

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарев

*Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН, 142432,
Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, E-mail: ropom@biner.ac.ru*

Низкотемпературная неравновесная плазма (НТНП) представляет возможности осуществления направленных химических процессов в поверхностных слоях различных материалов. Интересным направлением использования НТНП для обработки полимерных и композиционных материалов является плазмохимическое модифицирование эластомеров, т.е. готовых резинотехнических изделий (РТИ) с целью улучшения их эксплуатационных характеристик.

Это направление является актуальным, так как одним из распространенных причин ремонта в современном машиностроении является выход из строя герметизирующих деталей в узлах уплотнения. Замена резино-технических изделий (РТИ), обусловленная их преждевременным разрушением, увеличивает стоимость эксплуатации технических устройств, приводит к незапланированному простоям оборудования, существенным экономическим потерям. Нарушение герметичности уплотнительного узла вызывает утечки агрессивных жидкостей, нефти и нефтепродуктов, загрязнение природы, ухудшение экологической обстановки.

Большинство марок резин характеризуются высокими коэффициентами трения, способностью к залипанию, недостаточной износостойкостью в узлах трения и герметизации. Задача повышения износостойкости решается путем введения антифрикционных добавок в состав резиновой смеси (объемное или рецептурное модифицирование), либо путем модифицирования поверхности изделия. Объемное модифицирование требует изменения рецептуры резин, существенной корректировки технологии их производства. Преимуществом модифицирования поверхности является возможность обрабатывать уже готовые РТИ без изменения технологии их производства.

В работах Пономарева А.Н. и др. [1-3] было предложено использовать для формирования защитного покрытия на эластомере их плазмообработку в среде газообразных фторорганических соединений.

Этот подход послужил основой для разработки в ФИНЭПХФ РАН методики и на ее основе технологии плазмохимического модифицирования РТИ. Существо метода заключается в обработке готовых РТИ в плазме тлеющего разряда в газовой среде из фторорганических соединений. Под воздействием активных компонент плазмы в газе и на поверхности РТИ протекают химические реакции приводящие к образованию на поверхности резины фторуглеродной антифрикционной пленки, химически связанной с подложкой. Толщина этой пленки может меняться от десятков ангстрем до десятых долей микрона в зависимости от режима и условий обработки. Эта пленка, обладая комплексом ценных свойств, присущих фторполимерам (малая адгезия к контртелу, низкая величина коэффициента трения) придает исходной резине целый ряд ценных эксплуатационных свойств.

Для увеличения износостойкости защитного покрытия дополнительно наносится суспензия фторопласта Ф-4Д и повторно обрабатывается в воздушной плазме для ее закрепления на поверхности РТИ, либо проводится ее термообработка путем кратковременного нагрева (1÷2 сек.) до температуры спекания фторопласта. Антифрикционное покрытие на эластомере может быть утолщено за счет нанесения фторполимерной композиции, приготовленной на основе фторкаучуков с добавками MoS₂. Композиция закрепляется на поверхности термической обработкой.

Эластомеры являются сложными по составу композиционными материалами, включающими в себя иногда более десятка ингредиентов, как органической, так и неорганической природы. Практически все они являются непрозрачными в ИК-области,

т.к. содержащиеся в них ингредиенты и наполнители вызывают сильное рассеивание в этом спектральном диапазоне. Однако, использование метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), позволяет получать спектр поверхностного слоя некоторых эластомеров. При изучении ИК-спектров силиконовых резин марки 5И-30 было установлено, что после их обработки в плазме тлеющего разряда в среде паров перфторуглеродов, поглощение основных линий, отвечающих структуре исходного каучука, уменьшается. При этом появляется интенсивное поглощение в области $1600 - 1750 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующее об образовании $\text{C}=\text{O}$ групп, а также возрастает поглощение в области $1100 - 1200 \text{ см}^{-1}$, отвечающее $\text{C}-\text{F}$ связям. Таким образом, при плазмохимической обработке в парах перфторкеросина происходит образование слоя, содержащего фторуглеродные группы, а также частичное окисление исходной поверхности, что объясняется присутствием в плазме тлеющего разряда следов кислорода.

Плазмоиницированные химические превращения на поверхности эластомеров сопровождаются одновременно изменениями в морфологии поверхности обрабатываемого материала. Микроскопические исследования структуры исходных и плазмомодифицированных резин на разных стадиях модифицирования показало, что рельеф плазмообработанного РТИ формируется в результате специфического действия разряда на различные ингредиенты, входящие в рецептуру резин. При плазменной обработке происходит увеличение неоднородностей поверхности резины, а сам процесс травления является неизотропным. Рельеф поверхности резины, обработанной разрядом в среде перфторуглеродов, в основном, соответствует рельефу исходной резины, однако, образование полимерного слоя значительно сглаживает границы неоднородностей. Этот факт свидетельствует о том, что образование покрытия происходит в конкуренции с процессами травления поверхности.

Нанесение суспензионного слоя с поверхностной термообработкой приводит к образованию чешуйчатого покрытия с характерным размером «островков» в десятки микрон. Границы такой чешуйчатой структуры хорошо просматриваются на снимке при большом увеличении.

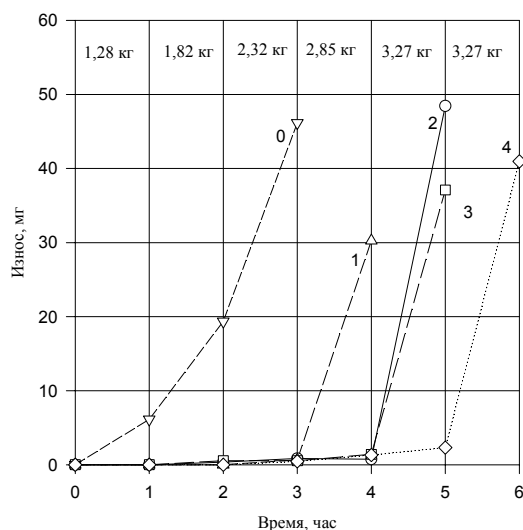


Рис. 1. Зависимость степени износа исходного (кривая 0) и модифицированных (кривые 1-4) образцов на основе акрилонитрильного каучука типа Buna-N от времени испытания при ступенчато возрастающей нагрузке

Установлено, что после ПХМ для всех исследованных резин наблюдается многократное снижение начального коэффициента трения. В процессе измерения наблюдается рост коэффициента трения со временем, обусловленный постепенным износом модифицирующего покрытия. Интенсивность износа зависит от качества антифрикционного покрытия, определяемого методикой модифицирования, и от условий проведения триботехнических измерений. На рис.1 представлена зависимость степени износа исходного и модифицированных образцов на основе от времени испытания при ступенчато возрастающей нагрузке.

Как видно из рис.1, скорость изнашивания модифицированных образцов при малых нагрузках на порядок меньше, чем для исходного эластомера. С увеличением нагрузки на образец, по мере

истирания антифрикционного покрытия интенсивность истирания увеличивается, причем тем сильнее, чем выше нагрузка. Однако, достигается значение, характерное для немодифицированного образца, лишь на четвертой – пятой ступени нагрузки.

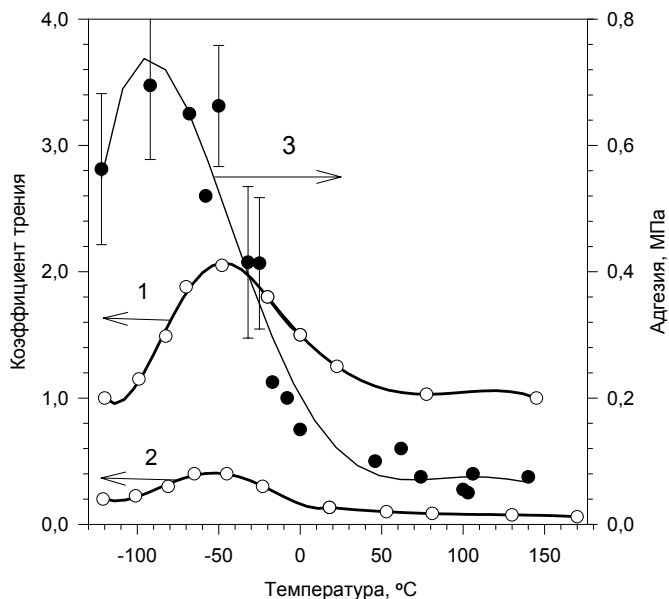


Рис. 2. Зависимость $f_{тр}$ (1,2) и адгезии (3) фрагмента уплотнителя из резины 5И-30 от температуры: 1,3–исходная, 2-модифицированная резина.

Улучшенные триботехнические и антиадгезионные свойства плазмомодифицированных резин сохраняются в очень широком диапазоне температур. На рис.2 представлена зависимость коэффициента трения ($f_{тр}$) и адгезии (для исходной резины) от температуры для образцов резин на основе силоксанового каучука.

Наличие максимума на кривых рис.2 объясняется снижением подвижности макромолекулярных цепей эластомера, а их положение определяется областью температуры механического и структурного

стеклования резин данной марки. Установлено, что во всем температурном интервале наблюдается более чем десятикратное уменьшение величины адгезии уже после обработки РТИ в низкотемпературной плазме в среде перфторкеросина (ПФК) еще до нанесения фторопласта. Нанесение и проплавление суспензии политетрафторэтилена приводит к еще большему снижению этой величины.

О механизме износа резины можно судить по характеру изношенной поверхности, а также по изменению структуры поверхностного слоя резины в процессе трения.

Топография поверхности исходных и плазмомодифицированных РТИ и их трансформация в процессе трения представлены на рис.3.

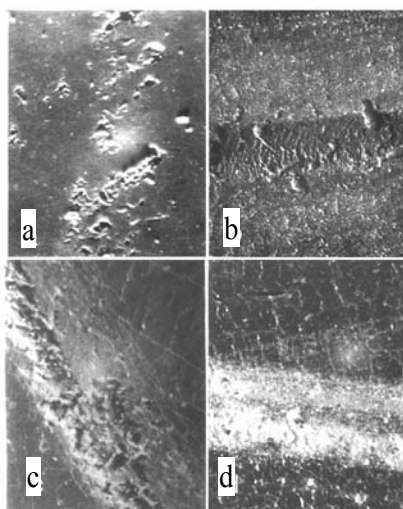


Рис. 3. Рельеф поверхности резины 5И-30, полученные на различных стадиях адгезионных и триботехнических испытаний (увеличение $\times 50$): а - характер разрушения поверхности исходной резины при залипании, б - вид дорожки трения не модифицированной резины, с - характер разрушения модифицирующего покрытия на дорожке трения на начальных стадиях трения, d - разрушение резины под слоем модифицирующего покрытия.

Характер разрушения поверхности в результате залипания к металлической поверхности в режиме неподвижного уплотнителя представлен на рис.3а. В этих условиях разрушение резины и нарушение уплотнения происходит при образовании каверн за счет вырывания материала на контактном

следе.

Резины 5И-30 относятся к материалам с низкими прочностными свойствами и высокими (1,5÷2,0) значениями коэффициента трения в паре со стальным индентором. В этих условиях основным механизмом разрушения поверхности исходной резины в процессе трения является износ посредством “скатывания” и характеризуется высокой интенсивностью. После плазмохимического модифицирования износ носит менее интенсивный усталостный характер. По мере истирания антифрикционного модифицирующего покрытия и выноса из зоны трения продуктов износа, разрушение поверхности вновь протекает по механизму, характерному для исходной резины (рис.4d).

Важнейшими параметрами, характеризующими свойства резино-технических изделий, являются их физико-механические характеристики. Процесс плазмохимического модифицирования, затрагивая лишь приповерхностные слои резины, не приводит к существенному изменению исходных физико-механических характеристик резин (таблица 1)

Таблица 1. Физико-механические характеристики резины 5И-30 до и после плазмохимического модифицирования.

№ п/п	Наименование показателя	Исходная резина	Модифицированная резина
1	Условная прочность (МПа)	8,2	7,8
2	Относит. удлинение (%)	550	510
3	Остаточное удлинение (%)	5	5
4	Коэффициент морозостойкости Кв (- 70°С) *	0,22	0,28
5	Твердость по ИСО	49	49
6	Эластичность (%) **	30	29
7	Накопление остаточной деформации 200°С*24ч (%) ***	48,5	52

Проведенный обширный комплекс лабораторных исследований в ФИНЭПХФ РАН, позволил перейти к практической реализации разработанных методик, к внедрению ее в народном хозяйстве. Для этого потребовалось разработка и создание специального плазмохимического оборудования, предназначенного для обработки крупных партий эластомеров.

Примеры успешного применения модифицированных РТИ в промышленности представлены в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п	Наименование организации	Техническое устройство	Рабочая среда	Ресурс работы РТИ	
				исходная	модиф-ная
1	Орбитальный корабль “Буран”, г.Москва	Внешние уплотнения	Вакуум, воздух	Положительные результаты при эксплуатации в полете	
2	Магистральный нефтепровод “Дружба”	Насосы, запорная арматура	Нефть и нефтепродукты	2100 час	5000 час
3	Днепродзержинская ГЭС	Уплотнения гидротурбин	Речная вода	3 года	>6 лет
4	Зап-Сиб металлургкий комбинат	Прокатное оборудование	Масло, вода и их эмульсия	240-480 час	1700-4800 час
5	Саратовский дизельный завод	Дизельное оборудование	Технические масла	один миллион циклов	три миллиона циклов

6	СибНИА, г.Новосибирск	Гидравлические силовозбудители	Гидромасла	100 тысяч циклов	больше 220 тысяч циклов
7	Первый Московский часовой завод	Уплотнители механизма часов	Сухое трение	--	15-20 лет
8	НПО "Астрофизика" г.Москва	Высокооборотны е компрессоры	Сухое трение	5 минут	60 минут
9	СКБ "Медицинской электротехники", г.Каменец-Подольский	Медицинские изделия	Биологическая среда	--	Улучшение биосовмести- мости
10	Смоленское НПО "Техприбор"	Пневмоузлы робототехники	Сухое трение Гидромасла	150 км	200 км
11	Херсонский судострой-тельно- судоремонтный завод	Подшипники гребных валов	Речная вода	3000 час	10500 час

Очевидно, что улучшенные свойства делают плазмомодифицированные РТИ перспективными для широкого применения во многих отраслях народного хозяйства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ponomarev A.N.* // Plasma chemical modification of elastomers. 7th Symp. on plasma science for materials (SPSM-7)/ University of Tokyo, 16-17 June, 1994, Symp. Proc. p.53-58.
2. *Абдрашитов Э.Ф., Тихомиров Л.А., Тарасенко В.А., Пономарев А.Н.* // Машиностроитель. 1995. № 10. С. 28.
3. *Абдрашитов Э.Ф., Пономарев А.Н.,* // Трение и износ. 2001. № 4. С. 452.