

УДК 620.22-036.4

С. В. ПЕТРОВ, кандидат технических наук; М. А. ЯРМОЛЕНКО, кандидат технических наук, Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

ПОВЫШЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ РЕЗИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Проведен анализ основных направлений совершенствования поверхностного плазмохимического модифицирования резино-технических изделий (РТИ). Рассмотрено влияние различных способов предварительной активационной обработки резин перед нанесением покрытий на структуру формируемого слоя и триботехнические свойства РТИ. Установлено влияние состава мишени, а также конструкции осаждаемых покрытий на триботехнические свойства резин. Показана перспективность легирования композиционных полимер-полимерных покрытий медью для повышения его стойкости к истиранию. Определены режимы эффективной эксплуатации резин, модифицированных однокомпонентными полимерными, композиционными полимер-полимерными, а также углеродными покрытиями.

Резинотехнические изделия (РТИ) широко применяются в качестве уплотняющих элементов в различных механизмах и узлах благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам. В условиях действия статических или переменных механических напряжений, активной среды (масла, топлива), высоких температур эластомеры уплотнения теряют свои свойства, происходит интенсивное разрушение поверхностных и объемных слоев [1, 2]. В настоящее время основным технологическим приемом повышения функциональных свойств резин, применяемых в запорной аппаратуре, является их объемное модифицирование. Однако из-за комплексного действия наполнителя на физико-химические характеристики резин не всегда удается, например, повысить износостойкость РТИ и сохранить при этом хорошие эластичность, механическую прочность, стойкость к действию агрессивных сред. Более перспективной и достаточно эффективной является технология поверхностного модифицирования резин, заключающаяся в физико-химической обработке поверхностных слоев или нанесении на их поверхность покрытий из другого материала. Особое место среди методов поверхностного модифицирования эластомерных уплотнений занимают методы плазмохимического модифицирования, в частности, обработка РТИ в среде полимеризующихся газов [3]. В представленной работе предпринята попытка систематизировать результаты многолетних исследований в области плазмохимического модифицирования РТИ.

Поверхностному модифицированию подвергались резины на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26. Полимерные покрытия наносили методом осаждения из активной газовой фазы, получаемой электронно-лучевым диспергированием исходного полимера или механической смеси порошков полимеров в вакууме [4], толщина их составляла 0,5 мкм.

В качестве материала покрытия использовали порошки полиэтилена (ПЭ) (ГОСТ 16337–77,

марка 16803–070), политетрафторэтилена (ПТФЭ) ГОСТ 10007–80), полиуретана (ПУ) (Десмопан 385).

Истирание модифицированных резин осуществлялось на возвратно-поступательном трибометре по схеме «сфера – плоскость» и на машине трения СМТ-1 по схеме «вал – частичный вкладыш» по стандартной методике.

Значение адгезии формируемых слоев к эластомерным подложкам является одним из самых важных параметров. Низкая адгезия покрытия – основная причина недостаточно высокого ресурса работы модифицированных уплотнений в сравнении с немодифицированными. В работе рассматривались различные способы предварительной активационной обработки резин перед нанесением на них покрытий. В качестве модифицирующего слоя было выбрано покрытие ПТФЭ как наиболее часто используемое для модифицирования РТИ. Обработка резин осуществлялась плазмой тлеющего разряда и одноосным деформированием с относительным удлинением 100 %. Установлено, что наибольший эффект проявляется при комплексной предварительной обработке резины, сочетающей в себе механическое деформирование с последующей обработкой энергетичными заряженными частицами (рисунок 1).

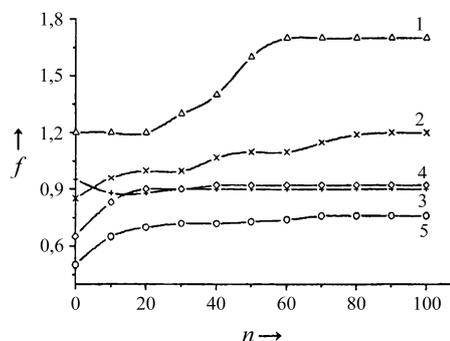


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента трения f от числа циклов истирания n вдоль оси деформации резины СКН-26:

1 – исходная резина СКН-26; 2 – покрытие ПТФЭ; 3 – деформированная + покрытие ПТФЭ; 4 – обработанная в плазме ($I = 20$ мА) + покрытие ПТФЭ; 5 – деформированная, обработанная в плазме ($I = 20$ мА) + покрытие ПТФЭ; (схема: сфера – плоскость; $v = 4,4 \cdot 10^{-4}$ м/с, $N = 0,2$ Н)

При снятии деформирующей нагрузки после нанесения покрытия наблюдалось “втягивание” полимерного слоя в объем, на поверхности формируется система складок примерно одинаковой толщины, содержащих полимерное покрытие и ориентированных нормально направлению деформирования. Слой фторполимера имеет высокую адгезию и глубоко проникает в пористую основу резины. Результаты исследования структуры модифицированных резин методом парамагнитного зонда показали, что при одноосном растяжении образцов перед нанесением покрытия и проведении обработки поверхности в плазме тлеющего разряда имеет место значительное снижение сегментальной подвижности макромолекул – возрастание времени корреляции радикала [5]. Данный результат свидетельствует о более интенсивном протекании процессов адгезионного взаимодействия на границе покрытие – резина при плазменно-механической активации поверхности (адсорбционное упрочнение полимерного покрытия).

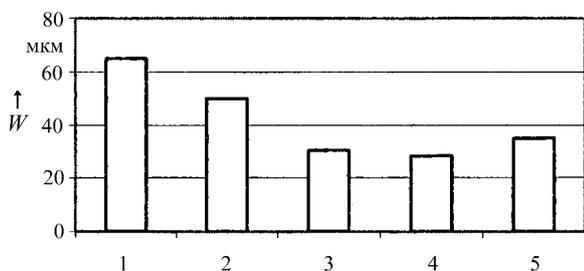


Рисунок 2 – Износ исходных резинометаллических образцов и образцов с РТИ, модифицированными по разным режимам, $t = 7,2$ кс
[1 – исходная резина; 2 – однослойное покрытие ПТФЭ; 3 – комбинированное покрытие (ПУ+ПТФЭ) 1:1; 4 – послойное покрытие (ПУ+ПТФЭ 1:1) + ПТФЭ; 5 – послойное покрытие ПУ + ПТФЭ (схема: частичный вкладыш – ролик; $v = 0,1$ м/с, $N = 40$ Н, смазочная среда – дизельное топливо)]

Наиболее значительно снижается момент трения при мягких режимах эксплуатации послойных покрытий ПУ + ПТФЭ (режим 5). Однако данный режим модифицирования не обеспечивает минимального износа пары. Напротив, нанесение на РТИ комбинированных покрытий (ПУ + ПТФЭ) (1:1) + ПТФЭ (режим 4) и (ПУ + ПТФЭ) (1:1) (режим 3) не вызывает столь эффективного снижения момента трения как покрытие ПУ+ПТФЭ, зато существенно (более чем в 2 раза) снижает износ резинометаллической пары. Можно предположить, что при нанесении на поверхность резины многослойного покрытия из ПУ и ПТФЭ, особенно при их одновременном осаждении, данные полимеры, дополняя друг друга, оказывают значительное влияние на процесс изнашивания резинометаллической пары. Так, политетрафторэтилен благодаря своим триботехническим свойствам заметно снижает коэффициент трения пары. Однако без полиуретана данное покрытие недолговечно, поскольку оно очень быстро уходит из зоны трения благодаря

Другим важным аспектом поверхностного модифицирования РТИ полимерными покрытиями является когезионная прочность и сплошность (отсутствие сквозных дефектов в покрытии) формируемого полимерного слоя. Набухание РТИ в среде агрессивного смазочного материала приводит к потере физико-механических свойств и быстрому срабатыванию. Установлено, что однокомпонентные покрытия не обладают высокими барьерными свойствами, при истирании интенсивно растрескиваются и изнашиваются, что значительно ограничивает область их применения [6].

Новым этапом развития технологии поверхностного модифицирования РТИ явилась разработка способов формирования композиционных полимер-полимерных покрытий. По триботехническим характеристикам, адгезии к эластомерным подложкам композиционные покрытия значительно превосходят однокомпонентные (рисунки 2, 3).

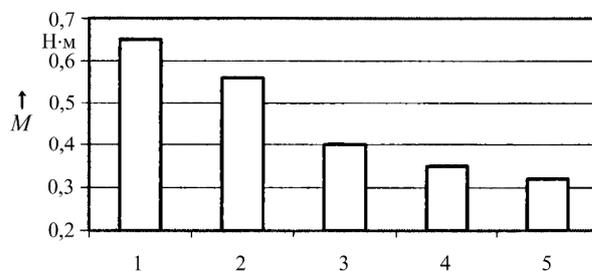


Рисунок 3 – Момент трения исходной резинометаллической пары, а также пар с РТИ, модифицированными по различным режимам (схема: частичный вкладыш – ролик; $v = 0,1$ м/с, $N = 40$ Н, смазочная среда – дизельное топливо)]

своей природе. Полиуретан, напротив, не оказывая сколько-нибудь заметного влияния на износ и момент трения пары сталь – резина, выполняет функцию упрочнения покрытия.

Ускоренные ресурсные испытания показали, что комбинированные покрытия ПУ – ПТФЭ почти в три раза долговечнее однослойного покрытия из ПТФЭ и послойного покрытия (слой ПУ + слой ПТФЭ) (рисунок 4).

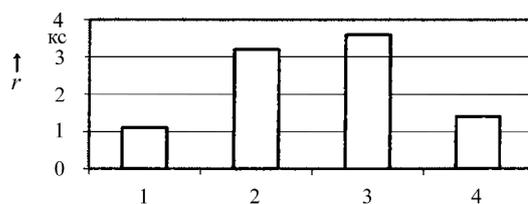


Рисунок 4 – Время достижения момента трения исходной пары резинометаллическими трибосопряжениями с РТИ, модифицированными по различным режимам. Режимы: 1 – ПТФЭ; 2 – ПТФЭ+ПУ (1:1); 3 – ПТФЭ + ПУ (1:1) + ПТФЭ; 4 – ПУ + ПТФЭ. (схема: частичный вкладыш – ролик; $v = 0,1$ м/с, $N = 40$ Н, смазочная среда – дизельное топливо)

Однако испытания модифицированных композиционными покрытиями резин на набухание в различных агрессивных рабочих средах показали отсутствие барьерных свойств покрытий [6]. С целью повышения барьерных свойств композиционного полимерного слоя был разработан способ плазменной обработки продуктов электронно-лучевого диспергирования (ПЭЛД) в процессе осаждения покрытия [7]. Плазменная обработка ПЭЛД смеси порошков ПУ и ПТФЭ приводит к формированию композиционных покрытий с высоким уровнем межкомпонентного взаимодействия. При всех режимах испытания модифицированных резин РЭМ не выявила каких-либо отличий в морфологии поверхностей трения покрытий от исходной морфологии. Истирание немодифицированных резин при данных режимах с первых минут испытаний сопровождалось образованием большого количества продуктов износа. Нанесение композиционных покрытий ПУ – ПТФЭ, сформированных плазменно активированными ПЭЛД, позволяет снизить значения коэффициентов трения РТИ по сравнению с немодифицированными при всех схемах испытания более чем в 3 раза. Испытания резин 7ИРП–1068, модифицированных данными покрытиями, на набухание в среде масла СЖР-1 показали увеличение маслостойкости РТИ в 6,5 раза.

Нанесение композиционных покрытий ПТФЭ – ПЭВД с активационной обработкой ПЭЛД позволяет снизить значения коэффициентов трения РТИ более чем в 3 раза. Интерес к данным покрытиям вызван возможностью образования углеродных структур в покрытии в процессе интенсивных химических реакций между ПЭЛД, инициируемых плазменной обработкой ПЭВД. Как известно, полимерные покрытия, содержащие включения плотной углеродной фазы, характеризуются высокими физико-механическими свойствами [8, 9]. К тому же замена ПУ на ПЭВД экономически выгодна. Однако покрытия ПТФЭ – ПЭВД, сформированные плазменно активированными ПЭЛД, при истирании модифицированных резин интенсивно хрупко растрескиваются, что не позволяет использовать их для модифицирования эластомеров, работающих в агрессивных средах.

Другим способом повышения когезионной прочности осаждаемых из активной газовой фазы покрытий является введение в состав покрытий нанодисперсных порошков металлов [10]. Медь участвует в сложных химических реакциях с ПЭЛД в газовой фазе и на подложке. В покрытиях медь выступает в качестве сшивающего агента. Наличие меди независимо от природы полимерного покрытия повышает его износостойкость. Медьсодержащие композиционные покрытия ПТФЭ – ПЭВД, формируемые с активационной

обработкой ПЭЛД, на РТИ при истирании резин характеризуются высокой стойкостью к растрескиванию (рисунок 5).

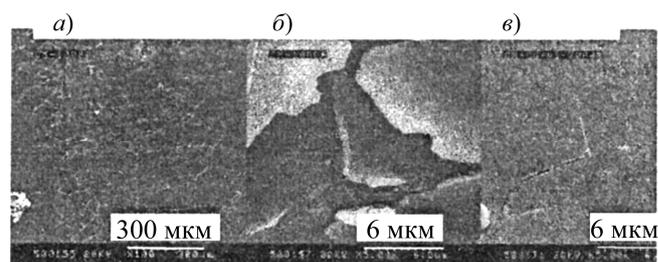


Рисунок 5 – Поверхности трения резин, модифицированных полимерными покрытиями:

a, б – комбинированное покрытие с активационной обработкой ПЭЛД (30000 циклов); *в* – медьсодержащее комбинированное покрытие с активационной обработкой ПЭЛД (30000 циклов); $v = 3,41 \cdot 10^{-2}$ м/с, $N = 0,4$ Н, d индентора – 6 мм

Триботехнические свойства данных покрытий не уступают аналогичным свойствам покрытий ПТФЭ – ПУ, формируемых в условиях плазменной обработки ПЭЛД. В настоящее время значительное влияние уделяется изучению газофазных химических реакций с участием ПЭЛД и нанодисперсных частиц металла. Изучение указанных процессов позволит подбирать определенное сочетание компонент исходной смеси для формирования покрытий с заданными высокими физико-механическими свойствами.

Значительно расширить нагрузочно-скоростной диапазон применения модифицированных эластомеров позволяет нанесение на предварительно сформированные полимерные покрытия углеродных слоев (УС) методом импульсно-дугового испарения [10]. Нанесение двухслойных покрытий ПУ – УС позволяет решить сложную задачу: реализацию высоких защитных и триботехнических свойств модифицированных РТИ при высоких контактных нагрузках. Углеродное покрытие, значительно снижая величину коэффициента трения (более чем 5 раз), при истирании интенсивно растрескивается. Полимерный слой, защищая эластомер от контакта со смазкой, за счет высокой поверхностной энергии препятствует выносу углеродного покрытия из зоны трения. В процессе истирания в зоне трения формируется комбинированное полимер-углеродное покрытие, характеризующееся высокой износостойкостью.

Список литературы

- 1 Зуев, Ю. С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю. С. Зуев, Т. Г. Дегтярева. – М. : Химия, 1986. – 264 с.
- 2 Зуев, Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации / Ю. С. Зуев. – М. : Химия, 1980. – 287 с.
- 3 Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – М. : Энергоатомиздат; Гомель : БелГУТ, 2004. – 519 с.

4 **Казаченко, В. П.** Кинетика электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме, структура, свойства покрытий, полученных осаждением летучих продуктов : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / В. П. Казаченко; ИФХИ. – М., 1992. – 26 с.

5 Парамагнитный зонд в полимерах. Роль размеров и строения зонда // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т. 13. – № 7. – С. 1647–1652.

6 **Петров, С. В.** Триботехнические свойства резин, поверхностно модифицированных в активной газовой фазе : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04 / С. В. Петров; ИММС НАНБ. – Гомель, 2002. – 21 с.

7 **Рогачев, А. В.** Триботехнические свойства эластомеров, модифицированных осаждением на их поверхность активированных в плазме продуктов диспергирования полимеров / А. В. Рогачев, М. А. Ярмоленко // IV Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии : сб. тр.

/ Ивановский гос. хим.-технол. ун-т., Иваново. – 2005. – Т. 2. – С. 396–400.

8 Плазмохимическое формирование полимерных пленок на твердых поверхностях с использованием продуктов термической деструкции / Г. Н. Савенков [и др.] // Химия высоких энергий. – 1996. – Т. 30. – № 1. – С. 65–67.

9 Исследование методом ОЖЕ – электронной спектроскопии ионного и плазменного травления пленок, полученных плазменной активацией микрокапельных продуктов термической деструкции твердого полипропилена / Е. А. Буйдо [и др.]. // Химия высоких энергий. – 2001. – Т. 35. – № 3. – С. 213–218.

10 **Попов, А. Н.** Улучшение триботехнических характеристик прецизионных узлов трения нанесением вакуумно-плазменных покрытий на основе титана и углерода : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.02.04 / А. Н. Попов; ИММС НАНБ. – Гомель, 2002. – 22 с.

Получено 19.09.2007

S. V. Petrov, M. A. Yarmolenko. Improvement of sealing rubber elements functional properties.

Main directions of improvement of surface plasmochemical modifying of general mechanical rubber goods have been analyzed. Influence of different methods of preliminary activation treatment of rubbers before coating application upon the structure of the layer being formed and upon the tribotechnical characteristics of general mechanical rubber goods has been considered. Great potential of doping composition polymer-polymer coatings with copper to increase their abrasion resistance has been shown. Efficient operation modes of rubbers which were modified.