

УДК 678.046.8

**В. Д. Полоник**, младший научный сотрудник (БГТУ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**Ж. С. Шашок**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)**СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
С ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ**

Исследовано влияние продукта пиролитического синтеза политетрафторэтилена марки «Форум» на свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50. Выявлено, что модифицирующая добавка способствует снижению вязкости эластомерных композиций, ускорению процессов релаксации и вулканизации, повышению теплостойкости и сопротивления истиранию вулканизатов.

The effect of the product of pyrolytic synthesis "Forum" on the properties of the elastomer compositions based on EPDM rubber are investigated. It is established that introduction of modifying agent promote of viscosity reduction, cutting time attainment of optimum cure and improve the technical properties of vulcanizates.

**Введение.** Среди разнообразия полимерных материалов эластомеры, создаваемые на основе каучуков и их комбинации, занимают уникальное место. Они представляют собой единственные материалы, способные к большим обратимым деформациям в широком диапазоне температур, обладают высокими прочностью, износо- и влагостойкостью, а также рядом других ценных качеств [1]. Вместе с тем для повышения работоспособности резиновых изделий наряду с совершенствованием конструкции и технологии изготовления большое значение имеет повышение качества резин, которое может быть достигнуто как применением новых типов эластомерных материалов, так и более рациональным путем – использованием традиционных материалов в качестве модификаторов. Модификация резин позволяет целенаправленно регулировать технические свойства эластомерных композиций и вулканизатов на их основе в зависимости от условий эксплуатации готовых изделий [1].

**Основная часть.** Целью работы было исследование влияния продукта пиролиза политетрафторэтилена (ультрадисперсный политетрафторэтилен, УПТФЭ) марки «Форум» на свойства эластомерных композиций.

Объектом исследований являлась наполненная эластомерная композиция на основе синтетического этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50. В качестве вулканизирующей системы была использована комбинация серы (1,75 мас. ч), тиурама Д (1,75 мас. ч), каптакса (0,75 мас. ч) и диметилдитиокарбамата цинка (1,75 мас. ч). Наполнителем являлась комбинация марок технического углерода П-514 и П-803 в дозировке 66,15 мас. ч. каждая. Модифицирующая добавка вводилась в дозировках от 0,1 до 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Объектом сравнения

являлась эластомерная композиция, не содержащая добавку.

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

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

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

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

Добавка «Форум» представляет собой порошок, единичные частицы которого склонны к образованию агломератов и более крупных ассоциатов, которые являются непрочными структурами и разрушаются под слабым внешним воздействием. На рис. 1 представлен электронный снимок поверхности добавки.

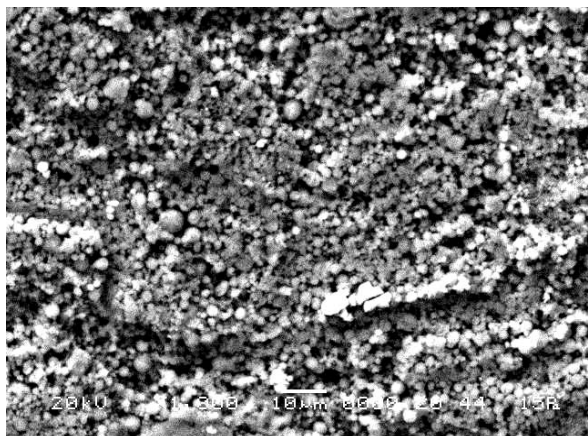


Рис. 1. Электронный снимок поверхности УПТФЭ

Исследования показали [3–6], что частицы порошка содержат в составе низко- и высокомолекулярные фракции политетрафторэтилена, причем молекулы низкомолекулярной компоненты содержат концевые фторолефиновые группы с двойными связями ( $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ), а также боковые трифторметильные группы  $-\text{CF}_3$ . Содержание указанных концевых групп зависит от условий протекания процесса пиролиза блочного политетрафторэтилена.

Показатель вязкости резиновых смесей является одной из важнейших характеристик их реологических свойств, а также определяет динамику процесса переработки, служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса [7]. В табл. 1 представлены результаты определения вязкости по Муни исследуемых эластомерных композиций.

Таблица 1

**Вязкость исследуемых эластомерных композиций**

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Вязкость по Муни, усл. ед.	Коэффициент релаксации
0	49,8	0,62
0,1	47,4	0,64
0,2	45,9	0,64
0,3	46,4	0,64
0,4	45,8	0,64
0,5	45,6	0,65

В результате исследований было установлено, что введение в эластомерные композиции фторсодержащей добавки способствует снижению из вязкости. Так, минимальное значение данного показателя (45,6 усл. ед. Муни) достигается при дозировке 0,5 мас. ч., тогда как вязкость композиции сравнения

составляет 49,8 усл. ед. Муни. При этом наблюдается ускорение протекания процессов релаксации сдвиговых напряжений. Так, коэффициент релаксации композиции, содержащей 0,5 мас. ч. УПТФЭ, составляет 0,65, тогда как у немодифицированного образца – 0,62.

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

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является соединение (сшивание) макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку. При этом свойства таких сеток во многом зависят от распределения и концентрации химических связей, средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения каучука [8].

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

Таблица 2

**Кинетика вулканизации эластомерных композиций**

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

Исследования по определению концентрации поперечных связей (рис. 2) показали, что применение ультрадисперсного политетрафторэтилена во всех дозировках способствует повышению значения данного показателя.

При этом максимальное значение параметра концентрация поперечных связей, равное  $7,22 \cdot 10^{-19}$  моль/см<sup>3</sup>, достигается при дозировке 0,4 мас. ч. исследуемой добавки, тогда как данный показатель у образца сравнения равен  $6,1 \cdot 10^{-19}$  моль/см<sup>3</sup>.

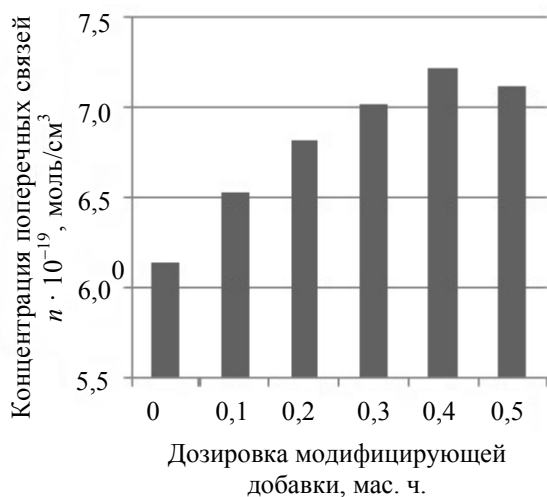


Рис. 2. Концентрация поперечных связей исследуемых композиций

Под действием повышенных температур происходят необратимые изменения в структуре вулканизата, связанные с окислением полимерных цепей матрицы и образованием радикалов. Данный процесс характеризуется степенным изменением физико-механических показателей (условной прочности при растяжении  $\delta_\sigma$  и относительного удлинения при разрыве  $\delta_\epsilon$ ) эластомерных композиций. С целью определения теплостойкости исследуемые вулканизаты были подвергнуты тепловому старению в термостате в течение 72 ч при температуре 125°C. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Изменение физико-механических показателей эластомерных композиций**

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

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

Следует отметить, что показатель относительного удлинения при разрыве у образцов, содержащих модифицирующую добавку, в процессе старения снижается в меньшей степени по сравнению с немодифицированными образцами. Так, изменение относительного удлинения при разрыве вулканиза-

тов, содержащих 0,4 мас. ч. УПТФЭ, составляет – 51,2%, тогда как снижение данного показателя у образцов сравнения составило –61,9%. При этом наблюдаются рост условной прочности при растяжении, обусловленный процессами сшивания и рекомбинацией макрорадикалов, образующихся в процессе теплового старения композиции.

Повышение термостабильности, по-видимому, обусловлено взаимодействием активных концевых групп модифицирующей добавки с компонентами эластомерной композиции, вследствие чего за счет увеличения плотности сшивки происходит снижение кинетической энергии макрорадикалов полимерной матрицы, что препятствует деструктивным процессам и снижению эластичности образцов.

Износ резин вследствие трения о различные поверхности является основной причиной выхода из строя резинотехнических изделий. При этом на истираемой поверхности появляются полосы, совпадающие с направлением скольжения. В данном случае износ обусловлен тем, что твердые грани контртела проводят царапание (микрорезание) поверхностного слоя резин [9]. Вследствие этого основным способом снижения износа и повышения работоспособности готовых изделий является повышение сопротивления истиранию за счет применения антифрикционных добавок различной природы, в том числе и фторсодержащих.

На рис. 3 представлены результаты определения сопротивления истиранию при скольжении по абразивному полотну.

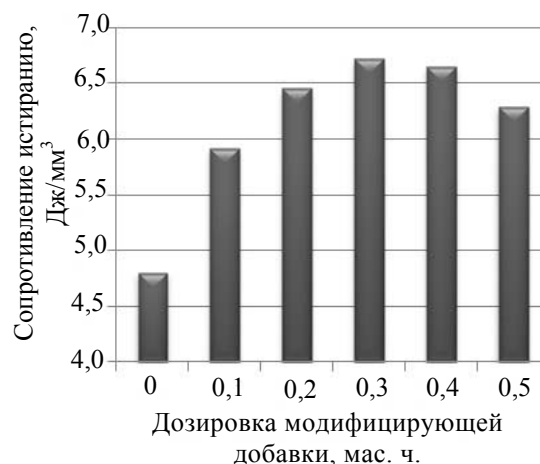


Рис. 3. Сопротивление истиранию исследуемых композиций

Анализ представленных данных показывает, что применение ультрадисперсного политетрафторэтилена в качестве модифицирующей добавки позволяет повысить сопротивление истиранию исследуемых композиций. При этом максимальной износостойкостью обладают

образцы, содержащие 0,3 мас. ч. исследуемой добавки. Так, значение показателя сопротивления истиранию при данной дозировке составляет 6,72 Дж/мм<sup>3</sup>, тогда как у образца сравнения – 4,8 Дж/мм<sup>3</sup>.

Повышение износостойкости вулканизатов, содержащих продукт пиролиза политетрафторэтилена, вероятно, связано с распадом частиц добавки на нанопленки [10], которые, заполняя микротрещины на поверхности образцов, выравнивают задиры и шероховатости и тем самым способствуют снижению глубины внедрения выступов на абразивной поверхности.

**Заключение.** Таким образом, модификация эластомерных композиций фторсодержащими соединениями, в том числе продуктами пиролиза политетрафторэтилена, является эффективным способом регулирования технологических свойств смесей и технических свойств готовых изделий. При этом улучшаются такие свойства, как термостабильность и износостойкость. Наилучшим комплексом свойств обладают композиции, содержащие 0,4 мас. ч. ультрадисперсного политетрафторэтилена.

#### Литература

1. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча [и др.]; под общ. ред. Л. М. Сергеева. – Киев: Наукова думка, 1989. – 232 с.
2. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
3. Свойства фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода / Ю. Е. Вopilov [и др.] // Высокомолекулярные соединения серия А. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 842–850.
4. Размеры и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученного термозодинамическим способом / В. М. Бузник [и др.] // Перспективные материалы. – 2002. – № 2. – С. 69–72.
5. Морфологическое строение продуктов пиролиза ультрадисперсного политетрафторэтилена / В. Г. Курявый [и др.] // Перспективные материалы. – 2002. – № 6. – С. 71–73.
6. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение: монография / С. В. Авдейчик [и др.]; под общ. ред. В. А. Струка. – Гродно: ГрГУ, 2012. – 339 с.
7. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
8. Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 287 с.
9. Истирание резин / Г. И. Бродский [и др.]. – М.: Химия, 1975. – 240 с.
10. Ермаков, С. Ф. Влияние смазочных материалов и присадок на триботехнические характеристики твердых тел. Часть 1. Пассивное управление трением (обзор) / С. Ф. Ермаков // Трение и износ. – 2012. – Т. 33, № 11. – С. 90–111.

Поступила 05.03.2013