

УДК 678.044:678 063

**В.В. Солодкий, А.П. Возняковский**, д-р хим. наук.

*ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева, г. Санкт-Петербург, Россия*

### **ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИН И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРЭЛАСТОМЕРОВ**

*The materials based on fluoroelastomers, modified with detonation nanocarbons, with improved parameters were obtained.*

В настоящее время увеличиваются потребности полимерного материаловедения в агрессивно- и термостойких полимерных материалах. Это связано в основном с постоянно повышающимися требованиями к экологической чистоте и снижению энергоемкости промышленных технологий.

Создание нового материала осуществляется, как правило, не синтезом нового полимера, а путем создания композиционных материалов. Следует отметить, что механические свойства композиционного материала зависят от степени дисперсности наполнителя и химической природы его поверхности. При этом необходимо учитывать, что возникающая при введении наполнителя новая фаза резко изменяет термические, электрические и теплофизические свойства полимерного материала вследствие межфазных и поверхностных явлений на границе раздела фаз. Следовательно, сущность процесса введения наполнителя в полимер нельзя сводить исключительно к модификации свойств полимера. По сути это универсальный принцип создания полимерных композиционных материалов с новым комплексом физических и механических свойств, определяемых микрогетерогенностью системы и фазовыми взаимодействиями на границе раздела фаз полимер–наполнитель. При этом свойства композиционного материала зависят от свойств наполнителя практически в такой же мере, как и от исходного полимера. На практике часто необходимо по возможности в большей степени сохранить физико-химические свойства исходного полимера. С одной стороны, это возможно только при небольшой степени наполнения, однако, с другой стороны не позволяет реализовать эффект усиления. В этом случае решение задачи возможно только при переходе к наноккомпозитам, теория которых предусматривает достижение значительного эффекта усиления при использовании малых и сверхмалых добавок наноструктурированных веществ. Характерным примером наноструктурированного вещества является технический алмазосодержащий углерод (ТАУ) детонационного синтеза [1].

При создании агрессивно- термостойких материалов наиболее перспективным считается использование перфторированных и полифторированных сополимеров. Наличие атомов фтора в основной цепи обуславливают уникальную химическую стабильность и термостойкость материалов на основе этих полимеров. К недостаткам фторэластомеров относятся их невысокая механическая прочность и недостаточное сопротивление абразивному износу [2].

Цель настоящей работы – разработать полимерный нанокомпозит на основе фторполимеров и ТАУ, а также получить фактический материал с физико-химическими и физико-механическими свойствами, необходимыми при использовании их в нефтедобывающей промышленности и в качестве антифрикционных покрытий.

Для формирования вулканизационной сетки использовали пероксидную вулканизирующую систему.

В качестве базовой рецептуры была выбрана рекомендуемая [3] композиция (табл. 1). Базовая рецептура необходима для сопоставления параметров стандартного и модифицируемого полимера, что существенно упрощает планирование эксперимента.

Таблица 1. **Композиция для приготовления базовых фторэластомерных материалов**

Наименование ингредиента	Количество ингредиента, % (по массе)
Фторкаучук	100
Пероксимон F-40	4
Триаллилизоцианурат	3
Технический углерод Т-900	25–30
Гидроксид кальция	1–2

Для оценки термостойкости полученных вулканизатов использовали определенные тепловые режимы (табл. 2)

Таблица 2. **Тепловые режимы испытания композиций на основе фторэластомерных материалов.**

Режим	Операции
0	Нет
1	Выдержка 30 в течение мин при 150 °С+24 ч при 200 °С
2	Выдержка 3 в течение суток при 250 °С
3	Выдержка 10 в течение суток при 250 °С
4	Исходные свойства при выдержке 30 в течение мин при 150 °С +24ч при 200 °С
5	Исходные свойства при выдержке 30 в течение мин при 160 °С +24ч при 200 °С

В качестве базовых выбрали заводские образцы фторэластомеров на основе сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена (СКФ-26).

В некоторых случаях состав композиции был ориентирован на формирование протекторного покрытия. В состав этих композитов для повышения адгезии включен низкомолекулярный лак Ф-42Л (табл. 3).

Таблица 3. Сводная таблица композиций на базе фторэластомера СКФ-26\*

Номер смеси	СКФ-26	ТАУ	Ф-42Л	Номер смеси	СКФ-26	ТАУ	Ф-42Л
1	100	–	–	13	30	10	–
2	100	10	–	14	30	15	–
3	100	20	–	15	30	15	–
4	100	30	100	16	30	15	–
5	80	7	–	17	30	20	–
6	80	13	–	18	20	–	–
7	30	–	–	19	10	–	–
8	30	5	–	20	10	10	–
9	30	7	–	21	10	20	–
10	30	7	–	22	10	20	–
11	30	7	–	23	5	40	5
12	30	10	–	24	5	50	5

\* - Смеси отсортированы по убыванию массовой доли базового компонента (фторэластомера)

При отработке технологии наполнения материала учитывали, что последний представляет собой смесь двух компонентов. Вследствие этого порядок введения наполнителя наиболее существенно влияет на его распределение между фазами. В отличие от гомополимеров оптимальное распределение наполнителя зачастую не отвечает равномерному. Технологически приготовление пленок композита для стадии вулканизации осуществляется отливкой из раствора. Была проведена работа по оптимизации технологии наполнения с конечной целью получить покрытие с удовлетворительными физико-механическими и адгезионными характеристиками.

Рассматривали несколько вариантов:

1. Введение расчетного количества ТАУ в исходные компоненты:

- а) в первый компонент;
- б) во второй компонент;
- в) в заданном соотношении в первый и второй компонент;
- г) введение в заранее приготовленную смесь компонентов с последующим приготовлением раствора и отливки пленки.

2. Введение расчетного количества ТАУ в растворы исходных компонентов:

- а) в раствор первого компонента;
- б) в раствор второго компонента;
- в) в заданном соотношении в раствор первого и раствор второго компонента;
- г) введение в заранее приготовленный раствор смеси компонентов с последующей отливкой пленок.

Проведенная оптимизация показала преимущество последнего варианта, который и был выбран базовым.

Триботехнические параметры определяли с помощью машины типа ИИ-5018 для испытания материалов на трение и износ.

При отработке состава полимералмазных композитов варьировали соотношение полимер – технический углерод – ТАУ. В качестве исходной использовали стандартную композицию для получения резин фторэластомеров (см. табл. 1). Прочностные параметры резин этого состава приняли в качестве базового уровня.

Оптимизацию составов разрабатываемых композитов проводили на основании анализа стандартного комплекса упруго–прочностных параметров принятых для характеристики резин. Состав изученных композиций по основным компонентам приведен в табл. 3. Комплекс исследований проводили для композиций на основе промышленных фторэластомеров.

На основании анализа массива данных пришли к выводу, что относительно достижения оптимального комплекса упруго–прочностных параметров независимо от типа фторполимера наиболее целесообразно наполнение по ТАУ до 15 %масс.

Результаты экспериментов засвидетельствовали, что введение ТАУ в композицию приводит к заметному усилению резин. Следует отметить, что при росте сопротивлению деформации при практически важных деформациях до 100 % (приблизительно двух раз) относительное удлинение остается на уровне немодифицированных композиций. Другими словами, при повышении прочностных параметров эластичность нанокомпозитов не изменяется. Такой результат невозможно описать классической теорией деформации, а может быть реализован только при создании нанокомпозитов.

Следует также отметить, что высокие прочностные параметры могут быть получены для соотношения полимер/ТАУ 100/7 и 30/7. Состав 30/7 предпочтительнее потому, что позволяет снизить затраты каучука. Температурное старение композиций этих составов не приводит к снижению прочностных параметров. Однако эластичность снижается, но в степени, позволяющей прогнозировать длительное использование покрытий при высокой температуре окружающей среды.

При сравнении свойств вулканизатов на основе СКФ-26 с использованием ТАУ в различных дозировках относительно к вулканизатов с техническим углеродом Т-900 можно отметить следующее: увеличение дозировки шихты с 7 до 20 частей (по массе) на 100 частей (по массе) полимера повышает прочностные свойства резин. Поскольку при 100 %-м увеличении вулканизатов с ТАУ (даже с 7 частей (по массе)) модуль выше, чем вулканизата с техническим углеродом, приходим к выводу, что ТАУ является более активным наполнителем и обеспечивает более частую вулканизационную сетку, чем техуглерод Т-900. При этом физико-механические показатели вулканизатов с введенным в состав ТАУ в процессе теплового старения при 250 °С находятся на уровне свойств вулканизатов стандартной рецептуры или превышают их. Из полученных данных также следует, что для вулканизатов стандартной рецептуры в процессе теплового старения преобладают деструктурирующие процессы (относительное удлинение увеличиваются в 1,5–2,0 раза). При использовании в качестве наполнителя ТАУ, по-видимому, преобладают структурирующие процессы, вследствие уменьшения относительного удлинения. Вероятно, стабилизирующий эффект ТАУ обусловлен высокой поверхностной энергией составляющих его частиц, которые играют роль мощного акцептора отщепляющихся молекул галогенводородов.

Обработку композиций осуществляли в основном для создания протекторных покрытий. Однако ряд композиций был составлен с учетом их возможного использования в антифрикционных покрытиях (образцы смесей 4, 23, 24 в табл. 3).

Триботехнические характеристики эластомеров формально понятием «усиление» не охватываются. Однако несомненно, что снижение коэффициента трения, повышение износостойкости материалов и покрытий контактирующих поверхностей, расширение температурного интервала эксплуатации также являются путями совершенствования эксплуатационных свойств резин.

Для улучшения триботехнических свойств материалов на основе фторкаучуков эффективна комбинация графита С-1 и фторопласта [3]. Комбинация антифрикционных добавок позволяет снизить износ резин в до 90 раз; при этом температура в зоне контакта повышается незначительно.

В ходе работы такие данные были получены для разработанного на основе фторполимеров пленкообразующего композиционного материала. Покрытие представляло собой многокомпонентный композиционный материал с фторэластомерной матрицей (СКФ-26). В качестве кинетического наполнителя использовали перфторированный лак, усиливающего – ТАУ (30 % (по массе) на матрицу; образец 18 в табл. 3). Данные испытаний приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что абсолютные значения коэффициента трения для разработанного материала значительно ниже соответствующих значений как для известных композиционных материалов на основе фторированных полимеров, так и для Тефлона, имеющего наилучшие триботехнические характеристики из фторполимеров.

Таблица 4. Значения коэффициента трения скольжения на границе раздела фаз резина–металл с антифрикционными добавками в зависимости от давления

Давление, МПа	Коэффициент трения скольжения с антифрикционными добавками			
	графит и фторопласт	графит	фторопласт	ТАУ
0,2	–	–	–	0,045 *
0,45	0,53	0,58	0,6(0,04)**	0,025
0,9	0,32	0,41	0,38	0,015
1,7	0,17	0,25	–	0,010
2,1	0,14	0,22	–	0,007***

\* Разработанное покрытие.

\*\* Значение для фторопласта.

\*\*\* Разработанное покрытие при P = 2,0 МПа.

Были приготовлены образцы наполненных полимеров с содержанием 0 – 50 % (по массе) ТАУ. Термостойкость определяли в соответствии с температурой появления летучих продуктов термической деструкции полимерной основы на масс-термограммах полного ионного тока (табл. 5).

Таблица 5. Влияние количества ТАУ на температуры начала и максимума деструкции для пленкообразующих композиций

Образец	ТАУ, % (по массе)	$T_{\text{нач.дестр.}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{макс.дестр.}}^{\circ\text{C}}$
1	0	300	400
2	10	340	410
3	20	342	410
4	30	348	410
5	40	345	410
6	50	344	410

Как следует из данных табл. 5 введение в состав композита ТАУ способствует значительному улучшению термостабильности (температура начала разложения повышается с 300 до 340 °С). При этом температура начала газовыделения от количества ТАУ практически не зависит. Разложение полимерной матрицы наблюдалось при 340 °С, максимум потери массы приходился на 410 °С.

#### Выводы

1. Рассмотрены возможности получения нанокompозитов на основе полифторированных эластомеров.

2. Установлено, что модификация вулканизатов полифторированных эластомеров, обладающих экстремально высокой химической и температурной стойкостью свойствами, 10–20 % (по массе) ТАУ позволяет повысить комплекс упруго-прочностных параметров в 1,5–2 раза. При этом сохраняется эластичность немодифицированных вулканизатов. Последнее обстоятельство не описывается классической теорией усиления и является уникальной чертой реализации потребительских свойств ТАУ.

3. Нанокompозиты полифторированных эластомеров и ТАУ позволяют получать антифрикционные покрытия с коэффициентом сухого трения практически на порядок ниже (в зависимости от нагрузки), чем при использовании в качестве эталона композиций на основе тетрафторэтилена.

4. Нанокompозиты полифторированных эластомеров и ТАУ позволяют повысить термостойкость их вулканизатов на 40 °С (от 300 до 340) °С.

5. На основании полученных экспериментальных данных приходим к выводу, что модификация полифторированных эластомеров ТАУ позволяет значительно (в 1,5–2 раза) повысить значения их эксплуатационных параметров и, следовательно, говорить о получении материалов нового поколения.

#### Литература

1. В.В. Даниленко. Синтез и спекание алмаза взрывом. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
2. Нудельман З.Е. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. – М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.
3. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры. – М.: Химия, 1988. – 240 с.

Поступила 12.07.08