокопчук, Н. Р. Исследование влияния циклических деформаций и озона на долговечность резин / Н. Р. Прокопчук, Г. Д. Кудинова, О. А. Асловская // Сырье и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее: тез. докл. Третьей Российской науч.-практ. конф. резинщиков, Москва, 13–17 мая, 1996. – М., 1996. – С. 259–260.

90. Исследование влияния циклических деформаций и озона на долговечность резин / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Каучук и резина. – 1997. – № 4. – С. 27–29.

91. Исследование влияния циклических деформаций и озона на долговечность резин / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. – 1996. – Вып. IV. – С. 76–81.

92. Влияние атмосферного старения на долговечность эластомерных композиций / О. А. Асловская, Н. Р. [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. фізіка-тэхн. навук. – 1998. – № 2. – С. 7–11.

93. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1982. – 360 с.

# МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Резинотехнические изделия (РТИ) применяются в различных отраслях промышленности. При этом они должны обладать повышенной работоспособностью в агрессивных средах в широком интервале температур, давления, стойкостью к фрикционному износу, окружающей среде, атмосферостойкостью.

Для обеспечения надежного функционирования РТИ в узлах и агрегатах машин разработаны научно обоснованные принципы подбора резин, а также повышения или стабилизации их качества [1]. Варьирование ингредиентами резиновых смесей (вулканизирующими агентами, ускорителями и активаторами вулканизации, наполнителями, пластификаторами, противостарителями) не позволяет, однако, решить многие технические и технологические задачи. Поэтому в резинотехнической промышленности для улучшения свойств резин начали использовать модификацию каучуков и резин химически активными веществами, обладающими широким диапазоном действия на их свойства, т. е. модификаторами [2].

Модификация является одним из наиболее доступных способов улучшения свойств резин, т. к. позволяет синтезировать резины с заданными свойствами без существенного изменения технологии производства РТИ.

Модификация, проводимая во всем объеме резины или только в поверхностных слоях, может быть направлена на решение различных задач. К их числу относятся:

- улучшение физико-механических и физико-химических характеристик материалов и изделий из них;
- повышение надежности, долговечности изделий (прежде всего за счет снижения износа изделий);

– совершенствование технологии изготовления резиновых изделий (нанесения покрытий, разработка высокоэффективных модифицирующих систем);

– улучшение методов контроля качества материалов и изделий.

Методы химической и физической модификации резин и изделий из них позволяют обойтись без энергоемких производств новых каучуков, дают возможность снизить каучукосодержание резиновых смесей путем увеличения дозировок наполнителей как органического, так и неорганического происхождения, позволяют в некоторых случаях осуществить замену дорогих и энергоемких ингредиентов резиновых смесей на дешевые и доступные соединения, существенно интенсифицируют технологические процессы производства шин и РТИ [1–3].

Однако многие из разработанных ранее эффективных методов как объемной, так и поверхностной химической модификации манжет, например галогенирование (обработка фтором, хлором или бромом) [4–8], не нашли широкого применения в промышленности в связи с трудностями решения экологических и других вопросов.

Поэтому на протяжении последних десятилетий для модификации изделий начали использовать способы вакуумного нанесения покрытий, которые, как известно, являются экологически безопасными, достаточно эффективными для управления свойствами поверхности твердых тел [9–13]. При этом, однако, адгезия осажденных в вакууме покрытий к материалу даже твердой основы, зачастую, является недостаточной. Покрытия же на РТИ в условиях эксплуатации испытывают дополнительно тангенциальные и нормальные напряжения. В этой связи для улучшения адгезии покрытия к основе большой интерес представляют методы ионно-ассистированного нанесения покрытий (ИАНП) [14–17]. Эти методы позволяют формировать на металлах, керамике, полимерах покрытия, обладающие улучшенными физико-химическими, механическими электрофизическими свойствами, а также с повышенной адгезией между покрытием и подложкой в результате атомного перемешивания на межфазной границе, которое обеспечивает физическое «сшивание» покрытия с подложкой. Однако в связи с тем, что ионное ассистирование в известных методах [14, 15] проводится обычно с применением ионов инертных газов (Ar, Kr, Xe), при реализации процесса ИАНП в покрытие вводятся примеси в количествах (до 10–15 ат. %), которые могут оказывать

отрицательное воздействие на адгезию, твердость и структуру формируемого покрытия, приводить к деградации свойств модифицированной поверхности со временем [16, 17].

Поэтому определенно актуальным представляется разработанный в Республике Беларусь процесс нанесения покрытий на поверхность резины и изделий из нее, ассистируемых собственными ионами (НПАСИ), в котором ассистирование обеспечивается ускоренными ионами металла покрытия [18]. В отличие от ИАНП, этот способ осаждения покрытий позволяет избавиться от введения нежелательных примесей инертных газов в состав покрытия и модифицировать поверхность изделий с целью улучшения эксплуатационных свойств [19–29]. Более того, расчеты показывают, что плотность энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений, в этом методе может достигать  $\sim 20$  эВ/ат. Известно, что в классических опытах по атомному перемешиванию ионными пучками она оценивается в  $\sim 0,01$ – $0,10$  эВ/ат, при реализации метода ИАНП может быть  $\sim 0,1$ – $0,5$  эВ/ат. Поэтому предполагается, что в случае применения технологии НПАСИ оба эффекта: отсутствие примесей инертных газов в структуре покрытия и увеличение плотности выделенной энергии, – могут воздействовать синергетически, т. е. существенно повлиять на физико-химические процессы осаждения покрытия и, следовательно, на свойства поверхности изделий, модифицируемых новым методом.

Использование метода НПАСИ для модифицирования поверхности резины, анализ композиционного состава модифицированной поверхности, ее структуры, адгезии покрытий к резине, физико-механических свойств составили основу настоящей главы монографии.

Развитие современного машиностроения выдвигает в ряд важнейших проблему повышения эксплуатационных и физико-механических свойств соединений с вращательным движением вала и возвратно-поступательным движением штока в узлах и агрегатах машин. Ответственная роль среди таких соединений принадлежит резиновым и резиноармированным манжетным уплотнителям, которые во многом определяют долговечность работы узлов, межремонтные периоды агрегатов или машин в целом.

Для повышения долговечности манжетных уплотнений из резин на основе полярных каучуков постоянно ведется поиск новых рецептурных и технологических приемов, способствующих по-

вышению стойкости резин к маслам, топливам и смазкам, воздушному тепловому старению, фрикционному износу и другим эксплуатационным воздействиям [30].

Метод НПАСИ был выбран для поверхностной модификации резины. К моменту постановки работы, однако, отсутствовали систематизированные данные об особенностях и закономерностях ионно-ассистированного осаждения покрытий на резину, о физико-химических процессах, сопровождающих нанесение покрытий на резину при радиационном воздействии, о достигаемых при этом свойствах поверхности модифицированной резины.

Ионно-ассистированное осаждение покрытия в процессе модифицирования изделия из резины на основе полярных каучуков приводит к изменению структурного состояния и элементного состава поверхности исходной резины в граничном с покрытием слое, что может влиять на физико-химические процессы, протекающие при осаждении покрытия на резину и на эксплуатационные свойства РТИ.

Поэтому необходимо было провести исследования композиционного состава модифицированной поверхности резины, ее структуры, адгезии покрытий к резине, упругих и прочностных свойств, смачиваемости поверхности в рабочих жидкостях, триботехнических свойств и эксплуатационных характеристик РТИ.

Полученные при выполнении исследований новые знания о физико-химических процессах на поверхности модифицируемой резины, разработанный процесс поверхностной модификации резины могут быть использованы в Республике Беларусь на предприятиях-изготовителях и предприятиях-потребителях РТИ для получения изделий с новыми потребительскими качествами.

В настоящей главе обсуждаются результаты материаловедческого исследования ионно-лучевого модифицирования поверхности резины на основе полярных каучуков с целью улучшения ее физико-механических свойств и установления закономерностей физико-химических процессов, протекающих на поверхности резины при нанесении покрытий, ассистированных собственными ионами. При проведении исследований:

- отработывались режимы физического вакуумного ионно-ассистированного осаждения покрытий на резину;
- изучалась структура поверхности модифицированной резины и проводился послойный элементный и фазовый анализ;

– определялись адгезионные характеристики покрытий к резине;  
– устанавливались физико-механические показатели поверхности модифицированной резины (структура, морфология, фрикционные свойства, смачиваемость).

Методология настоящей работы заключается в сочетании теоретических представлений и экспериментальных данных для научно обоснованной технологии нанесения покрытий на резину с целью изменения физико-механических показателей поверхности резины, адгезионной устойчивости покрытий, наносимых на резину. Исследования проводились с применением следующих методов: нанесения покрытий, асситируемых собственными ионами, резерфордского обратного рассеяния быстрых ионов (РОР) и компьютерного моделирования спектров обратного рассеяния (программа RUMP) – для послойного элементного анализа покрытий; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) – для качественного и количественного фазового анализа; растровой электронной микроскопии (РЭМ) и оптической микроскопии – для изучения структуры поверхности серийной резины и покрытий, осажденных на резину; метода PinPullTest (пин пул тест) – для определения адгезионной устойчивости покрытий к резине (термин «адгезионная устойчивость» введен для того, чтобы отразить существование не только силы сцепления между приведенными в соприкосновение покрытием и резиной, но и влияния на нее физического «сшивания» и радиационного фактора); методов измерения твердости (по Виккерсу, по Кнупу, лазерно-акустический) покрытий; измерения силы трения серийной и модифицированной резины при возвратно-поступательном движении стального стержня по ее поверхности и в паре с вращающимся стальным валом; измерения краевого угла смачивания – для изучения лиофильности и лиофобности модифицированной поверхности резины к дистиллированной воде и вазелиновому маслу. При проведении сравнительных испытаний физико-механических свойств серийной и модифицированной резины измерялись: условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, твердость по Шор А, изменение массы после воздействия стандартной жидкости; смачиваемость поверхности.

Показано, что метод ионного асситирования в условиях саморадиации обеспечивает формирование покрытий различного функционального назначения (антифрикционных, защитных) на



рабочих поверхностях резинотехнических изделий. Модифицирование поверхности резины покрытиями на основе металлов повышает износостойкость изделий, увеличивает стойкость к воздействию агрессивных сред.

### **3.1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ**

Поверхность детали – это первая ее защита от различных внешних воздействий. В течение многих лет инженеры стремятся создать такие специальные покрытия, чтобы сохранить оптимальные объемные свойства изделия и в то же время обеспечить дополнительную защиту его поверхности от износа, воздействия агрессивных сред и т. д.

Поверхностная, структурная и химическая модификации [31–37] резины являются одними из наиболее эффективных технологических методов повышения ее эксплуатационных свойств.

Однако в ряде случаев многие эксплуатационные характеристики резины (стойкость к световому и озонному старению, истиранию, действию агрессивных сред) в значительной степени определяются природой и свойствами ее поверхности. С целью улучшения указанных характеристик в настоящее время разрабатываются и применяются различные методы модифицирования поверхности изделий. К ним можно отнести химическую модификацию, формирование покрытий на изделиях в вакууме, а также осаждение покрытий в вакууме в условиях ионно-лучевого ассистирования.

#### **3.1.1. Методы химической модификации поверхности РТИ**

Одним из путей повышения работоспособности РТИ, широко применяемых в автомобиле- и машиностроении, является улучшение их свойств – фрикционных, стойкости к климатическим воздействиям, смачиваемости посредством модификации поверхности резиновых деталей или введения в резиновую смесь наполнителей неорганической и органической природы, таких как угольная ткань, графит, фторопласт, дисульфид молибдена, нитрид кремния и т. д. [38, 39]. Однако в связи с тем, что при объемном наполнении возможно ухудшение некоторых свойств, в частности эластичности резин, а также отсутствие существенного влияния на снижение ко-

эффициента трения, актуальной представляется задача разработки и применения эффективных и экономически выгодных ввиду простоты исполнения и малых затрат химикатов методов модификации непосредственно поверхности изделия.

Применительно к резиновым армированным манжетам (РАМ), работающим в режиме трения, фрикционные свойства их поверхностей могут быть улучшены галогенированием. При обработке поверхности пятифтористой сурьмой [4], хлором [40] и бромом [5, 6] значительно снижается коэффициент трения РАМ и резиновых уплотнений, вследствие чего их работоспособность увеличивается в 1,5–2 раза. Отмечено [7], что при бромировании снижается контактная температура манжеты с валом, что приводит к замедлению процессов старения резины и, следовательно, к более высокой способности обеспечить герметичность уплотняемой среды (в 2 раза).

Установлено [8], что при бромировании РТИ бром взаимодействует главным образом по метильным группам и двойным связям каучука и поверхностная энергия резин возрастает с повышением концентрации брома в резине. Этим объясняется улучшение адгезионных и фрикционных свойств поверхности резин при бромировании. В работе [41] исследована структура поверхности резин, модифицированных бромированием. При этом было установлено, что глубина бромирования не превышает 100 мкм, и именно в этом слое протекают реакции присоединения брома, а также структурирования или частичного окисления каучука.

В работе [42] изучены фрикционные свойства резин на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука (БНКС), хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) и синтетического фторкаучука (СКФ), модифицированных в массе (жидкими полисилоксанами, парафиновыми маслами, графитом, дисульфидом молибдена (ДСМ) или их смесью) и по поверхности суспензиями или пастами ДСМ. Фрикционные свойства резин оценивали по коэффициенту трения и износу, определяемых на специальном приборе. Показано, что метод поверхностной модификации резин более эффективен, чем метод объемной модификации. При поверхностной модификации резин суспензией ДСМ происходит насыщение поверхностного слоя резины дисульфидом молибдена. При этом снижаются коэффициент трения и износ.

При исследовании [43] профилированные детали из вулканизированной резины подвергали обработке агентом для сшивания попе-

речных связей с целью модификации поверхности. Детали изготавливались из резин на основе каучуков: натурального (НК), полиизопреновых, бутадиен-стирольных, хлоропреновых (ХПК), этиленпропиленовых (ЭПК), полибутадиеновых, уретановых. Диффузионная поверхностная модификация заключалась в создании на поверхности РТИ слоя заданной толщины повышенной износостойкости, твердости и прочности. Благодаря такой обработке износостойкость РТИ повышается в 2–10 раз, энергетические потери уменьшаются на 15–40%, коэффициент трения уменьшается в 1,2–1,8 раза, снижается отрицательное воздействие агрессивных сред и т. д.

Для защиты изделий из резин на основе непредельных каучуков от озонного или атмосферного старения применяется поверхностная модификация, которая заключается в создании на поверхности резин пленки, стойкой к действию озона и других атмосферных факторов, в результате химической обработки поверхности различными соединениями, нанесения восковых композиций, полимерных покрытий. В работе [44] была исследована возможность использования композиции на основе озоностойкого полимера с добавлением второго компонента при разном соотношении в качестве защитного покрытия наполненных техническим углеродом резин из синтетического изопренового каучука (СКИ-3), НК и БНКС-26М. Покрытия наносили на поверхность резин в три слоя из 7%-го раствора смеси бензина и этилацетата (3 : 1) методом макания. Толщина пленки при этом составляла 0,06–0,08 мм. Прочность сцепления пленки покрытия с поверхностью резин была высока. Результаты эксперимента показали, что данное покрытие обеспечивает значительно высшую (в 2–3 раза) атмосферостойкость резин, чем комбинация антиозонанта с защитным воском или покрытие на основе наирита.

Особое место среди покрытий, в силу уникальных антифрикционных свойств и высокой стойкости по отношению к различным агрессивным средам, занимают политетрафторэтиленовые (ПТФЭ) покрытия [45], формируемые на резинах в процессе пресовой вулканизации. В результате на поверхности вулканизата образуется покрытие толщиной 0,08 мм с регулярной поперечнополосатой структурой и хорошей адгезией к резине.

Для повышения антифрикционных свойств покрытия и увеличения монолитности слоя на поверхность резин наносят дисперсию ПТФЭ в растворе каучука, подсушивают, термообработывают

и проводят дополнительную термическую обработку – «термический удар» по поверхности контактированием с нагретой металлической оснасткой при 380–500°C в течение 1–6 с [46]. При этом «термический удар» обеспечивает спекание частиц ПТФЭ в монолитную пленку и полную деструкцию наружного слоя связующего, снижает коэффициент трения покрытия в 1,5–2,0 раза (по сравнению с фторопластом), повышает его износостойкость.

В литературе [47] разработан простой в технологическом оформлении способ модифицирования РТИ, заключающийся в электрофоретическом формовании ПТФЭ покрытий на предварительно металлизированных РТИ, с последующей их термофиксацией. Особое внимание обращалось на существенное влияние технологических факторов и состава покрытий на их триботехнические характеристики. Применяемые для исследования образцы изготавливались из резины на основе фторкаучука марки ИРП-1136 в виде пластин 50×50×1 мм. Композиции для электрофоретического формования покрытий включали пленкообразователь (полимерные грунтовки и эмали типа ФЛ-093, УР-1154, В-Э-2100, лак ВКЧ-0207), суспензию фторопласта (Ф-4Д, Ф-4МД, Ф-40Д), функциональные присадки и воду. В работе применялся также дезактиватор металла – 3,4-дихлорсалициновый альдегид. Подготовка поверхности перед металлизацией (меднением или никелированием) и основные технологические режимы описаны в работе [47]. В результате было получено, что при осаждении покрытий из композиций, содержащих указанные дезактиваторы, исключается накопление ионов меди и никеля в водном растворе, электропроводность композиций мало меняется в зависимости от площади покрываемой поверхности, что позволяет получить высококачественные и однородные покрытия с высокими антифрикционными свойствами (коэффициент трения  $f = 0,02–0,08$ ).

В работе [48] изучено влияние различных фторлоновых покрытий на фрикционные свойства уплотнительных манжет. Так, покрытия типа Ф-42Л, Ф-4Д (толщиной 200–300 мкм), полученные окунанием в раствор, характеризуются низким уровнем адгезионной устойчивости к подложке (отслаивание после ~30 мин работы). При этом авторы отмечают, что на образцах с покрытием Ф-4Д, завальцованным в поверхностный слой резины, даже после его истирания присутствуют частицы ПТФЭ, внедренные в резину, чем и объясняется сохраняющийся низкий коэффициент трения.

В работе [49] исследован механизм повышения триботехнических характеристик РТИ, модифицированных тонкими пленками фторсодержащих олигомеров и ПТФЭ. Установлено, что независимо от технологии модифицирования тонкопленочные покрытия увеличивают термостойкость, стойкость резин к воздействию эксплуатационных сред, снижают коэффициент трения и увеличивают износостойкость. Дополнительный эффект повышения износостойкости достигается термической обработкой покрытий или воздействием на рабочие поверхности мягкого рентгеновского излучения. Таким образом, тонкие олигомерные покрытия могут быть использованы для повышения служебных характеристик РТИ [49, 50].

Одним из перспективных методов снижения потерь на трение является метод модифицирования поверхности изделий для резиновых узлов трения композиционным поверхностным слоем на основе полимерных связующих с антифрикционными добавками [51]. Наиболее перспективными твердосмазочными материалами (ТСМ) оказались композиции на основе ВНИИНП-512. Применение покрытия на основе чистого ТСМ ВНИИНП-512 недостаточно эффективно, поэтому в его состав вводились добавки мелкодисперсного фторопласта (Ф-4, 15 мас. %) и дибутилфталата (ДБФ, 5 мас. %). Указанный композиционный материал в исходном состоянии представляет собой вязкотекучую жидкость, которая приобретает свойства твердосмазочного покрытия после нанесения на рабочую поверхность слоя определенной толщины и его сушки по заданному режиму. Вместе с тем экспериментально установлено, что нанесение покрытия на поверхность вулканизированной резины не обеспечивает удовлетворительной адгезии его с подложкой. Это связано с тем, что при деформации образцов резины покрытие в большинстве случаев разрушалось и (или) отслаивалось. С целью обеспечения более высокой адгезии покрытия с резиной авторами разработан способ совместной вулканизации резины и сушки покрытия. Для этого композиционная суспензия покрытия наносилась на рабочую поверхность предварительно сформированной заготовки образца пары трения из резины. Далее покрытие сушилось на воздухе, после чего осуществлялся процесс вулканизации резины по общепринятому режиму. Толщина модифицированного слоя в этом случае может составлять, по мнению авторов [51], 0,5–2,0 мм. Полученные покрытия имеют высокую работоспособность в режиме трения (без смазочного материала) во всем диапазоне

изменения скорости скольжения и удельной нагрузки. Так, для этого типа покрытия среднее значение коэффициента трения изменялось от 0,13 до 0,15.

Однако такие покрытия имеют существенные ограничения в недостаточной прочности при деформации упругой подложки. Для устранения этого недостатка были разработаны антифрикционные покрытия на основе различных тканых материалов, пропитанных композиционным твердосмазочным покрытием. Покрытия формировались на рабочей поверхности образцов на невулканизированной резине и состояли из армирующего каркаса на основе углеткани ТГН-2М, стеклоткани Т-13 и армирующей ткани типа Даклен-В. Наилучшими триботехническими характеристиками в исследованном диапазоне скоростей скольжения и давлений обладает антифрикционное покрытие с армирующим элементом из углеткани ТГН-2М.

В работе [52] предложен способ модификации поверхности резин на основе смесей СКИ-3 с СКФ-32 с целью увеличения их масло-, бензостойкости, фторсодержащими покрытиями. Композиция для поверхностного нанесения включала фторкаучук, фторопласт, вулканизирующий агент аминного типа и другие ингредиенты. Покрытия наносили на вулканизаты из раствора. Предварительно резины обрабатывали, выдерживая образцы в течение часа в растворе вулканизирующего агента, а затем высушивали. Вулканизацию покрытия проводили в термостате при 100°С в течение 1 ч. Нанесение покрытия позволяет снизить степень набухания резин в СЖР-3 при сохранении исходного уровня физико-механических свойств. Эксплуатационные испытания в условиях Якутии показали повышенную в 1,5–2 раза долговечность модифицированных уплотнителей.

В работе [53] на резину марки 9831 наносили полиамидоимидный лак (ПАИ-И). Полученные из него пленки на поверхности изделия имеют высокую химическую стойкость в интервале температур (–100)÷(+320)°С.

Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что применение методов химической модификации поверхности резины сопровождается возникновением трудноразрешимых проблем (экология, трудоемкость и т. д.), которые ограничивают применение этих методов в промышленности. Поэтому необходимо вести поиск новых методов и технологий модификации поверхности.

### **3.1.2. Формирование покрытий на резинотехнических изделиях в вакууме**

Направленное регулирование свойств резин путем поверхностной модификации осуществляется как с использованием реакционно-способных химических соединений, так и посредством различного рода физических воздействий [54].

В последнее время достигнут существенный прогресс в плазмохимической модификации поверхности полимеров. Для этого применяется низкотемпературная плазма, получаемая действием электрического разряда, например тлеющего или коронного, на газ. Эта плазма представляет собой сильно ионизированный газ, который состоит из электронов, ионов разного знака, атомов и молекул в основном и возбужденном состояниях и является сильным источником УФ-излучения. Плазма тлеющего разряда является низкотемпературной и не вызывает сильного нагревания поверхности полимера при обработке. Температура тяжелых частиц в плазме – атомов, молекул, радикалов или ионов – на несколько порядков по величине меньше температуры электронов.

Все компоненты плазмы оказывают сильное физическое воздействие на поверхность полимера. Поверхность подвергается физическому или химическому травлению, а также воздействию активных частиц плазмы, инициирующих химические процессы разрыва и образования связей. Это приводит к изменению химического состава поверхностного слоя и его структуры.

Характер превращений на поверхности сильно зависит от свойств и параметров тлеющего разряда, а также от вида газа, используемого для получения плазмы – начиная с благородных газов и кончая воздухом и углекислым газом. Плазма инертных газов химически неактивна и вызывает только ионизацию молекул и распыление материала или физическое травление и не вызывает химических реакций. Такие газы, как  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CF_4$ , образуют химически активную плазму, которая вызывает и физическое, и химическое травление.

Во ВНИИОФИ и ИХФ АН СССР был разработан способ снижения трения и адгезии резин [55], заключающийся в плазмохимической поверхностной прививке тонких слоев (от монослоев до 5 мкм) фтор-органических соединений [56, 57], которые обладают низким коэффициентом трения и широким температурным диапазоном использования [58, 59]. В результате плазмохимической об-

работки, которая оставляет практически без изменения объемные свойства резин (в данной работе [55] на основе каучуков БНКС-26, СКФ-26, СКТФТ-50 и СКТВ), на поверхности резин образуется прочно привитый слой фторорганических соединений.

Схема получения резин с антифрикционным покрытием состоит из следующих стадий:

- очистки в вакууме;
- инициирования активных центров на поверхности резины и мономеров газовой фазы;
- прививки мономера;
- наращивания слоев.

Результатом данной технологии [55] является существенное снижение значения коэффициента трения вследствие изменения адгезионного взаимодействия резин на основе каучуков БНКС-26 и СКФ-26. Прочность сцепления прививаемой пленки с резиной при плазмохимической модификации зависит от химических и текстурных факторов, а также от модуля упругости резины. Наиболее предпочтительны высокомодульные резины с достаточно равномерным однородным рельефом поверхности.

В литературе [60] сообщается о разработанных в Институте ЭПХФ РАН методе и на его основе технологии поверхностного плазменно-химического модифицирования вулканизированных РТИ. Разработанная технология позволяет существенно снизить коэффициент трения РТИ в паре с металлами и другими конструкционными материалами.

В работе [61] были изучены свойства резин на основе БНКС-26М стандартного состава, подвергнутых бромированию и обработке высокочастотным тлеющим разрядом (ВЧТР). В результате установлено, что упруго-прочностные свойства резины существенно не изменяются, твердость по Шору А возрастает на 4–6 единиц, уменьшается способность резины к набуханию, снижаются антифрикционные характеристики (коэффициент трения, температура в зоне контакта, износ). Причем более значительное изменение вышеперечисленных свойств наблюдается у бромированных резин. Во время обработки ВЧТР или бромирования протекает процесс дополнительного структурирования тонких приповерхностных слоев резины. Одновременно изменяется и их химический состав – появляются привитые группы Br (при бромировании) и увеличивается количество различного рода кислородсодержащих



функциональных групп) при ВЧТР. Другими словами, образование на поверхности резины модифицированного слоя вызывает изменение ее упругих свойств – увеличение модуля упругости и жесткости. Результаты микроскопического и гравиметрического анализа (изменение массы образцов до и после истирания [62]) свидетельствуют о том, что независимо от способа обработки толщина модифицированного слоя составляет 40–80 мкм.

В работе [63] проведено сравнительное исследование влияния режимов обработки резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-26 в плазме ВЧТР на физико-механические и фрикционные свойства. Установлено, что при довольно продолжительном воздействии ВЧТР на поверхность резин условная прочность при растяжении не изменяется, удлинение после разрыва уменьшается незначительно (на 10%), существенно возрастает твердость по Шору (на 8%). Отмечено некоторое уменьшение эластичности, относительной остаточной деформации сжатия, набухания в среде бензин – бензол. Увеличение мощности разряда приводит к более интенсивному протеканию процессов структурирования, а в результате к перевулканизации резин при одновременной интенсификации процессов термического старения по всему объему. При этом введение в состав резин малых добавок насыщенных фторуглеродов не влияет на физико-механические свойства резин. В результате обработки поверхности наблюдается увеличение гидрофильности поверхности (краевой угол смачивания уменьшается). Это связано, по-видимому, с окислением поверхности резин. Фрикционные испытания показали, что после обработки резин имеет место заметное (в 2–3 раза) снижение коэффициента трения, повышение твердости поверхностного слоя. В процессе трения происходит монотонное увеличение коэффициента трения, что свидетельствует о постепенном срабатывании модифицированного слоя.

В источнике [64] исследовали влияние обработки ВЧТР на физико-механические и фрикционные характеристики резин из БНКС-26, содержащих 45 массовых частей техуглерода ПМ-75.

ВЧТР создавали в газовых средах типа воздушная смесь (ВЧТР-1), аргон (ВЧТР-2) и фреон (ВЧТР-3). Воздействие ВЧТР сводится к бомбардировке поверхности материала ионами соответствующих газов, электронами с определенной энергией, а также к УФ-облучению с определенной энергией.

Условная прочность при растяжении, относительное удлинение, сопротивление раздиру практически не изменяются. Но твердость возрастает на 8%. Несколько уменьшается относительная остаточная деформация и набухание в агрессивных средах. Обработка в режимах ВЧТР-1 и ВЧТР-2 приводит к уменьшению краевого угла смачивания поверхности образцов водой, а ВЧТР-3 – к увеличению. Увеличение угла смачивания при ВЧТР-3 является следствием повышения общей концентрации кислородсодержащих групп, находящихся на поверхности образцов. Изменение краевого угла при обработке ВЧТР-2 объясняется реакциями свободных радикалов с кислородом после обработки, а ВЧТР-1 – все вышперечисленные процессы протекают в процессе модификации.

Изменение твердости авторы работы [64] объясняют протеканием дополнительных процессов структурирования в приповерхностных слоях резины.

Все вышперечисленные явления вызывают существенное изменение поверхностной активности резин, что сказывается на их фрикционных свойствах, в частности на коэффициенте трения. Так, при увеличении времени обработки коэффициент трения снижается как при ВЧТР-3, так и при ВЧТР-2. С увеличением давления до 30 Па при ВЧТР-1 и ВЧТР-3 уменьшается коэффициент трения, при ВЧТР-2 наблюдается некоторое возрастание. Дальнейшее увеличение давления мало влияет на коэффициент трения.

Полученные результаты объясняются авторами [64] тем, что в случае применения ВЧТР-2 образцы подвергаются только физическому воздействию заряженных частиц и УФ, а при использовании ВЧТР-1 и ВЧТР-3 добавляется еще и химическое воздействие за счет диссоциации молекулярных газов с образованием высокоактивных радикалов: кислорода ( $O^{\bullet}$ ), фреона ( $CF_2^{\bullet}$ ) и высоких концентраций колебательно возбужденных частиц. При этом происходит значительная интенсификация поверхностного воздействия, что и приводит к уменьшению коэффициента трения.

В последние годы для различных узлов трения активно стали применять вакуумные ионно-плазменные покрытия [65], обладающие рядом преимуществ как в трибологическом, так и технологическом аспектах. Научно-исследовательские работы, проводимые в Институте машиноведения АН РФ, показали перспективность использования вакуумных ионно-плазменных покрытий для упрочнения колец торцовых уплотнений [66].

Основное достоинство вакуумных ионно-плазменных методов, как отмечают авторы, – это возможность создания весьма высокого уровня физико-механических свойств материалов в тонких поверхностных слоях, получение плотных, «чисто» керамических покрытий, недостижимое традиционными методами. Положительным свойством таких методов является возможность обеспечения высокой адгезии и равномерности покрытий по толщине на большой площади основы, варьирование состава покрытия в пределах одного технологического цикла благодаря изменению парциального давления реакционно-способного газа или состава распыляемой мишени, обеспечение чистоты поверхности покрытий. Экономическая эффективность технологии связана с весьма малым расходом компонентов, входящих в состав модифицированного поверхностного слоя (покрытия), который, составляя доли объема деталей, позволяет увеличивать срок их работоспособности во много раз. Большое достоинство вакуумной ионно-плазменной технологии – экологическая чистота производственного цикла.

В работе [67] был проведен сравнительный анализ износостойкости слоев, полученных различными методами плазменно-дуговой технологии: плазменной наплавкой и напылением с газопламенным и микроплазменным оплавлением.

Для этого на цилиндрическую поверхность металлоизделия наносили самофлюсующийся никелевый сплав ПН77Х16С3РЗ (твердый раствор на основе никеля, никелевой эвтектики и кристаллических включений карбидов, боридов и карбоборидов) толщиной ~2 мм. Испытания на изнашивание проводили по схеме диск – колодка в среде бурового раствора. Контртелом служила прокладка, изготовленная из резины марки ИРП-1226.

В результате проведенных исследований установлено, что износостойкость резинометаллических пар трения существенно зависит от технологии нанесения и оплавления покрытий из самофлюсующихся сплавов. Следует подчеркнуть, что плазменно-напыленные покрытия обеспечивают значительное повышение износостойкости по сравнению с покрытиями, полученными наплавкой, при работе их в условиях трения скольжения по резиновому контртелу. Это связано с различиями в структуре наплавленного и напыленного материалов. В частности, установлено, что в паре с наплавленными деталями имеет место микрорезание по-

верхности резины, тогда как в паре с напыленными деталями износ резины носит усталостный характер, а микрорезание практически отсутствует.

В вакуумной технологии формирования полимерных покрытий в настоящее время определились два принципиально различных подхода. Первый подход предполагает использование в качестве исходных компонентов покрытия мономеров или димеров, которые вводятся в замкнутый объем [68]. Полимеризация газов осуществляется путем энергетического воздействия на адсорбированные частицы. Для этих целей используются электроны, тлеющий разряд, УФ-излучение. Такая технология требует применения сложных систем напуска газа, использования специальных источников активационного воздействия. Формирование пленок происходит с низкой скоростью роста, и в их объеме образуется высокая концентрация низкомолекулярных частиц, что отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках получаемых покрытий [68].

Второй подход, имеющий одинаковую с вакуумной металлизацией технологическую схему, более прост. Он заключается в использовании полимера в качестве исходного материала. Под действием потока электронов, ионов лазерного излучения или в результате нагрева в вакууме полимер разрушается (диспергируется) с образованием летучих продуктов [69, 70]. Продукты разрушения поступают на поверхность подложки, и на ней создаются условия для вторичной полимеризации.

Следует указать, что лазерная и электронно-ионно-плазменная технологии формирования полимерных покрытий в сравнении с известными методами полимеризации из газовой фазы обладают рядом преимуществ. Прежде всего, с помощью данных технологий удается нанести на поверхность изделия пленки, обладающие высокими эксплуатационными свойствами при толщине 2–8 мкм [69, 71]. При этом не существует принципиальных трудностей формирования покрытий из практически любых полимеров. Более того, при проведении совместного одновременного распыления различных полимеров или полимеров и металлов представляется возможным получение сополимеров, металлоорганических полимеров и других сложных соединений.

Вместе с тем, до недавнего времени лазерная и электронно-ионно-плазменная технологии не получали должного практиче-

ского применения. Это объясняется тем, что при реализации этой технологии протекают сложные физико-химические процессы, во многом еще не понятые.

В последние годы ионно-лучевое воздействие на твердое тело стало объектом интенсивного изучения, что связано, в первую очередь, с все возрастающим практическим применением ионной имплантации.

Ионная имплантация является гибким и эффективным инструментом инженерии как поверхности твердых тел [72–78], так и полимеров [79], позволяющим управлять свойствами изделий. Принципиальное значение имеет возможность создания в материалах карбонизированного поверхностного слоя, твердость которого превышает твердость нержавеющей стали и сопоставима с твердостью алмазоподобных пленок.

В работе [80] показано, что при ионной имплантации термопластов бором увеличивается твердость модифицированной поверхности, а также изменяются износ и фрикционные свойства термопластов в зависимости от типа полимера и дозы имплантируемого элемента.

Рассмотренные методы модификации поверхности резин позволяют выделить следующие общие недостатки: частичное структурирование приповерхностных слоев резины, что приводит к преждевременному старению; недостаточная адгезионная устойчивость наносимых покрытий к подложке; многостадийность процессов модификации; сравнительно большой расход модифицирующих материалов.

### **3.1.3. Осаждение покрытий в вакууме в условиях ионно-лучевого ассистирования**

За последние десятилетия учеными предложено несколько методов ионно-ассистированного нанесения покрытий [15, 81]. При использовании данного метода изменяются химические, механические и оптические свойства модифицируемого материала. Данная технология позволяет получить разнообразные пленки и покрытия (на основе металлов, полуметаллов и неметаллов): твердые покрытия (нитриды и карбиды); оптические покрытия (оксиды и нитриды); неокисляющиеся пленки на металлах, керамике, полимерах. При реализации данной технологии можно контролировать следующие параметры процесса: энергию ионов; тип ио-

нов; угол падения пучка ионов; давление газа в мишенной камере; интенсивность ионов и скорость нанесения покрытия (эти два фактора представляют собой отношение плотности потока ионов ( $I$ ) к плотности потока нейтральных атомов ( $A$ )).

Методы ИАНП [14–17, 81] отличаются друг от друга в основном применением ионных источников разного типа. При реализации метода ИАНП один ионный источник генерирует поток частиц, необходимых для осаждения покрытия, а другой – генерирует ионы, бомбардирующие осаждаемое покрытие. Для осаждения покрытий используют ионы как с низкой (100 эВ–2 кэВ), так и с высокой (до 30 кэВ) энергией.

Высокоэнергетическую бомбардировку в основном применяют при модификации металлов и керамик [82, 83], а при модификации оптических систем и полупроводников используют обработку низкоэнергетическими пучками ионов.

ИАНП может осуществляться под воздействием пучка химически активных ионов или в условиях содержания активного газа в мишенной камере. В первом случае состав покрытия зависит от соотношения потока ионов к потоку атомов ( $I/A$ ), а во втором случае – от  $I/A$  и давления газа [84, 85]. Количество вводимых примесей в осаждаемое покрытие зависит от рабочего давления в вакуумной камере и от потока бомбардирующих ионов. Их контроль весьма важен вследствие того, что примеси способны воздействовать на адгезию покрытия к подложке, а также на структуру покрытия, напряжения в покрытии и на его твердость. Исследования показывают, что значение энергии ионов и  $I/A$  оказывают сильное влияние на структуру покрытия.

Методы ИАНП позволяют получать покрытия с высокой адгезионной устойчивостью к подложке. Наиболее важными факторами, отвечающими за высокую или низкую адгезию покрытий к материалу основы являются: образование физических и химических связей на границе раздела; «физическое сшивание» расширением границы раздела фаз; наличие вредных примесей в составе покрытий; радиационная деструкция структуры полимеров; наличие внутренних напряжений в покрытии.

Эти факторы при ионной бомбардировке могут привести либо к активации связей и преимущественно к введению примесей, либо при ионно-лучевом перемешивании – к расширению границы раздела и образованию новых фаз. Активация образо-

вания физических и химических связей – наиболее важный механизм для увеличения адгезии металлов к полимерам [86, 87]. В работе [88] показано, что адгезия слоев меди на полимерах, композитах и стеклоподобном углероде значительно увеличивается при ионно-лучевом перемешивании и ИАНП. Методы ИАНП позволяют получать антикоррозионные и антифрикционные покрытия [16, 89–92].

Однако им присущ ряд недостатков. Во-первых, техническую реализацию ИАНП усложняет необходимость использования нескольких источников ионов и осаждаемого материала. По этой же причине возникают геометрические ограничения при обработке изделий разной формы. И, во-вторых, использование для облучения ионов инертных газов можно рассматривать принципиальным недостатком метода, потому что захват аргона в покрытие (его концентрация, как установлено экспериментально, может достигать 10–15 ат. % [15–17, 93]), способствует деградации свойств покрытий, а следовательно, модифицированных поверхностей изделий и материалов в процессе их использования.

В связи с этим актуальным представляется процесс ионно-ассистированного нанесения покрытий на поверхность резины и изделий из нее [18], в котором ассистирование обеспечивается собственными ускоренными ионами элемента покрытия. В отличие от ИАНП, этот способ осаждения покрытий позволяет избавиться от введения нежелательных примесей (атомов благородных газов) в состав покрытия и модифицировать поверхность изделий с целью улучшения эксплуатационных свойств [18–29]. Более того, расчеты показывают, что плотность энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений, в этом методе может достигать  $\sim 20$  эВ/ат. Известно, что в классических опытах по атомному перемешиванию ионными пучками она оценивается в  $\sim 0,01$ – $0,10$  эВ/ат, при реализации метода ИАНП [15, 16] может быть  $\sim 0,1$ – $0,5$  эВ/ат. Поэтому предполагается, что оба эффекта: отсутствие примесей благородных газов в структуре, поскольку ионное ассистирование осуществляется ионами металла, и увеличение плотности выделенной энергии при ионном ассистировании в условиях саморадиации, – могут синергетически повлиять на свойства материалов, модифицируемых методом ИАНП.

Преимущества и недостатки методов нанесения покрытий, обобщенных в подглаве, обобщены в табл. 3.1.

## Преимущества и недостатки методов осаждения покрытий на РТИ

Группа методов	Источники информации	Преимущества	Недостатки
Химическая модификация	[2–8, 30, 32, 34, 41]	Сокращение импорта дорогих каучуков	Высокая токсичность; многостадийность процесса; ухудшение прочностных характеристик поверхности во времени; высокий расход химикатов
Плазменно-химическая модификация	[45–55, 67–71]	Экономия материалов; сокращение импорта дорогих каучуков	Частичное структурирование приповерхностных слоев резины; недостаточная адгезия покрытий к подложке; многостадийность процессов модификации
Ионная имплантация	[72–80]	Универсальность, чистый вакуумный процесс, малый расход энергии, экономия материалов, отсутствие токсичности	Частичное структурирование; образование фаз; радиационные повреждения; ограничения концентрации вводимого компонента; высокая стоимость процесса; процесс требует манипулирования в вакууме
Ионно-ассистированное осаждение покрытий	[14–17, 81–83, 89–93]	Чистый вакуумный процесс; малый расход материалов, энергии; высокая адгезионная устойчивость покрытий; однородная структура покрытия, без границ зерен	Использование нескольких источников: ассистирующих ионов, осаждаемого материала, введение в покрытие примесей инертных газов, способствующих деградации свойств модифицированной поверхности; геометрические ограничения
Ионно-ассистированное осаждение покрытий в условиях саморадиации	[18–29]	Чистый вакуумный процесс; малый расход материалов, энергии; высокая адгезионная устойчивость покрытий; однородная структура покрытия, без границ зерен; простота технической реализации; отсутствие примесей инертных газов	Процесс требует манипулирования в вакууме



## **3.2. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ РЕЗИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ**

### **3.2.1. Материалы**

Для надежной работы резиновых армированных манжет в узлах и агрегатах необходимо обеспечить стойкость резины к уплотняемым рабочим средам, к износу. В этих целях для модифицирования поверхности резины ионно-ассистированным осаждением покрытий использовали: титан (Ti), хром (Cr), цирконий (Zr), молибден (Mo), вольфрам (W), так как химические соединения этих металлов с водородом, углеродом, кислородом и серой обладают высокой твердостью, коррозионной стойкостью и износостойкостью [94–98]. При изготовлении электродов ионного источника применялись пластины металлов, имеющих чистоту: Ti – 99,99%, Cr – 99,99%, Zr – 99,99%, Mo – 99,99%, W – 99,99% [99]. Для модифицирования были выбраны резины на основе бутадиен-нитрильного каучука, т. к. они наиболее широко применяются при изготовлении комплектующих для автомобилей.

### **3.2.2. Технология нанесения покрытий**

Эксперименты по ионно-ассистированному нанесению покрытий на внешнюю и внутреннюю поверхность РТИ проводились с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового источника, по методике изложенной в [18]. На рис. 3.1, а и 3.1, б схематически представлен ионный источник 1, создающий плазму вакуумного электродугового разряда.

Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия (титан, хром, цирконий, молибден или вольфрам), позволяет получить регулируемые потоки, ионов металла с плотностью  $I$  (2) и нейтральных атомов с плотностью  $A$  (3). Нейтральная фракция требуемого материала (или материалов) испаряется в разных направлениях, осаждаясь, в том числе, на изделие 4. Под действием разности потенциалов между высоковольтным электродом 5, на котором размещается изделие, и источником ионов  $I$  генерируемые ионы вытягиваются из разрядного промежутка и в соответствии с направлением напряженности электростатического поля  $\delta$  устремляются к изделию, внедряясь в поверхность изделия одновременно с напылением на него покрытия.

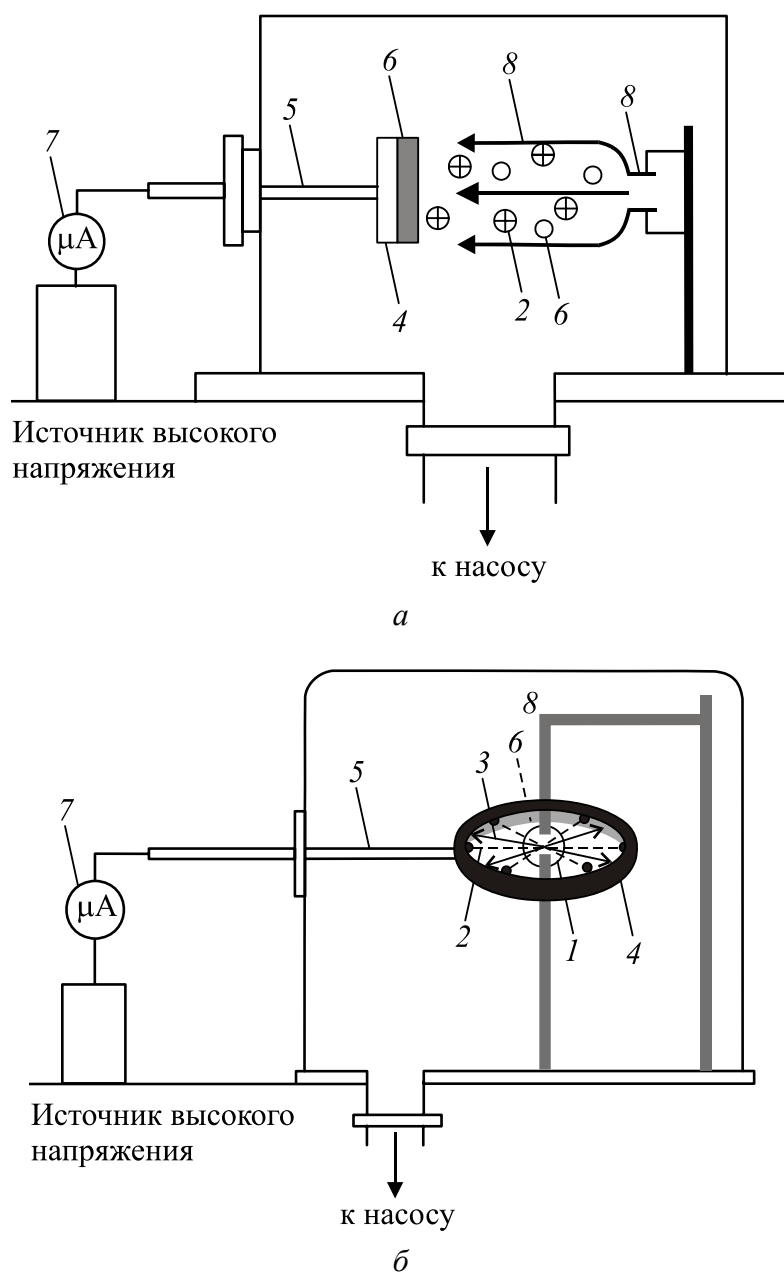


Рис. 3.1. Схема нанесения покрытия, ассистированного собственными ионами:  
*a* – на внешнюю поверхность резиновой пластины;  
*б* – на внутреннюю поверхность резинового изделия (манжета)

Так, под действием ионного облучения в начале процесса осуществляется перемешивание атомов из поверхности изделия с атомами из осаждаемого покрытия. В результате этого формируется модифицированная поверхность изделия с тонкой пленкой *б*, адгезия которой к изделию обеспечена физическим «сшиванием» на

атомном уровне. Контроль за процессом нанесения покрытия на изделие, его одновременного облучения осуществляют путем изменения режима работы ионного источника  $I$  при интегрировании тока ионов соответствующими приборами 7. Соотношение  $I/A$  в опытах может варьироваться изменением частоты резонанса зажигания плазмы, расстоянием между мишенью и источником, подачей разного потенциала на мишень. В качестве подложек были использованы РТИ, полученные методом компрессионного формования в пресс-формах из резины по режимам вулканизации, установленным в технологических регламентах. Резиновые образцы протирают безворсовой тканью, смоченной этиловым спиртом, после чего высушивают при комнатной температуре. Образец помещают на держатель, который располагается внутри вакуумной камеры, рис. 3.1, а и 3.1, б.

В наших опытах параметр  $I/A$  мог изменяться от 0,50 до 0,05, при этом измеряемая скорость осаждения покрытия была от 0,01 до 0,04 нм/с, толщина наносимых покрытий составляла в разных опытах от 100 до 700 нм. Энергия ассистирующих ионов в экспериментах изменялась в пределах от 5 до 20 кэВ, вакуум при осаждении покрытий составлял  $10^{-2}$  Па. Время осаждения покрытий в разных экспериментах составляло от нескольких минут до нескольких часов, в зависимости от размера модифицируемой поверхности и поставленной задачи.

Для изучения радиационного воздействия ионов, ассистирующих осаждение покрытий и возможную деструкцию резины, нами оценена плотность энергии, выделяемой в каскадах атомных столкновений при торможении ускоренных ионов металла-основы покрытия в резине ( $\theta$ , эВ/ат), с использованием методики, предложенной Зигмундом [100, 101]. Плотность выделенной энергии нелинейно зависит от массы и энергии ускоренного иона. В наших экспериментах  $\theta$  изменялась в интервале от 0,1 до 3,0 эВ/ат.

### 3.2.3. Методы исследования

Для изучения структурных особенностей ионно-модифицированных слоев и характера пространственного распределения вводимых примесей в полимерных мишенях используются ядерно-физические аналитические методы. Наиболее универсальными, т. е. позволяющими определять как состав полимера и его изменение под внешним воздействием, так и профили концентрации ком-

понентов по толщине системы покрытие – подложка, являются: резерфордовское обратное рассеяние (РОР) и метод компьютерного моделирования спектров РОР – РАМП (RUMP); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Для изучения структуры поверхности нами использовались: растровая электронная микроскопия (РЭМ) поверхности и оптическая микроскопия.

Для проведения триботехнических исследований применяли стандартные методики и стендовые испытания.

Устойчивость модифицированной поверхности к смачиванию рабочей средой определяли путем измерения краевого угла смачивания по стандартной методике.

Адгезионную устойчивость покрытий к резине определяли методом PinPullTest.

Твердость покрытий, осажденных методом НПАСИ на резину и на образцы-свидетели Si, измерялась по Виккерсу, Кнупу и лазерно-акустическим методом [102].

Важно при модифицировании поверхности резины изучить ее состав. Поэтому нами уделено особое внимание установлению послойного состава исходной и модифицированной резины. С этой целью при выполнении настоящих исследований был применен метод резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия.

В основе метода резерфордовского обратного рассеяния лежит исследование энергетического спектра частиц, рассеянных в результате упругих взаимодействий с ядрами атомов изучаемого образца. Полностью метод РОР описан в ряде работ [79, 103–107]. Его применение позволяет без использования процедур послойного травления, т. е. неразрушающим образом, получать информацию о составе материала на разной глубине мишени и строить профили распределения компонентов мишени, а также вводимых в ее поверхность элементов и сопутствующих примесей. Анализ чаще всего проводится с использованием  $\alpha$ -частиц, имеющих энергию 1–3 МэВ при величине ионных токов не выше 50 нА в пучке диаметром 1 мм. В таких условиях радиационные повреждения полимерных образцов и степень распыления их поверхности можно считать пренебрежимо малыми.

В обычных измерениях РОР удастся фиксировать в легкой матрице наличие более тяжелых элементов при слоевой концентрации их атомов порядка  $10^{12}$ – $10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Точность анализа составляет 5–10% [75]. Определение легких элементов в тяжелой матри-

це является менее точным, поскольку анализируемый сигнал находится на фоне, вызванном частицами, рассеянными на более тяжелых ядрах матрицы. Для получения концентрационного профиля распределения примеси необходимо достигнуть хорошего разрешения по глубине, которое в значительной степени зависит от разрешения детектирующей системы по энергии и может оптимизироваться изменением углов обратного рассеяния влета и вылета ионов гелия.

Послойный элементный анализ покрытий на резине проводили с применением ионов гелия с энергией  $E_0 = 1,8; 2,0$  МэВ, энергетическое разрешение систем при этом составляло 17 кэВ и 20 кэВ соответственно. Для достижения оптимального элементного анализа и глубинного разрешения опыты выполняли в различных условиях геометрии. При этом достигалось глубинное разрешение 30–50 нм в разных экспериментах.

Количественный послойный анализ состава покрытий, осажденных методом НПАСИ, проводили с использованием компьютерной программы RUMP моделирования экспериментальных спектров РОР [108, 109], позволяющей восстанавливать экспериментальные спектры РОР с отмеченным выше разрешением по глубине от поверхностных слоев толщиной до 2 мкм. При этом погрешность в определении концентрации элементов не превышает 5–10%.

Фазовый состав структур покрытие – резина определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [110]. Примененный нами в исследованиях метод РФЭС основан на явлении внешнего фотоэффекта – эмиссии электронов из исследуемого вещества под действием монохроматического рентгеновского излучения. При этом анализируется распределение испущенных фотоэлектронов по энергиям их движения – фотоэлектронный спектр. Предельная чувствительность метода в определении элемента составляет примерно 1% монослоя; для идентификации химического состояния нужны более высокие концентрации компонентов. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводились на электронном спектрометре LHS-10 («Leybold» WG) с использованием  $MgK_{\alpha}$ -излучения ( $h\nu = 1253,6$  эВ). Энергетическое разрешение прибора составляло 0,9 эВ. Вакуум в камере анализа был порядка  $10^{-7}$  Па. Послойный анализ образцов проводился с помощью травления ионами  $Ar^+$  с

энергией 3 кэВ и плотностью тока 10 мкА/см<sup>2</sup>. Скорость травления при этом составляла 0,5–1 нм/мин. Исследовалось состояние химических связей углерода, кислорода и атомов металла на разной глубине, начиная с поверхности образцов. Для идентификации химических связей изучалась тонкая структура спектров РФЭС в области энергетических уровней C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, W<sub>4f</sub>, Zr<sub>3p</sub>, Zr<sub>3d</sub>. В качестве маркера для определения точного значения энергетической линии на спектре использовался сигнал Au<sub>4f</sub>.

Морфология поверхности покрытий и исходной резины исследовалась методами растровой микроскопии [111] на микроскопах РЭМ-100У и JEOL-840.

Для анализа на микроскопе РЭМ-100У применяли образцы площадью 5×5 мм. Для получения четкого изображения на исследуемую поверхность напыляли слой графита.

Для статистической оценки структуры поверхности покрытий, осажденных на резину, по микрофотографии был применен принцип Кавальери-Акера [112]. На снимках РЭМ определялись длина «квазиволны» и размеры ячеек.

Изображения областей отрыва от поверхности немодифицированной резины и резины, модифицированной осаждением металлов (Ti, Cr, Zr, Mo, W), и поверхности пуансонов после отрыва получены на стереоспектрометре LeikaMZ-12, имеющем видеомодуль LeikaJSA.

С использованием данного стереоспектрометра были получены также изображения треков износа при возвратно-поступательном движении стального стержня по поверхности исходной резины и резины, модифицированной осаждением покрытий на основе титана, молибдена и вольфрама.

Для измерения краевого угла смачивания применена методика [113], которая адаптировалась для наших экспериментов. В частности, образцы (пластины исходной резины, резины, модифицированной осаждением покрытий на основе металлов) размещали в фокусе между источником света и объективом прибора с целью получения четкого изображения конфигурации капли воды или масла на поверхности образца, проецируемой на экран (миллиметровая бумага). При этом расстояние от экрана до объектива – 30 см. Температура воздуха при выполнении эксперимента составляла +24°C. Каплю жидкости (вода, вазелиновое масло) объемом 0,05 мл с помощью медицинского шприца помещали на поверхность образца.

Система образец – капля стабилизировалась в течение 120 с. Затем полученное изображение фиксировалось на экране.

Краевой угол смачивания находили по основным размерам проецируемой на экран капли жидкости, помещаемой на поверхность образца: высоте  $h$  и диаметру основания  $d$ . Значения  $\cos \theta$  рассчитывали по известной формуле [113]:

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}. \quad (3.1)$$

Погрешность измерений  $\Delta\theta = 10\%$ .

Адгезионная устойчивость покрытий на основе металлов Ti, Cr, Zr, Mo, W измерялась методом PinPullTest. Алюминиевые пуансоны, с диаметром поверхности 3,5 мм, приклеивались к исходной резине и каждой модифицированной пластине (по 6 шт.) и выдерживались при температуре 40–50°C в течение 10 ч в соответствии с методикой, применяемой авторами [87]. Затем к каждому пуансону прикладывалось напряжение натяжения и при одинаковой скорости вытягивания, когда создаются одинаковые для всех экспериментов условия относительного растяжения испытуемого образца, в автоматическом режиме записывались кривые нагрузка-время до отрыва пуансона от поверхности резины. Полученные результаты фиксировались и обрабатывались. Было экспериментально исследовано шесть пластин: исходная и с покрытиями на основе Ti, Cr, Zr, Mo, W.

Сравнительные исследования физико-механических показателей серийной и модифицированной резины проводили с применением стандартных методик в соответствии с требованиями ГОСТ 8752-79 [114].

Твердость определяли прямыми и косвенными методами. В прямом методе в образец вдавливали специальный твердый наконечник из алмаза в форме пирамиды. После снятия нагрузки измеряли размеры отпечатка, по величине которого определяли твердость образца.

При косвенном методе оценивали модуль Юнга покрытий, осаждаемых методом НПАСИ, который пропорционален твердости покрытий.

Измерения микротвердости в настоящем исследовании проводились с учетом практических рекомендаций [115]. Для исследо-

вания микротвердости собственно покрытий на основе металлов использовали покрытия, осажденные на образец-свидетель кремний и на резину в одном эксперименте.

Микротвердость измерялась тремя методами.

#### 1. Метод Кнупа.

В данном методе получали отпечаток равносторонней алмазной пирамиды, одна из диагоналей которой в несколько раз больше другой. Отношение высоты  $h$  пирамиды к ее диагонали  $d$ :  $d/h = 30/1$ .

Сам процесс получения отпечатка подразделяется на три стадии: нагружение, выдержка под нагрузкой и снятие нагрузки. Время снятия нагрузки примерно равно времени нагружения.

В методе Кнупа использовалась нагрузка  $P = 0,02$  Н при времени нагружения 60 с. Микротвердость рассчитывалась по формуле

$$\text{НК} = \frac{14,23 \cdot 10^3 \cdot P}{d^2} \text{ единиц Кнупа,} \quad (3.2)$$

где нагрузка  $P$  выражена в граммах, а  $d$  в микрометрах.

Среднее значение микротвердости рассчитывалось по десяти отпечаткам на покрытиях на основе Ti, Cr, Zr. На основании стандартных формул вычисления относительной погрешности измерений [116] установлено, что для осажденных покрытий значение относительной погрешности в измерении микротвердости НК не превышало 5–8% соответственно при выбранной доверительной вероятности  $\alpha = 0,9$ .

#### 2. Метод Виккерса.

В данном методе микротвердость тонких покрытий определялась методом нановдавливания индентора в условиях изменяющейся нагрузки на микротвердомере FisherscopeHP100V. При этом выполнялось 60 измерений с интервалом 0,5 с при увеличении нагрузки в интервале 0,4–20 мН. Погрешность в измерении микротвердости составляла  $\pm 10\%$ . Были изучены свойства покрытий на основе Cr и Zr.

#### 3. Лазерно-акустический метод.

Неразрушающий лазерно-акустический метод (ЛАМ) определения микротвердости – новый метод для исследования тонких пленок и покрытий [102]. Он основан на измерении распределения акустических волн по поверхности, генерируемых короткоимпульсным лазером. Время измерений занимает небольшой проме-



жуток времени. При этом не требуется специальной подготовки образцов. В основном с применением этого метода измеряется модуль Юнга тонких пленок и покрытий с толщиной менее чем 50 нм. Современные исследования показывают, что результаты, полученные лазерно-акустическим методом, коррелируют с важными микроструктурными и механическими свойствами твердых и супертвердых пленок. ЛАМ был усовершенствован для исследования мультислойных пленок.

Лазером на азоте в широком диапазоне фронта волны генерируются короткие импульсы лазера (длительность импульса 0,5 нс, энергия 0,4 мДж) [117]. Цилиндрические линзы фокусируют луч лазера на поверхность образца. Кратковременное местное нагревание внутри линии лазерного фокуса приводит к возникновению ультразвукового импульса в исследуемой точке. Импульс поверхностной волны детектируется в широком диапазоне пьезоэлектрическим датчиком, неподвижно установленным на поверхности образца в нескольких миллиметрах от линии фокуса лазера. Датчик состоит из металлического пуансона типа «клин», в поверхность которого вдавлена пьезоэлектрическая фольга.

Метод ЛАМ применялся для измерения модуля Юнга покрытий на основе Ti, Zr. Погрешность измерений составляет ~5%.

Металлопокрытия, осажденные на резину методом НПАСИ, использовали для повышения триботехнических показателей узлов трения машин и механизмов, эксплуатируемых при возвратно-поступательном, вращательном и других режимах.

Для проведения испытаний были выбраны следующие методы:

- метод изучения трения в паре палец – пластина;
- метод оценки силы трения в паре стальной вал – манжета.

Кроме того, натурные испытания проводили на специализированных заводских испытательных стендах.

Сущность деструктивного (т. е. разрушающего) метода оценки трения в паре палец – пластина заключается в определении зависимости силы трения материала, в частности модифицированной резины, от числа возвратно-поступательных движений пальца под нагрузкой по поверхности образца до его разрушения. Трущим телом является индентор, изготовленный из карбида вольфрама, с диаметром закругления 5 мм. Нагрузка на индентор была 20 г. Скорость движения индентора 4 см/с. Измерения проводились с использованием трибометра ТАУ-3М.

Сущность неразрушающего метода оценки силы трения в паре стальной вал – манжета [118] заключается в определении силы трения, возникающей между уплотнительной кромкой вращающейся манжеты и валиком прибора, прижимающимся с определенным усилием к уплотнительной кромке и имеющего диаметр значительно меньше, чем внутренний диаметр манжеты.

Силу трения между вращающимся валом и манжетой рассчитывали по формуле [118]:

$$P = A \cdot B \cdot T, \quad (3.3)$$

где  $P$  – сила трения, Н;  $A$  – показание прибора, мкА;  $B$  – коэффициент, учитывающий чувствительность прибора;  $T$  – масштабный коэффициент, равный  $10^{-2}$  Н/мкА.

Измерения силы трения выполнялись на серийном трибометре «Днепр-2».

Перечень использованных методов исследования представлен в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Перечень использованных методов исследования**

Метод исследования	Форма представления экспериментальных данных	Источник информации
Резерфордовское обратное рассеяние ионов гелия (РОР)	Спектры обратного рассеяния (ОР)	[103–107]
Компьютерное моделирование спектров ОР по программе RUMP	Концентрационные профили химических элементов в покрытии	[108, 109]
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	Спектры РФЭС	[110]
Растровая электронная микроскопия	Изображения поверхности исходной и модифицированной резины	[111]
Оптическая микроскопия	Изображения областей отрыва пуансона от поверхности исходной и модифицированной резины, треков износа	[111]
Смачиваемость	Диаграммы смачиваемости	[113]
Pin Pull Test	Графики зависимости напряжения от времени	[15, 87]
Микротвердость покрытий	Таблицы значений	[102, 115]
Триботехнические показатели	Таблицы и графики	[118]

### 3.3. СОСТАВ ОСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОПОКРЫТИЙ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕЗИНЫ

Воздействие радиационной модификации, сопровождающей осаждение покрытия, на структуру и состав резины обусловлено комплексом физических и химических процессов и явлений, включающим взаимодействие налетающих ионов с многокомпонентной мишенью, радиационные трансформации резиновой матрицы, фазообразование, атомное перемешивание, радиационно-стимулированную диффузию и др.

В настоящей главе рассмотрено влияние технологии НПАСИ на структуру и состав металлопокрытий на основе металлов, сформированных на резиновых подложках.

#### **Анализ структур покрытие – резина**

**Послойный элементный состав покрытий.** С применением метода резерфордского обратного рассеяния ионов  $\text{He}^+$  с  $E_0 = 1,8$  МэВ и компьютерного моделирования экспериментально полученных спектров РОР установлен состав исходной резины в слое толщиной 500 нм. Объемный состав резины отражается наличием ступенек в области сигнала от соответствующих элементов на экспериментальном спектре РОР, приведенном на рис. 3.2. Экспериментально определен композиционный состав резины, применяемой в настоящем исследовании, который соответствует формуле  $\text{H}_{39,7}\text{C}_{54,9}\text{N}_{5,0}\text{O}_{0,1}\text{S}_{0,1}\text{Zn}_{0,2}$  [119–122].

Пики на спектре РОР от исходной резины в области сигналов от элементов O, S, Zn на рис. 3.2 свидетельствуют о повышенной концентрации этих компонентов в тонком (30–50 нм) приповерхностном слое исходной резины в 4–4,5, 1,2–1,6 и 1,1–1,2 раза соответственно. Такое повышенное содержание S и Zn, по-видимому, связано с известным эффектом «выцветания» серы и цинковых белил на поверхность вулканизата, о котором сообщается в книге [123].

С применением метода РОР были получены спектры ОР от образцов резины, модифицированной методом НПАСИ [121, 124]. В качестве примера на рис. 3.3 представлены спектры ОР от исходной резины и резины, модифицированной осаждением молибденового покрытия. Установлено [125], что в состав осажденного покрытия, кроме металла-основы молибдена, входит ряд химических элементов Zn, S, O, C, H, рис. 3.3 (пунктирная линия).

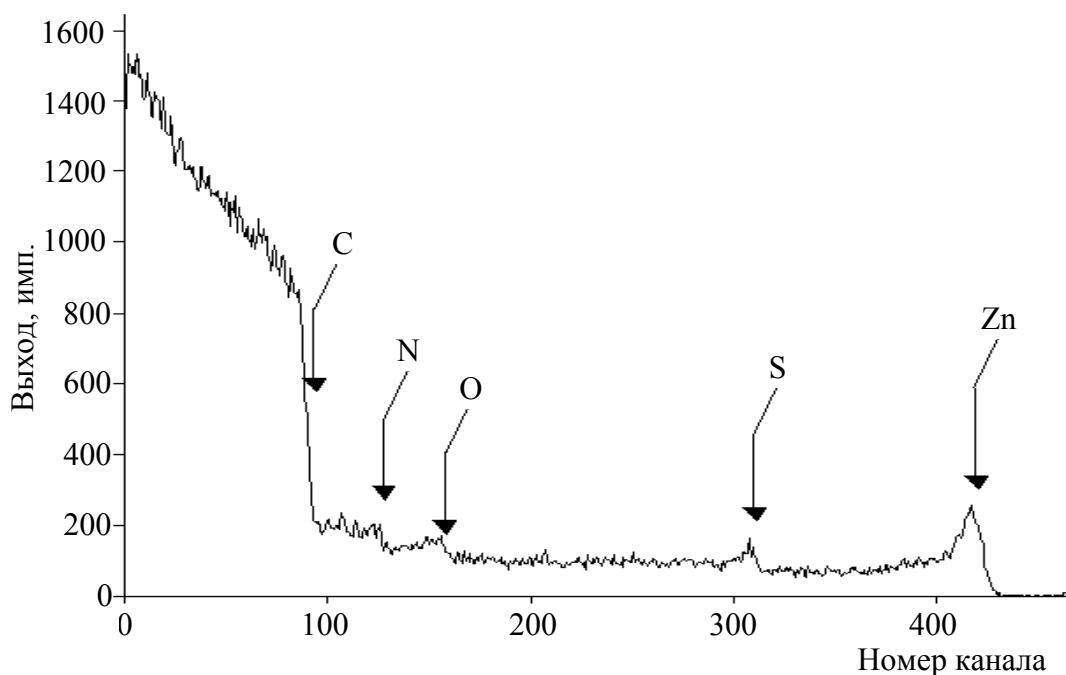


Рис. 3.2. Экспериментальный спектр ROP ионов  $\text{He}^+$  с  $E_0 = 1,8$  МэВ от образца исходной резины

Послойный элементный состав поверхности резины, модифицированной осаждением Mo-покрытия, представлен в табл. 3.3 и на рис. 3.3.

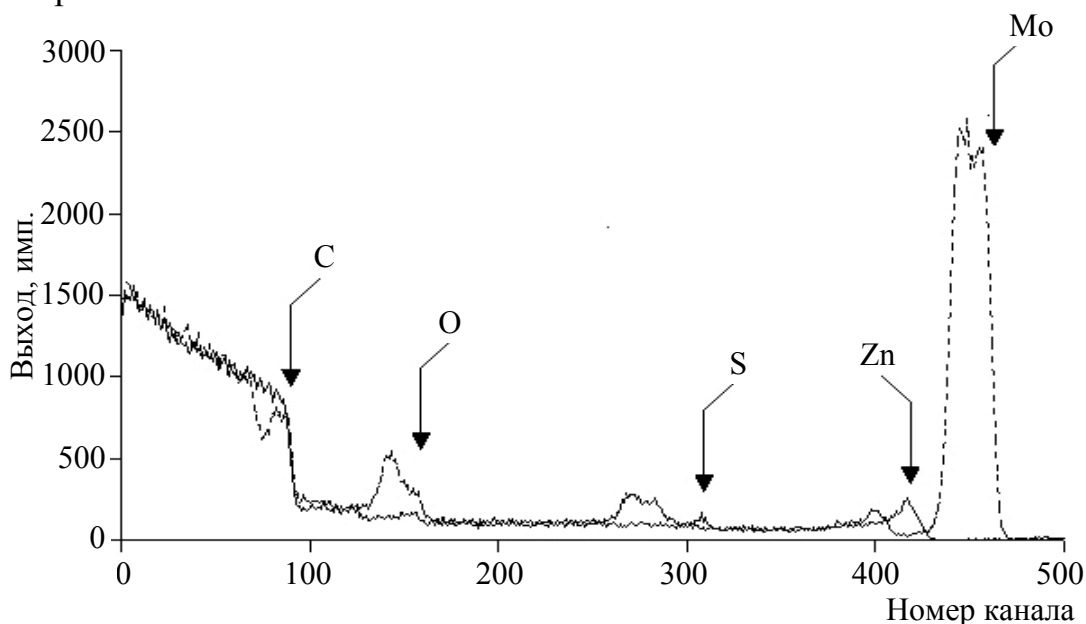


Рис. 3.3. Спектры ROP ионов  $\text{He}^+$  с  $E_0 = 1,8$  МэВ от образцов: исходной резины (сплошная линия); резины, модифицированной осаждением Mo-покрытия (пунктирная линия).  $E_{\text{Mo}^+} = 20$  кэВ

Таблица 3.3

Содержание химических элементов в Мо-покрытии, осажденном на резину методом НПАСИ, полученное при моделировании экспериментального спектра РОР, рис. 3.3 (пунктирная линия), с применением компьютерной программы RUMP

Номер слоя	Глубина, нм	Содержание химических элементов (ат. %)						
		Mo	Zn	S	O	N	C	H
1	60	–	–	–	60,0	–	30,0	10,00
2	120	2,00	–	0,08	8,0	1,5	49,0	39,42
3	180	4,00	–	0,08	9,0	2,0	23,0	61,92
4	240	1,90	–	0,20	13,0	2,0	22,0	60,90
5	300	5,20	0,70	0,60	17,0	6,0	40,0	30,50
6	340	0,40	0,26	1,50	6,0	5,0	48,0	38,84
7	370	0,20	0,30	1,80	4,0	5,0	49,0	39,70
8	400	0,08	0,23	1,90	2,5	5,0	50,0	40,29
9	430	0,07	0,21	0,80	2,2	5,0	51,0	40,72
10	460	0,05	0,20	2,00	2,1	5,0	52,0	38,65
11	490	0,02	0,20	2,80	2,0	4,0	55,0	35,98
12	520	0,02	0,15	1,80	1,0	4,0	55,0	38,03
13	600	0,01	0,12	1,00	1,0	4,0	55,0	38,87
14	–	–	0,10	0,30	0,4	5,0	56,0	35,00

Следует отметить, что концентрация молибдена в осажденных на резину покрытиях варьируется по толщине от 1,9 до 5,2 ат. % и снижается от ~5,0 до 0,4 ат. % в резине в области границы раздела фаз на глубине ~340 нм. Малые концентрации молибдена до 0,01 ат. % регистрируются в объеме резины на глубине ~260 нм (рис. 3.4). Последнее можно объяснить, по-видимому, диффузией атомов молибдена в резину, так как глубина регистрации атомов Мо качественно согласуется со значением проективного пробега иона молибдена с энергией 20 кэВ в резине, рассчитанного на основании установленного состава с применением программы TRIM [126], табл. 3.4.

Таблица 3.4

Проективный пробег ( $R_p$ ) и страгглинг пробега ( $\Delta R_p$ ) ионов металла в резине

Ионы	Энергия, кэВ					
	5		10		20	
	$R_p, \text{Å}$	$\Delta R_p, \text{Å}$	$R_p, \text{Å}$	$\Delta R_p, \text{Å}$	$R_p, \text{Å}$	$\Delta R_p, \text{Å}$
Ti	100	22	161	32	272	50
Cr	100	21	160	32	266	49
Zr	101	18	151	26	234	37
Mo	102	18	152	26	234	37
W	104	14	148	19	216	26

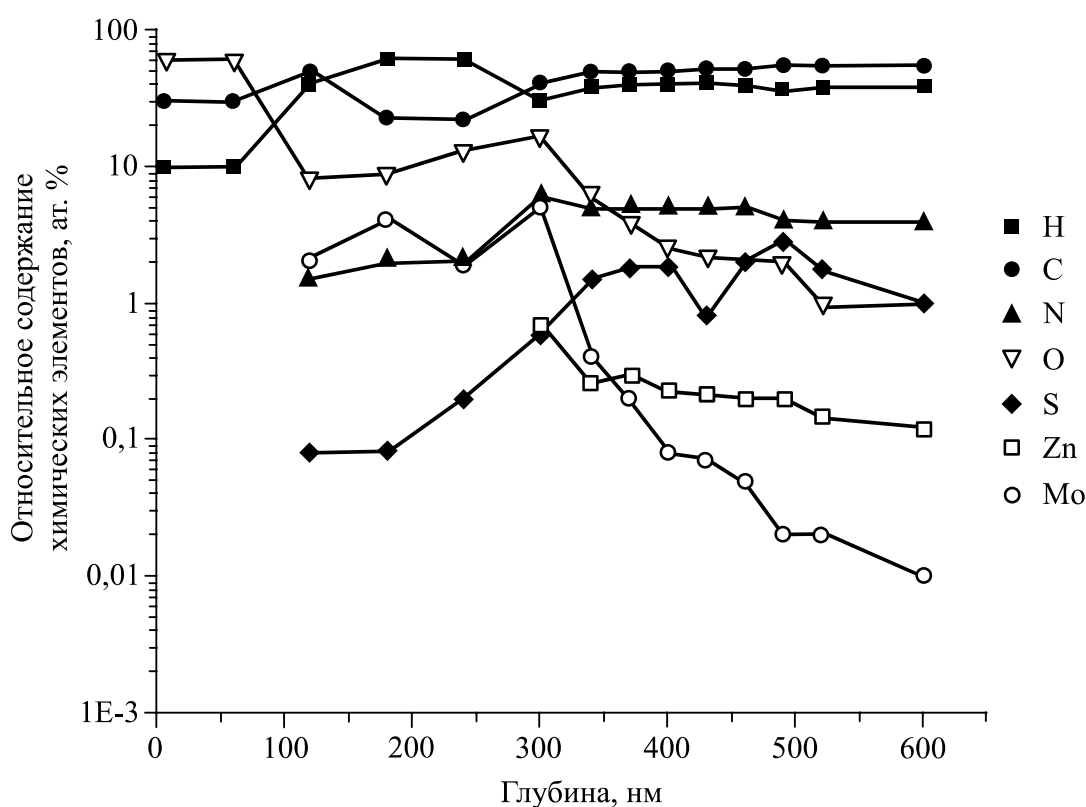


Рис. 3.4. Относительное содержание химических элементов в Mo-покрытии толщиной ~340 нм, осажденном на резину методом НПАСИ.  $E_{Mo^+} = 20$  кэВ

В результате моделирования спектра ОР от образца резины, модифицированной осаждением Zr-покрытия, установлено [127], что кроме атомов металла в его состав входит ряд химических элементов Zn, S, O, C, H. При этом на поверхности осаждаемого покрытия обнаружен тонкий слой легких элементов, состав которого можно оценить как  $C_xH_yO_z$  (где  $x + y + z = 100\%$ ). Концентрация элементов C, H, O непостоянна по толщине покрытия и варьируется в широком диапазоне значений (рис. 3.5) в связи с изменениями режима работы ионного источника в процессе эксперимента.

Отметим, что концентрация Zr варьируется по толщине покрытия от 1,6 до 5,20 ат. % и снижается в области границы раздела фаз от 5,1 ат. % до 0,5 ат. % в резине. Малые концентрации Zr до 0,1 ат. % идентифицируются на глубине ~1090 нм в объеме резины. Эта глубина в 7,2 раза превышает значение проективного пробега иона циркония (табл. 3.4) с энергией 10 кэВ, что, как и в структурах Mo – резина, позволяет предположить диффузию атомов  $Zr^+$  в глубь резины в процессе НПАСИ.

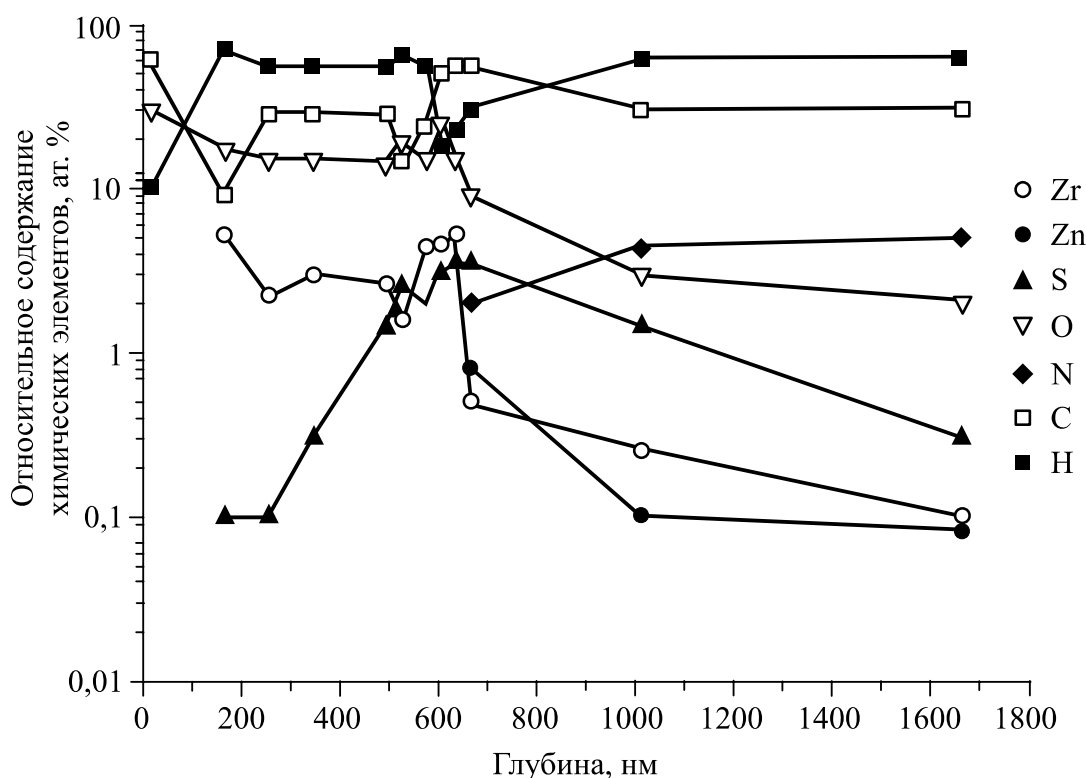


Рис. 3.5. Относительное содержание химических элементов в Zr-покрытии толщиной ~605 нм, осажденном на резину методом НПАСИ.  $E_{Zr^+} = 10$  кэВ

Кроме указанных элементов, в составе покрытия идентифицируется S, а в области межфазной границы наблюдается повышенная концентрация Zn. Поскольку S – элемент, который входит в основу резины, то мы полагаем, что ее появление в покрытии на основе Zr обусловлено восходящей диффузией из материала основы. Качественно подобное поведение серы наблюдается и при осаждении на резину покрытия на основе Mo (табл. 3.3).

Послойный элементный состав поверхности резины, модифицированной осаждением W-покрытия, представлен в табл. 3.5 и на рис. 3.6. Концентрация W в осажденных на резину покрытиях варьируется по толщине от 2,5 до 4,4 ат. % и снижается от ~2,0 до 1,5 ат. % в резине в области границы раздела фаз на глубине ~170 нм. Малые концентрации вольфрама до 0,005 ат. % регистрируются в объеме резины на глубине ~210 нм. Последнее можно объяснить, по-видимому, проникновением ионов вольфрама в резину на начальном этапе ионно-ассистированного осаждения покрытия и последующей диффузией в резину, так как глубина регистрации W превышает проективный пробег ионов  $W^+$  с  $E_{W^+} = 20$  кэВ в резине 216 нм (табл. 3.4).

Таблица 3.5

**Содержание химических элементов в W-покрытии,  
осажденном на резину методом НПАСИ, моделированное  
с применением компьютерной программы RUMP**

Номер слоя	Глубина, нм	Содержание химических элементов (ат. %)						
		W	Zn	S	O	N	C	H
1	30	–	–	–	10,0		15,0	75,000
2	70	3,000	–	–	17,0		10,0	70,000
3	110	4,400	–	0,2	15,0		25,0	55,400
4	140	2,500	1,00	0,5	11,0		35,0	50,000
5	170	1,500	1,20	0,6	8,0		45,0	40,300
6	200	0,200	0,20	1,0	4,0		50,0	47,300
7	230	0,090	0,20	0,1	3,7		51,0	42,510
8	260	0,070	0,20	0,7	3,4		51,0	44,530
9	290	0,010	0,30	2,0	3,3	2,0	52,0	40,390
10	320	0,009	0,30	3,0	3,1	2,5	53,0	38,091
11	350	0,007	0,25	2,0	3,0	3,0	54,0	37,743
12	380	0,005	0,20	1,0	3,0	4,1	54,0	37,695
13	5000	–	0,05	0,3	0,5	5,0	54,9	39,080

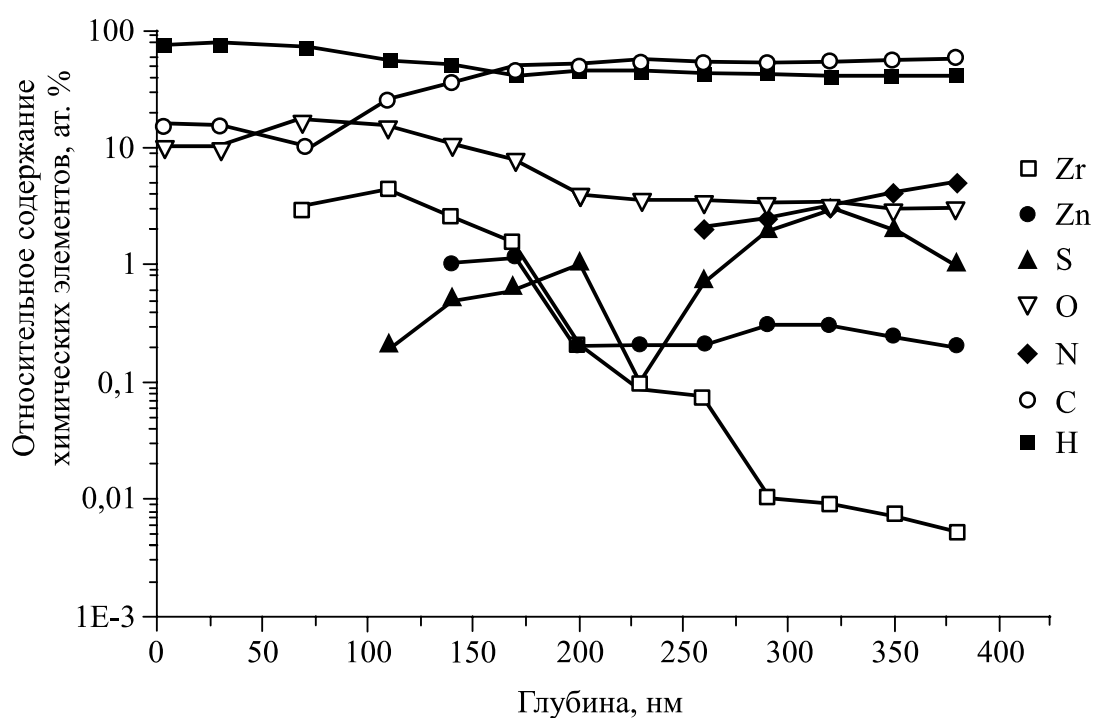


Рис. 3.6. Относительное содержание химических элементов в покрытии на основе W толщиной ~170 нм, осажденного на резину методом НПАСИ.  $E_{W^+} = 20$  кэВ



По данным компьютерного моделирования экспериментального спектра РОР от образца резины, модифицированной осаждением хромовых покрытий, были получены зависимости распределения по глубине относительного содержания химических элементов в структуре Cr – покрытие – резина (рис. 3.7) [128].

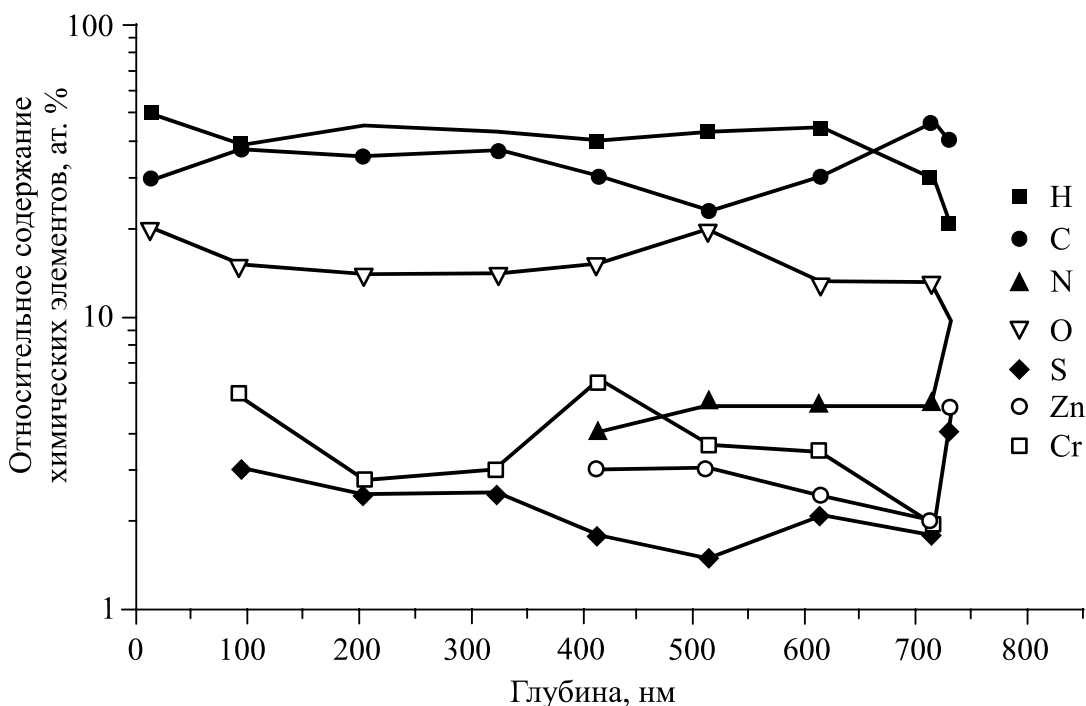


Рис. 3.7. Относительное содержание химических элементов в Cr-покрытии толщиной ~615 нм, осажденном на резину методом НПАСИ.  $E_{Cr^+} = 10$  кэВ

Поскольку S – элемент, который входит в основу резины, то мы полагаем, что ее появление в Cr-покрытии также обусловлено восходящей диффузией из материала основы.

Отметим, что концентрация Cr в осажденных на резину покрытиях варьируется по толщине от 3,5 до 6,2 ат. % и снижается до 2,8 ат. % в резине в области границы раздела фаз. До ~2,0 ат. % хрома регистрируется в объеме резины на глубине ~160 нм. Высокая концентрация хрома в объеме резины позволяет нам предположить, что атомы Cr активно диффундируют в глубь резины при радиационно-ассистированном осаждении покрытий на основе хрома.

Элементный состав поверхности резины, модифицированной осаждением Ti-покрытия, представлен в табл. 3.6.

Таблица 3.6

**Содержание химических элементов в Ti-покрытии,  
осажденном на резину методом НПАСИ, смоделированное  
с применением компьютерной программы RUMP**

Номер слоя	Глубина от поверхности, нм	Содержание химических элементов (ат. %)						
		Ti	Zn	S	O	N	C	H
1	15	–	–	–	20,0	–	30,0	50,00
2	45	–	–	–	30,0	–	50,0	20,00
3	65	15,0	–	–	30,0	–	50,0	5,00
4	95	10,0	–	–	30,0	–	20,0	40,00
5	135	4,0	–	–	20,0	–	50,0	26,00
6	165	1,0	0,50	0,5	10,0	4,0	20,0	64,00
7	205	0,5	0,25	0,8	2,0	4,0	50,0	42,45
8	255	–	0,23	1,0	1,0	4,0	50,0	43,77
9	305	–	0,22	1,7	1,0	4,0	50,0	43,08
10	355	–	0,21	2,5	1,0	4,0	50,0	42,29
11	405	–	0,20	3,3	1,0	4,0	53,0	38,50
12	415	–	0,20	0,7	1,0	4,0	54,0	40,10
13	–	–	0,20	0,5	0,6	5,0	54,9	38,80

Концентрация Ti в осажденных на резину покрытиях варьируется по толщине покрытия от 10 до 15 ат. % и снижается от 4 до 0,5 ат. % в резине в области границы раздела фаз. Последнее можно объяснить тем, что на начальном этапе ионно-ассистированного осаждения Ti-покрытия, его содержание в объеме резины ниже предела чувствительности метода РОР. В силу своей повышенной реакционной способности на поверхность резины титан осаждается химически связанным с водородом, углеродом и кислородом (из остаточного газа в мишенной камере). Мы полагаем, что в связи с этим отсутствует химическое взаимодействие с серой, в результате чего сера не входит в состав покрытия. По этой же причине титан в объем резины не диффундирует, т. е. взаимной диффузии элементов основы и покрытия в этом случае не происходит.

Обобщая экспериментальные результаты послойного элементного анализа структур металл – покрытие (Me = Ti, Cr, Zr, Mo, W) – резина, приготовленных с применением метода НПАСИ, можно сделать выводы, что радиационное воздействие ускорен-

ных ионов металла, ассистирующих осаждение покрытий на резину, способствует взаимопроникновению компонентов в области межфазной границы подложка – пленка, обеспечивая физическое «сшивание» покрытия и подложки [129]. Этот эффект «сшивания» при атомном перемешивании представляется также важным, поскольку дает возможность «очиститься» приповерхностному слою резины от реакционно-способных элементов и благоприятствует временной стабильности ее свойств.

**Фазовый состав структур покрытие – резина.** Для исследования фазового состава приповерхностных слоев резины, модифицированной ионно-ассистированным осаждением покрытий на основе металлов, применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Типичные спектры РФЭС анализа поверхности исходной резины и покрытия на основе Zr и W, осажденного на резину, представлены на рис. 3.8, 3.9, 3.10 соответственно.

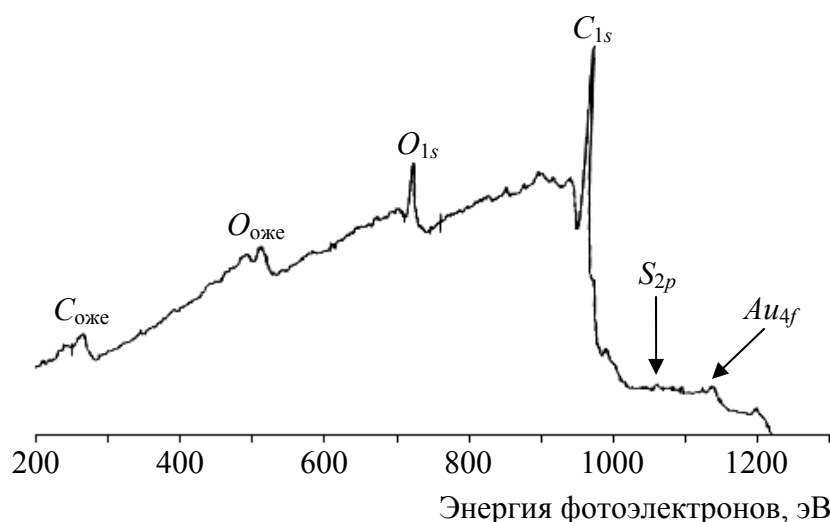


Рис. 3.8. Спектры РФЭС анализа поверхности исходной резины

Результаты обработки спектров РФЭС свидетельствуют о том, что по основным компонентам элементный состав, идентифицируемый этим методом, и глубина распределения компонентов в серийной и модифицированной резине (табл. 3.7 и 3.8) качественно согласуются с данными, полученными в независимых опытах с применением резерфордского обратного рассеяния ионов He<sup>+</sup> (рис. 3.5).

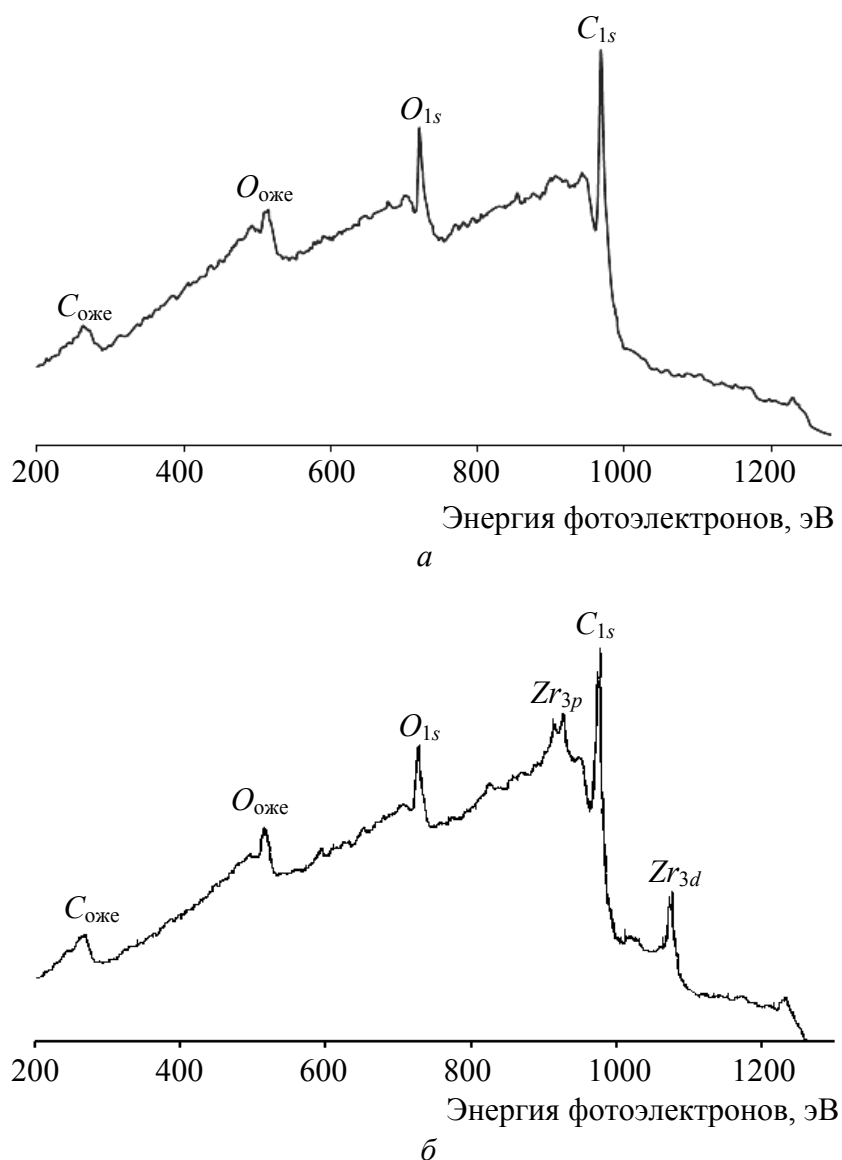


Рис. 3.9. Спектры РФЭС анализа поверхности Zr покрытия, осажденного на резину методом НПАСИ:  
*а* – на поверхности покрытия; *б* – на глубине 10 нм

Анализ тонкой структуры спектров РФЭС (рис. 3.10) позволяет считать, что металл – покрытия (до 60%) находятся в химической связи с атомами кислорода в виде оксида  $ZrO_2$  ( $E_{св} = 184,2$  эВ) и гидроксида  $Zr(OH)_4$  ( $E_{св} = 183,6$  эВ) [129–132].

С увеличением времени ионного травления поверхности (глубины анализируемого слоя) новые состояния Zr в спектре  $Zr_{3d}$  не проявляются, а наблюдается лишь изменение интенсивности сигнала, свидетельствующее об изменении концентрации анализируе-

мого элемента и, соответственно, уменьшении содержания  $ZrO_2$  и  $Zr(OH)_4$ . При этом установлено, что количественное соотношение между содержанием  $ZrO_2$  и  $Zr(OH)_4$  практически не меняется по всей глубине исследованного слоя (рис. 3.9, а, б). Следует отметить отсутствие металлического Zr и карбида циркония  $ZrC$ , которые не идентифицируются при анализе РФЭС спектров  $Zr_{3d}$  и  $C_{1s}$ .

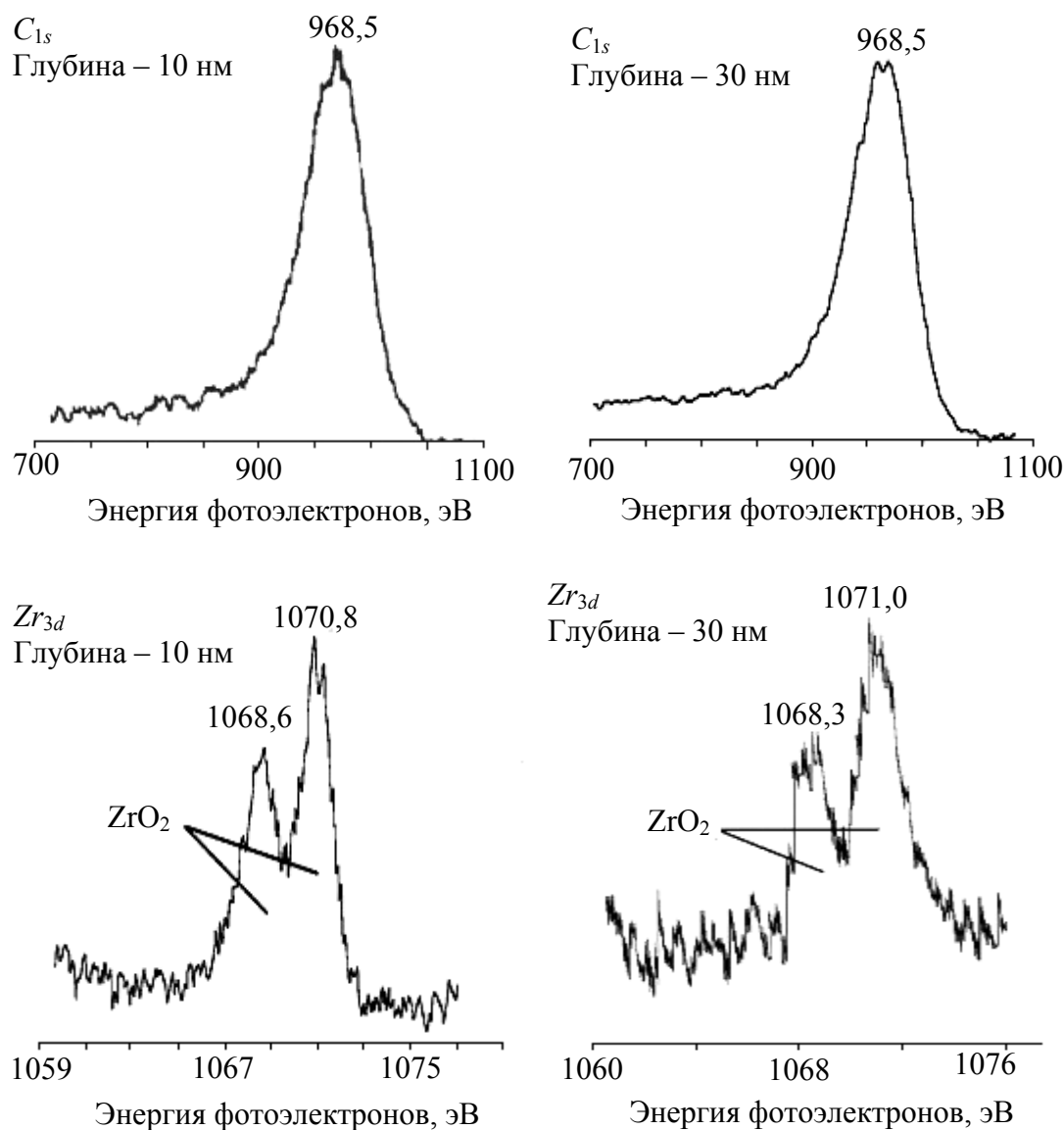


Рис. 3.10. Спектры РФЭС анализа поверхности Zr-покрытия, осажденного на резину методом НПАСИ

Наблюдаемое несовпадение количественных данных об элементном составе резины и покрытий на резине, а также в глубин-

ном распределении разных компонентов, полученных методами РОР и РФЭС, связаны, по нашему мнению, с разной чувствительностью обоих методов к химическим элементам, входящим в состав покрытий и резины, а также с разным энергетическим и, следовательно, глубинным разрешением этих методов.

Таблица 3.7

**Концентрация контролируемых компонентов  
в исходной резине на разной глубине**

Глубина, нм	Состав образца, ат. %		
	С	О	S
0	89,9	8,6	1,5
5	88,5	9,3	2,2

Таблица 3.8

**Фазовый состав покрытия на резине,  
модифицированной осаждением покрытий на основе металла**

Глубина, нм	Состав образца, ат. %					
	Zr – Резина			W – Резина		
	С	О	Zr	С	О	W
0	86,8	13,2	–	88,8	11,2	–
10	86,8	9,6	3,6	93,2	6,1	0,7
20	90,3	7,5	2,2	94,2	5,1	0,7
30	91,8	6,8	1,4	94,9	4,7	0,4

В связи с известными ограничениями метода РФЭС [110] экспериментальные данные по изучению элементного состава, полученные с его применением в одном эксперименте, носят качественный характер. Основное достоинство метода, как это следует из приведенного обсуждения, в установлении фазового состава получаемых объектов.

На рис. 3.11 представлен фотоэлектронный спектр, снятый с глубины 10 нм W-покрытия [132]. При разложении спектра  $W_{4f}$  на составляющие было установлено, что в составе покрытия обнаруживается металлический вольфрам, оксиды вольфрама  $WO_2$  и  $WO_3$ .

С увеличением глубины происходит суммарное изменение интенсивности сигнала, которая определяется концентрацией вольфрама в анализируемом слое и интенсивностью отдельных составляющих.

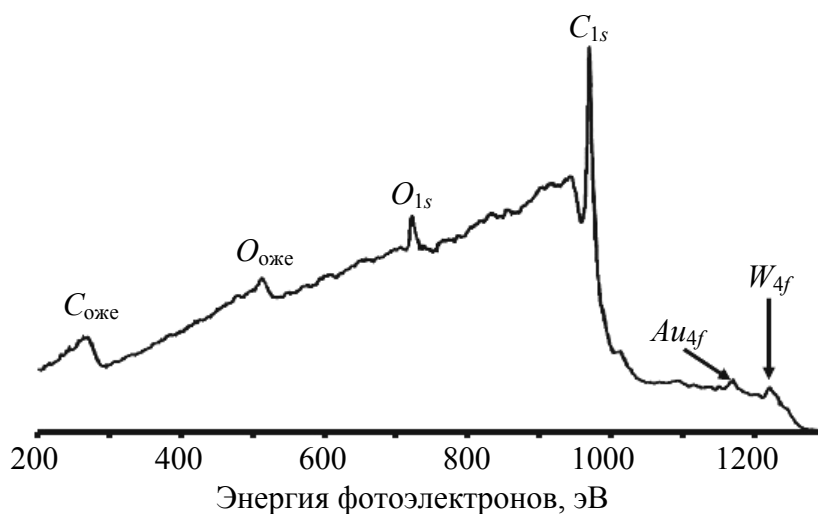


Рис. 3.11. Спектр РФЭС анализа поверхности W-покрытия, осажденного на резину методом НПАСИ на глубине 10 нм

Причем установлено, что на поверхности ~45% атомов вольфрама находится в металлическом состоянии, и с возрастанием глубины его содержание в этом состоянии несколько увеличивается. Металлическое состояние W может свидетельствовать о наличии в составе формируемых покрытий преципитатов этого металла.

### 3.4. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕЗИНЫ

Нами с применением растровой электронной микроскопии изучалась структура поверхности исходной и модифицированной резины. Как следует из рис. 3.12, поверхность исходной резины плоская.

Однако при изучении поверхности модифицированной резины было обнаружено [124, 133–135], что при ионно-ассистированном осаждении покрытия в условиях саморадиации формируется «квазиволновая» структура покрытия (рис. 3.13 и 3.14). При этом следует отметить, что параметры «квазиволны» существенно отличаются для покрытий разными металлами.

Так, если для С-покрытия (рис. 3.13) характерна структура в качестве сетки перекрывающихся «квазиволн» с длиной «волны» 8–10 мкм, то W-покрытие (рис. 3.14) имеет «ячеистую» структуру с размерами «ячейки» ~ 1,6–2,4 мкм и длиной «волны» ~4–6 нм.

Известно [16], что осаждение покрытий на твердую подложку сопровождается возникновением напряжений на модифицированной поверхности.

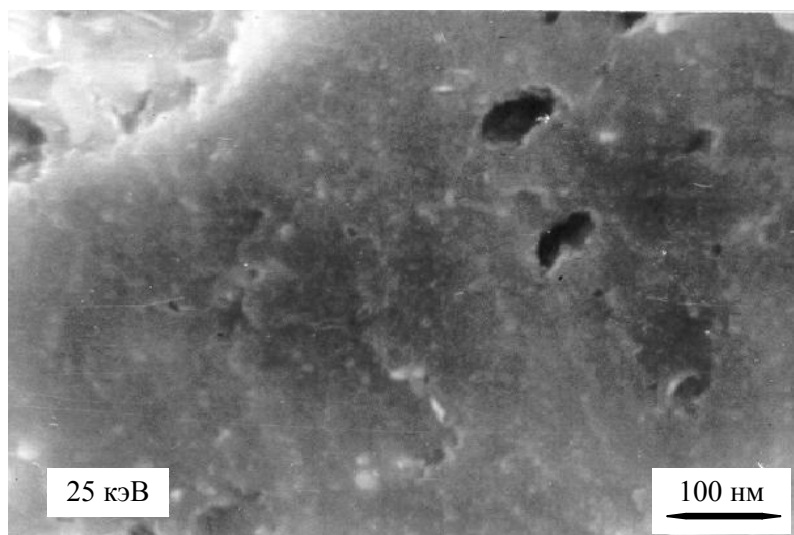


Рис. 3.12. РЭМ-изображение поверхности исходной резины

По-видимому, упругая природа резины способствует релаксации напряжений в осаждаемом на нее покрытии, что и приводит к формированию «квазиволновой» структуры модифицированной поверхности резины.

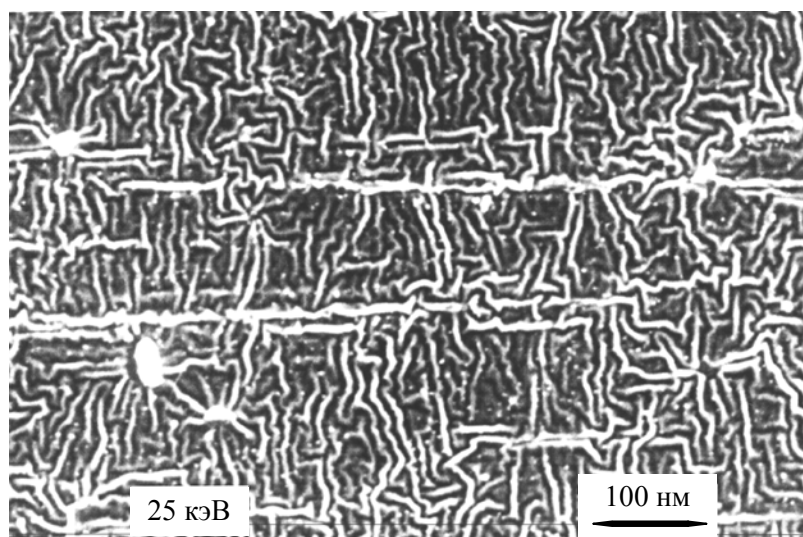


Рис. 3.13. РЭМ-изображение структуры покрытия на основе хрома, осажденного на резину методом НПАСИ.  $E_{Cr+} = 10$  кэВ



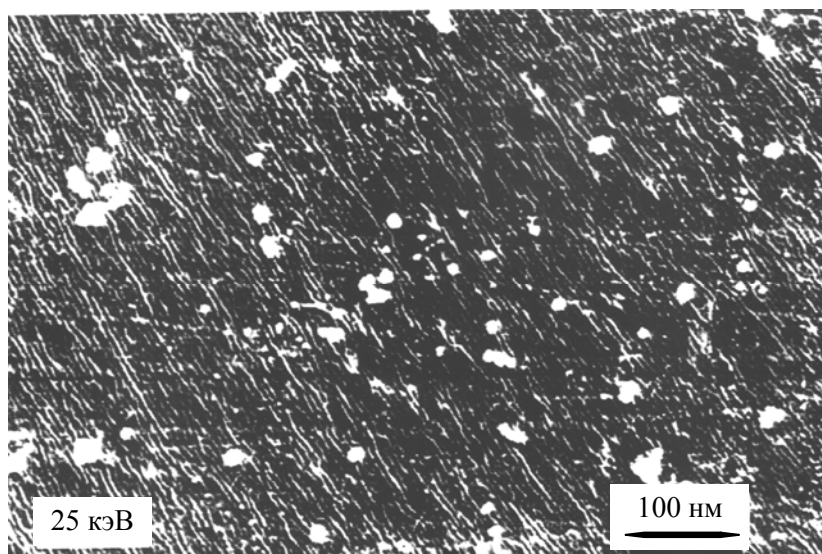


Рис. 3.14. РЭМ-изображение структуры покрытия на основе вольфрама, осажденного на резину методом НПАСИ.  $E_{w+} = 20$  кэВ

Известно [136], что в случае формирования «квазиволновой» структуры поверхности модифицированного изделия фактическая площадь контакта рабочей поверхности модифицированного изделия с вращающимся валом или модифицированной резины со скользящим стальным стержнем может быть существенно меньше, чем площадь контактирующих сторон вала с рабочей поверхностью серийной манжеты или стального стержня с поверхностью серийной резины. Этот эффект – снижение площади контакта в области взаимодействия поверхности изделия с контртелом, как известно [136, 137], оказывает существенную роль в изменении коэффициента трения модифицированной резины с контртелом.

Таким образом, с использованием ядерно-физического метода РОР и компьютерной программы RUMP изучен послойный элементный состав исходной резины. Установлено, что композиционный состав исходной резины соответствует формуле  $H_{39,7}C_{54,9}N_{5,0}O_{0,1}S_{0,1}Zn_{0,2}$ . На поверхности резины (эффект «выцветания») в слое 30–50 нм содержание O, S и Zn в  $\sim 1,2$ , 1,4 и 4,5 раза выше, чем в объеме резины (повышенная концентрация кислорода объясняется, по-видимому, окислением цинка на поверхности резины). Эти данные о композиционном составе резины, полученные в прямых экспериментах методом РОР важны, на наш взгляд, еще и потому, что демонстрируют возможность и целесообразность

применения ядерно-физического метода для технической реализации контроля состава резины на соответствующих предприятиях.

Экспериментально определено, что радиационное воздействие ускоренных ионов металла, ассистирующих осаждение покрытий на резину, способствует аномально глубокой диффузии атомов Me (исключая Ti) в резину и встречной диффузии серы по всей толщине покрытия (до 1000 нм) с высокой концентрацией до нескольких атомных процентов. Взаимопроникновение компонентов покрытия и подложки в области межфазной границы обеспечивает физическое «сшивание» нанесенного покрытия с основой резины. Перераспределение компонентов резины в области межфазной границы между покрытием и резиной важно в аспекте «очищения» приповерхностной области резины от серы, что способствует временной стабильности ее свойств, поскольку повышенная реакционная способность серы способствует старению резины.

Изучен фазовый состав структур покрытие – резина. Анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяет считать, что значительная доля атомов металла-основы покрытия находится в химической связи с атомами кислорода в форме оксида. При этом в W-покрытиях в отличие от Zr-покрытий определено W в металлическом состоянии.

Установлено формирование «квазиволновой» микроструктуры покрытия на основе Me, осаждаемого на резину при ионном ассистировании собственными ионами, что объясняется упругой природой резины, которая способствует релаксации напряжений, возникающих при осаждении покрытия на подложку.

### **3.5. ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОКРЫТИЙ К РЕЗИНЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕЗИНЫ**

#### **3.5.1. Адгезионная устойчивость покрытия к подложке**

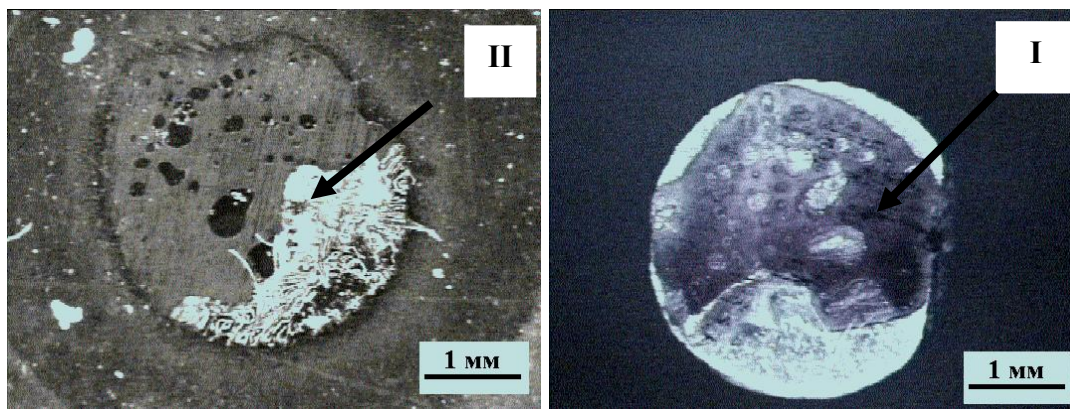
При НПАСИ покрытие наносится на мишень в режиме атомного перемешивания, в результате чего, как показано выше, обеспечивается физическое «сшивание» покрытия с резиной, и поэтому можно ожидать высокой адгезии покрытия к изделию вследст-

вие взаимопроникновения компонентов подложки (Zn, S, O, C, H) и покрытия в области межфазной границы. Помимо этого эффекта, на адгезионную устойчивость покрытий к подложке, как известно, может оказывать влияние химическая природа материала покрытия и подложки [15]. Однако в случае модифицирования резины ситуация более сложная, чем в твердом теле [138], так как ускоренные ионы способны разрушать сетчатую структуру приповерхностных слоев. В таком случае возможен эффект карбонизации поверхности резины, что должно приводить к деградации ее упругих и прочих свойств. Поэтому с целью выяснения влияния тех или иных факторов на адгезию покрытий к резине были проведены эксперименты по изучению адгезионной устойчивости покрытий, осажденных на резину с применением технологии НПАСИ [124, 139, 140]. Адгезионная устойчивость покрытий на резине измерялась методом PinPullTest. В этом методе к поверхности образца приклеивают пуансон, а затем к нему прилагают нагрузку с целью отрыва пуансона от исследуемого образца. При этом записываются и изучаются кривые нагружения, т. е. зависимость напряжения нагружения от времени вытягивания пуансона, а также характер поверхности разрыва как на резине, так и на пуансоне. Изображения поверхностей резины и пуансона после их разделения, представленные на рис. 3.15, получены на стереоспектрометре LeikaMZ-12, имеющем видеомодуль LeikaJSA.

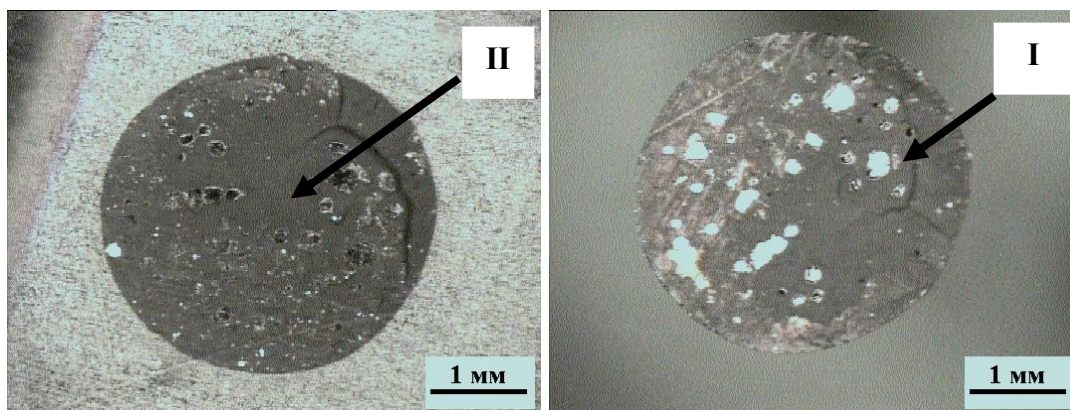
На представленных микрофотографиях видно, что на пуансонах область I (рис. 3.15, 3.16, 3.17) соответствует фракции резины, отделившейся от основы испытываемых образцов, а область II – соответствующая область на резине при отрыве пуансона от образца. Следовательно, при отрыве пуансона от резины с Cr-покрытием [141], молибденовым и циркониевым происходит когезионное разрушение по телу резины, как и при отрыве пуансона от немодифицированной резины. Последнее, на наш взгляд, экспериментально на макроскопическом уровне подтверждает происходящее при НПАСИ физическое «сшивание» хромового, молибденового и циркониевого покрытий к основе на микроскопическом уровне.

Характер поверхности следа пуансона при испытаниях на отрыв в структурах Ti- и W-покрытия – резина (рис. 3.16) свидетельствует о том, что при отрыве пуансона «тело» резины не разрушается. Следовательно, уровень адгезии Ti- и W-покрытий к

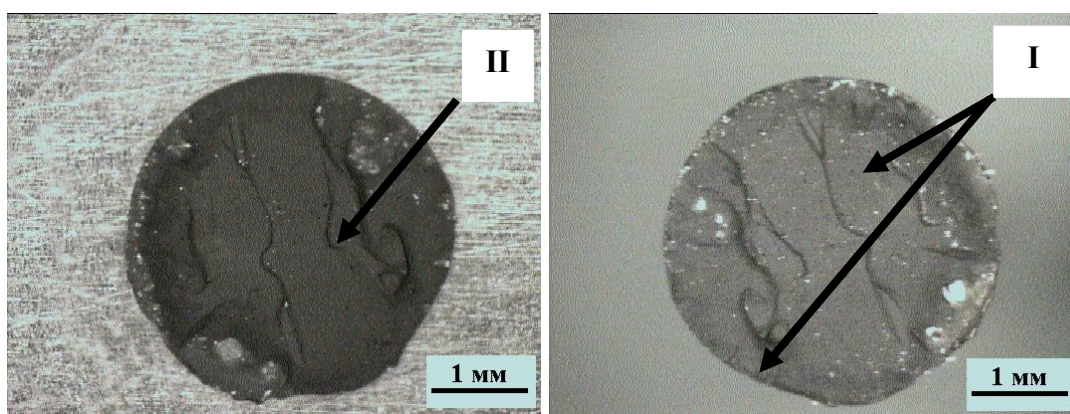
резине низкий. Кривые нагружения, полученные в опытах, приведены на рис. 3.17.



*a*



*б*



*в*

Рис. 3.15. Изображения поверхности отрыва на образце резины (слева) и на соответствующем пуансоне (справа): *a* – исходная резина; *б* – с Zr-покрытием; *в* – с Mo-покрытием

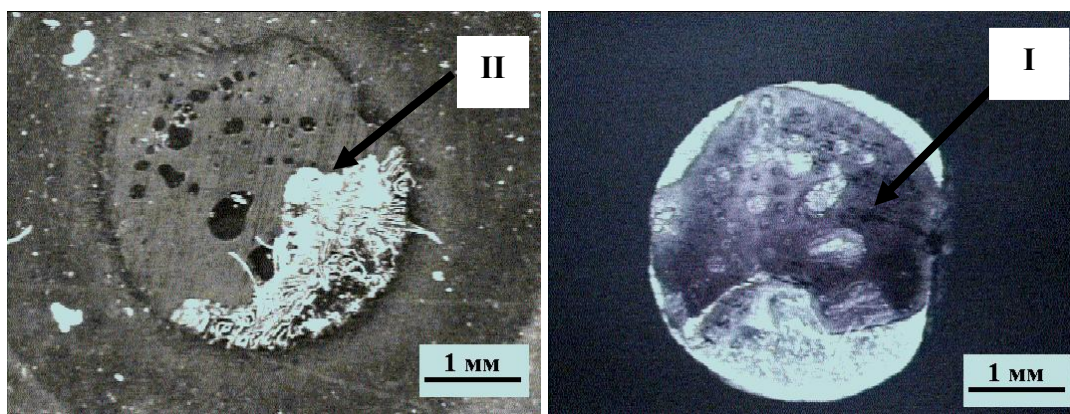
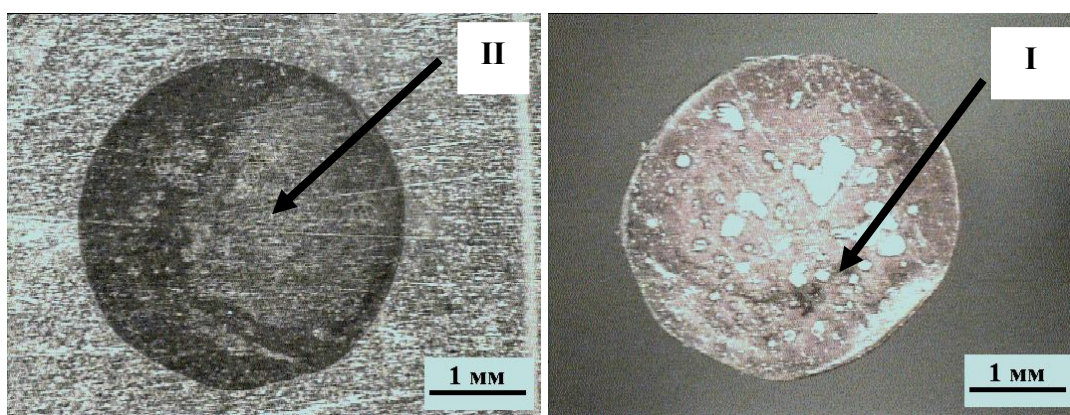
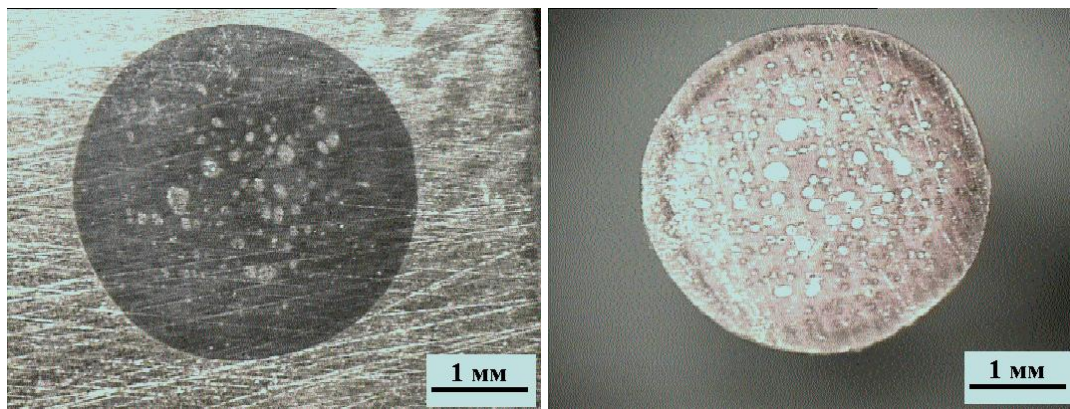
*a**b**b*

Рис. 3.16. Изображения поверхности отрыва на образце резины (слева) и на соответствующем пуансоне (справа):  
*a* – исходная резина; *б* – с W-покрытием; *в* – с Ti-покрытием

Следует отметить, что ход кривых нагружения при вытягивании пуансона в опытах с исходной и модифицированной резиной

принципиально отличается от хода кривых, получаемых при изучении покрытий на твердом теле, а также пластмасс [138].

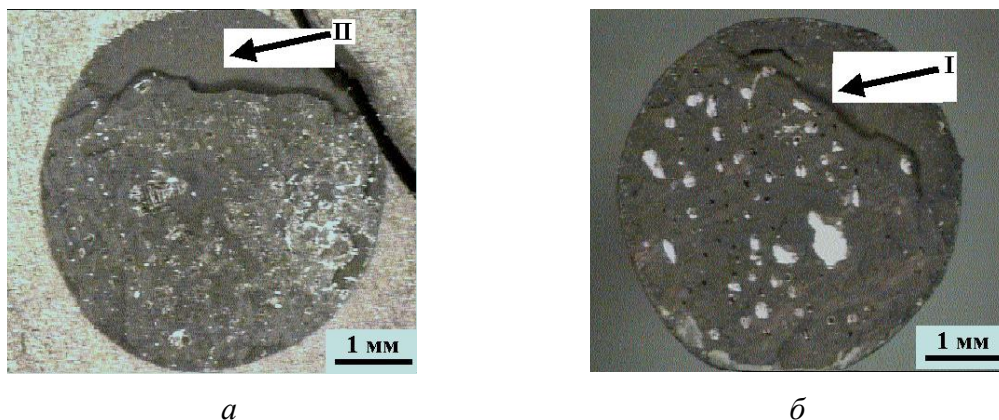


Рис. 3.17. Изображение поверхности отрыва на резине, модифицированной осаждением Cr (а), и на пуансоне (б)

А именно, все кривые на рис. 3.18 характеризуются изменяющимся со временем углом наклона (углом между касательной к кривой нагружения на разных участках и горизонтальной осью).

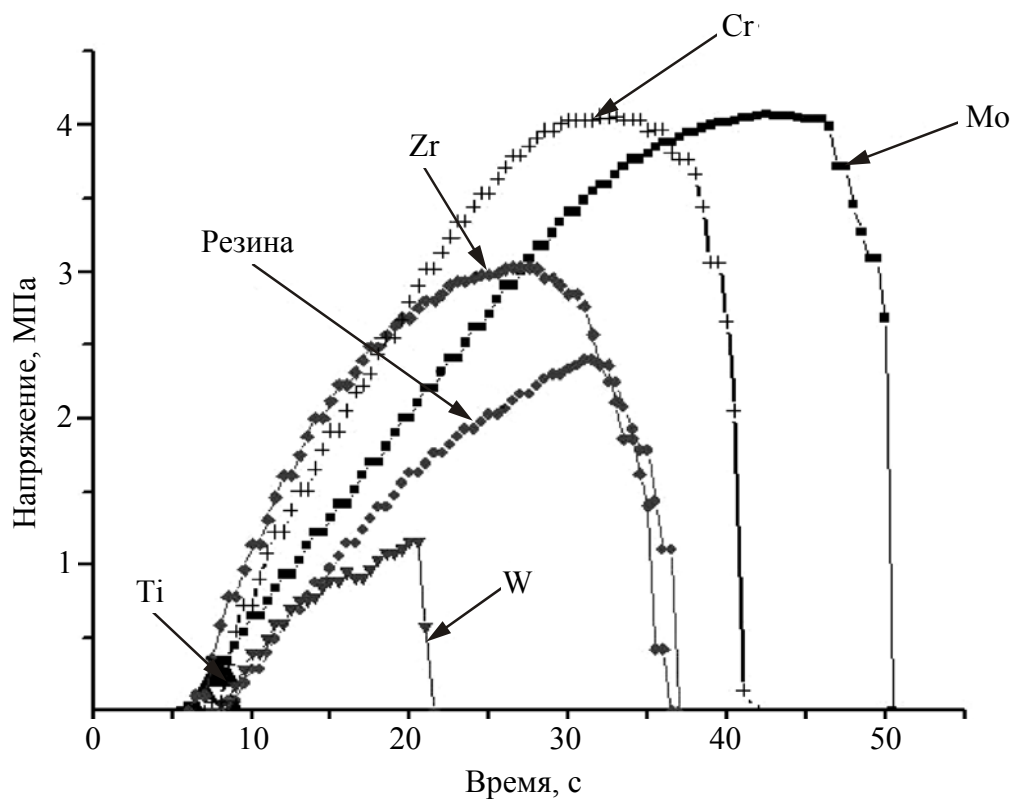


Рис. 3.18. Зависимость изменения напряжения от времени

В этом, по-видимому, проявляется упругая природа резины. Из хода кривых на рис. 3.18 также следует, что скорость изменения напряжения для разных образцов различна. Поэтому была оценена скорость изменения напряжения в системе пуансон – резина  $\Delta\sigma/\Delta t$  в начальный период нагружения. Полученные данные [141, 142], а также измеренные значения напряжения отрыва пуансонов от разных образцов представлены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

**Скорость изменения напряжения в процессе нагружения, напряжение отрыва пуансона и относительное изменение модуля упругости приповерхностного слоя резины с покрытием**

Вид покрытия	Исходная резина	Ti	Cr	Zr	Mo	W
$\frac{nn}{nt}, \left(\frac{n}{nn^2 \cdot n}\right)$	0,15±0,02	–	0,45±0,05	0,45±0,05	0,20±0,02	0,21±0,02
$\sigma_{\text{отрыва}}, \text{МПа}$	2,4	0,2	4,1	3,0	4,1	1,2
$\frac{E_{\text{рез-Ме}}}{E_{\text{рез}}}$	–	–	2,9±0,4	3,0±0,5	1,4±0,2	1,4±0,2

$$\sigma = E\delta l. \quad (3.4)$$

Взяв производную по времени от обеих частей выражения (3.4) и полагая, что в начальный момент эксперимента  $E = \text{const}$  для каждого образца, получим, что

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta t} = E \frac{d(\delta l)}{dt}. \quad (3.5)$$

Значения  $\frac{\Delta\sigma}{\Delta t}$  измеряются в каждом эксперименте при анализе

кривых на рис. 3.20. Поскольку измерить  $\frac{d(\delta l)}{dt}$  в проведенных

опытах не представлялось возможным, то мы рассчитали относительное (по отношению к исходной резине) значение эффективного модуля упругости модифицированной резины (табл. 3.9). Из полученных данных следует, что действительно эффективный модуль упругости резины возрастает в интервале от 1,4 до 3 раз при ее модифицировании осаждением покрытий на основе W, Mo, Cr, Zr.

Оценка величины проективного пробега иона и страгглинга с использованием компьютерной программы TRIM (табл. 3.4) позволяет полагать, что механизм физического «сшивания» реализуется в приповерхностном слое резины с примерно одинаковой толщиной независимо от вида металла покрытия. Однако разные значения силы отрыва пуансона (табл. 3.9) разрушение образцов с покрытиями из хрома, циркония, молибдена в большей степени по массиву резины и данные, приведенные на рис. 3.20, свидетельствуют о том, что физическое «сшивание» на межфазной границе не является единственным фактором, влияющим на адгезионную устойчивость покрытий к резине. По-видимому, одним из существенных факторов является образование химических связей покрытия с подложкой, так как физические связи (например, по Ван-дер-Ваальсу), такой адгезии не обеспечат. Для формирования химических связей с атомами компонентов резины, а следовательно, для управления адгезионной устойчивостью покрытий к резине существенным фактором является химическая природа металла-основы покрытия. Она может проявляться в разном характере взаимодействия металла-основы покрытия с компонентами резины, как например, при осаждении на резину титановых покрытий.

Известно [94], что титан наиболее активно (из применяемых нами металлов) взаимодействует с кислородом и углеродом с образованием оксидной и карбидной фазы. При этом он, в отличие от остальных металлов (кроме W), слабее взаимодействует с серой, компонентом резины. Возможно, последним свойством титана можно качественно объяснить наблюдаемую в эксперименте слабую адгезию титановых покрытий к резине. В результате активного взаимодействия атомов Ti с атомами C и O еще в газовой фазе на резину осаждается покрытие, содержащее карбиды и оксиды титана. Все химические связи атомов титана оказываются заполненными, и поэтому они не взаимодействуют с серой. В отличие от Ti, покрытия W и Zr частично содержат оксидированную фракцию металла, что установлено при изучении покрытий методами РФЭС [129, 130] и электронной дифракции [143] соответственно. И поэтому они могут образовывать химическое соединение, например, с серой, благоприятствуя адгезионной устойчивости покрытий с резиной.

Понижение же по сравнению с исходной резиной скорости изменения напряжения при нормальном растяжении поверхности



образца резины с вольфрамовым покрытием может быть связано, по-видимому, с частичным разрушением сетчатой структуры в тонком слое резины в области межфазной границы из-за высокой плотности энергии, выделяемой в каскадах атомных столкновений при торможении ионов  $W^+$  в резине, в которую они проникают на начальном этапе ионно-ассистированного осаждения покрытия.

Таблица 3.10

**Значения плотности энергии,  
выделенной в каскаде атомных столкновений  
при торможении ионов  $Ti^+$ ,  $Mo^+$ ,  $W^+$  с  $E = 20$  кэВ в резине**

Ионы	$Ti_{48}^{22}$	$Mo_{96}^{42}$	$W_{184}^{74}$
$\theta, \frac{\text{эВ}}{\text{ат.}}$	0,1	0,4	1,1

### **3.5.2. Влияние осаждения металлопокрытий на упруго-прочностные свойства резины и ее смачиваемость**

Известно, что осаждение покрытий на резину влияет на физико-механические свойства ее поверхности. Поэтому для определения влияния покрытий, осажденных на резину, на свойства ее модифицированной поверхности проводились эксперименты по сравнению физико-механических свойств резины стандартного состава и модифицированной нанесением покрытий методом НПАСИ.

В соответствии с ГОСТ 270-75 [144] было оценено влияние модификации поверхности резины методом НПАСИ на ее объемные упруго-прочностные свойства. Использовались образцы резины в виде пластин толщиной 2 мм и шайбы толщиной 9 мм и диаметром 50 мм. Полученные результаты обобщены в табл. 3.11 и 3.12.

При обсуждении приведенных в табл. 3.11 и 3.12, следует отметить, что осаждение покрытий как бы «стабилизирует» резину, мало влияя на условную прочность образцов резины (относительное удлинение, твердость по Шор А), так как покрытия имеют толщину  $\sim 10^{-7}$  м. Т. е. можно заключить, что способ поверхностной обработки методом НПАСИ не влияет на объемные упруго-прочностные свойства резины.

Таблица 3.11

**Результаты испытаний образцов,  
изготовленных из резины, модифицированной осаждением циркония  
при ионном ассистировании с  $E = 10$  кэВ**

Наименование показателя	Вариант	
	без обработки	НПАСИ
Условная прочность при растяжении, Н/м	17,6	17,9
Относительное удлинение при разрыве, %	213	200
Твердость, ед. Шор А	83	85
Относительное изменение массы, %, в СЖР-1 (100°С×72 ч)	-8,1	0
Относительное изменение массы, %, в СЖР-3 (100°С×72 ч)	+9,1	0
Относительное изменение массы набухания, %, в изооктан-толуоле	13,5	0

Изучалось также влияние масел СЖР-1 и СЖР-3 на свойства резины, модифицированной методом НПАСИ. При этом испытания проводили в лабораторных условиях, согласно ГОСТ 9.030-74 [145], по методу А. Экспериментальные результаты, полученные при испытаниях, представлены в виде графических зависимостей на рис. 3.19.

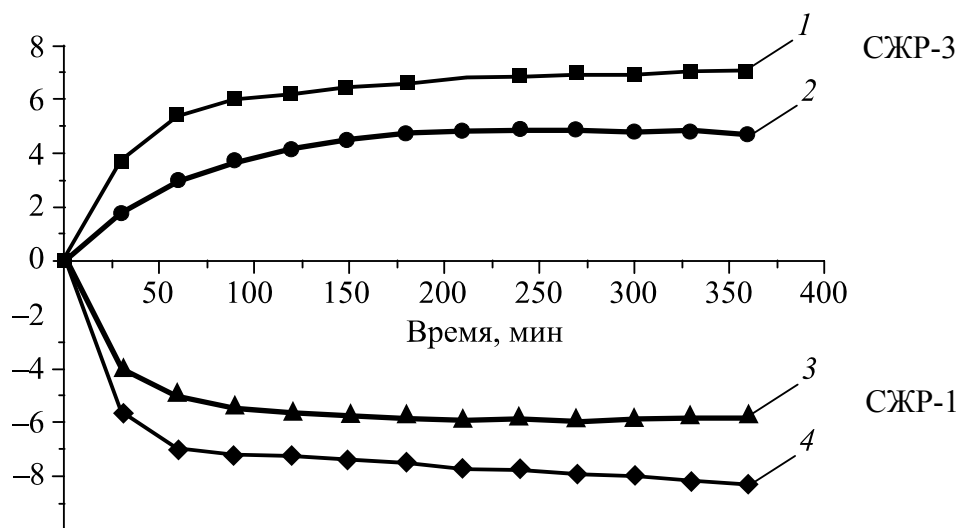


Рис. 3.19. Набухание исходной резины (кривые 1, 4) и модифицированной осаждением Мо-покрытия (кривые 2, 3) в СЖР-3 и СЖР-1

Образцы резины, покрытые слоями циркония, фактически не изменили массы после испытаний в нагретых до 100°С маслах СЖР-1 и СЖР-3 (табл. 3.11). Набухание же образцов с титановы-

ми покрытиями снизилось приблизительно в 3–5 раз в СЖР-3, а их растворение в СЖР-1 в ~2 раза (табл. 3.12).

Таблица 3.12

**Результаты испытаний на относительное изменение массы образцов (%), изготовленных из резиновой смеси, модифицированной осаждением титана при ионном ассистировании с  $E = 15$  кэВ и потоком ( $\Phi$ )  $1 \times 10^{16}$  и  $5 \times 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$**

Масло	$\Phi \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	Время испытания при 100°C, ч	Резина 7-ИРП-1068-24-Б
СЖР-1	Исходная	24, 72	-8,1
	1	24	-4,9
		72	-5,3
	5	24	-5,4
		72	-5,4
	СЖР-3	Исходная	24, 72
1		24	+3,9
		72	+5,1
5		24	+3,6
		72	+4,7

Результаты, качественно согласующиеся с данными табл. 3.11, получены при изучении поведения в маслах резины с покрытиями на основе Мо (рис. 3.21). Действительно, относительное увеличение массы образцов в СЖР-3 уменьшается в сравнении с исходной резиной на 30–40% после 72 ч испытаний, а потери массы в СЖР-1 составляют только 0,6–0,7 исходной резины, кривые 1 и 2, 3 и 4 (рис. 3.19) соответственно. Стабилизация свойств резины в маслах, как следует из хода кривых на рис. 3.19, наступает после ~150–200 ч выдержки образцов в среде при 100°C.

Таким образом, наблюдается уменьшение степени набухания модифицированной резины в углеводородной среде по сравнению с исходной резиной. Этот факт, по-видимому, можно объяснить изменением гидрофобных свойств модифицированной поверхности резины, а именно смачиваемости поверхности.

На основании полученных данных можно предположить, что стойкость в маслах резины, модифицированной осаждением покрытий на основе металлов с применением НПАСИ, повышается.

Этот послужило аргументом целесообразности продолжения аналогичных опытов с модифицированными методом НПАСИ образцами и в других агрессивных средах, а именно в полусинтетических и полностью синтетических маслах.

### 3.5.3. Смачиваемость модифицированной резины

Модифицирование поверхности резины и РТИ осаждением металлопокрытий методом НПАСИ способствует изменению лиофильности и лиофобности при смачивании жидкостями. На рис. 3.20 и 3.21 представлены данные о смачивании поверхности исходной и модифицированной резины вазелиновым маслом и водой.

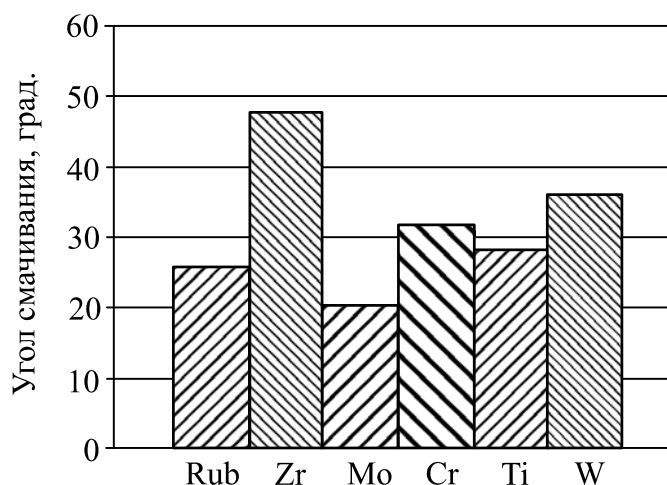


Рис. 3.20. Значения угла смачивания  $\theta$  поверхности исходной и модифицированной резины вазелиновым маслом с указанием металла-основы покрытия. Погрешность  $\Delta\theta = 5\%$

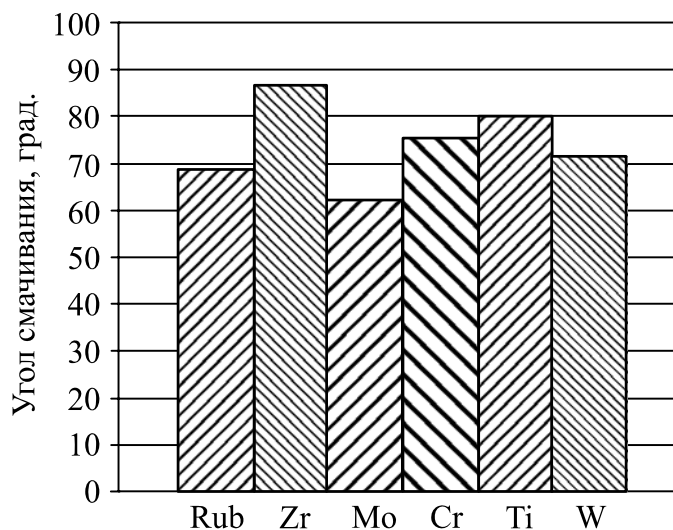


Рис. 3.21. Значения угла смачивания  $\theta$  поверхности исходной и модифицированной резины водой с указанием металла-основы покрытия. Погрешность  $\Delta\theta = 5\%$

В экспериментах по изучению смачивания поверхности исходной и модифицированной резины водой получены результаты, которые представлены на рис. 3.21. Из этих данных следует, что с вазелиновым маслом, как и в опытах, угол смачивания на модифицированной поверхности резины может иметь меньшее или большее значение по сравнению с углом смачивания водой поверхности исходной резины. Мо-покрытие, осажденное на резину, увеличивает смачиваемость поверхности образца водой. Однако уменьшение  $\theta$  составляет лишь  $\sim 10\%$ . Также меньшие значения относительного изменения угла смачивания получены для других металлов-основ покрытия, по сравнению с опытами по изучению смачиваемости вазелиновым маслом (исключение составляет Ti-покрытие), табл. 3.13.

Таблица 3.13

**Краевой угол смачивания ( $\theta_p, \theta_{Me}$ ), относительное изменение угла смачивания  $((\theta_{Me} - \theta_p)/\theta_p)$  вазелиновым маслом и водой поверхности исходной и модифицированной резины**

Металл-основа покрытия		Исходная резина	Ti	Cr	Zr	Mo	W
Вазелиновое масло	$\theta_p$	25,6	–	–	–	–	–
	$\theta_{Me}$	–	28,1	31,8	47,9	20,4	36,1
	$\frac{\theta_{Me} - \theta_p}{\theta_p}$	–	0,10	0,24	0,87	–0,20	0,41
Вода	$\theta_p$	68,7	–	–	–	–	–
	$\theta_{Me}$	–	80,2	75,6	86,7	62,2	71,5
	$\frac{\theta_{Me} - \theta_p}{\theta_p}$	–	0,17	0,10	0,26	–0,10	0,04

Известно [113], что сера, металлы, уголь и т. д., являются лиофильными, т. е. неполярными веществами, поверхности которых смачиваются углеводородными жидкостями. Поскольку в осажденных на резину покрытиях имеются атомы углерода, металла, а также серы, то полученные результаты подтверждают свойства лиофильности поверхности покрытий на основе всех изученных металлов как в масле, так и в воде. Ранее было отмечено, что при модификации поверхности резины методом НПАСИ в тонком приповерхностном слое покрытия обнаружена сера. Однако при осаждении Zr, Cr, Ti и W содержание серы в тонком припо-

верхностном слое покрытия ниже, чем при осаждении Mo. Поскольку сера является поверхностно-активным элементом, то она служит эффективным регулятором смачиваемости. Этим фактором можно объяснить сравнительное увеличение смачиваемости Mo-покрытий.

Известно также, что полярные группы –COOH, имеющиеся на поверхности покрытия, способствуют снижению поверхностного натяжения водной среды, увеличивая, таким образом, смачиваемость. Вследствие конкуренции этих и других факторов, по видимому, имеет место разная лиофобность поверхности резины.

Анализ результатов экспериментального изучения смачивания вазелинового масла и воды, наносимых на исходную и модифицированную осаждением покрытий резину, позволяет сделать вывод о возможности управления лиофобностью и лиофильностью рабочей поверхности РТИ. В частности, осаждение Mo-покрытия увеличивает смачиваемость поверхности РТИ в вазелиновом масле и в воде, а осаждение циркониевого покрытия уменьшает смачиваемость поверхности РТИ в масле на ~80%, а в воде приблизительно на 30%. Поэтому лиофилизация и лиофобизация поверхности РТИ осаждением покрытий представляется новым, актуальным и практически важным направлением модифицирования эксплуатационных свойств РТИ [146, 147].

#### **3.5.4. Твердость покрытий, получаемых методом ионно-ассистированного осаждения**

При измерении твердости тонких пленок существенную роль играет комплекс факторов, которые влияют на микротвердость осаждаемого покрытия, а именно микроструктура пленки, внутренние напряжения, дефекты, адгезия к подложке и свойства материала основы. Проводилось исследование для определения изменения микротвердости покрытий на основе металлов, осажденных на образец-свидетель кремний. Это вызвано тем, что обычными методами не было возможным измерить микротвердость покрытий на резине вследствие упругой природы последней.

Для того чтобы получить достоверную информацию о микротвердости покрытий, осажденных методом ИПАСИ, нами применены три метода определения твердости. Полученные данные представлены в табл. 3.14.

Микротвердость по Кнупу Cr-покрытия значительно ниже, чем для других покрытий. Качественно результаты твердости по Кнупу согласуются с данными, полученными методом Виккерса.

Т. е. микротвердость покрытия на основе хрома ниже, чем покрытия на основе циркония и титана.

При измерении модуля Юнга Ti, Zr-покрытий методом ЛАМ мы сравнивали экспериментальные результаты с известными значениями модуля Юнга массива металла. При этом Ti-покрытие оказалось мягче, чем массив металла. Однако покрытия на основе Zr в два раза тверже, чем массив циркония.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что с применением метода НПАСИ можно получать мягкие или очень твердые покрытия, в зависимости от металла покрытия [148].

### 3.5.5. Триботехнические свойства резины, модифицированной осаждением металлопокрытий

Трение – важнейший фактор, определяющий производительность и энергоемкость применяемых технологических процессов, долговечность машин и механизмов [149, 150].

Таблица 3.14

Твердость покрытий, осажденных методом НПАСИ

Металл	Толщина покрытий, нм	Энергия ионов Me <sup>+</sup> , кэВ	Микротвердость по Кнупу, НК	Нанотвердость на глубине 100 нм, Н/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга, ГПа	
					эксперимент	металла основы
Ti	320	7	1176±58	–	79,5±3,9	116,0
					74,0*±3,7	
Cr	620	10	536±48	4300±400	–	280,0
Zr	600	10	829±58	13500±1100	170±6,8	68,0

\*Предварительное облучение ионами Xe<sup>+</sup>, 10 кэВ,  $9 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

Поэтому одним из направлений нашей работы было изучение триботехнических свойств покрытий, осажденных на резину методом НПАСИ, измерялись фрикционные характеристики серийной и модифицированной резины.

Проводились опыты, с помощью которых измерялась сила трения неразрушающим методом на серийном трибометре «Днепр-2»

в паре «манжета – стальной вал». Экспериментальные результаты, полученные в независимых опытах, подтверждают улучшение триботехнических свойств резины, модифицированной методом НПАСИ. Данные, представленные в табл. 3.15, свидетельствуют о том, что сила трения обработанных данным методом манжет в контакте с вращающимся стальным валом варьируется для разных образцов в интервале 0,8–1,3 Н, что составляет приблизительно 50–60% от силы трения о вал манжеты без покрытия [124, 151].

Таблица 3.15

## Сила трения модифицированных манжет в паре со стальным валом

Вид покрытия	Исходная резина	W	Ti	Mo
Энергия ионов, кэВ	–	20,0	20,0	9,0
Поток ионов, $\times 10^{16}$ см $^{-2}$	–	2,0	15,0	5,3
Сила трения, Н	$(1,5-2,0) \pm \pm 0,08$	$(0,9-1,3) \pm \pm 0,05$	$(1,0-1,3) \pm \pm 0,05$	$(0,8-1,1) \pm \pm 0,04$

Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными разрушающих опытов (рис. 3.22).

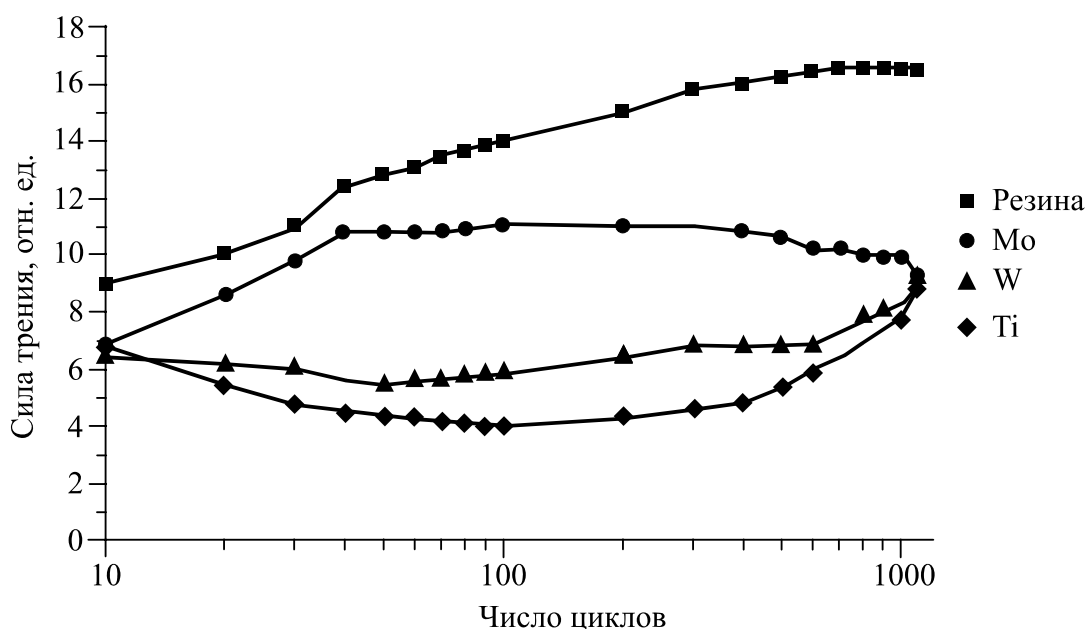


Рис. 3.22. Зависимость силы трения исходной и модифицированной резины от числа возвратно-поступательных циклов в паре «стальной стержень – образец»



Для объяснения обнаруженного снижения силы трения между резиной и стальным валом или штоком можно предложить следующий механизм. Известно, что в случае формирования «квазиволновой» структуры поверхности резины действительная площадь контакта с вращающимся валом или скользящим стальным стержнем может быть существенно меньше, чем обычная площадь контактирующих сторон [136, 137].

Из характера изображения поверхности модифицированной резины, полученного с применением РЭМ, следует, что на резине, при использованных режимах осаждения покрытия на нее, формируется покрытие с «квазиволновой» структурой. Измеренная длина «волны» составляет 8–10 мкм (Ст), 4–6 нм (W). Поэтому хотя фактическую площадь контакта при трении, даже исходной резины, определить едва ли возможно, принимая во внимание ее эластичность, тем не менее площадь поверхности контакта модифицированной резины с жесткой основой может меняться. По экспериментальным данным следует, что величина площади контактирующей поверхности должна быть существенно ниже, чем в случае плоской поверхности резины, по меньшей мере до момента ее разрушения. С учетом вышеизложенного мы полагаем, что предложенный механизм снижения фактической площади контакта резина – контртело может быть привлечен для качественного объяснения макроскопического эффекта снижения силы трения резины в паре с металлическим скользящим стержнем или с вращающимся валом.

В дополнение к предложенному выше механизму снижения силы трения в контакте с контртелом следует также рассмотреть следующий аспект проблемы. Как нами установлено, покрытия, нанесенные с применением метода НПАСИ, содержат, кроме металла-основы, до ~10–75 ат. % водорода, ~20–30 ат. % углерода и ~30–50 ат. % кислорода. С другой стороны, известно [136], что соединения на основе углерода, мягких металлов, оксидов и других неорганических материалов – это материалы, предлагаемые для получения твердых смазок. Поэтому обсуждаемые покрытия на резине можно в определенной степени рассматривать как пленку-аналог твердой смазки. Следовательно, в зависимости от химической природы соединений металла, кислорода, углерода, водорода в покрытиях последние могут играть существенную роль в изменении трения между резиной с покрытием и стальной поверхностью.

Оптическое микроскопическое исследование испытанных на трибометре «Днепр-2» манжет не выявило никаких трещин на их рабочей поверхности. Это свидетельствует о том, что деформация манжеты в процессе вращения не разрушает тонкое покрытие, нанесенное на поверхность резины методом НПАСИ. Этот факт дополнительно, как и данные метода резерфордского обратного рассеяния, указывает на высокую степень адгезии нанесенных методом НПАСИ покрытий с резиной [139, 141].

Деструктивным методом изучались процессы разрушения исходной и модифицированной резины в результате сухого трения с ней стального штока при возвратно-поступательном движении. Результаты испытаний, которые проводились на трибометре ТАУ-3М, приведены на рис. 3.22 [124].

Сухое скольжение стержня по поверхности исходной резины вызывает постоянное увеличение силы трения от 8,9 до 16,5 отн. ед. после 900 циклов (рис. 3.22) до момента разрушения резины. Подобное поведение резины с молибденовым покрытием наблюдается только на первой стадии скольжения, когда сила трения увеличивалась от 6,8 до 11,0 отн. ед. после 50 возвратно-поступательных циклов, но затем она остается постоянной до 300 циклов и медленно начинает снижаться до 9,0 отн. ед., что составляет величину 0,50 относительно исходной резины после 1000 циклов испытаний. Сила трения резины с осажденным покрытием на основе вольфрама при перемещении по ней стального стержня медленно снижается до 0,9 от начального значения в 6 отн. ед. после 40–50 циклов скольжения, а затем этот параметр начинает медленно и постоянно увеличиваться до 9 отн. ед. после 1000 испытательных циклов.

Сила трения резины с покрытием на основе титана уменьшалась от 6,8 отн. ед. до 4 отн. ед. после 90 циклов испытаний. Но затем, оставаясь постоянной до 100 циклов, она медленно увеличивается до 4,8 отн. ед. после 400 циклов и резко увеличивается до 8,8 отн. ед. после 1100 циклов испытания. Проведенные исследования треков износа при нагрузке на индентор 20 г (рис. 3.23) подтверждают сделанный вывод о повышении износостойкости модифицированной резины по сравнению с исходной. Из рис. 3.23 видно, что ширина трека износа в Mo- и Ti-покрытиях соизмерима с треком износа резины. Вместе с тем треки износа в покрытиях на основе Mo и Ti отличаются между собой и от трека по резине количеством светлых пятен внутри трека.

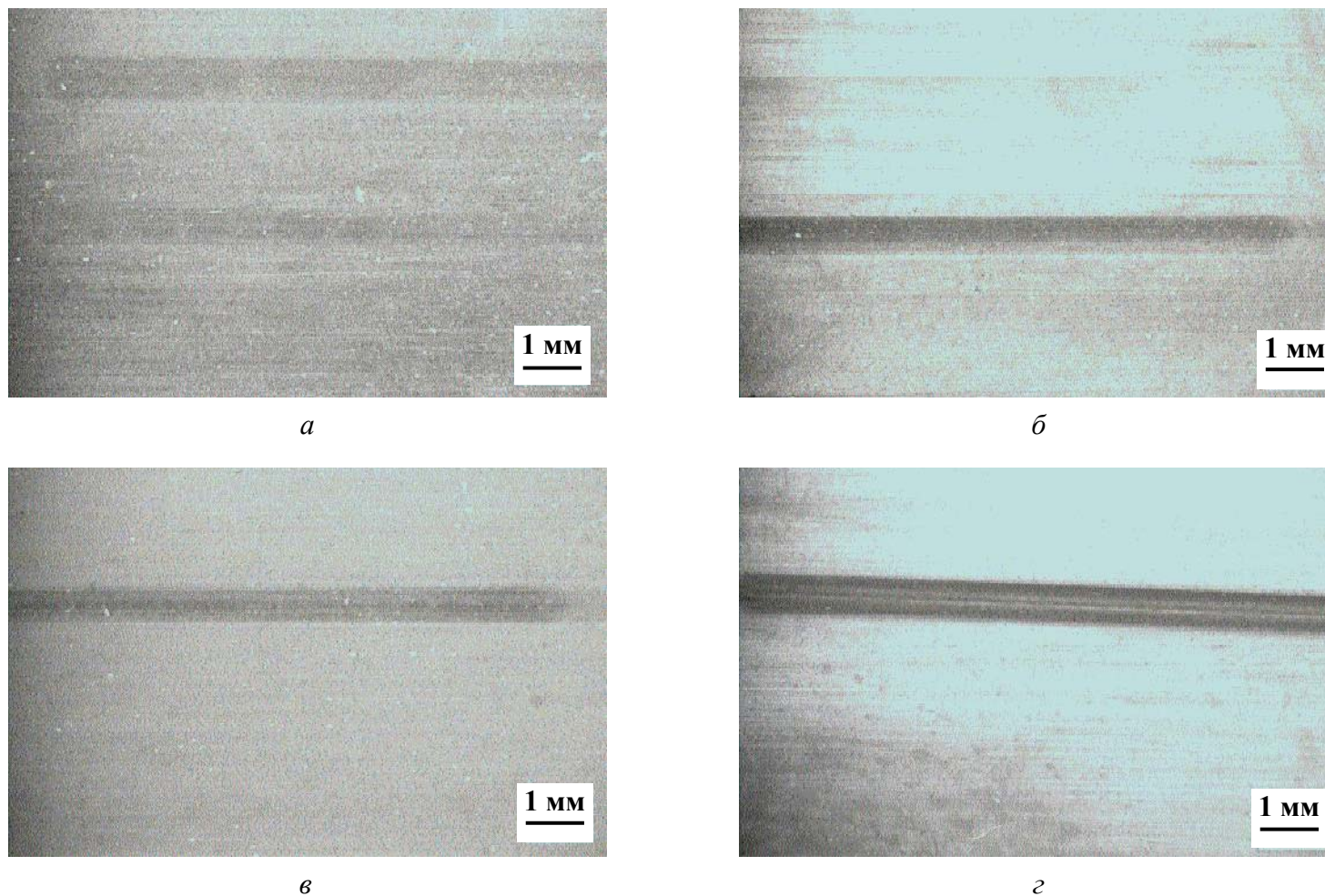


Рис. 3.23. Фотографии треков износа в исходной резине (*a*) и образцах резины с покрытиями на основе Mo (*б*), W (*в*) и Ti (*г*), осажденными методом НПАСИ

Эти пятна могут быть идентифицированы как места касания индентора с металлом-основой покрытия. Следовательно, чем больше мест касания индентора с металлом в покрытии, тем меньше будет износ модифицированной резины.

В W-покрытии ширина трека износа меньше, чем ширина трека износа в резине. Это говорит о том, что индентор в покрытии на основе вольфрама при одинаковых условиях трения проникает на меньшую глубину, чем в исходной резине, т. е. данное покрытие обладает большей износостойкостью, чем резина [152].

Результаты изучения адгезионной устойчивости покрытий к резине подтверждают факт физического «сшивания» и образование химических связей Cr-, Zr-, Mo-покрытий с резиной, установленный при изучении послойного композиционного состава структур покрытие – подложка. Напряжение при отрыве пуансона от резины с данными покрытиями составляет 4,1; 3,0 и 4,1 МПа соответственно, тогда как разрушение резины наступает при напряжении 2,4 МПа. Эти данные, а также результаты измерения скорости изменения напряжения нагружения пуансона свидетельствуют о росте эффективного модуля упругости приповерхностной области резины с покрытиями на основе Cr, Zr, Mo и W в 2,9; 3,0; 1,4 и 1,4 раза соответственно. Выполненные измерения и полученные результаты отражают факт возможности существенного (до трех раз) упрочнения поверхности резины в результате ее модифицирования методом НПАСИ.

Сравнительные испытания физико-механических свойств исходной и модифицированной резины показали, что ионно-ассистированное осаждение покрытий на основе металлов не оказывает влияния на объемные упруго-прочностные свойства резины. При этом микротвердость покрытий, осажденных на образец-свидетель кремний, позволяет предположить, что микротвердость поверхности модифицированной резины может быть, как и на кремнии, во много раз выше твердости исходной резины

Эксперименты по измерению угла смачивания при размещении на модифицированной поверхности капли вазелинового масла и воды показали, что покрытия на основе Mo обладают повышенной смачиваемостью на 20% (масло) и 10% (вода) по сравнению с исходной резиной. Ti-, Cr-, Zr-, W-покрытия на основе характеризуются увеличенной лиофобностью. Характер смачиваемости модифицированной резины в вазелиновом масле и воде определяется

композиционным составом поверхности покрытия, контактирующего с внешней средой, в частности с поверхностно-активным элементом серой. Опытные данные об уменьшении набухания в углеводородной среде резины, модифицированной осаждением покрытий на основе титана, циркония, молибдена, подтверждают обнаруженное повышение стойкости резины с изменением лиофобности ее поверхности. Как следует из послойного элементного анализа состава покрытий на резине, наибольшая концентрация серы на поверхности обнаруживается при осаждении на резину Mo-покрытий, поэтому эти покрытия проявляют наибольшую лиофильность. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности управления лиофильностью рабочей поверхности РТИ в разных средах.

Исследовано влияние ионно-ассистированного осаждения покрытий на фрикционные свойства модифицированной резины. Установлено, что Ti-, Mo-, W-покрытия снижают коэффициент трения и изнашивание резины при сухом трении.

Таким образом, получены следующие основные результаты.

1. Впервые выполнен микроанализ композиционного состава резины с применением ядерно-физического метода резерфордского обратного рассеяния и компьютерной моделирующей программы РАМП (RUMP). Установлено, что композиционный состав резины 7-ИРП-1068-24 соответствует формуле  $H_{39,7}C_{54,9}N_{5,0}O_{0,1}S_{0,1}Zn_{0,2}$ . На поверхности резины в слое 30–50 нм содержание кислорода, серы и цинка в ~1,2; 1,4 и 4,5 раза выше, чем в объеме резины, что подтверждает известный эффект «выцветания» [120, 126].

2. Экспериментально обнаружено, что радиационное воздействие ускоренных ионов металла, ассистирующих осаждение покрытий на резину, способствует диффузии атомов Me (исключая титана) в резину и встречной диффузии серы по всей толщине покрытия (кроме покрытий на основе титан) с высокой концентрацией до нескольких атомных процентов. Взаимопроникновение компонентов покрытия и подложки в области межфазной границы обеспечивает физическое «сшивание» нанесенного покрытия с основой резины. Перераспределение компонентов резины в структуре покрытие – резина важно в аспекте «очищения» приповерхностной области резины от серы, что способствует временной стабильности ее свойств. При изучении фазового состава структур покрытие (на основе циркония, вольфрама) – резина с примени-

ем рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что значительная доля атомов металла-основы покрытия находится в химической связи с атомами кислорода с образованием  $ZrO_2$  и  $WO_3$  [128, 129, 154–156].

3. Установлено формирование «квазиволновой» структуры покрытия на основе Me (хром, вольфрам), осаждаемого на резину при ионном ассистировании в условиях саморадиации, что объясняется упругой природой резины, которая способствует релаксации напряжений, возникающих в покрытии при его осаждении на подложку [123, 134, 157].

4. Установленные закономерности при изучении адгезионной устойчивости покрытий к резине подтверждают факт физического «сшивания» покрытий на основе хрома, циркония, молибдена с резиной, обнаруженный при изучении послойного распределения в структурах покрытие – подложка. Напряжение при отрыве пуансона от резины с данными покрытиями составляет 4,1; 3,0 и 4,1 МПа соответственно, тогда как разрушение резины наступает при напряжении 2,4 МПа. Эти данные, а также результаты измерения скорости изменения напряжения нагружения пуансона при нормальном растяжении поверхности модифицированной резины свидетельствуют об усилении ее поверхности – росте эффективного модуля упругости приповерхностной области резины с покрытиями на основе хрома, циркония, молибдена и вольфрама в 2,9; 3,0; 1,4 и 1,4 раза соответственно. Выполненные измерения и полученные результаты отражают факт возможности существенного (до трех раз) упрочнения поверхности резины в результате ее модифицирования методом ионного ассистирования в условиях саморадиации. Вместе с тем кроме физического «сшивания» важным фактором, влияющим на адгезионную устойчивость покрытия к резине, является химическая природа металла основы, которая определяет вероятность формирования химических связей с атомами компонентов резины и деструкция структуры резины при радиационном воздействии в условиях высокой плотности выделенной энергии. В сравнительных испытаниях физико-механических свойств исходной и модифицированной резины показано, что ионно-ассистированное осаждение покрытий на основе металлов не оказывает влияния на объемные упруго-прочностные свойства резины, хотя измеренная микротвердость собственно покрытий, осажденных на твердую основу – образец-свидетель кремний, по-

зволяет считать, что микротвердость поверхности модифицированной резины существенно выше микротвердости исходной резины [140, 141, 158].

5. Экспериментально обнаружено, что покрытия на основе молибдена обладают повышенной смачиваемостью (на 20% вазелиновым маслом и на 10% водой) по сравнению с исходной резиной. Покрытия на основе Ti, Cr, Zr, W характеризуются увеличенной лиофобностью. Характер смачиваемости модифицированной резины в вазелиновом масле и воде определяется композиционным составом поверхности покрытия, контактирующего с внешней средой, в частности с поверхностно-активным элементом серой. Опытные данные об уменьшении набухания в углеводородной среде резины, модифицированной осаждением покрытий на основе титана, циркония, молибдена, подтверждают обнаруженное повышение стойкости резины с изменением лиофобности ее поверхности. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности управления лиофильностью рабочей поверхности резинотехнических изделий в разных средах [145, 146, 159, 160].

6. Установлено снижение в 2–3 раза силы трения поверхности резины, модифицированной осаждением покрытий на основе титана, молибдена и вольфрама с контртелом при сухом трении. По композиционному составу покрытия, осажденные при ионном ассистировании в условиях саморадиации, являются аналогом твердой смазки, поскольку экспериментально определено, что они содержат соединения на основе металлов, оксиды. Снижение силы трения в контакте поверхности модифицированной резины с контртелом обеспечивается также уменьшением фактической площади контакта вследствие «квазиволновой» структуры покрытия [123, 133].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Юровский, В. С. Научные основы разработки уплотнений валов и пути совершенствования их качества: дис. в виде науч. докл. / В. С. Юровский. – М.: МИТХТ, 1994. – 64 с.
2. Тугорский, И. А. Химическая модификация эластомеров / И. А. Тугорский. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
3. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 230 с.

4. Об увеличении износостойкости резиновых деталей путем фторирования их поверхности / З. Н. Нудельман [и др.] // Каучук и резина. – 1969. – № 3. – С. 21–33.

5. Фрикционные характеристики резиновых уплотнений с галлодированной поверхностью / В. С. Юровский [и др.] // Каучук и резина. – 1974. – № 4. – С. 37–39.

6. О причинах улучшения фрикционных характеристик вулканизатов в результате модификации их поверхности бромированием / И. А. Титорский [и др.] // Каучук и резина. – 1979. – № 5. – С. 26–28.

7. Повышение долговечности резиноармированных манжет / Н. А. Кузина [и др.] // Тракторы и сельхозмашины. – 1981. – № 4. – С. 28–29.

8. О механизме бромирования поверхности резин «ионным» способом / В. А. Орлов [и др.] // Каучук и резина. – 1978. – № 8. – С. 23–25.

9. Arc evaporation of multicomponent MCrAlY cathodes / O. Knotek [et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 1995. – Vol. 74/75. – P. 118–122.

10. Microstructure and properties of nitride and diboride hard coatings deposited under intense mild-energy ion bombardment / E. Kelesoglu [et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 1999. – Vol. 116/119. – P. 133–140.

11. Gardos, M. N. Anomalous wear behavior of MoS<sub>2</sub> films in moderate vacuum and dry nitrogen / M. N. Gardos // Tribology Letters. – 1995. – Vol. 1. – P. 67–85.

12. Kaufmann, H. Industrial applications of plasma and ion surface engineering / H. Kaufmann // Surf. and Coat. Technol. – 1995. – Vol. 74/75. – P. 23–28.

13. Celis, J. P. A systems approach to the tribological testing of coated materials / J. P. Celis // Surf. and Coat. Technol. – 1995. – Vol. 74/75. – P. 15–22.

14. Ion-beam-assisted deposition of aluminium and aluminium alloy coatings for corrosion protection. Enders B., Krauß S., Baba K., Wolf G.K. // Surf. and Coat. Technol. – 1995. – Vol. 74/75. – P. 959–965.

15. Wolf, G. K. Modification of mechanical and chemical properties of thin films by ion bombardment / G. K. Wolf // Surf. and Coat. Technol. – 1990. – Vol. 43/44. – P. 920–935.



16. Colligon, J. S. Energetic condensation: Processes, properties, and products / J. S. Colligon // *J. Vac. Technol.* – 1995. – Vol. A13. – P. 1649–1657.

17. Bolse, W. Consequence of the fractal nature of the collision cascade: end-of-range spikes in ballistic systems / W. Bolse // *Nucl. Instr. and Meth. B.* – 1994. – Vol. 85. – P. 188–191.

18. Способ нанесения покрытий: пат. 1 С1ВУ, , МКИ С 23 С 4/12, С 4/18, С 14/16. / И. С. Ташлыков, И. М. Белый. – № 2324; заявл. 00.00.1992; опубл. 00.00.1997 // *Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь.* – 1997. – № 1. – С. 30.

19. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing processes with ions implanted during and after thin metal film deposition / I. S. Tashlykov [et al.] // *Nucl. Instr. and Meth. B.* – 1993. – Vol. 80/81. – P. 98–101.

20. Metal vapour vacuum arc source ion implantation as a surface treatment technique for industrial tool bits / W. L. Lin [et al.] // *Surf. and Coat. Technol.* – 1992. – Vol. 51. – P. 534–539.

21. Implantation of titanium, chromium, yttrium, molybdenum, silver, hafnium, tantalum, tungsten and platinum ions generated by a metal vapour vacuum ion source into 440C stainless steel / J. Sasaki [et al.] // *Surf. and Coat. Technol.* – 1992. – Vol. 51. – P. 166–175.

22. Anders, S. Macroparticle-free thin films produced by an efficient vacuum arc deposition technique / S. Anders, A. Anders, I. Brown // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 74. – P. 4239–4241.

23. Multiplespecies ion beams from titanium-hafnium alloy cathodes in vacuum arc plasmas / J. Sasaki [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 73. – P. 7184–7187.

24. A mevva ion source for simultaneous implantation gas and metal ions / B. H. Wolf [et al.] // *Nucl. Instr. and Meth. B.* – 1995. – Vol. 106. – P. 651–656.

25. Increasing the retained dose by plasma immersion ion implantation and deposition / S. Anders [et al.] // *Nucl. Instr. and Meth. B.* – 1995. – Vol. 102. – P. 132–135.

26. Surface treatment by low energy metal ion irradiation / T. Weber [et al.] // *Nucl. Instr. and Meth. B.* – 1995. – Vol. 106. – P. 159–164.

27. The effect of self-ion bombardment on the structure and properties of thin metal films / O. V. Kononenko [et al.] // *Vacuum.* – 1995. – Vol. 46. – P. 685–690.

28. Some particular features of the condensation process, structure and properties of thin metal films caused by self-ion bombardment / I. V. Gusev [et al.] // *Appl. Surface Science*. – 1995. – Vol. 91. – P. 182–186.

29. Metal ion beam self-sputter deposition system / Y. Gotoh [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* – 1996. – Vol. 67. – P. 1996–1999.

30. Юровский, В. С. Пути повышения качества резиноармированных манжет / В. С. Юровский // *Каучук и резина*. – 1976. – № 2. – С. 32–36.

31. Полевой, С. Н. Упрочнение машиностроительных материалов / С. Н. Полевой. – М.: Машиностроение, 1994. – 496 с.

32. Титорский, И. А. Модификация поверхности изделий из эластомеров / И. А. Титорский. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 48 с.

33. Белый, А. В. Поверхностная упрочняющая обработка с применением концентрированных потоков энергии / А. В. Белый, Е. М. Макушок, И. Л. Поболь; под ред. В. И. Беляева. – Минск: Наука і тэхніка, 1990. – 179 с.

34. Онищенко, З. В. Структурно-химическая модификация эластомеров – основа создания композиционных компонентов резин / З. В. Онищенко // *Каучук и резина*. – 1996. – № 2. – С. 3–8.

35. Свойства и применение эластомерных материалов на основе полимерной композиции СКИ + СКД / полиолефин / Р. М. Долинская [и др.] // *Каучук и резина*. – 1997. – № 5. – С. 7–10.

36. Щербина, Е. И. Термопластичные резины – новый композиционный материал / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская, С. С. Мигаль // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ*. – 1994. – Вып. II. – С. 36.

37. Щербина, Е. И. Модификация свойств литьевого уретанового эластомера минеральными наполнителями // *Международная конференция по каучуку и резине: материалы конф.*, Москва, 27 сент. – 1 окт. 1994 г. – М., 1994. – Т. 3. – С. 118.

38. Белова, И. С. Применение твердых смазок в рецептуре резины из фторкаучука для повышения ее износостойкости / И. С. Белова, Е. Б. Гридунова, Т. В. Литвинова // *Каучук и резина*. – 1973. – № 12. – С. 24–25.

39. Влияние твердых смазок на износостойкость резин из СКЭП / Л. Г. Фомина [и др.] // *Каучук и резина*. – 1976. – № 9. – С. 37–40.

40. Кракшин, М. А. Исследование физико-химических процессов износа резин при трении по металлам: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04 / М. А. Кракшин, ВПИ. – Волгоград, 1972. – 21 с.

41. Исследование структуры поверхности резин, модифицированных бромированием / Т. А. Дрякина [и др.] // Каучук и резина. – 1990. – № 5. – С. 10–12.

42. An influence of physical modifications on tribological properties of elastomers / K. J. Ianczak [et al.]. – 1992. – Vol. 11, No. 2. – P. 130–138.

43. Поляков, П. В. Разработка и исследование метода диффузионной поверхностной модификации для повышения работоспособности РТИ / Градостроительство: тез. докл. по итогам науч.-техн. конф., Волгоград 1996 г. / ВолгГАСА. – Волгоград, 1996. – С. 98–99.

44. Андреева, А. И. Поверхностная модификация резин с целью повышения их стойкости к атмосферным и другим агрессивным факторам / А. И. Андреева. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. – 55 с.

45. Огрель, А. М. Формирование фторлоновых покрытий на резинах / А. М. Огрель, А. М. Хаймович, В. Ф. Каблов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1984. – Т. 27, вып. 4. – С. 494–495.

46. Каблов, В. Ф. Износостойкие композиционные покрытия для резиновых деталей узлов трения / В. Ф. Каблов, А. М. Хаймович, А. М. Огрель // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1988. – Т. 31, вып. 2. – С. 97–100.

47. Кужаров, А. С. Исследование влияния технологических факторов на триботехнические свойства антифрикционных покрытий на эластомерах / А. С. Кужаров, Г. А. Данюшина // Трение и износ. – 1990. – Т. 11, № 2. – С. 287–294.

48. Хаймович, А. М., Изменение макроструктуры как фактор повышения износостойкости фторпластосодержащих эластомерных композитов / А. М. Хаймович, А. С. Булыгин, П. В. Мартынов // Трение и износ. – 1988. – Т. 9, № 4. – С. 739–743.

49. Бойко, Ю. С. Технологические особенности формирования, структура и свойства тонких полимерных пленок и покрытий: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Ю. С. Бойко. – Минск, 1998. – 147 л.

50. Бойко, Ю. С. Методы поверхностного модифицирования резинотехнических изделий с целью улучшения их триботехниче-

ских свойств // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: тез. докл. республ. конф., Гродно, 28–30 июня 1994 г. / Акад. наук Респ. Беларусь. Отдел проблем ресурсосбер. НАНБ. – Гродно, 1994. – С. 113.

51. Покрытия для узлов трения на основе эластомеров / А. Н. Дудка [и др.] // Трение и износ. – 1998. – Т. 19, № 3. – С. 376–378.

52. Петрова, Н. Н. Поверхностная модификация резин фторсодержащими покрытиями / Н. Н. Петрова, О. А. Андрианова // Каучук и резина. – 1996. – № 6. – С. 15–17.

53. Антифрикционные характеристики резин с полимерным покрытием / Н. С. Семенов [и др.] // Пластические массы. – 1983. – № 6. – С. 57–58.

54. Кестельман, В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В. Н. Кестельман. – М.: Химия, 1980. – 224 с.

55. Влияние плазмохимического модифицирования на механизм износа резин / В. И. Апарин [и др.] // Трение и износ. – 1982. – Т. 3, № 1. – С. 154–159.

56. Способ поверхностной модификации резинотехнических изделий: а. с. 988836 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 08 J 7/04; С 08 J 7/12 / Е. А. Духовской, А. И. Клейман, А. И. Пономарев, А. А. Силин (СССР). – № 2810499/23-05; заявл. 25.09.79; опубл. 30.04.83, Бюл. № 2 // Открытия. Изобретения. – 1983. – № 2. – С. 106.

57. Способ поверхностной модификации резинотехнических изделий: а. с. 1081183 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 08 J 7/04; С 08 J 7/12 / Е. А. Духовской, А. И. Клейман, А. И. Пономарев, А. А. Силин (СССР). – № 2810497/23-05; заявл. 25.09.79; опубл. 29.02.84 // Открытия. Изобретения. – 1984. – № 11. – С. 83.

58. Белый, В. А. Роль структуры поверхностных слоев в процессе внешнего трения полимерных материалов / В. А. Белый // О природе трения твердых тел: обзор. докл. на Всесоюз. симпоз. – Минск: Наука и техника, 1969. – С. 32–48.

59. Силин, А. А. Трение и его роль в развитии техники / А. А. Силин. – М.: Наука, 1976. – 175 с.

60. Новый тип модифицированных РТИ / Э. Ф. Абдрашитов [и др.] // Машиностроитель. – 1995. – № 10. – С. 28–30.

61. Влияние поверхностной обработки резин на их механические и фрикционные свойства / М. Л. Уральский [и др.] // Каучук и резина. – 1988. – № 10. – С. 15–16.

62. Антифрикционные свойства модифицированных резин / С. Н. Крылова [и др.] // Трение и износ. – 1986. – Т. 7, № 3. – С. 542–545.

63. Введение волокон фторопласта-4 в углепластики как метод повышения их износостойкости / В. А. Шелестова [и др.] // Трение и износ. – 1996. – Т. 17, № 5. – С. 699–702.

64. Крылова, С. Н. Влияние обработки высокочастотным разрядом на свойства резин / С. Н. Крылова // Электронная обработка материалов. – 1987. – № 3. – С. 57–58.

65. Dearuley, P. A. Ceramic coatings via PVD / P. A. Dearuley, T. Bell // Ceram. Eng. Sci. Proc. – 1988. – Vol. 9, No. 9–10. – P. 1137–1158.

66. Воронин, Н. А. Применение вакуумных ионно-плазменных покрытий для торцовых уплотнений перекачивающих насосов / Н. А. Воронин, А. А. Кацура // Трение и износ. – 1994. – Т. 15, № 2. – С. 465–469.

67. Структура и свойства износостойких покрытий, получаемых способами плазменно-дуговой технологии / Л. С. Лившиц [и др.] // Трение и износ. – 1990. – Т. 11, № 2. – С. 259–263.

68. Ткачук, Б. В., Получение тонких полимерных покрытий из газовой фазы / Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин. – М.: Химия, 1977. – 216 с.

69. Красовский, А. М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме / А. М. Красовский. – Минск: Наука и техника, 1989. – 181 с.

70. Рогачев, А. В. Кинетические и физико-химические закономерности процессов тепло- и массопереноса при формировании тонкопленочных металлополимерных систем в вакууме: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / А. В. Рогачев. – М., 1989. – 64 л.

71. Рогачев, А. В., Тонкие вакуумные полимерные покрытия: обзор. информ. / А. В. Рогачев, О. И. Палий, П. Д. Петрашенко. – Гомель, 1988. – 43 с.

72. Dearnaley, G. Practical applications of ion implantation // Journal of Metals. – 1982. – Vol. 34, No. 9. – P. 18–28.

73. Riviere, J. P. Surface modification by ion implantation and ion beam mixing / J. P. Riviere // Nucl. Instr. and Meth. B. – 1992. – Vol. B 68. – P. 361–368.

74. Анищик, В. М. Структурно-фазовая стабильность дисперсионно-твердеющего сплава Д16 при высокоэнергетической имплан-

тации ионов криптона / В. М. Анищик, С. И. Жукова, Л. А. Васильева // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 3-й Междунар. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: в 2 т. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1999. – Т. 2. – С. 13–15.

75. Корнийчук, М. Б. Микротвердость кобальта, имплантированного ионами бора / М. Б. Корнийчук, В. М. Анищик // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 3-й Междунар. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: в 2 т. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1999. – Т. 2. – С. 60–61.

76. Модификация поверхности твердых сплавов WC/Co с помощью ионной имплантации / И. Мрочек [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 3-й Междунар. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: в 2 т. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1999. – Т. 2. – С. 73–74.

77. The initial condition effect of dispersion-hardening alloys on the change in mechanical properties due to high-energy ion implantation / V. M. Anishchik [et al.] // Plasma physics and plasma technology: Contributed papers 3-rd Intern. conf., Minsk, Belarus, September 18–22, 2000: in 2 vol. / Institute of molecular and atomic physics National academy of sciences of Belarus. – Minsk, 2000. – Vol. 2. – P. 413–416.

78. Dynamic effects in metals due to plasma impulse ion implantation / V. M. Anishchik [et al.] // Plasma physics and plasma technology: Contributed papers 3-rd Intern. conf., Minsk, Belarus, September 18–22, 2000: in 2 vol. / Institute of molecular and atomic physics National academy of sciences of Belarus. – Minsk, 2000. – Vol. 2. – P. 495–498.

79. Ионная имплантация полимеров / В. Б. Оджаев [и др.]. – Минск: Белгосуниверситет, 1998. – 197 с.

80. Youngchul, L. Hardness and wear properties of boron-implanted poly(ether-ether-ketone) and poly-ether-imide / L. Youngchul, E. H. Lee, L. K. Mansur // Surf. and Coat. Technol. technol. – 1992. – Vol. 51. – P. 267–272.

81. Grant, W. A. Ion beam techniques for material modification / W. A. Grant, J. S. Colligon // Vacuum. – 1982. – Vol. 32, 10/11. – P. 675–683.

82. Baglin, J. E. E. Ion beam enhancement of metal-insulator adhesion / J. E. E. Baglin // Nucl. Instr. and Meth. B. – 1992. – В 65. – P. 119–128.

83. Ion beam mixing of metal-ceramic interfaces / A. Perez [et al.] // Nucl. Instr. and Meth. B. – 1992. – В 65. – P. 129–138.
84. Effect of deposition conditions on the growth and behaviour of thin carbon films prepared by ion-assisted evaporation / J. Ullmann [et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 1995. – Vol. 74/75. – P. 746–753.
85. Белый, А. В. Структура тонкопленочных покрытий при ионо-плазменном осаждении, сопровождаемом ионной имплантацией. Моделирование методом молекулярной динамики / А. В. Белый, Ф. Ф. Комаров, С. А. Федотов // Трение и износ. – 1993. – Т. 14, № 3. – С. 513–518.
86. Dayss, E. Surface modification for improved adhesion of a polymer-metal compound / E. Dayss, G. Leps, J. Meinhardt // Surf. and Coat. Technol. – 1999. – 116–119. – P. 986–990.
87. Kersten, H.-J. Metallization of high-temperature thermoplasts by means of ion-beam-assisted deposition / H.-J. Kersten, G. K. Wolf // Surf. and Coat. Technol. – 1999. – 116–119. – P. 1183–1188.
88. Fladry, H. Ion beam induced adhesion improvement of metal layers – a comparative study on composite layers / H. Fladry, N. Tegen, G. K. Wolf // Nucl. Instr. and Meth. B. – 1994. – Vol. B 91. – P. 575–579.
89. Углов, В. В. Аморфные углеродные покрытия на быстрорежущей стали / В. В. Углов, А. К. Кулешов, Д. П. Русальский // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 3-й Международ. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: в 2 т. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1999. – Т. 2. – С. 99–101.
90. Углов, В. В. Трибологические свойства углеродных покрытий, осажденных на алюминий / В. В. Углов, Н. Н. Черенда, А. К. Кулешов // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 3-й Международ. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: в 2 т. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1999. – Т. 2. – С. 102–104.
91. Combined processes of wear resistant coatings formation / P. A. Vitaz [et al.] // Ion plasma assisted techniques: Proc. of the 8-th Intern. conf. – Brussels, 1991. – P. 274–279.
92. Ullmann, J. Growth conditions affecting the electrochemical and mechanical stability of carbon films prepared by ion assisted evaporation / J. Ullmann, H. Stopka-Ebeler, G. K. Wolf // Phys. Stat. Sol. – 1994. – Vol. 145 (a). – P. 299–309.
93. Картер, Г. Простая теория и экспериментальное исследование ионно-ассистированного нанесения покрытий кобальта на

кремний / Г. Картер, Дж. Коллигон, И. С. Ташлыков // Перспективные материалы. – 1999. – № 1. – С. 5–10.

94. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Л.: Химия, 1976. – 728 с.

95. Николаев, Г. И. Металл века / Г. И. Николаев. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.

96. Лаппо, С. И. Металлургия хрома / С. И. Лаппо. – М.: Металлургия, 1965. – 184 с.

97. Зубков, Л. Б. Металл золотоцветного камня / Л. Б. Зубков. – М.: Наука, 1989. – 60 с.

98. Зеликман, А. Н. Вольфрам / А. Н. Зеликман, Л. С. Никитина. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.

99. Catalog handbook of fine chemicals: Aldrich / Aldrich Chemical Company, Inc.; By ed. D. Harvey, A. Bader, J. Nagarkatti. – Milwaukee: Aldrich Chemical Company, Inc., 1995. – 2212 p.

100. Sigmund, P. On the number of atoms displaced by implanted ions of energetic recoil atoms / P. Sigmund // Appl. Phys. Letters. – 1969. – Vol. 14. – P. 114–117.

101. Sigmund, P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids / P. Sigmund // Appl. Phys. Letters. – 1974. – Vol. 25, No. 3. – P. 169–171.

102. Schneider, D. Laser-acoustics – a new method for thin film and surface characterization: Information / D. Schneider; Fraunhofer institute for material and beam technology. – Dresden, 1998. – 14 p.

103. Chu, W. K. Backscattering spectroscopy / W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet. – N. Y.: Academic Press, 1978. – 377 p.

104. Риссел, Х. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге. – М.: Наука, 1983. – 360 с.

105. Комаров, Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками / Ф. Ф. Комаров, М. А. Кумахов, И. С. Ташлыков. – Минск: Універсітэцкае, 1987. – 256 с.

106. Шипатов, Э. Т. Обратное рассеяние быстрых ионов: теория, эксперимент, практика / Э. Т. Шипатов. – Ростов н/Д: РГУ, 1988. – 153 с.

107. Zeigler, J. F. Helium stopping powers / J. F. Zeigler. – N. Y.: Pergamon Press, 1978. – 368 p.

108. Doolittle, L. R. Algorithms for rapid simulation of rutherford backscattering spectra / L. R. Doolittle // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1985. – Vol. B 9. – P. 344–351.



109. Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis / L. R. Doolittle // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1986. – Vol. B 15. – P. 227–231.

110. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 245 с.

111. Черепин, В. Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В. Т. Черепин, М. А. Васильев. – Киев: Наукова думка, 1982. – 400 с.

112. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.

113. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров [и др.]. – М.; Л.: Химия, 1964. – 332 с.

114. Манжеты резиновые армированные для валов: ГОСТ 8752-79. – Взамен ГОСТ 8752-70; введ. 01.01.81. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 37 с.

115. Глазов, В. М. Микротвердость металлов / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. – М.: Металлургиздат, 1962. – 454 с.

116. Сквайрс, Дж. Практическая физика / под ред. Е. М. Лейкина. – М.: Мир, 1971. – 246 с.

117. Non-destructive evaluation of diamond and diamond-like carbon films by laser induced surface acoustic waves / D. Schneider [et al.] // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 295. – P. 107–116.

118. Метод оценки силы трения пары вал – манжета: № М 38 405547-83: утв. зам. директора НИИРП по научной работе 30.09.83 / Науч.-исследоват. ин-т резиновой пром-сти. – М., 1983. – 4 с.

119. Анализ состава ионно-облученного эластомера с применением метода резерфордовского обратного рассеяния / И. С. Ташлыков [и др.] // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: тез. докл. XXIII Межнац. совещ., Москва, 31 мая – 2 июня 1993 г. / Российская акад. наук. науч.-исследоват. ин-т ядерной физики. – М.: МГУ, 1993. – С. 92.

120. Касперович, А. В. Изучение элементного состава эластомера, модифицированного ионным облучением / А. В. Касперович, И. И. Ташлыкова // Физика конденсированных сред: тез. докл. II Республик. студен. конф., Гродно, 20–23 апр. 1994 г. / Гродн. гос. ун-т им. Янки Купалы. – Гродно, 1994. – С. 37.

121. Послойный анализ состава металлопокрытий на эластомере методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия /

А. В. Касперович [и др.] // Поверхность: физика, химия, механика. – 1995. – № 9. – С. 57–58.

122. Касперович, А. В. Композиционный состав покрытий на эластомере, полученный при моделировании спектров РОР с применением программы RUMP / А. В. Касперович, И. С. Ташлыков // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: тез. докл. XXIX Междунар. конф., Москва, 31 мая – 2 июня 1999 г. / Российская акад. наук, Науч.-исследоват. ин-т ядерной физики. – М.: МГУ, 1999. – С. 112.

123. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, Н. С. Климов. – М.: Химия, 1968. – 560 с.

124. Elastomer treatment by arc metal deposition assisted with self-ion irradiation / I. S. Tashlykov [et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 1999. – 116–119. – P. 848–852.

125. Касперович, А. В. Композиционный состав Ti и Mo покрытий, осаждаемых на эластомер в условиях облучения собственными ионами / А. В. Касперович, И. С. Ташлыков // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – № 5. – С. 53–55.

126. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids. – New York: Pergamon Press, 1985. – 321 p.

127. Касперович, А. В. Ионно-ассистированное осаждение покрытий на основе Zr и W на эластомер // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 3-й Междунар. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: в 2 т. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1999. – Т. 2. – С. 49–51.

128. Композиционный состав и структурные свойства низкоразмерных межфазной границы и покрытий на основе металлов, осажденных на кремний и эластомер при ионном ассистировании в условиях саморадиации / И. С. Ташлыков [и др.] // Низкоразмерные системы: сб. / под ред. В. Ф. Стельмаха и А. К. Федотова. – Минск: БГУ, 1998. – С. 8–10.

129. Self ion-assisted deposition of coatings on solid and non-rigid substrate / I. Tashlykov [et al.] // New electrical and electronic technologies and their industrial implementation: Symposium proceedings of the II International symposium, Kazimierz Dolny, Poland, 14–17 February, 2001 / Lublin technical university. – Kazimierz Dolny, 2001. – P. 72–77.

130. Касперович, А. В. Химический анализ состава приповерхностных слоев резины, модифицированной ионно-ассистированным осаждением Zr в условиях саморадиации // Физика кон-

денсированных сред: тез. докл. 8-й Республик. науч. конф. студентов и аспирантов, Гродно, 3–5 мая 2000 г. / Гродн. гос. ун-т им. Янки Купалы. – Гродно, 2000. – С. 157–158.

131. Касперович, А. В. Структура и свойства покрытий на основе металла, осажденных на эластомер при ионном ассистировании в условиях саморадиации // Взаимодействие излучений с твердым телом: тез. докл. 2-й Междунар. конф., Минск, 23–25 сент. 1997 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1997. – С. 175.

132. Элементный и фазовый анализ поверхности эластомера, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Zr покрытий / О. Г. Бобрович [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 2. – С. 18–22.

133. Тульев, В. В. Исследование структуры и химических связей в покрытиях на основе W, полученных на эластомере методом ионно-ассистированного осаждения / В. В. Тульев, О. Г. Верес, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 7-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 26–28 сент. 2007 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2007. – С. 338–340.

134. Касперович, А. В. Структура и свойства покрытий на основе металла, осажденных на эластомер при ионном ассистировании в условиях саморадиации / А. В. Касперович, И. С. Ташлыков, М. Г. Шадрухин // Взаимодействие излучений с твердым телом: тез. докл. 2-й Междунар. конф., Минск, 23–25 сент. 1997 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1997. – С. 175.

135. Поверхностная модификация резины осаждением покрытий / Ташлыков И.С. [и др.] // Каучук и резина. – 1999. – № 1. – С. 25–27.

136. Формирование низкоразмерной среды на твердой (Si, Al) и упругой (резина) матрице при радиационном воздействии нульмерных элементов / И. С. Ташлыков [и др.] // Низкоразмерные системы: сб. / под ред. В. Ф. Стельмаха и А. К. Федотова. – Минск: БГУ, 1999. – С. 86–89.

137. Pauleau, Y. Solid lubricant coatings produced by physical and chemical vapor deposition techniques // Materials and processes for surface and interface engineering / Ed. Y. Pauleau. NATO ASI Series. – London: Kluwer Acad. Publ. – 1995. – Vol. 290. – P. 475–527.

138. Свириденко, А. И. Механика дискретного фрикционного контакта / А. И. Свириденко, С. А. Чижик, М. И. Петроковец. – Минск: Навука і тэхніка, 1990. – 272 с.

139. Tegen, N. Chemical and energy deposition effect of keV ions on the adhesion of Cu films onto polymers / N. Tegen, J. Wartusch, K.-H. Merkel // Nucl. Instr. and Meth. B. – 1993. – Vol. 80/81. – P. 1055–1058.

140. Адгезионные свойства покрытий, осажденных на резину при ионном ассистировании в условиях саморадиации / А. В. Касперович // Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов к изделиям: тез. докл. 6-й Российской науч.-практ. конф. резинщиков, Москва, 17–21 мая 1999 г. / Науч.-исследоват. ин-т шинной пром-сти. – М., 1999. – С. 271–273.

141. Касперович, А. В. Влияние состава межфазной области на адгезионную устойчивость покрытий, осажденных на резину в условиях радиационного ассистирования / А. В. Касперович, И. С. Ташлыков // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: тез. докл. XXX Междунар. конф., Москва, 2000 г. / Российская акад. наук. науч.-исследоват. ин-т ядерной физики. – М.: МГУ, 2000. – С. 136.

142. Ташлыков, И. С. Влияние состава межфазной области на адгезионную устойчивость покрытий, осажденных на резину в условиях радиационного ассистирования / И. С. Ташлыков, А. В. Касперович, А. А. Ситнов // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 5. – С. 50–53.

143. Ташлыков, И. С. Механизмы изменения адгезионной устойчивости к резине покрытий, осажденных в условиях радиационного ассистирования / И. С. Ташлыков, А. В. Касперович // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология органических веществ. – 2000. – Вып. VIII. – С. 85–88.

144. Deposition of metal layers on carbon assisted with the same metal's ion radiation / I. S. Tashlykov [et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 1995. – Vol. 74/75. – P. 945–948.

145. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270-75. – Взамен ГОСТ 270-64; введ. 01.01.78. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 13 с.

146. Единая система защиты от коррозии и старения резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред: ГОСТ 9.030-74. – Взамен ГОСТ 421-59 и ГОСТ 424-63; введ. 01.07.75. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 16 с.

147. Касперович, А. В. Изменение лиофобности поверхности резины ионно-ассистированным осаждением покрытий / А. В. Касперович, И. С. Ташлыков // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: тез. докл. XXXI Междунар. конф., Москва, 2001 г. / Российская акад. наук., Науч.-исследоват. ин-т ядерной физики. – М.: МГУ, 2001. – С. 153.

148. Tashlykov, I. S. Elastomer surface modification by means of SIAD of metal-based layers / I. S. Tashlykov, A. V. Kasperovich, G. Wolf // Surface modification of materials by ion beam: Abstracts of 12-th International conf., Marburg, Germany, 9–14 September, 2001 / Marburg technical university. – Marburg, 2001. – P. O\_32.

149. Kasperovich, A. V. Irradiation assisted ion-plasma treatment elastomer surface / A. V. Kasperovich, I. S. Tashlykov, D. Shneider // Plasma physics and plasma technology: Contributed papers 3-rd Intern. conf., Minsk, Belarus, September 18–22, 2000: in 2 vol / Institute of molecular and atomic physics National academy of sciences of Belarus. – Minsk, 2000. – Vol. 2. – P. 448–452.

150. Барсуков, В. Г. Технологическое трение при экструзии композитов / В. Г. Барсуков, А. И. Свириденко. – Гродно: ГрГУ, 1998. – 201 с.

151. Свириденко, А. И. Тенденции развития трибологии в странах бывшего СССР / А. И. Свириденко // Трение и износ. – 1998. – Т. 19, № 1. – С. 5–16.

152. Касперович, А. В. Изучение фрикционных свойств резины, модифицированной ионно-ассистированным нанесением металлопокрытий / А. В. Касперович // Физика конденсированных сред: тез. докл. 5-й Республик. науч. конф. студентов и аспирантов, Гродно, 21–25 апр. 1997 г. / Гродн. гос. ун-т им. Янки Купалы. – Гродно, 1997. – С. 69.

153. Ташлыков, И. С. Механизмы изнашивания резины, модифицированной ионно-ассистированным осаждением покрытий / И. С. Ташлыков, А. В. Касперович, А. А. Ситнов // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 4-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 6–8 окт. 2001 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2001. – С. 306–308.

154. Ташлыков, И. С. Влияние плотности выделенной энергии на формирование структуры покрытия/резина при ионно-ассистированном нанесении тонких пленок / И. С. Ташлыков, О. Г. Верес // Каучук и резина. – 2008. – № 4. – С. 13–16.

155. Baraishuk, S. M. Composition and structure of low-dimension film deposited on solid and non-rigid materials / S. M. Baraishuk, O. G. Veres // NANOMEETING-2007: Proc. of the Intern. Conf. / World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore. – 2007. – P. 503–506.

156. Ташлыков, И. С. Элементный состав поверхности объема резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков / И. С. Ташлыков, О. Г. Верес // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 11–14.

157. Способ обработки формовых изделий из эластомера: заявка на патент РБ №19981096 МПК<sup>6</sup> С 08J 7/04 / И. С. Ташлыков, В. И. Касперович, М. Г. Шадрухин, А. В. Касперович, В. А. Мороз, Н. Н. Михедов // Официальный бюллетень. – № 3. – 1999. – С. 38.

158. Ташлыков, И. С. Влияние энергии ассистирующих ионов Zr на взаимопроникновение элементов подложки и покрытия при ионно-ассистированном осаждении циркониевых пленок на эластомер / И. С. Ташлыков, О. Г. Верес // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. – 2010. – № 2. – С. 69–72.

159. Ташлыков, И. С. Влияние S- и Mo-покрытий на смачиваемость поверхности резины / И. С. Ташлыков, О. Г. Верес // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 11. – С. 107–112.

160. Влияние ионно-ассистированного нанесения Ti и Zr покрытий на смачиваемость поверхности резины / И. С. Ташлыков [и др.] // Przegląd Elektrotechniczny. – 2008. – № 3. – P. 108–110.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ .....</b>	<b>4</b>
1.1. Стабилизация резин соединениями аминного типа .....	5
1.2. Особенности механизма действия аминных стабилизаторов, применяемых в эластомерах .....	10
1.2.1. Механизм антиокислительного действия аминных стабилизаторов .....	10
1.2.2. Механизм озонозащитного действия аминных стабилизаторов .....	14
1.3. Особенности защитного действия простарственно-затрудненных аминов .....	16
1.4. Перспективные противостарители для отечественной резиновой промышленности .....	23
1.4.1. Технологические свойства резиновых смесей с противостарителями аминного типа .....	29
1.4.2. Защита наполненных резин от термоокисления....	32
1.4.3. Повышение усталостной выносливости вулканизатов за счет использования новых стабилизаторов .....	43
1.4.4. Основные пути повышения озоностойкости на основе каучуков общего назначения .....	54
Литература .....	67
<b>Глава 2. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ .....</b>	<b>81</b>
2.1. Влияние температуры на снижение долговечности эластомерных композиций .....	82
2.2. Количественная оценка влияния эксплуатационных факторов на долговечность эластомерных композиций .....	93
2.2.1. Сопоставление снижения долговечности резины со временем ее теплового старения .....	93
2.2.2. Сопоставление снижения долговечности резин с температурой теплового старения .....	97

2.2.3. Влияние концентраций озона на долговечность эластомерных композиций.....	101
2.2.4. Влияние различной продолжительности воздействия озона на долговечность эластомерных композиций ...	106
2.2.5. Влияние УФ-облучения на долговечность резин	108
2.2.6. Влияние циклических деформаций на долговечность эластомерных композиций.....	112
2.3. Совместное действие различных факторов при последовательном наложении .....	115
2.3.1. Влияние УФ-излучения и озона на долговечность резин .....	115
2.3.2. Влияние циклических деформаций и озона на долговечность резин .....	116
2.4. Климатическое старение .....	118
Литература .....	124

### **Глава 3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ..... 132**

3.1. Модифицирование поверхности изделий.....	137
3.1.1. Методы химической модификации поверхности РТИ .....	137
3.1.2. Формирование покрытий на резинотехнических изделиях в вакууме .....	143
3.1.3. Осаждение покрытий в вакууме в условиях ионно-лучевого ассистирования.....	149
3.2. Методы изучения структуры и свойств поверхности резины, модифицированной нанесением покрытий.....	153
3.2.1. Материалы .....	153
3.2.2. Технология нанесения покрытий .....	153
3.2.3. Методы исследования .....	155
3.3. Состав осажденных металлопокрытий и структура поверхности модифицированной резины .....	163
3.4. Особенности структуры поверхности модифицированной резины .....	175
3.5. Исследование адгезионной устойчивости покрытий к резине и физико-механических показателей модифицированной резины .....	178



---

3.5.1. Адгезионная устойчивость покрытия к подложке	178
3.5.2. Влияние осаждения покрытий на основе металлов на упруго-прочностные свойства резины и ее смачиваемость .....	185
3.5.3. Смачиваемость модифицированной резины.....	188
3.5.4. Твердость покрытий, получаемых методом ионно-ассистированного осаждения .....	190
3.5.5. Триботехнические свойства резины, модифицированной осаждением металлопокрытий.....	191
Литература .....	199

Научное издание

**Прокопчук** Николай Романович  
**Шашок** Жанна Станиславовна  
**Касперович** Андрей Викторович  
**Ташлыков** Игорь Серафимович

## **МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Монография

Редактор *Р. М. Рябая*  
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*  
Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 31.01.2012. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 12,7. Уч.-изд. л. 13,1.  
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.