

Резинотехнические изделия (РТИ) применяются в различных отраслях промышленности. При этом они должны обладать повышенной работоспособностью в агрессивных средах в широком интервале температур, давления, стойкостью к фрикционному износу, окружающей среде, атмосферостойкостью. Для обеспечения надежной работы РТИ в узлах и агрегатах машин установлены научно обоснованные принципы подбора резин, а также повышения или стабилизации их качества [1]. Варьирование ингредиентами резиновых смесей (вулканизирующими агентами, ускорителями и активаторами вулканизации, наполнителями, пластификаторами, противостарителями) не позволяет, однако, решить многие технические и технологические задачи. Поэтому в резинотехнической промышленности для улучшения свойств резин начали использовать модификацию каучуков и резин химически активными веществами, обладающими широким диапазоном действия на их свойства, т.е. модификаторами [2]. Модификация является одним из наиболее доступных способов улучшения свойств резин, т.к. позволяет синтезировать резины с заданными свойствами без существенного изменения технологии производства РТИ. Модификация, проводимая во всем объеме резины или только в поверхностных слоях, может быть направлена на решение различных задач. К их числу относятся: • улучшение физико-механических и физико-химических характеристик материалов и изделий из них; • повышение надежности, долговечности изделий (прежде всего за счет снижения износа изделий); • совершенствование технологии изготовления резиновых изделий (нанесения покрытий, разработка высокоэффективных модифицирующих систем); • улучшение методов контроля качества материалов и изделий. Методы химической и физической модификации резины и изделий из них позволяют обойтись без энергоемких производств новых каучуков, дают возможность снизить каучукосодержание резиновых смесей путем увеличения дозировок наполнителей как органического, так и неорганического происхождения, позволяют в некоторых случаях осуществить замену дорогих и энергоемких ингредиентов резиновых смесей на дешевые и доступные соединения, существенно интенсифицируют технологические процессы производства шин и РТИ [1-3]. Однако, разработанные ранее эффективные методы как объемной, так и поверхностной химической модификации манжет - галогенирование (обработка фтором, хлором или бромом) [4 8], многие из которых не нашли широкого применения в промышленности в связи с трудностями решения экологических и других вопросов. Поэтому на протяжении последних десятилетий для модификации изделий начали использовать способы вакуумного нанесения покрытий, которые, как известно, являются экологически безопасными, достаточно эффективными для управления свойствами поверхности твердых тел [9 13]. При этом, однако, адгезия осажденных в вакууме покрытий к материалу даже твердой основы, зачастую, является

недостаточной. Покрытия же на РТИ в условиях эксплуатации испытывают дополнительно тангенциальные и нормальные напряжения. В этой связи для улучшения адгезии покрытия к основе представляют методы ионно-ассистированного нанесения покрытий (ИАНП) [14-17]. Эти методы позволяют формировать на металлах, керамике, полимерах покрытия, обладающие улучшенными физико-химическими, механическими электрофизическими свойствами, а также с повышенной адгезией между покрытием и подложкой в результате атомного перемешивания на межфазной границе, которое обеспечивает физическое “сшивание” покрытия с подложкой. Однако, в связи с тем, что ионное ассистирование в известных методах [14, 15] проводится обычно с применением ионов инертных газов (Ar, Kr, Xe), то при реализации процесса ИАНП в покрытие вводятся примеси в количествах (до 10-15 ат.%), которые могут оказывать отрицательное воздействие на адгезию, твердость и структуру формируемого покрытия, приводить к деградации свойств модифицированной поверхности со временем [16, 17]. Поэтому определенно актуальным представляется процесс ионно-ассистированного нанесения покрытий на поверхность резины и изделий из нее в условиях саморадиации (ИАНПУС), в котором радиационное ассистирование обеспечивается ускоренными ионами металла покрытия [18]. В отличие от ИАНП этот способ осаждения покрытий позволяет избавиться от введения нежелательных примесей инертных газов в состав покрытия и модифицировать поверхность изделий с целью улучшения эксплуатационных свойств [19-29]. Более того, расчеты показывают, что плотность энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений, в этом методе может достигать ~ 20 эВ/ат. Известно, что в классических опытах по атомному перемешиванию ионными пучками она оценивается в $\sim 0,01-0,1$ эВ/ат, при реализации метода ИАНП может быть $\sim 0,1-0,5$ эВ/ат. Поэтому предполагается, что в случае применения технологии ИАНПУС оба эффекта: отсутствие примесей инертных газов в структуре покрытия и увеличение плотности выделенной энергии могут существенно повлиять на физико-химические процессы осаждения покрытия и, следовательно, на свойства поверхности изделий, модифицируемых новым методом. Поверхность детали - это первая ее защита от различных внешних воздействий. В течение многих лет инженеры стремятся создать специальные покрытия так, чтобы сохранить оптимальные объемные свойства изделия и в то же время обеспечить дополнительную защиту его поверхности от износа, от воздействия агрессивных сред и т.д. Поверхностная, структурная и химическая модификация [31-37] резины являются одними из наиболее эффективных технологических методов повышения их эксплуатационных свойств. Однако, в ряде случаев многие эксплуатационные характеристики резины (стойкость к световому и озонному старению, истиранию, действию агрессивных сред) в значительной степени определяются природой и свойствами ее поверхности. С целью улучшения указанных

характеристик в настоящее время разрабатываются и применяются различные методы модифицирования поверхности изделий. К ним можно отнести химическую модификацию, формирование покрытий на изделиях в вакууме, а также осаждение покрытий в вакууме в условиях ионно лучевого ассистирования. Одним из путей повышения работоспособности РТИ, широко применяемых в автомобиле- и машиностроении, является улучшение их свойств - фрикционных, стойкости к климатическим воздействиям, смачиваемости посредством модификации поверхности резиновых деталей или введением в резиновую смесь наполнителей неорганической и органической природы, таких как угольная ткань, графит, фторопласт, дисульфид молибдена, нитрид кремния и т.д. [38, 39]. Однако, в связи с тем, что при объемном наполнении возможно ухудшение некоторых свойств, в частности, эластичности резин, а также не оказывается существенного влияния на снижение коэффициента трения, актуальной представляется задача разработки и применения эффективных и экономически выгодных ввиду простоты исполнения и малых затрат химикатов методов модификации непосредственно поверхности изделия. Применительно к резиновым армированным манжетам (РАМ), работающим в режиме трения, фрикционные свойства их поверхностей могут быть улучшены галогенированием. При обработке поверхности пятифтористой сурьмой [4], хлором [40] и бромом [5, 6] значительно снижается коэффициент трения РАМ и резиновых уплотнений, вследствие чего их работоспособность увеличивается в 1,5-2,0 раза. Отмечено [7], что при бромировании снижается контактная температура манжеты с валом, что приводит к замедлению процессов старения резины и, следовательно, к более высокой способности обеспечить герметичность уплотняемой среды (в 2,0 раза). Установлено [8], что при бромировании РТИ бром взаимодействует главным образом по метильным группам и двойным связям каучука и поверхностная энергия резин возрастает с повышением концентрации брома в резине. Этим объясняется улучшение адгезионных и фрикционных свойств поверхности резин при бромировании. В работе [41] была исследована структура поверхности резин, модифицированных бромированием. При этом было установлено, что глубина бромирования не превышает 100 мкм, и именно в этом слое протекают реакции присоединения брома, а также структурирования или частичного окисления каучука. В работе [42] изучены фрикционные свойства резин на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука (БНКС), хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) и синтетического фторкаучука (СКФ), модифицированных в массе (жидкими полисилоксанами, парафиновыми маслами, графитом, дисульфидом молибдена (ДСМ) или их смесью) и по поверхности суспензиями или пастами ДСМ. Фрикционные свойства резин оценивали по коэффициенту трения и износу, определяемых на специальном приборе. Показано, что метод поверхностной модификации резин более эффективен, чем метод объемной модификации. При

поверхностной модификации резин суспензией ДСМ происходит насыщение поверхностного слоя резины дисульфидом молибдена. При этом снижаются коэффициент трения и износ. В работе [43] профилированные детали из вулканизированной резины подвергали обработке агентом для сшивания поперечных связей с целью модификации поверхности. Детали изготавливались из резин на основе каучуков: натурального (НК), полиизопреновых, бутадиен-стирольных, хлоропреновых (ХПК), этиленпропиленовых (ЭПК), полибутадиеновых, уретановых. Диффузионная поверхностная модификация заключалась в создании на поверхности РТИ слоя заданной толщины повышенной износостойкости, твердости и прочности. Благодаря такой обработке, износостойкость РТИ повышается в 2-10 раз, энергетические потери уменьшаются на 15-40%, коэффициент трения уменьшается в 1,2-1,8 раза, снижается отрицательное воздействие агрессивных сред и т.д. Для защиты изделий из резин на основе непредельных каучуков от озонного или атмосферного старения применяется поверхностная модификация, которая заключается в создании на поверхности резин пленки, стойкой к действию озона и других атмосферных факторов, в результате химической обработки поверхности различными соединениями, нанесения восковых композиций, полимерных покрытий. В работе [44] была исследована возможность использования композиции на основе озоностойкого полимера с добавлением второго компонента при разном соотношении в качестве защитного покрытия наполненных техническим углеродом резин из синтетического изопренового каучука (СКИ-3), НК и БНКС-26М. Покрытия наносили на поверхность резин в три слоя из 7%-го раствора смеси бензина и этилацетата (3:1) методом макания. Толщина пленки при этом составляла $0,06 \div 0,08$ мм. Прочность сцепления пленки покрытия с поверхностью резин была высока. Результаты эксперимента показали, что данное покрытие обеспечивает значительно высокую (в 2-3 раза) атмосферостойкость резин, чем комбинация антиозонанта с защитным воском или покрытие на основе наирита. Особое место среди покрытий, в силу уникальных антифрикционных свойств и высокой стойкости по отношению к различным агрессивным средам, занимают политетрафторэтиленовые (ПТФЭ) покрытия [45], формируемые на резинах в процессе прессовой вулканизации. В результате на поверхности вулканизата формируется покрытие толщиной 0,08 мм с регулярной поперечно-полосатой структурой и хорошей адгезией к резине. Для повышения антифрикционных свойств покрытия и увеличения монолитности слоя на поверхность резин наносят дисперсию ПТФЭ в растворе каучука, подсушивают, термообработывают и проводят дополнительную термическую обработку - "термический удар" по поверхности контактированием с нагретой металлической оснасткой при 380-500 °С в течение 1-6 с [46]. При этом "термический удар" обеспечивает спекание частиц ПТФЭ в монолитную пленку и полную деструкцию наружного слоя связующего, снижает коэффициент трения

покрытия в 1,5-2,0 раза (по сравнению с фторопластом), повышает его износостойкость. В работе [47] разработан простой в технологическом оформлении способ модифицирования РТИ, заключающийся в электрофоретическом формовании ПТФЭ покрытий на предварительно металлизированных РТИ, с последующей их термофиксацией. Особое внимание обращалось на существенное влияние технологических факторов и состава покрытий на их триботехнические характеристики. Применяемые для исследования образцы изготавливались из резины на основе фторкаучука марки ИРП-1136 в виде пластин 50×50×1 мм. Композиции для электрофоретического формования покрытий включали пленкообразователь (полимерные грунтовки и эмали типа ФЛ-093, УР-1154, В-Э-2100, лак ВКЧ-0207), суспензию фторопласта (Ф-4Д, Ф-4МД, Ф-40Д), функциональные присадки и воду. В работе применялся также дезактиватор металла - 3,4-дихлорсалициновый альдегид. Подготовка поверхности перед металлизацией (меднением или никелированием) и основные технологические режимы описаны в [47]. В результате было получено, что при осаждении покрытий из композиций, содержащих указанные дезактиваторы, исключается накопление ионов меди и никеля в водном растворе, электропроводность композиций мало меняется в зависимости от площади покрываемой поверхности, что позволяет получить высококачественные и однородные покрытия с высокими антифрикционными свойствами (коэффициент трения $f=0,02 \div 0,08$). В работе [48] изучено влияние различных фторлоновых покрытий на фрикционные свойства уплотнительных манжет. Так, покрытия типа Ф-42Л, Ф-4Д (толщиной 200÷300 мкм), полученные окунанием в раствор, характеризуются низким уровнем адгезионной устойчивости к подложке (отслаивание после ~30 мин работы). При этом, авторы отмечают, что на образцах с покрытием Ф-4Д, завальцованным в поверхностный слой резины, даже после его истирания присутствуют частицы ПТФЭ, внедренные в резину, чем и объясняется сохраняющийся низкий коэффициент трения. В работе [49] исследован механизм повышения триботехнических характеристик РТИ, модифицированных тонкими пленками фторсодержащих олигомеров и ПТФЭ. Установлено, что, независимо от технологии модифицирования, тонкопленочные покрытия увеличивают термостойкость, стойкость резин к воздействию эксплуатационных сред, снижают коэффициент трения и увеличивают износостойкость. Дополнительный эффект повышения износостойкости достигается термической обработкой покрытий или воздействием на рабочие поверхности мягкого рентгеновского излучения. Таким образом, тонкие олигомерные покрытия могут быть использованы для повышения служебных характеристик РТИ [49, 50]. Одним из перспективных методов снижения потерь на трение является метод модифицирования поверхности изделий для узлов трения на основе резины композиционным поверхностным слоем на основе полимерных связующих с антифрикционными добавками [51]. Наиболее

перспективными твердосмазочными материалами (ТСМ) оказались композиции на основе ВНИИНП-512. Применение покрытия на основе чистого ТСМ ВНИИНП-512 недостаточно эффективно, поэтому в его состав вводились добавки мелкодисперсного фторопласта (Ф-4, 15 мас. %) и дибутилфталата (ДФБ, 5 мас. %). Указанный композиционный материал в исходном состоянии представляет собой вязкотекучую жидкость, которая приобретает свойства твердосмазочного покрытия после нанесения на рабочую поверхность слоя определенной толщины и его сушки по заданному режиму. Вместе с тем, экспериментально установлено, что нанесение покрытия на поверхность вулканизированной резины не обеспечивает удовлетворительной адгезии его с подложкой. Это связано с тем, что при деформации образцов резины покрытие в большинстве случаев разрушалось и/или отслаивалось. С целью обеспечения более высокой адгезии покрытия с резиной авторами разработан способ совместной вулканизации резины и сушки покрытия. С этой целью композиционная суспензия покрытия наносилась на рабочую поверхность предварительно сформированной заготовки образца пары трения из резины. Далее покрытие сушилось на воздухе, после чего осуществлялся процесс вулканизации резины по общепринятому режиму. Толщина модифицированного слоя в этом случае может составлять, по мнению авторов [51], 0,5-2,0 мм. Полученные покрытия имеют высокую работоспособность в режиме трения (без смазочного материала) во всем диапазоне изменения скорости скольжения и удельной нагрузки. Так, для этого типа покрытия среднее значение коэффициента трения изменялось от 0,13 до 0,15. Однако такие покрытия имеют существенные ограничения в недостаточной прочности при деформации упругой подложки. Для устранения этого недостатка были разработаны антифрикционные покрытия на основе различных тканых материалов, пропитанных композиционным твердосмазочным покрытием. Покрытия формировались на рабочей поверхности образцов на невулканизированной резине и состояли из армирующего каркаса на основе углеткани ТГН-2М, стеклоткани Т-13 и армирующей ткани типа Даклен-В. Наилучшими триботехническими характеристиками в исследованном диапазоне скоростей скольжения и давлений обладает антифрикционное покрытие с армирующим элементом из углеткани ТГН-2М. В работе [52] предложен способ модификации поверхности резин на основе смесей СКИ 3 с СКФ 32, с целью увеличения их масло-, бензостойкости, фторсодержащими покрытиями. Композиция для поверхностного нанесения включала фторкаучук, фторопласт, вулканизирующий агент аминного типа и другие ингредиенты. Покрытия наносили на вулканизаты из раствора. Предварительно резины обрабатывали, выдерживая образцы в течение часа в растворе вулканизирующего агента, а затем высушивали. Вулканизацию покрытия проводили в термостате при 100 °С в течение 1 часа. Нанесение покрытия позволяет снизить степень набухания резин в СЖР 3 при сохранении исходного уровня физико-механических свойств.

Эксплуатационные испытания в условиях Якутии показали повышенную в 1,5-2,0 раза долговечность модифицированных уплотнителей. В работе [53] на резину марки 9831 наносили полиамидоимидный лак (ПАИ И). Полученные из него пленки на поверхности изделия имеют высокую химическую стойкость в интервале температур $(-100) \div (+320)$ 0С. Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что применение методов химической модификации поверхности резины сопровождается возникновением трудноразрешимых проблем (экология, трудоемкость и т.д.), которые ограничивают применение этих методов в промышленности. Поэтому необходимо вести поиск новых методов и технологий модификации поверхности.