

А. В. Касперович, доцент; Ж. С. Шашок, доцент; В. Н. Фарафонов, доцент

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ РЕЗИН НА ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Element-based coatings (E=C, Ti, Zr, Mo) deposited on elastomer by means of self-ion assisted deposition (SIAD) technique exhibit some advanced properties such as improved wettability. The SIAD modified surfaces were examined using RBS. A wetting angle against water measurements have been applied for investigation. It is established increased (C, Mo) and decreased (Ti, Zr) wetting angles against water. Also we are learned the possibility of using new stabilizer from the class of space-difficult amines in the received of rubber mixtures for forming rubber-technological makes. It is discovered, that putting in of antiager combinations, results in getting rubbers with improved complex properties.

Введение. 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 надежной работы РТИ в узлах и агрегатах машин установлены научно обоснованные принципы подбора резин, а также повышения или стабилизации их качества.

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

Основная часть. Цель исследования – разработка физико-химических основ рецептуростроения эластомерной композиции на основе каучуков специального назначения для производства формовых РТИ путем ввода новых стабилизирующих систем класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) и осаждения покрытий на резину [1] с целью улучшения ее физико-механических свойств и установление закономерностей физико-химических процессов, протекающих на поверхности резины при ионно-ассистированном нанесении покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС).

Основные свойства бутадиен-нитрильного каучука (БНКС) зависят от содержания в нем связанного нитрила акриловой кислоты (НАК). С увеличением его содержания повышаются прочностные свойства, твердость, износостойкость, стойкость к набуханию в алифатических средах, стойкость к тепловому старению. В то же время существенно снижается эластичность и морозостойкость, повышается теплообразование при многократных деформациях [2]. Рецептура резиновой смеси представлена в табл. 1.

В резиновую смесь вводились комбинации диафен ФП : ПЗА в соотношении 1 : 4; 2 : 3; 3 : 2; 4 : 1. Общее содержание стабилизирующей системы составляло для резиновой смеси

на основе БНКС-28 1 мас. ч. В качестве образцов сравнения использовались резиновые смеси и вулканизаты, содержащие промышленный стабилизатор диафен ФП [3].

Таблица 1

Рецептура резиновой смеси

Ингредиент	На 100 мас. ч. каучука, мас. ч.
БНКС-28	100,00
Тиурам Д	0,60
Сульфенамид Ц	2,00
N,N-дитиодиморфолин	2,20
Белила цинковые	5,00
Кислота стеариновая	2,00
Диафен ФП	1,00
Ацетонанил Р	2,00
Углерод технический П-234	30,00
Углерод технический П-803	85,00
Пластификатор ДБФ	8,50
Пластификатор масло ПН-6	0,06
Канифоль	3,00
Ангидрид фталевый	0,60
<i>Итого</i>	242,00

Для получения резин с заданным комплексом свойств необходимо обеспечить требуемую степень поперечного сшивания каучука путем введения в резиновые смеси определенного количества вулканизирующих веществ. При этом число образовавшихся поперечных связей будет зависеть от природы каучука, природы и содержания вулканизирующего вещества, ингредиентов, входящих в состав резиновой смеси.

Введение различных ингредиентов даже в небольших количествах способно ускорить или затормозить процесс вулканизации. В связи с этим представляло интерес изучить влияние ПЗА на кинетику вулканизации резиновых смесей, используемых для производства РТИ.

В табл. 2 приведены данные, полученные на реометре ОДР 2000 при исследовании резиновой смеси на основе каучука БНКС-28.

Данные табл. 2 показывают, что оптимальное время вулканизации для всех исследуемых резиновых смесей составляет немногим более 8 мин.

Кинетика вулканизации исследуемых резиновых смесей на основе БНКС

Показатель	Состав стабилизирующей системы					
	Без стабилизатора	Диафен ФП	Диафен ФП : МШ-66 = 4 : 1	Диафен ФП : МШ-66 = 3 : 2	Диафен ФП : МШ-66 = 2 : 3	Диафен ФП : МШ-66 = 1 : 4
Минимальный крутящий момент ML, dNm	7,93	7,91	8,06	8,56	8,26	8,12
Время начала вулканизации t_s , мин	3,62	3,24	3,49	3,43	3,16	3,67
Время достижения заданной степени вулканизации t_{50} , мин	6,25	5,31	5,78	5,69	5,37	5,78
Оптимальное время вулканизации t_{90} , мин	9,13	8,45	8,88	8,82	8,03	8,20
Скорость вулканизации R_v , dNm/мин	12,28	14,25	13,04	13,21	12,23	12,42

Так, для резиновой смеси, содержащей промышленный стабилизатор, оптимальное время вулканизации (t_{90}) равно 8,45 мин, а для резиновой смеси, содержащей комбинацию диафен ФП : МШ-66 в соотношении 2 : 3, это время составляет 8,03 мин. Наибольшее оптимальное время вулканизации имеет резиновая смесь, содержащая комбинацию диафен ФП : МШ-66 в соотношении 4 : 1, – 8,88 мин. Резиновая смесь, не содержащая стабилизатор, имеет оптимальное время вулканизации 9,13 мин.

Скорость вулканизации исследуемых резиновых смесей, содержащих различные комбинации диафен ФП : МШ-66, составляет 12,23–13,21 dNm/мин.

Таким образом, результаты исследования на реометре ОДР 2000 показали, что введение

соединения класса пространственно-затрудненных аминов – МШ-66 не оказывает значительного влияния на кинетику вулканизации резиновой смеси и не требует изменения технологических режимов вулканизации для получения высококачественного изделия [4]. Предварительное исследование соединений класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) показало, что они являются стабилизаторами комплексного действия и обеспечивают защиту резин от различных видов старения.

Эффективность действия МШ-66 в качестве термостабилизатора определялась по изменению физико-механических показателей вулканизатов путем термостарения образцов в термощкафу при 100°C в течении 120 ч. В табл. 3 приведены результаты исследований резин на основе БНКС-28 до и после термостарения.

Таблица 3

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 табл. 3, вводимые комбинации стабилизаторов позволяют повысить стойкость резин к тепловому старению.

При сравнении коэффициентов стойкости к старению по условной прочности при растяжении ($K\sigma$) и относительному удлинению при разрыве ($K\varepsilon$) видно, что вулканизаты, содержащие исследуемые стабилизаторы в комбинации с промышленным стабилизатором 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 соотношении 2 : 3 ($K\sigma = 1,05$) и диафен ФП : МШ-66 в соотношении 4 : 1 ($K\sigma = 1,03$). Коэффициент стойкости к старению для вулканизата с диафеном ФП составил $K\sigma = 0,95$.

При сравнении значений коэффициентов стойкости к старению по относительному удлинению при разрыве видно, что более высокую степень защиты от теплового старения обеспечивают комбинации диафен ФП : МШ-66 в соотношении 3 : 2 и диафен ФП : МШ-66 в соотношении 4 : 1 ($K\varepsilon = 0,62$). Коэффициент стойкости к старению для резины, содержащей только диафен ФП, — $K\varepsilon = 0,50$.

Таким образом, исследование эффективности действия комбинации стабилизаторов диафен ФП : МШ-66 в качестве термостабилизатора показало, что необходимая защита резин от теплового старения обеспечивается при введении комбинации диафен ФП : МШ-66 в соотношении 4 : 1 и 3 : 2 [5].

Вторым этапом работ являлась физическая модификация вулканизатов с введенными термостабилизаторами. Эксперименты по ионно-ассистированному нанесению покрытий на основе металлов в условиях саморадиации про-

длись с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового источника [1]. На рис. 1 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 2 с плотностью I и нейтральных атомов 3 с плотностью A .

Нейтральная фракция требуемого материала (или материалов) испаряется в разных направлениях, осаждаясь на изделие 4. Под действием разности потенциалов между высоковольтным электродом 5, на котором размещается изделие, и источником ионов 1 генерируемые ионы вытягиваются из разрядного промежутка и в соответствии с направлением напряженности электростатического поля 8 устремляются к изделию, внедряясь в поверхность изделия одновременно с напылением на него покрытия.

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 6, 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 1 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.

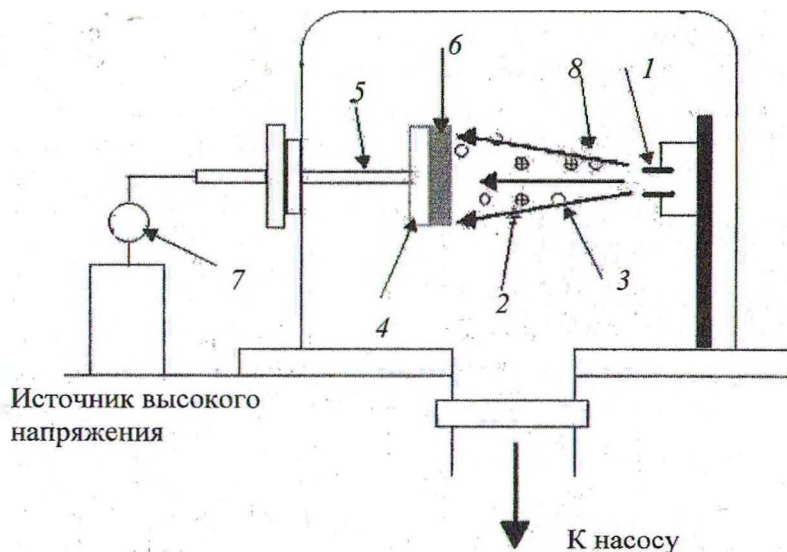


Рис. 1. Схема ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации

В качестве подложек были использованы резинотехнические изделия, полученные методом компрессионного формования в пресс-формах. Резиновые образцы протирают безворсовой тканью, смоченной этиловым спиртом, после чего высушивают при комнатной температуре. Образец помещают на держатель, который располагается внутри вакуумной камеры.

Энергия ассистирующих ионов в экспериментах изменялась в пределах 5 кэВ, вакуум при осаждении покрытий составлял $\approx 10^{-2}$ Па. Время осаждения покрытий в разных экспериментах составляло от нескольких минут до нескольких часов в зависимости от размера модифицируемой поверхности и поставленной задачи.

С применением метода РОР были получены спектры обратного рассеяния от образцов резины, модифицированной методом ИАНПУС, и выполнен микроанализ композиционного состава резины с применением компьютерной моделирующей программы РАМП (RUMP).

Экспериментально обнаружено, что радиационное воздействие ускоренных ионов металла, ассистирующее осаждение покрытий на резину, способствует диффузии атомов основы покрытия (исключая титан) в резину и встречной диффузии серы по всей толщине покрытия (кроме покрытий на основе титана) с высокой концентрацией до нескольких атомных процентов.

С применением сканирующей электронной микроскопии изучалась топография поверхности исходной и модифицированной резины (рис. 2, 3). Как следует из рис. 2, поверхность исходной резины плоская.

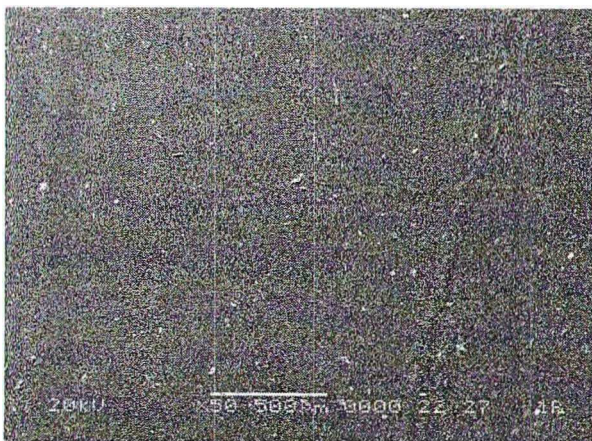


Рис. 2. SEM-изображение поверхности исходной резины

Однако при изучении поверхности модифицированной резины было обнаружено, что при ИАНПУС формируется «квазиволновая» структура покрытия (рис. 3). Известно, что осаждение покрытий на твердую подложку со-

провождается возникновением напряжений на модифицированной поверхности, а упругая природа резины способствует релаксации напряжений в осаждаемом на нее покрытии, что и приводит к формированию «квазиволновой» структуры модифицированной поверхности резины.



Рис. 3. SEM-изображение поверхности резины, модифицированной C^+

Известно [1], 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.

С применением метода атомно-силовой микроскопии было установлено, что топография изучаемых поверхностей характеризуется «волнообразной» поверхностью с различной высотой выступов, т. е. мы полагаем, что получение с помощью метода ИАНПУС такой структуры поверхности будет влиять на механизм смачивания модифицированной поверхности различными жидкостями.

Так, краевой угол смачивания θ изучаемой поверхности исходной резины дистиллированной водой (ДВ) составляет $\sim 90^\circ$ и может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от элемента-основы покрытия. Угол θ составляет 62 и 74° при нанесении капли (ДВ) на резину, модифицированную осаждением покрытий на основе молибдена и углерода, что соответствует относительному увеличению смачиваемости на ~ 45 и $\sim 22\%$ соответственно, тогда как для покрытий на основе Zr и Ti угол смачивания больше, чем у исходной резины, и составляет от 91 до 98° . Такое варьирование значений краевого угла смачивания свиде-

тельствует о том, что изменение защитных свойств обусловлено составом поверхности, структурными превращениями (образованием химических соединений), происходящими на поверхности резины при формировании покрытий.

Заключение. Таким образом, в результате исследования можно сделать следующие выводы:

1. Результаты исследования на реометре ОДР 2000 показали, что введение соединения класса пространственно-затрудненных аминов – МШ-66 не оказывает значительного влияния на кинетику вулканизации резиновой смеси и не требует изменения технологических режимов вулканизации для получения высококачественного изделия.

2. Исследование эффективности действия комбинации стабилизаторов диафен ФП + МШ-66 в качестве термостабилизатора показало, что необходимая защита резин от теплового старения обеспечивается при введении комбинации диафен ФП : МШ-66 в соотношении 2 : 3 и 3 : 2.

3. Установлено, что введение комбинации противостарителей в любом соотношении улучшает показатели усталостной выносливости только для резин на основе комбинации каучуков общего назначения.

4. Выполнен микроанализ композиционного состава резины с применением ядерно-физического метода резерфордского обратного рассеяния и компьютерной моделирующей программы РАМП (RUMP).

5. Экспериментально обнаружено, что радиационное воздействие ускоренных ионов металла, ассистирующих осаждение покрытий на резину, способствует диффузии атомов основы покрытия (исключая титан) в резину и встречной диффузии серы по всей толщине покрытия (кроме покрытий на основе титана) с высокой концентрацией до нескольких атомных процентов.

6. При модифицировании поверхности резины методом ИАНПУС формируется «квази-волновая» структура покрытия, 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.

7. 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. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности управления лиофильностью рабочей поверхности резинотехнических изделий в разных средах.

Литература

1. Касперович, А. В. Модифицирование поверхности резины ионно-ассистированным осаждением покрытий: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / А. В. Касперович; БГТУ. – Минск, 2002. – 30 с.

2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – Минск: ЭКСИМ, 2000. – 288 с.

3. Использование нового стабилизатора в рецептуре резиновых смесей для формовых РТИ / А. В. Касперович [и др.] // XI Всероссийская науч.-практ. конф.: материалы конф. – М., 2005. – С. 137–138.

4. Повышение теплостойкости эластомерных композиций на основе БНКС / А. В. Касперович [и др.] // Проблемы шин и резинотехнических композитов: материалы 16-го симпозиума. – М., 2005. – С. 181–186.

5. Применение стабилизатора МШ-66 в рецептуре резин на основе каучука специального назначения / А. В. Касперович [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – Вып. XIII. – 2005. – С. 28–30.