

**ПОЛИМЕРНАЯ НАНОКОМПОЗИЦИЯ
КАК МОДИФИКАТОР БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ РЕЗИН
УПЛОТНИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Соколова М.Д., Баранец И.В., Рамш А.С., Ларионова М.Л.

*ИПНГ СО РАН/НИИСК им. С.В. Лебедева
e-mail: marsokol@mail.ru*

Исследовано влияние полимерной наноконпозиции, состоящей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и β -сиалона на состояние межфазной границы бутадиен-нитрильного каучука и сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Методами рентгеноструктурной дифрактометрии, электронной микроскопии исследована фазовая и надмолекулярная структура полимер-эластомерной композиции. Выполнен комплекс физико-механических испытаний, износо-, масло- и морозостойких характеристик исследованных материалов.

В уплотнительной технике наиболее широко применяются эластомерные материалы. В настоящее время из них изготавливается практически 90 % всех уплотнительных деталей. Уникальные свойства резины позволяют создавать высокогерметичные, универсальные уплотнения, отличающиеся простотой конструкций и совместимые с большинством рабочих и окружающих сред.

Разработка новых морозостойких уплотнительных эластомерных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками является одной из важнейших задач, решение которой позволит в значительной степени повысить надежность машин и механизмов, эксплуатирующихся в Сибири и на Крайнем Севере.

Распространенными полимерными наполнителями для резин являются полиэтилены различных марок. В проведенных ранее работах показано, что наилучшее усиление происходит при использовании полиэтиленов низкого давления, причем чем выше молекулярная масса полиэтилена ПЭ, тем выше усиливающий эффект [1]. При совмещении кристаллических полимеров, к которым относится ПЭ, с аморфными каучуками образование переходного диффузного слоя происходит за счет взаиморастворения аморфных участков обоих компонентов и проращением фибриллярной структуры ПЭ в аморфную каучуковую матрицу [2], поэтому взаимодействие на границе раздела фаз в таких смесях будет зависеть от соотношения кристаллической и аморфной фаз в полиэтилене.

В связи с вышеизложенным большой интерес вызывает сверхвысокомолекулярный полиэтилен СВМПЭ, относящийся к классу полиэтиленов низкого давления ПЭНД, но благодаря уникальным структурным и физико-механическим свойствам выделившегося в отдельный класс ПЭ. Так, СВМПЭ со степенью кристалличности ($\approx 50\%$) меньшей, чем у серийного ПЭНД ($\approx 72\%$), т.е. с большей долей аморфной области, имеет более высокие прочностные, агрессивостойкие, триботехнические и морозостойкие характеристики за счет более развитого межмолекулярного взаимодействия, связанного с увеличением длины макромолекул [3].

Целью данной работы является исследование влияния нанокomпозиции СВМПЭ и β -сиалона на свойства уплотнительных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-18.

Выбор в качестве нанонаполнителя β -сиалона вызван большим интересом к этому классу дисперсных наполнителей, признанными самыми активными поверхностными наполнителями, даже самые малые добавки которых позволяют изменять надмолекулярную структуру полимеров [4, 5].

Нанокomпозицию получали смешением СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой 2 млн с 5 % β -сиалона в шаровой мельнице. Затем вводили ее на вальцах в сырую резиновую смесь на основе СКН-18. Вулканизацию проводили по обычным технологическим режимам.

Изучение надмолекулярной структуры резин с нанокomпозицией СВМПЭ проводили с помощью микроскопа марки JEM-6A (фирма JEOL, Япония) по методике реплик [6]. На рис. 1а представлены микрофотографии исходного вулканизата на основе СКН-18.

Сравнительные исследования позволили проследить изменение морфологии композиций по мере увеличения содержания полимерной нанокomпозиции. Так, введение 5 % нанокomпозиции приводит к появлению включений разнообразной формы с резкими границами раздела, однако прорастания фибрилл СВМПЭ в матрицу композиции не происходит даже в случае сложной конфигурации границы (рис. 1b). При этом зоны, свободные от СВМПЭ не испытывают какого-либо возмущения морфологии.

Увеличение содержания композиции СВМПЭ до 10 % в композиции приводит к возрастанию размеров его областей (рис. 1с,d). Площадь, занятая СВМПЭ, колеблется от 14 мкм² до 50 мкм². При сохранении внутреннего строения зон СВМПЭ сильно варьируются форма и структура их границ с СКН-18. Форма межфазной границы может быть гладкой или извилистой (рис. 1с). В последнем случае наблюдается прорастание фибрилл внутрь матрицы, оказавшейся окруженной зоной СВМПЭ независимо от ее собственных размеров. И главное, в данном случае наблюдается классический переходный слой первого типа (рис. 1d), описанный в работе [2]. Он состоит из двух граничных слоев, морфологически отличающихся от объемной части компонентов, а именно: фибрилл длиной 0,8-0,9 мкм, проросших из зоны СВМПЭ в эластомерную матрицу и слоя эластомерной матрицы глубиной до 1,9 мкм, обедненной дисперсными компонентами. Следует отметить, что заметное обеднение прилегающих к СВМПЭ участков эластомерной матрицы дисперсными наполнителями характерно для всех трех случаев и глубина этой зоны растет с увеличением диффузного взаимодействия на межфазной границе.

Дальнейшее увеличение содержания композиции СВМПЭ до 20% в эластомерной композиции приводит к возрастанию взаимодействия между компонентами, но при этом наблюдаются включения неправильной формы с изломанными границами. Граница СВМПЭ и матрицы может быть резкой, плавной или иметь переходный слой в виде проросших фибрилл СВМПЭ и измененной морфологии матрицы глубиной до 2,5 мкм (рис. 1е,f).

Таким образом, увеличение содержания полимерной нанокомпозиции в резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 приводит к увеличению размеров зон, обогащенных СВМПЭ, и более глубокому взаимодействию между компонентами. Максимальное и качественное (с мягкими, без изломов границами) прорастание фибрилл на межфазной границе наблюдается при 10 % содержании композиции СВМПЭ.

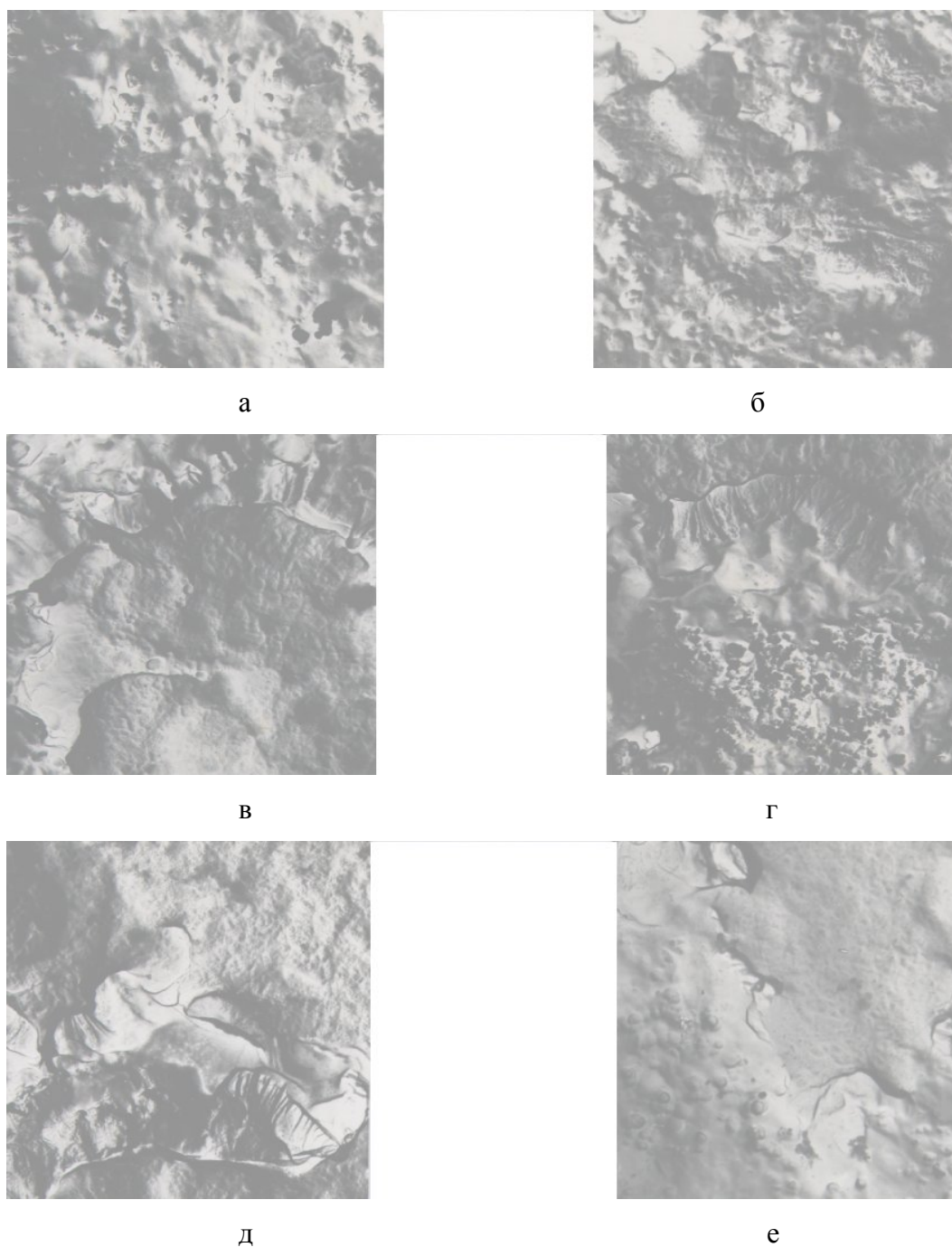


Рисунок 1. Электронные микрофотографии бутадиен-нитрильной резины на основе СКН-18, модифицированной:
а - без наполнителя (исходная резина);
б - 5 % масс. нанокomпозиции СВМПЭ и β -сиалона;
в,г - 10 % масс. нанокomпозиции СВМПЭ и β -сиалона;
д,е - 20 % масс нанокomпозиции СВМПЭ и β -сиалона;
Увеличение $\times 9000$.

Интересные данные получены при рентгеноструктурных исследованиях модифицированных СВМПЭ резин, которые выявили, что содержание СВМПЭ на поверхности образцов (изделий) выше, чем внутри образца. Наблюдаемое различие в ширине и интенсивностях пиков СВМПЭ указывает, что его микрокристаллы в массе вулканизатов несравненно более мелкие, чем на его поверхности (рис. 2).

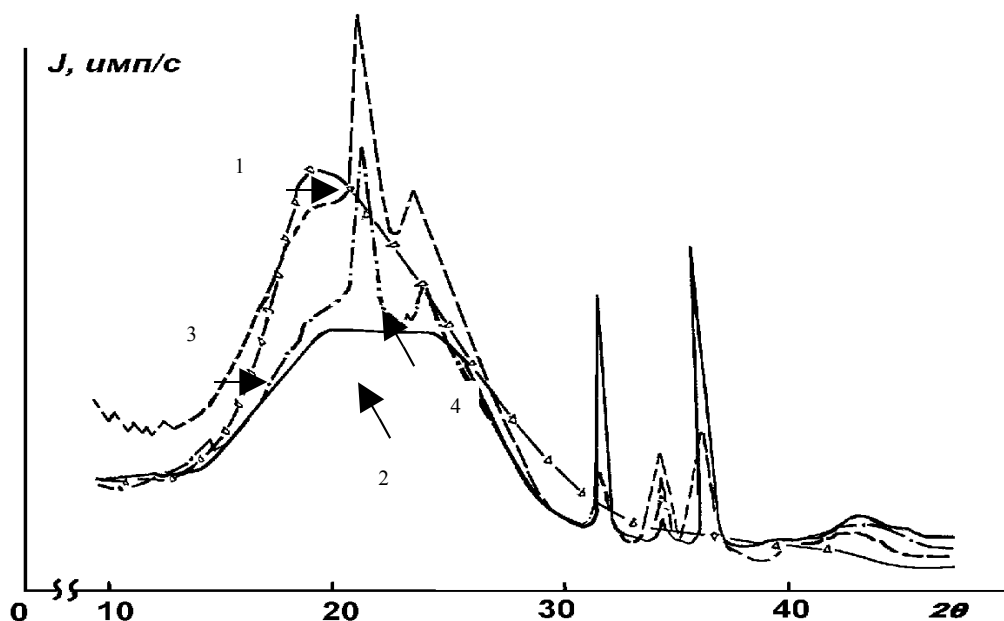


Рисунок 2. Дифрактограммы:

- 1- каучука БНКС-18; 2- резины В-14 на основе БНКС-18;
 3 - резины В-14, модифицированной наноккомпозитом СВМПЭ с β -сиалоном, (отражение); 4 - резины В-14, модифицированной наноккомпозитом СВМПЭ с β -сиалоном, (просвет).

Этот факт можно объяснить тем, что по всей вероятности при вулканизации резиновой смеси, наполненной СВМПЭ на поверхности вулканизата образуется тонкий слой хорошо проплавленного и свободно закристаллизованного СВМПЭ, который должен выполнять защитную функцию ко всей массе вулканизата.

В комплекс физико-механических исследований модифицированных резин были включены следующие испытания и определены следующие показатели: упругопрочностные по ГОСТ 270-75 (условная прочность и относительное

удлинение при разрыве), износостойкость при абразивном истирании по ГОСТ 25509-79 (объемный износ), маслостойкость по ГОСТ 9.030-74 в среде масла АМГ-10 при комнатной температуре в течении 24 суток (степень набухания), морозостойкость по эластическому восстановлению после сжатия при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ по ГОСТ-13808-79 (коэффициент морозостойкости K_m). Данные представлены в таблице 1.

Условная прочность при растяжении остается на уровне исходной, незначительное уменьшение наблюдается при 20 % наполнении полимерной нанокompозицией. Однако снижение относительного удлинения наблюдается при всех значениях наполнения и при 20 %-м содержании нанокompозиции составляет 42 %.

Таблица 1

Свойства бутадиен-нитрильных резин, наполненных СВМПЭ

Тип наполнителя	Наполнение, мас. %	f_p , МПа	ε_p , %	ΔQ , % в АМГ-10, %	ΔV , cm^3	K_m $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$
-	0	13,9	230	-4,38	0,20	0,17
СВМПЭ	5	13,5	191	-3,90	0,19	0,20
	10	13,9	173	-3,17	0,18	0,21
	20	12,5	133	-3,05	0,16	0,18
СВМПЭ+	5	14,0	211	-3,38	0,19	0,20
	10	13,8	208	-2,87	0,15	0,23
	20	11,6	159	-2,56	0,16	0,22

f_p , МПа – условная прочность; ε_p , %- относительное удлинение; ΔQ , %- степень набухания; ΔV , cm^3 – объемный износ K_m $^{\circ}\text{C}$ – коэффициент морозостойкости.

Авторы предполагают, что усиление прочностных характеристик СВМПЭ не происходит из-за того, что введение его производилось в каучуковую матрицу уже наполненную таким активным наполнителем как технический углерод, который имеет меньшую адгезию к жестким полимерам, чем к эластичному каучуку. В подобных случаях разрушение происходит как показано в [1] по этим ослабленным местам, а не по межфазной каучук-полиэтиленовой границе. Проведенные электронно-микроскопические исследования показали (рис.1), что

действительно происходит обеднение прилегающих к СВМПЭ участков эластомерной матрицы дисперсными наполнителями (рис. 2). Однако, изменять порядок введения наполнителей технологически невыгодно, а небольшое падение прочностных показателей не должно повлиять на работоспособность уплотнений из таких материалов, т.к. в реальных условиях эксплуатации не реализуются такие напряжения и нагрузки, которые предусматриваются в испытаниях по ГОСТ. Кроме того, эти изменения не выходят за рамки нормативных (ОСТ 88 0.026.201-80). Электронно-микроскопические исследования объясняют также причину ухудшения прочностных свойств при 20 %-м содержании полиэтиленовой композиции в резине, в этом случае наблюдаются включения неправильной формы с изломанными границами, которые по всей вероятности при растяжении и являются очагами разрушения.

Практически все исследованные показатели свойств резин по уровню несколько выше у резин, содержащих композицию СВМПЭ с β -сиалоном. Так, износостойкость возрастает на 32 % по сравнению с исходной резиной В-14 и на 12 % по сравнению с резиной, содержащей чистый СВМПЭ, маслостойкость соответственно на 42 % и 15 %. Кроме того, введение нанокomпозиции хотя и ухудшает упругопрочностные характеристики бутадиен-нитрильной резины (относительное удлинение при разрыве), но не в такой степени как в случае применения чистого СВМПЭ.

Небольшое увеличение k_v (табл. 1) при введении в резину чистого СВМПЭ можно объяснить эластичностью сверхвысокомолекулярного полиэтилена, которую он способен сохранять до $-150\text{ }^\circ\text{C}$ [3]. Видно, что k_v резин с композицией СВМПЭ несколько возрастает по сравнению с резиной, наполненной чистым СВМПЭ, что объясняется снижением температуры стеклования из-за появления переходного слоя, в зоне которого увеличивается сегментальная подвижность макромолекул. Следует особо подчеркнуть, что показатель k_v для уплотнительных резин является критическим при значениях ниже 0,15. И даже незначительное увеличение этого значения расширяет нижний температурный диапазон эксплуатации.

По результатам исследования комплекса механических испытаний можно сделать вывод, что введение нанокomпозиции, состоящей из СВМПЭ и β -сиалона,

улучшают в целом эксплуатационные свойства резин, наилучшие результаты получены при 10 % содержании такой композиции в резиновой смеси, т.к. при этом наблюдается повышенный уровень износостойких и агрессивностойких показателей и не столь значительно ухудшаются упругопрочностные свойства по сравнению с исходной резиной на основе СКН-18 и как это происходит при дальнейшем увеличении содержания СВМПЭ. Электронно-микроскопические исследования также подтверждают этот факт, именно при таком содержании СВМПЭ происходит наибольшее взаимодействие между СВМПЭ и СКН-18.

Результаты исследований показали, что в работе удалось совместить преимущества двух видов модификации - объемной и поверхностной. Введение полимерной нанокompозиции в резиновую смесь производилось методом объемной модификации и при этом образовался поверхностный защитный слой, имеющий высокий уровень износо- и агрессивностойких свойств, а композиция, находящаяся в объеме имеет повышенную морозостойкость.

Таким образом, на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 и нанокompозиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена получены эластомерные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками, применение которых предпочтительнее в качестве уплотнительных.

Литература

1. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. - М.: Химия, 1972.- 224 с.
2. Яковлев А.Д., Евтюков Н.З., Мартынов М.А., Ткаченко Г.Т., Баранец И.В. Влияние степени кристалличности полиэтилена на его диффузное взаимодействие с поливинилбутиралем //Высокомол. соед.-1976.-т.19Б, №10.- с. 758.
3. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности.-Л.: Химия, 1982. - 80 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия.-М.: 2003.- 2888 с.
5. Адрианова О.А., Постол Е.А. Морозостойкие и износостойкие материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для техники

Севера // Неметаллические материалы и конструкции для условий Севера.-
Якутск.-1993.-С.56.

6. Техника электронной микроскопии: Перевод с англ. // под ред. Д. Кея.
М.: “Мир”.-1965.-405 с.