

УДК 678.074

ВЛИЯНИЕ ПАВ-МОДИФИКАТОРА НА АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Шевердяев О.Н.,

ФГБОУ ВПО Московский государственный открытый университет
имени В.С. Черномырдина

Пятов И.С., Врублевская Ю.И., Максимова Ю.А., Бычкова Т.В.,
ООО «РЕАМ-РТИ», г. Москва

Данчлов В.Д.

Институт машиноведения имени А.А. Благонравова РАН, г. Москва

АНТИФРИКЦИОННЫЙ ЭЛАСТОМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО,
АДСОРБЦИЯ, АДГЕЗИЯ, ДОЛГОВЕЧНОСТЬ.

Проведены исследования влияния ПАВ-модификатора на антифрикционные свойства эластомерных материалов. Установлены критерии оценки эффективности действия ПАВ как модификатора и срок работоспособности эластомерного изделия модифицированного ПАВ.

Influence of surfactant modifying agent on antifriction properties of elastomeric materials has been investigated. Criteria of efficiency of surfactant modifying agent influence and durability of elastomeric products have been established.

Влияние ПАВ как модификатора эластомерных материалов изучается много лет. Известно, что ПАВ являются эффективными модификаторами для регулирования свойств полимерных материалов (эластомерных материалов, пластмасс, лакокрасочных материалов), наполненных твердой дисперсной фазой – минеральными и органическими наполнителями. В технологии шинного производства ПАВ используют для предохранения листовых резиновых смесей от слипания; в промышленности эластомерных материалов для регулирования адгезионных свойств резиновых смесей их обрабатывают растворами ПАВ. Известно применение природных алюмосиликатов, шунгита, золоотходов от сжигания твердого топлива на ТЭС, модифицированных ионогенными ПАВ, в качестве наполнителей эластомерных материалов взамен белой сажи и каолина. Введение ПАВ в наполненные полимерные материалы

позволяет улучшить их свойства и интенсифицировать технологические процессы получения полимерных систем. Образуя вследствие адсорбции на поверхности частиц твердой фазы прочно закрепленные слои ориентированных молекул, ПАВ позволяют сблизить природу наполнителя с полимерной средой, улучшить смачивание частиц наполнителя и распределение их в полимере, что способствует повышению свойств наполненных материалов. ПАВ находят применение как антистатики полимерных материалов, устраняющих неблагоприятное воздействие статического электричества. Известно, что неионогенные ПАВ (НПАВ) используются в составе рецептур эластомерных композиций, где они являются катализатором межфазного переноса [1], активатором вулканизации, диспергатором, полярным агентом, обеспечивающим повышение температуры профиля при прохождении через микроволновый поток в СВЧ-ли-

Таблица 1. Влияние способа модификации эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 на коэффициент трения f и износостойкость I

Тип модификации	f	I , мм ³ /н м
ОМ	0,160	$2,83 \cdot 10^{-6}$
ААМ	0,158	$1,55 \cdot 10^{-6}$
КМ	0,101	$1,12 \cdot 10^{-6}$

Примечание: Коэффициент сухого трения f и износ I определялись в соответствии с "Методическими рекомендациями", разработанными ГОССТАНДАРТОМ ВНИИ по нормализации в машиностроении и ИМАШ им. А.А. Благонравова при следующих условиях: нагрузка 1,9 кг, скорость вращения контртела 4,18 м/с.

ниях [2]. НП АВ также находят применение в качестве теплоносителя для непрерывной вулканизации длинномерных профилей [3] или в качестве теплоносителя для второй стадии вулканизации с целью улучшения эксплуатационных характеристик [4,5].

Однако, сведения о влиянии ПАВ-модификатора на антифрикционные свойства эластомерных материалов практически отсутствуют. Учитывая, что при выборе ПАВ-модификаторов эластомерных материалов преобладает эмпирический подход, требующий больших затрат времени и материалов, важной задачей в научном и прикладном аспекте становится оценка эффективности ПАВ и обоснование физико-химического подбора ПАВ.

Авторами проведены исследования влияния ПАВ-модификатора на антифрикционные свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 в паре трения эластомерный материал – сталь. Были установлены критерии оценки эффективного действия ПАВ и их влияние на фрикционные показатели эластомерных материалов, предложена методика выбора ПАВ как эффективного модификатора для улучшения фрикционных показателей эластомерных материалов, установлен срок работоспособности эластомерного изделия, модифицированного ПАВ.

В качестве ПАВ исследовали неионогенное кислородосодержащее поверхностно-активное вещество – полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой (ММ) 400 (вязкая жидкость) и 4000 (воскообразный продукт).

Ранее авторами проведен выбор метода физической модификации эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука поверхностно-активными веществами – полиоксиэтиленгликолями, с целью снижения их износостойкости и коэффициента трения:

1. ПЭГ с ММ 400 и 4000 вводили в состав эластомерной композиции в количестве 1-5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука – объемная модификация (ОМ);

2. Эластомерный материал, не содержащий ПЭГ, погружали в среду ПЭГ с ММ 400 при определенной температуре – адсорбционно-абсорбционная модификация (ААМ);

3. Сочетание ОМ и ААМ – комбинированный способ (КМ).

Фрикционные показатели эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 в зависимости от способа модификации приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видны преимущества способа КМ: коэффициент трения улучшается на 63 % и износостойкость на 40 %.

Применение ПАВ обусловлено их адсорбцией на межфазных поверхностях и способностью понижать поверхностное натяжение. Адсорбция происходит под воздействием главным образом дисперсионных сил и, поэтому, адсорбцию НП АВ относят к физической адсорбции. Малые изменения концентрации, температуры или молекулярной структуры НП АВ могут оказывать существенное влияние на адсорбцию.

Информацию об адсорбции ПАВ на границе раздела раствор – твердое тело могут дать изотермы смачивания $\theta=f(c)$ гидрофобных материалов водными растворами ПАВ и поверхностное натяжение $\sigma_{жт}$ на границе раздела раствор – газ (θ – краевой угол смачивания, c – концентрация раствора).

Краевые углы смачивания θ водными растворами ПЭГ на поверхности эластомера измеряли на воздухе при нормальных условиях методом «сидящей капли» с помощью горизонтального микроскопа марки «МГ» с гониометрической приставкой с точностью измерения ± 1 . Каплю объемом $\sim 10^{-8}$ м³ наносили калиброванным шприцем. Для каждой концентрации проводили измерения для 7-10 капель. Среднеквадратичное отклонение – (± 2)°. Для

Таблица 2. Предельная адсорбция Γ_m , толщина адсорбционного слоя δ , работа адгезии W_A , площадь S_m занимаемая одной молекулой ПЭГ на границе эластомерный материал - раствор ПЭГ, коэффициент трения и износостойкость эластомерных материалов, модифицированных ПЭГ

Способ модификации	ПАВ	Γ_m , моль/м ²	S_m , нм ²	δ , нм	W_A , эрг/см ²	f	I, мм ³ /Н·м
ОМ	ПЭГ ММ 400	$5,2 \cdot 10^{-6}$	0,30	1,85	87,8	0,160	$3,65 \cdot 10^{-6}$
ААМ	ПЭГ ММ 400	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0,30	1,95	91,3	0,158	$1,55 \cdot 10^{-6}$
КМ	ОМ ПЭГ ММ 400 + ААМ ПЭГ ММ 400	$5,8 \cdot 10^{-6}$	0,25	2,10	92,6	0,101	$1,12 \cdot 10^{-6}$
	ОМ ПЭГ ММ 4000 + ААМ ПЭГ ММ 400	$15,3 \cdot 10^{-6}$	0,10	5,40	92,9	0,100	$1,10 \cdot 10^{-6}$

Примечание: Коэффициент сухого трения f и износ I определялись в соответствии с "Методическими рекомендациями", разработанными ГОССТАНДАРТОМ ВНИИ по нормализации в машиностроении и ИМАШ им. А.А. Благонравова при следующих условиях: нагрузка - 1,9 кг, скорость вращения контртела - 4,18 м/с.

дальнейших исследований выбирали образцы эластомерных материалов имеющие значение θ не более 80°. Поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$ водных растворов ПЭГ на границе раствор – воздух определяли методом максимального давления пузырька и методом уравнивания пластины (метод Вильгельми).

Установлено, что при контакте модифицированного эластомерного материала полиоксизтиленгликолем с водными растворами, содержащими тот же модификатор, значения θ с увеличением концентрации ПЭГ в растворе монотонно увеличиваются. При этом, отсутствие максимумов на изотермах краевых углов смачивания свидетельствуют об одинаковом характере ориентации углеводородных цепей молекул ПЭГ относительно твердой поверхности.

Проведены исследования адгезии W_A водных растворов ПЭГ к эластомерному материалу. Работу адгезии рассчитывали по уравнению Юнга-Дюпре:

$$W_A = \sigma_{жг} (1 + \cos\theta) \quad (1)$$

Установлено, что отношение $W_A / \sigma_{жг}$ различно для разных способов модификации: для способа КМ оно составляет 1,7, для других способов – 1,3.

Для расчета адсорбционного слоя ПЭГ на поверхности эластомерного материала необходимо определить предельную адсорбцию Γ_m и площадь, занимаемую молекулой ПЭГ в адсорбционном слое S_m . Для определения Γ_m необходимо провести расчет абсолютной адсорбции $\Gamma_{тж}$ на границе эластомер – раствор. Для расчета $\Gamma_{тж}$ используют совместное решение термодинамического уравнения адсорбции на поверхности раствор – воздух (уравнение Гиббса) и уравнения краевого угла смачивания (уравнение Юнга).

При дифференцировании уравнения Юнга и при условии $d\sigma_{тж}/dc=0$ получаем:

$$\Gamma_{тж} = \frac{c}{RT} \frac{d(\sigma_{жг} \cos\theta)}{dc}, \quad (2)$$

где c – концентрация раствора, моль/л, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T – температура, К.

Предельную адсорбцию рассчитывали в соответствии с уравнением Лэнгмюра.

Площадь, приходящаяся на одну молекулу ПЭГ S_m на границе эластомерный материал – раствор ПЭГ, определяется из уравнения:

$$S_m = \frac{1}{\Gamma_m N_a}, \quad (3)$$

где N_a – постоянная Авогадро, моль⁻¹

Величина адсорбционного слоя δ ПЭГ определяется:

$$\delta = \frac{M \Gamma_m}{\rho}, \quad (4)$$

где M – молекулярная масса ПЭГ, г/моль, ρ – плотность ПЭГ, г/см³.

В таблице 2 приведены значения предельной адсорбции Γ_m на границе раствор ПЭГ – эластомерный материал, площади S_m занимаемой одной молекулой ПЭГ на границе эластомерный материал – раствор ПЭГ, величины адсорбционного слоя δ ПЭГ на поверхности эластомера, работы адгезии W_A ПЭГ к эластомерному материалу, коэффициента трения и износостойкости эластомерных материалов, модифицированных ПЭГ.

Из таблицы 2 видно, Γ_m и S_m различно для ПЭГ с разными ММ при применении способа КМ. Со-

поставление Γ_m и S_m с f и I показывает, что для ПАВ – хорошего модификатора Γ_m выше, а S_m меньше и поэтому можно предположить, что Γ_m и S_m являются критериями оценки эффективности ПАВ, как модификатора, влияющего на антифрикционные характеристики эластомерного материала.

Сопоставление величин S_m и S_0 (площадь, приходящаяся на одну полярную группу) позволяет предположить формирование на поверхности эластомера плотноупакованного или разреженного слоя ПАВ. ПЭГ может находиться в двух конформациях – более рыхлой, занимающей площадь 28 \AA^2 и компактной, занимающую площадь $< 16 \text{ \AA}^2$ на звено [6]. Согласно данным таблицы 2, при КМ ПЭГ с ММ 4000 на поверхности эластомера формируется более плотноупакованный слой.

Установлено, что величина адсорбционного слоя ПЭГ на поверхности эластомера δ , влияющая на работоспособность изделия, при способе КМ составляет 2,1 и 5,4 нм для ПЭГ с ММ 400 и 4000, соответственно.

Долговечность – основной показатель надежности изделий. Из-за сложности прямого определения, важное значение приобретает прогнозирование долговечности. Срок службы полимера в изделии определяется свойствами материала, условиями эксплуатации, хранения и др.; надежность прогноза зависит, прежде всего, от того, насколько хорошо учтены эти факторы.

В литературе практически отсутствуют сведения о сроке службы целого ряда эластомерных антифрикционных изделий при конкретных условиях эксплуатации, о его прогнозировании.

Авторами изучена длительность сохранения защитных свойств и составлен прогноз срока работоспособности эластомерного изделия, модифицированного ПАВ, с учетом удаления граничного смазочного слоя. Для этой цели разработан метод прогнозирования антифрикционных свойств эластомерных материалов, в объем которых введено ПАВ и получено уравнение, определяющее срок службы антифрикционного изделия – уплотнения для амортизаторов в узлах трения.

$$\tau = \frac{t_2 L}{\sqrt[2]{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t_1}} \ln \frac{C_0}{C_{\min}}, \quad (5)$$

где t_1 – время работы конкретного узла трения; t_2 – время между циклами работы узла трения (если процесс трения не непрерывен); L – толщина образца; D – коэффициент диффузии ПАВ; C_0 – начальная концентрация ПАВ в образце; C_{\min} – мини-

мальная концентрация ПАВ в материале, при которой материал еще обладает антифрикционными свойствами.

Ниже приводится расчет долговечности τ эластомерного изделия, модифицированного ПЭГ, – амортизатора для автомобилей с использованием данного уравнения.

Значениями t_1 и t_2 задаемся согласно стендовым испытаниям модифицированного эластомерного изделия на долговечность: 52,7 ч и 2 ч, соответственно; L – толщина рабочей части амортизатора = $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $D = 4 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{ч}$; C_0 и $C_{\min} = 2$ и $0,3$ масс %, соответственно. Тогда $\tau = 590$ ч, что соответствует требованием ТУ 4591-010-54239855-2005 «Амортизатор гидропневматический однострубный для автомобиля ГАЗ 24, 2410, 3102, 31029, 3110»: долговечность амортизатора – должна составлять не менее 370 ч в одночастотном режиме, что соответствует 2 млн. циклов.

Библиография

1. Аликберов В. С., Донцов А. А., Сорокин Г. А., Тарасова З. Н. Вулканизация БНК различными вулканизующими системами в присутствии ПАВ. // Каучук и резина. – 1987. – № 11. – С. 27.
2. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В.; под общ. ред. Шутилина Ю.Ф. Производство резиновых технических изделий. – Воронеж: ВГТА, 2007. – С. 128
3. Харчевников В.М., Корчемкин С.Н. Вулканизация резиновых изделий. – Л.: Химия, 1984. – С. 96.
4. Пятов И.С., Федотова Е.С., Тихонова С.В., Бычкова Т.В., Максимова Ю.А. Обеспечение озоностойкости РТИ из резин на основе БНК путем их модификации. // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С. 14.
5. Усс Е.П., Касперович А.В., Шажок Ж.С., Пятов И.С., Максимова Ю.А., Врублевская Ю.И. Модифицирование формовых резиновых изделий на основе бутадиен-нитрильных каучуков в жидкой среде. // Каучук и резина. – 2010. – № 5. – С. 19-22.
6. Топчиева И.Н. Применение полиэтиленгликоля в биохимии. // Успехи химии. – 1980. – № 3. – С. 509.

Авторы

Шевурдяев Олег Николаевич

Научный руководитель факультета химической технологии и промышленной экологии, зав. кафедрой химической технологии переработки полимерных материалов и органических веществ, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ Московский государственный открытый университет им. В.С. Черномырдина тел. раб.: (495)682-20-96, e-mail: olegn3711@mail.ru

Пятов Иван Соломонович

Председатель совета директоров ООО «РЕАМ-РТИ» тел. раб.: (495)544-66-30, e-mail: reamrti@mail.ru

Данилов Владимир Дмитриевич

старший научный сотрудник, кандидат технических наук
Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
тел. раб.: 8(499)135-45-60,
e-mail: danilovvd@mail.ru