

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Материаловедение

УДК 678.7-13

DOI 10.31242/2618-9712-2020-25-1-11

Влияние размера частиц и концентрации фторсодержащего полимера на свойства морозостойких резин на основе пропиленоксидного каучука

Н.Н. Петрова, В.В. Портнягина

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия
pnn2002@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены проблемы эксплуатации резин и изделий из них в холодном климате, изучены особенности поведения эластомерных материалов уплотнительного назначения при их работе в экстремальных климатических условиях и предложены основные пути создания новых морозостойких резин. На основании представленной схемы получены резины на основе смесей пропиленоксидного каучука (СКПО), обладающего уникальной морозостойкостью ($T_c = -74^\circ\text{C}$), и фторсодержащих полимеров. В соответствии со стандартными методиками, принятыми в технологии резин, исследованы полимерные композиции на основе СКПО и политетрафторэтилена (ПТФЭ) или ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ), которые отличаются способом получения и степенью дисперсности. Выбранные для модификации резин фторполимеры обладают низким коэффициентом трения, стойкостью в большинстве известных жидкостей, термостойкостью. Методами электронной микроскопии исследованы структура резин и особенности их фазовой морфологии в зависимости от природы использованного в составе композиций фторполимера. Выявлено влияние размеров частиц дисперсной фазы и содержания фторсодержащего компонента на фазовую морфологию и эксплуатационные свойства резин. Показано, что по мере увеличения содержания в смеси ПТФЭ (УПТФЭ) повышается износостойкость резин, но снижается морозостойкость. Введение порошка УПТФЭ, обладающего меньшими размерами частиц, предпочтительнее для получения резин с высоким уровнем как низкотемпературных характеристик, так и износостойкости. Разработаны морозостойкие резины со сбалансированным комплексом свойств, на их составы получены патенты, они рекомендованы к применению.

Ключевые слова: эластомерные материалы, пропиленоксидный каучук, политетрафторэтилен, ультрадисперсный политетрафторэтилен, износостойкость, маслостойкость, морозостойкость, фазовая морфология.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-08-00615). Выражаем особую благодарность сотрудникам ФГБУН «Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского» к.т.н., с.н.с. Морозову А.В. и м.н.с. Буковскому П.О. за помощь в проведении триботехнических испытаний резин.

Введение

Освоение северных территорий, богатых природными ресурсами, – один из долгосрочных трендов развития РФ, который в последнее время приобрел особенную важность и перспективность. Так, в нашей стране разрабатывается Стратегия «Арктика 2035», в которой будут объединены усилия всех регионов РФ, сформули-

рованы основы государственной политики в этой области и ключевые направления развития. Республика Саха (Якутия), расположенная в зоне холодного климата, экономика которой в основном базируется на развитии добывающих отраслей промышленности, является полигоном для апробации подобных идей. Одна из существенных проблем, возникающих при эксплуатации машин

и механизмов в экстремальных климатических условиях РС (Я), – это недостаточная морозостойкость полимерных деталей, комплектующих технику.

Климат Якутии характеризуется крайне низкими температурами (до -60°C) в зимнее время, частыми их изменениями с переходом через 0°C с амплитудой до $30\div 40^{\circ}\text{C}$ в осенне-весенний период, высоким содержанием ультрафиолета вследствие высокой прозрачности атмосферы и большого количества солнечных дней. Все это способствует более быстрому старению полимеров по радикальному механизму и выходу из строя полимерных материалов и изделий из них при эксплуатации в зимних условиях. Материал изделий становится хрупким, теряет свою эластичность вследствие значительного понижения температуры окружающего воздуха, примерзает к металлическим поверхностям и разрушается при приложении нагрузки (например, при запуске двигателя в момент страгивания). Масштаб таких отказов в работе в зимнее время значителен (до 30 % из общего числа) и обуславливает простой оборудования, необходимость проведения ремонтных работ, иногда в не приспособленных для этого условиях, может инициировать техногенные катастрофы и негативные последствия для окружающей среды [1].

Эластомеры – особый класс полимеров, обладающих интересным комплексом свойств, отличающихся от большинства известных термопластов, терморектопластов или полимерных волокон. Для них характерны высокоэластичность, т. е. способность подвергаться значительным (до тысячи процентов и более) обратимым деформациям при малых значениях напряжений, вызывающих эти деформации, низкий модуль в сочетании с механической прочностью, работоспособность в широком интервале температур. Ряд каучуков специального назначения обладает стойкостью в углеводородных и других агрессивных средах, газонепроницаемостью, высокими демпфирующими свойствами и устойчивой выносливостью. Более половины всех производимых в мире каучуков используются для изготовления автомобильных шин, оставшаяся часть широко применяется в производстве разнообразных уплотнительных деталей (манжеты, прокладки, сальники и т.д.), ремней, шлангов, обуви и товаров повседневного спроса. Условия эксплуатации этих изделий очень разнообраз-

ны, и для сохранения своей работоспособности они должны обладать определенным набором свойств, за каждое из которых могут отвечать разные элементы структуры эластомерного материала. Резины представляют собой сложные многокомпонентные системы, включающие, помимо каучука, вулканизирующие агенты, обеспечивающие сшивание макромолекул и образование сетки вулканизационных связей, ускорители и активаторы вулканизации, активные наполнители, повышающие прочностные характеристики, пластификаторы, регулирующие вязкость и снижающие температуру стеклования каучука, противостарители и т. д. [2, 3].

При эксплуатации в экстремальных климатических условиях Республики Саха (Якутия) требования, предъявляемые к резинотехническим изделиям (РТИ) уплотнительного назначения, предназначенным для герметизации соединений и технологических узлов, ужесточаются. Они должны обладать высокой морозостойкостью, которая традиционно характеризуется температурой стеклования (предельный уровень сохранения высокоэластических свойств при отрицательных температурах), и коэффициентом морозостойкости, отражающим степень сохранения высокоэластических свойств при низких температурах. Должны иметь высокую стойкость к воздействию агрессивных рабочих сред (масла, топливо, смазки) и противостоять абразивному воздействию при эксплуатации в подвижных соединениях, что обеспечивается достаточным уровнем прочностных характеристик и износостойкостью. Сочетание этих свойств в одном материале – достаточно сложная задача, поскольку за них отвечают разные факторы, определяющие структуру и химический состав эластомерного материала. Низкотемпературная эластичность зависит прежде всего от кинетической гибкости цепей каучука, а стойкость к воздействию углеводородных сред определяется наличием в составе карбоцепного полимера полярных группировок, затрудняющих вращение вокруг С–С-связей и повышающих жесткость цепи [4]. За морозостойкость отвечает весь объем образца, а масло- и износостойкость – преимущественно поверхностные свойства, поскольку как набухание материала при взаимодействии со средой, так и износ начинаются с поверхности.

Природа проявлений эластомером низкотемпературной эластичности и агрессивностойких

свойств различна, поэтому большинство способов, приводящих к повышению морозостойкости, ухудшают маслостойкость и наоборот. Характерный пример – бутадиен-нитрильные каучуки с различным содержанием нитрила акриловой кислоты: при увеличении содержания в эластомере полярных группировок с 18 до 40 %, сопровождающемся повышением стойкости каучуков в углеводородных средах, нижняя граница проявления высокоэластичности каучука – температура стеклования – сдвигается в область более высоких температур с -50 до -30 °С.

Традиционно резина марки В-14 на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 исполь-

зуется для изготовления РТИ, которые эксплуатируются в составе арктической техники. Температура стеклования БНКС-18 составляет -50 °С при удовлетворительной стойкости в углеводородных средах. Введение до 30 мас.ч. пластификаторов, влияющих на уровень межфазного взаимодействия и гибкость каучука, например дибутилфталата, позволяет существенно улучшить морозостойкость резин. Однако, как показали проведенные нами натурные испытания [5], при эксплуатации в углеводородных средах значительная часть пластификатора вымывается в течение первого года экспозиции. Эти выводы были подтверждены при многократных длитель-

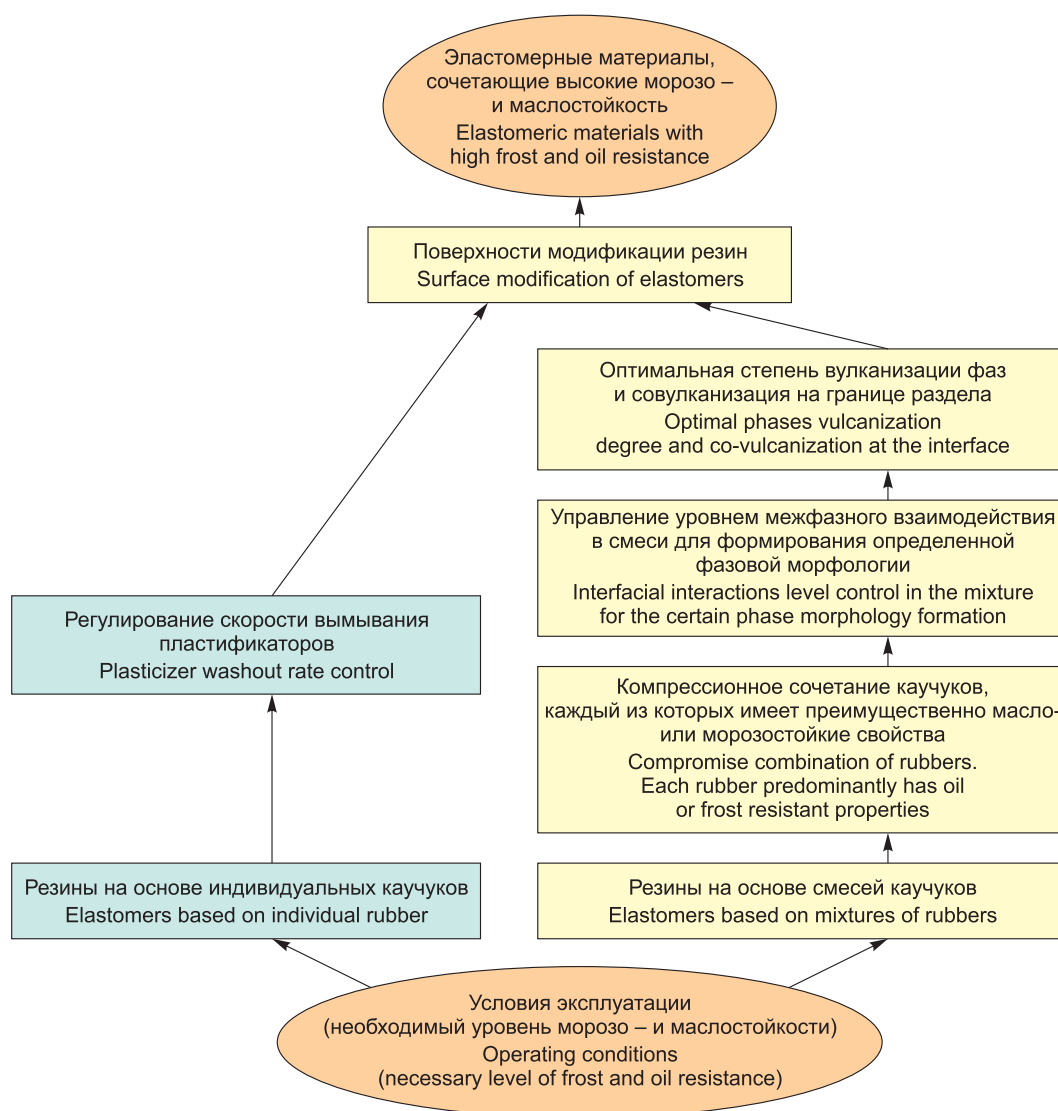


Рис. 1. Пути создания материалов с высоким уровнем морозо- и маслостойкости.

Fig. 1. Ways to create materials with a high level of frost and oil resistance.

ных испытаниях резин разного состава на основе бутадиен-нитрильных каучуков в нефти в климатических условиях Якутии [6]. Решением данной проблемы, по нашему мнению, может стать широкое применение новых каучуков уникальной морозостойкости, среди которых – пропиленоксидный каучук (СКПО). Он представляет сополимер пропиленоксида и алиллглицидового эфира ($T_c = -74\text{ }^{\circ}\text{C}$) [7, 8], производится в опытно-промышленных масштабах в Стерлитамаке (РФ). Резины на основе СКПО отлично зарекомендовали себя при натурных испытаниях в климатических условиях РС (Я) в течение 2 лет, после экспозиции в нефти коэффициент морозостойкости исследованных резин оставался стабильно высоким. Наличие простых эфирных связей в основной цепи СКПО обеспечивает высокую гибкость и подвижность каучука, которая не зависит от количества введенных пластификаторов, однако, износостойкость и маслостойкость его нуждаются в улучшении.

Для соединения в одном материале разнообразных свойств, иногда альтернативного характера, наиболее часто используется композиционный принцип, когда в одном материале сочетаются полимеры разной полярности и химической структуры и существующие противоречия между природой проявления свойств (в нашем случае это морозо- и маслостойкость, морозо- и износостойкость) преодолеваются на надмолекулярном уровне за счет создания оптимальной фазовой морфологии смеси [9]. Нами на модельных системах были проведены систематические исследования влияния фазовой морфологии резин на основе смесей каучуков на их масло- и морозостойкость. Была предложена принципиальная схема создания подобных материалов (рис. 1).

Данная схема была предложена на основе анализа экспериментального материала по изучению взаимосвязи параметров фазовой морфологии композиционных материалов на основе модельных смесей СКИ-3 (цис-1,4-полиизопрен, $T_c = -57\text{ }^{\circ}\text{C}$) и фторкаучуков (СКФ-26, СКФ-32, $T_c = -14 \div -20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и их эксплуатационных свойств. В композициях СКИ-3 каучук общего назначения, ввиду полного отсутствия маслостойкости, отвечал за морозостойкость резин, а фторкаучук – за стойкость в углеродных средах. Данная пара полимеров является термодинамически не совместимой, что определяло грубодисперсную структуру исходных композиций. Пра-

вильный выбор соотношения полимерных компонентов, наполнителя и способа его введения, модифицирующих добавок и компатибилизаторов, регулирующих уровень межфазного взаимодействия, варьирование технологии производства позволили создать в исследованных резинах тонкодисперсную структуру (СКИ-3 – матрица, фторкаучук – дисперсная фаза с размерами частиц от 0,1 до 1,5 мкм) с повышенным взаимодействием компонентов, которая обеспечивала высокую низкотемпературную эластичность материала и приемлемую стойкость в углеводородных средах. Этот подход оказался плодотворным для создания целого класса новых морозостойких эластомерных материалов для эксплуатации в условиях Крайнего Севера.

Таким образом, свойства и структура смесей эластомеров рассматриваются с позиций коллоидно-химического подхода, учитывающего природу гетерогенных фаз, соотношение полимерных компонентов смеси, размер частиц дисперсной фазы, интенсивность взаимодействия на границе раздела и фазовую морфологию, которая формируется на стадии смешения и окончательно фиксируется в процессе вулканизации [10–12]. Правильный подбор рецептурно-технологических факторов, способа переработки эластомерного материала позволяет достичь равномерного распределения полимерных компонентов по объему матрицы и малых размеров частиц дисперсной фазы.

Целью данной работы является исследование влияния размеров частиц дисперсной фазы, соотношения полимерных компонентов, уровня межфазного взаимодействия на морозо-, масло- и износостойкость резин на основе смесей пропиленоксидного каучука и различных видов политетрафторэтилена.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) широко используется для модификации резин с целью увеличения их термической стойкости, придания гидрофобности, агрессивностности и улучшения триботехнических характеристик [13–32]. Политетрафторэтилен разных марок и различной степени дисперсности вводили в качестве наполнителя в резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука [17, 25, 26], силоксановых каучуков [14, 21, 24, 28, 30], полиуретанов [28], полихлоропреновых каучуков и этиленпропилендиенового каучука [15, 21–23, 29].

В ходе ранних исследований ПТФЭ вводили в резины традиционным образом на смесительном оборудовании в виде порошка без какой-либо дополнительной обработки, однако, таким способом можно ввести не более 20 мас.ч., при этом многие полезные свойства ПТФЭ в полученных материалах не были до конца реализованы [21]. В настоящее время широкое распространение в качестве наполнителя резин получили микро- и наноразмерные порошки ПТФЭ. Микропорошки, размеры частиц в которых намного меньше, чем в ПТФЭ, получили широкое распространение для создания большого количества так называемых скользких полимерных материалов с низким коэффициентом трения.

Политетрафторэтилен ввиду своей инертности, малой адгезии к другим полимерам имеет малое межфазное взаимодействие с большинством исследованных эластомерных матриц, поэтому большое значение для получения резин с высокими свойствами имеет введение добавок, улучшающих межфазное взаимодействие. Например, в работе [32] в качестве компатибилизатора в композициях силоксановый каучук/ ПТФЭ использовался фторсилоксан, что приводило к значительному улучшению прочности и сопротивления раздиру полученных композитов. Другой возможный путь улучшения свойств композиций – применение порошков ПТФЭ со специально химически модифицированной поверхностью для обеспечения высокой адгезии к эластомерной матрице. Для улучшения межфазного взаимодействия в композициях на основе каучуков также используют радиационно-модифицированный ПТФЭ [14, 33].

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что политетрафторэтилен широко используется для модификации каучуков различной химической природы, при этом достигается значительное улучшение триботехнических характеристик, механических свойств, стойкости в агрессивных средах полученных резин. Снижение размеров частиц порошка ПТФЭ, обработка поверхности частиц различными методами (облучение, химическая прививка функциональных групп), введение специальных добавок, повышающих межфазное взаимодействие в системе эластомер–ПТФЭ положительно влияют на равномерность распределения частиц ПТФЭ в эластомерной матрице, механические и триботехнические характеристики. Как показывает анализ первоисточников, ПТФЭ не был ранее ис-

пользован для совмещения с пропиленоксидным каучуком. Поэтому, учитывая уникальные морозостойкие свойства СКПО, представляет интерес использовать обозначенные выше подходы для создания новых типов морозостойких резин уплотнительного назначения, предназначенных для эксплуатации в условиях Крайнего Севера.

Материалы и методы исследования

Для создания морозостойких резин в данном исследовании применяли пропиленоксидный каучук, произведенный по ТУ 2294-067-16810126-2003 и обладающий уникальной морозостойкостью, озоно- и термостойкостью [7, 8]. Для увеличения масло- и износостойкости резин на основе СКПО были разработаны композиционные материалы, которые дополнительно содержали полностью фторированные полимеры, различающиеся способом производства и размерами частиц. В СКПО вводили как традиционный ПТФЭ (ГОСТ 10007-80), так и ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ, ТУ 2229-004-02698192-2002), полученный газовой конденсацией продуктов разложения ПТФЭ [34]. Оба полимера обладают низким коэффициентом трения, работоспособностью в широком диапазоне температур (вплоть до 350 °С), уникальной химической стойкостью, не набухают в углеводородных средах [34, 36]. УПТФЭ (товарный знак «Форум»), созданный в Институте химии ДВО РАН по термогазодинамическому методу, по некоторым характеристикам, таким как малый размер и форма частиц, повышенные адгезионные свойства к различным поверхностям, чувствительность к механическим воздействиям, несколько отличается от промышленных порошков ПТФЭ (фторопласт-4) [35, 36].

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии порошков ПТФЭ и УПТФЭ. Анализ изображений показывает, что размер частиц ПТФЭ значительно выше, чем у ультрадисперсного ПТФЭ. Кроме того, первичные глобулы ПТФЭ собираются в агрегаты, которые при введении в резиновые смеси, по-видимому, сохраняют свою форму, поскольку температурные интервалы переработки резин и ПТФЭ абсолютно разные. Так, политетрафторэтилен перерабатывают при температурах 370–400 °С [40], а температура вулканизации резин не превышает 150 °С. Ультрадисперсный ПТФЭ при общей химической формуле с ПТФЭ отличается от последнего наличием некоторого количества низкомолеку-

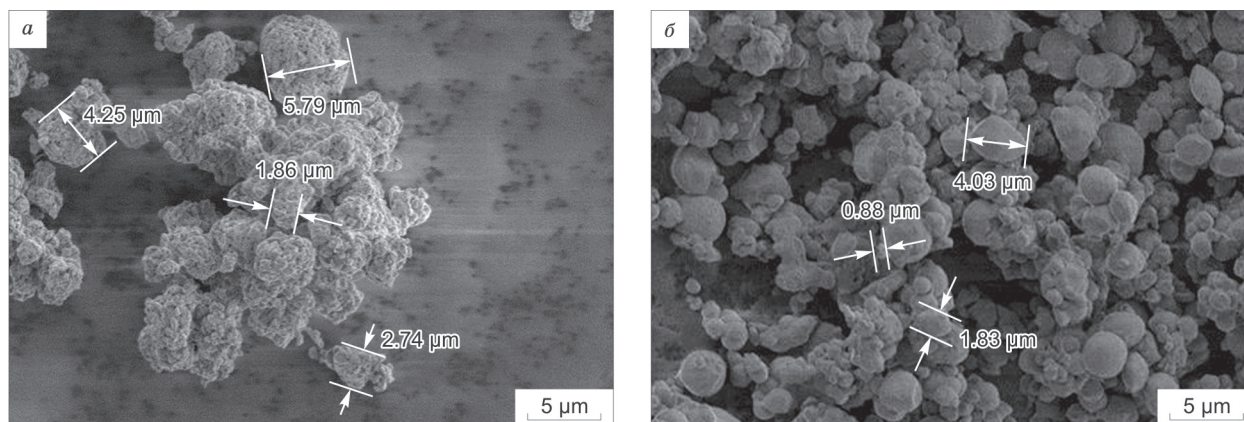


Рис. 2. Электронные микрофотографии порошков ($\times 3000$): *a* – ПТФЭ, *б* – УПТФЭ.

Fig. 2. SEM images ($\times 3000$): *a* – PTFE; *b* – UPTFE.

лярной фракции [34, 36–38], что обуславливает меньшие размеры глобул в исходном порошке.

Исследованные композиции на основе СКПО содержали разное количество фторсодержащих полимеров. В первой партии экспериментов содержание ПТФЭ и УПТФЭ составляло от 0,5 до 20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Введение более 20 мас.ч. ПТФЭ в резиновую смесь приводило к потере технологических и эксплуатационных свойств полученных материалов. Во второй серии экспериментов содержание УПТФЭ было решено увеличить от 20 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, значительное увеличение концентрации фторполимера в резиновой смеси не приводило к резкому ухудшению технологических свойств и перерабатываемости резиновой смеси.

Для регулирования интенсивности межфазного взаимодействия в резиновые смеси на основе СКПО и ПТФЭ, СКПО и УПТФЭ в качестве добавки, влияющей на фазовую морфологию смесей полимеров, вводили цеолитовую пасту в количестве 15 мас.ч. Паста на основе природных цеолитов якутского месторождения Хонгуруу была получена в мельнице-активаторе планетарного типа АГО-2 при совместной механохимической активации цеолитов и пластификатора при массовом соотношении 60:40 в течение 1 мин. Природные цеолиты – каркасные алюмосиликаты, представляют собой высокоэффективные адсорбенты с высокой удельной поверхностью и размером входных окон 4–11 Å, причем на цеолитах преимущественно адсорбируются полярные молекулы [41]. Результаты ИК-спектроскопии цеолитов, пластификатора и пасты на их основе свидетельствуют об интенсивном взаимодействии исходных компонентов в мельнице-активаторе [42].

Цеолитовая паста хорошо зарекомендовала себя при введении в резиновые смеси [43], ее можно рассматривать как компатибилизатор в гетерогенных полимерных системах.

Резиновые смеси изготавливали в пластикоре «Brabender» PL 2200, а затем вулканизовали в электрическом прессе. Рецептуры резин по своему составу были однотипны и содержали все необходимые ингредиенты резиновых смесей. Для вулканизации эластомерной матрицы использовали серно-ускорительную систему, ПТФЭ относится к классу термопластов и не требует вулканизации. В качестве наполнителя был использован технический углерод.

Основные эксплуатационные характеристики резин изучали с помощью стандартных методов: физико-механические показатели в соответствии с ГОСТ 270-84, степень набухания по ГОСТ 9.030-74, износостойкость резин по ГОСТ 426-77, коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при растяжении – согласно ГОСТ 408-78. Трибологические испытания резин проведены в Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (г. Москва) на трибометре UMT-2 по методике, изложенной в работах [39, 44], сопротивление резин абразивному износу также изучали на машине трения МИ-2 и приборе АР-40.

Структуру резин исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-6480LV (JEOL, Япония), снабженного рентгеноспектральной приставкой «Oxford».

Результаты и обсуждение

Влияние концентрации фторполимера на основные свойства резин на основе СКПО. Измене-

Таблица 1

Основные свойства резин на основе смесей СКПО и фторполимеров

Table 1

The main properties of rubbers based on mixtures of SKPO and fluoropolymers

Наименование	Содержание фторполимера, мас.ч.	f_p , МПа	ΔV , см ³	Q, %, (нефть, 70 °C × 3 сут.)	K _м , %	
					T = -20 °C	T = -50 °C
СКПО исх.	0	7,2	0,23	22,0	0,95	0,82
СКПО + ПТФЭ	5	8,2	0,21	18,5	0,61	0,44
	10	8,9	0,18	19,9	0,63	0,38
	15	8,5	0,15	20,4	0,84	0,64
	20	8,5	0,11	18,0	0,69	0,47
СКПО+УПТФЭ	5	5,9	0,14	21	0,92	0,85
	10	5,6	0,14	22	0,87	0,78
	15	5,9	0,18	22,5	0,89	0,8
	20	5,5	0,14	23	0,97	0,83

Примечание. Здесь и в таблице 2: f_p – условная прочность при растяжении, МПа; ΔV – объемный износ, см³; Q – степень набухания в нефти (70 °C, 3 суток), %; K_м – коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при растяжении на 100 % при -20 и -50 °C.

Note. Here and in Table 2: f_p – tensile strength, МПа; ΔV – volumetric wear, which was determined on a friction machine MI-2, cm³; Q – the degree of swelling in oils MS-8P, SM-4,5 and MS-20 (70 °C, 3 days), %; K_м – frost resistance coefficient by elastic recovery under tension by 100% at -20 and -50 °C.

ние основных эксплуатационных свойств исследованных резин при введении фторполимеров представлено в табл. 1. При проведении испытаний контролировали прочностные свойства, объемный износ резин (прибор АР-40), степень набухания в нефти и коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при растяжении (K_м), определенный при -20 и -50 °C, как основные показатели, характеризующие работу РТИ уплотнительного назначения.

Влияние фторполимеров (ПТФЭ, УПТФЭ) на основные эксплуатационные показатели полученных композиционных материалов на основе СКПО индивидуально. Однако, анализ полученных данных позволяет выделить некоторые общие закономерности изменения свойств. По мере увеличения содержания фторсодержащего компонента снижается объемный износ изученных эластомерных материалов. Фторопласт и его разновидности являются антифрикционными материалами, коэффициент трения ПТФЭ – один из самых низких среди существующих полимеров. При увеличении концентрации ПТФЭ, УПТФЭ в СКПО все больше фторсодержащего компонента содержится в единице объема образца, что приводит к существенному повышению износостойкости композиций: для резин, содержащих ПТФЭ, при введении 20 мас.ч она увеличи-

вается на 52 %, а при введении такого же количества УПТФЭ на 39 % соответственно (см. табл.1).

Аналогичным образом изменяется маслостойкость резин на основе СКПО и ПТФЭ: чем меньше в композиции набухающего в среде компонента, тем меньше степень набухания резин. Снижение степени набухания полученных резин составляет 18 % при некотором увеличении их прочности. Для резин, содержащих УПТФЭ, эта тенденция не столь явная. Степень набухания резин, содержащих от 5 до 20 мас.ч. фторполимера на 100 мас.ч. СКПО, практически не меняется, а прочность даже несколько снижается.

При проведении дополнительных испытаний для резин на основе СКПО/ УПТФЭ было замечено, что наиболее резкие изменения степени набухания и объемного износа происходят при введении малых количеств (0,5 ÷ 2 мас.ч.) фторполимерной добавки (рис. 3), а затем по мере увеличения ее содержания изменения носят менее выраженный характер. Так, при введении 0,5 мас.ч. УПТФЭ в резиновую смесь объемный износ снижается на 47 %, а степень набухания на 26 %.

Исследованные выше показатели являются преимущественно поверхностными свойствами: как износ, так и набухание в средах начинаются с поверхности материала. С этим связан извест-

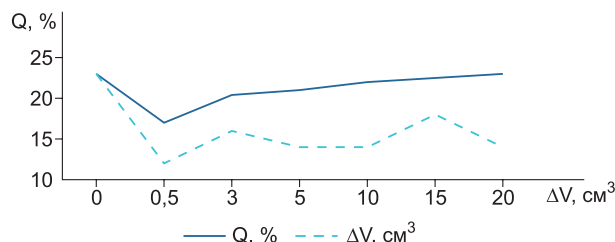


Рис. 3. Влияние содержания УПТФЭ на степень набухания и объемный износ резины на основе СКПО/УПТФЭ.

Fig. 3. Effect of UPTFE content on the degree of swelling and volumetric wear of rubbers based on SKPO / UPTFE.

ный способ их повышения путем нанесения защитных покрытий. При правильном выборе материала покрытия и обеспечении адгезии и надежной прочности связи между покрытием и субстратом эта проблема может быть решена почти полностью. Не так дело обстоит с морозостойкостью. Она определяется гибкостью и подвижностью цепей макромолекул [4], при этом за морозостойкость отвечает весь объем материала.

По мере увеличения содержания ПТФЭ, играющего роль жесткого полимерного наполнителя эластомерной матрицы, происходит существенное снижение K_m резины, как при -50°C , так и при более высокой температуре (см. табл. 1). Для резины на основе СКПО, содержащих УПТФЭ, коэффициенты морозостойкости близки к исходному значению, высокоэластические свойства материалов сохраняются при низких температурах практически полностью.

Подобные изменения свойств могут быть объяснены особенностями фазовой морфологии полученных смесевых резины. На рис. 4 представлены электронные микрофотографии сколов образцов на основе исходного СКПО и резины, модифицированных 20 мас.ч. ПТФЭ и УПТФЭ. Сколы были получены в жидком азоте, они характеризуют распределение фторсодержащего компонента в объеме эластомерной фазы. В рассмотренных композициях пропиленоксидный каучук образует непрерывную фазу, в которой диспергированы частицы фторполимера. В случае резины, содержащих ПТФЭ (см. рис. 4, б), размеры фазы частиц дисперсной фазы гораздо выше, чем для резины, содержащих УПТФЭ (см. рис. 4, в). Вследствие этого при введении в СКПО они сдерживают развитие высокоэластической деформации, мешая перестройке структуры при понижении температуры, что приводит к сниже-

нию коэффициента морозостойкости. В случае введения в резиновую смесь более мелких частиц УПТФЭ между частицами остается значительное расстояние, в целом, эластомерная матрица становится менее жесткой, чем в случае использования ПТФЭ. По этой же причине ультрадисперсный политетрафторэтилен можно ввести в эластомерный материал в значительно большем количестве.

Представляет интерес оценить, как меняется распределение частиц УПТФЭ в эластомерной матрице при переходе от малых степеней наполнения (1,5 мас.ч.) до более высоких (рис. 5), что позволяет сделать рентгеноспектральный приставка, присоединенная к электронному микроскопу для идентификации надмолекулярных образований. При малой концентрации частицы УПТФЭ достаточно равномерно распределены в объеме фазы, по мере увеличения их содержания происходит укрупнение частиц вследствие агрегирования, что существенно сказывается на свойствах полученных резины. Резервы наполнения еще не исчерпаны, т. е. можно еще увеличить содержание УПТФЭ, это и было сделано в следующей части исследования.

Введение УПТФЭ в количестве от 0,5 до 2 мас.ч. [4] приводит к улучшению износостойкости, снижению степени набухания, что связано с некоторым перераспределением полимерного наполнителя между поверхностью и объемом материала, которое было зафиксировано с помощью электронной микроскопии, методом дифрактометрического рентгеновского анализа. Введение 0,5÷2 мас.ч. УПТФЭ в СКПО по степени воздействия сопоставимо с введением 20 мас.ч. более крупнодисперсного ПТФЭ, при этом сохраняется высокий уровень морозостойкости (рис. 6).

Особенно привлекательно это выглядит с экономической точки зрения, поскольку фторсодержащие полимеры являются достаточно дорогими продуктами. Однако по мере изнашивания поверхностных слоев, обладающих повышенным содержанием УПТФЭ, износостойкость такого эластомерного материала должна снижаться. Поэтому для получения износостойких материалов, имеющих более стабильный характер работы в процессе абразивного износа, представляет интерес получение композитов на основе СКПО с высокой степенью наполнения ультрадисперсным политетрафторэтиленом.

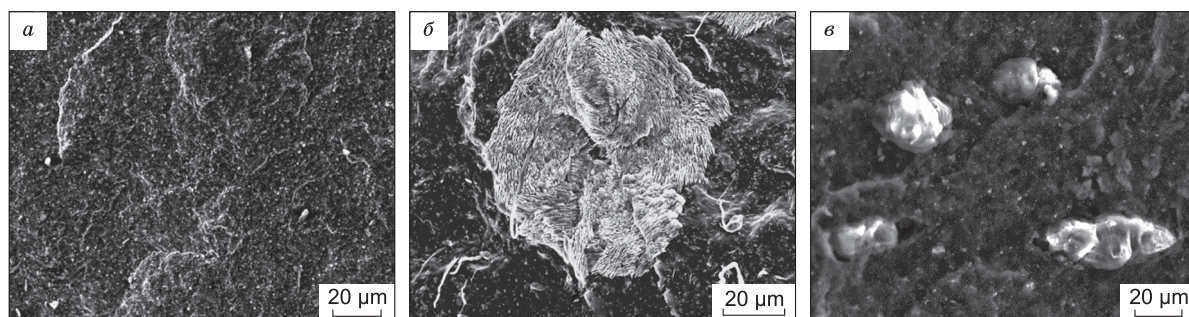


Рис. 4. Электронные микрофотографии образцов резин на основе исходного СКПО (а), СКПО и 20 мас.ч. фторопласта Ф-4 (б), СКПО и 20 мас.ч. УПТФЭ (в) при увеличении $\times 800$.

Fig. 4. SEM images in the volume of a samples based on unfilled SKPO (a), SKPO and 20 phr fluoroplastic F-4 (b), SKPO and 20 phr UPTFE (c) at $\times 800$ magnification.

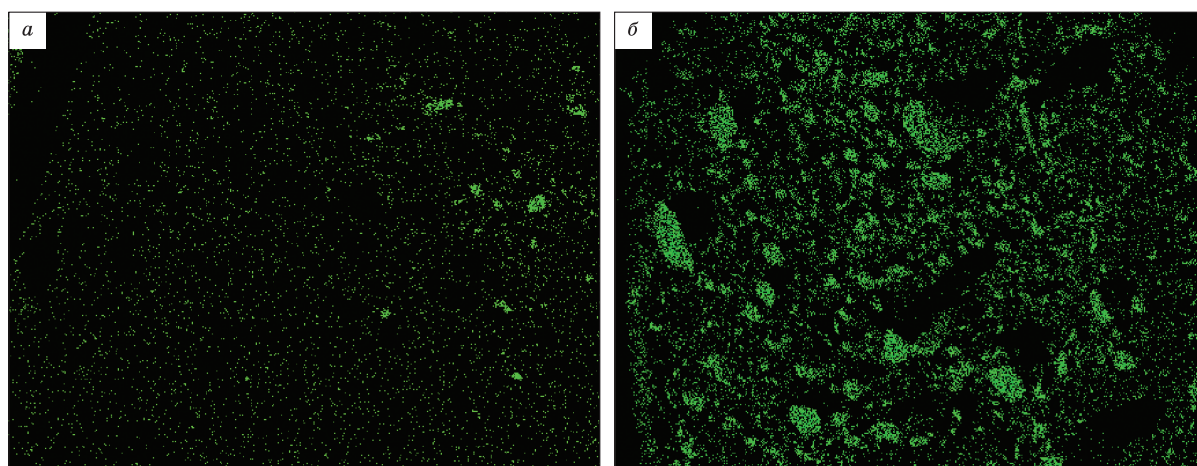


Рис. 5. Карта распределения элемента фтора в объеме композиций на основе СКПО, содержащих 1,5 мас.ч. (а) и 20 мас.ч. (б) УПТФЭ при увеличении в 100 раз.

Fig. 5. Map of the distribution of fluorine in the sample volume for compositions based on SKPO containing 1.5 phr (a) and 20 phr (b) UPTFE at $\times 100$ magnification.

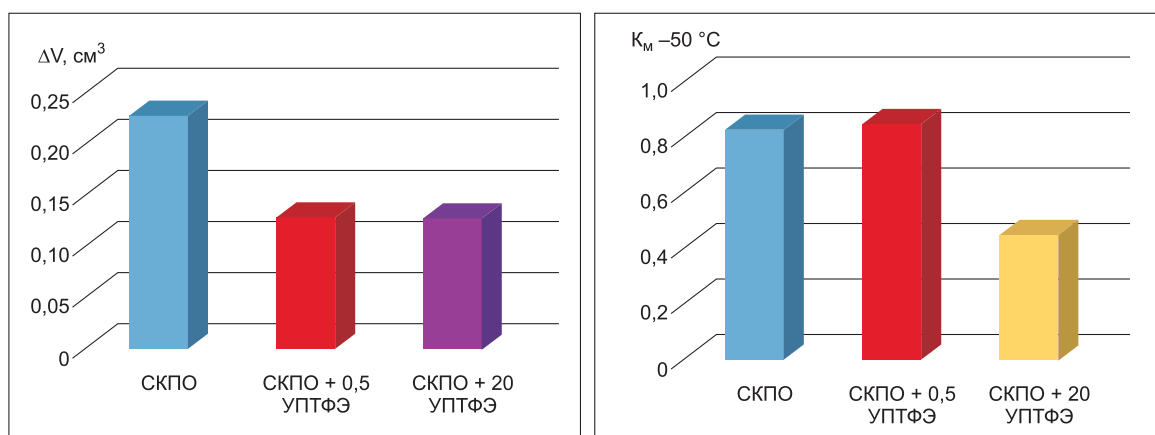


Рис. 6. Зависимость значений объемного износа и коэффициента морозостойкости при -50°C композитов на основе СКПО от содержания и типа фторполимера.

Fig. 6. Dependence of the values of volumetric wear and coefficient of frost resistance at -50°C of composites based on SKPO on the content and type of fluoropolymer.

Основные свойства резины на основе СКПО и УПТФЭ

Table 2

The main properties of materials based on SKPO and UPTFE

Наименование	f_p , МПа	$Q_{CM-4,5}$, %	Q_{MC-20} , %	Q_{MC-8} , %	ΔV , %	$K_{-20}^{\circ C}$	$K_{-50}^{\circ C}$
СКПО исходный	8,8	16,96	16,13	26,65	0,907	0,8487	0,6697
СКПО+50УПТФЭ	6,9	12,50	8,24	13,13	0,715	0,6510	0,2757

Резины с высокой степенью наполнения ультратонкодисперсным политетрафтортиленом. В резиновую смесь на основе пропиленоксидного каучука вводили последовательно 20, 30, 40 и 50 мас.ч. УПТФЭ. Характер полученных зависимостей во многом аналогичен зависимостям, полученным для смесей на основе СКПО, наполненных ПТФЭ. По мере увеличения содержания УПТФЭ существенно снижаются объемный износ и степень набухания резин в углеводородных средах (промышленные масла марок МС-8П, МС-4,5 и МС-20), что несомненно является по-

ложительным фактом, но при этом одновременно ухудшаются значения K_m .

В табл. 2 приведены свойства композиционного материала, содержащего 50 мас.ч. УПТФЭ на 100 мас.ч. СКПО, который характеризуется достаточным уровнем прочности, высокими триботехническими свойствами и стойкостью в авиационных маслах (увеличение в 2 раза). Коэффициент морозостойкости данной резины ниже, чем у исходного материала, но эти значения даже несколько превышают морозостойкость резин на основе БНКС-18, традиционно используемых для

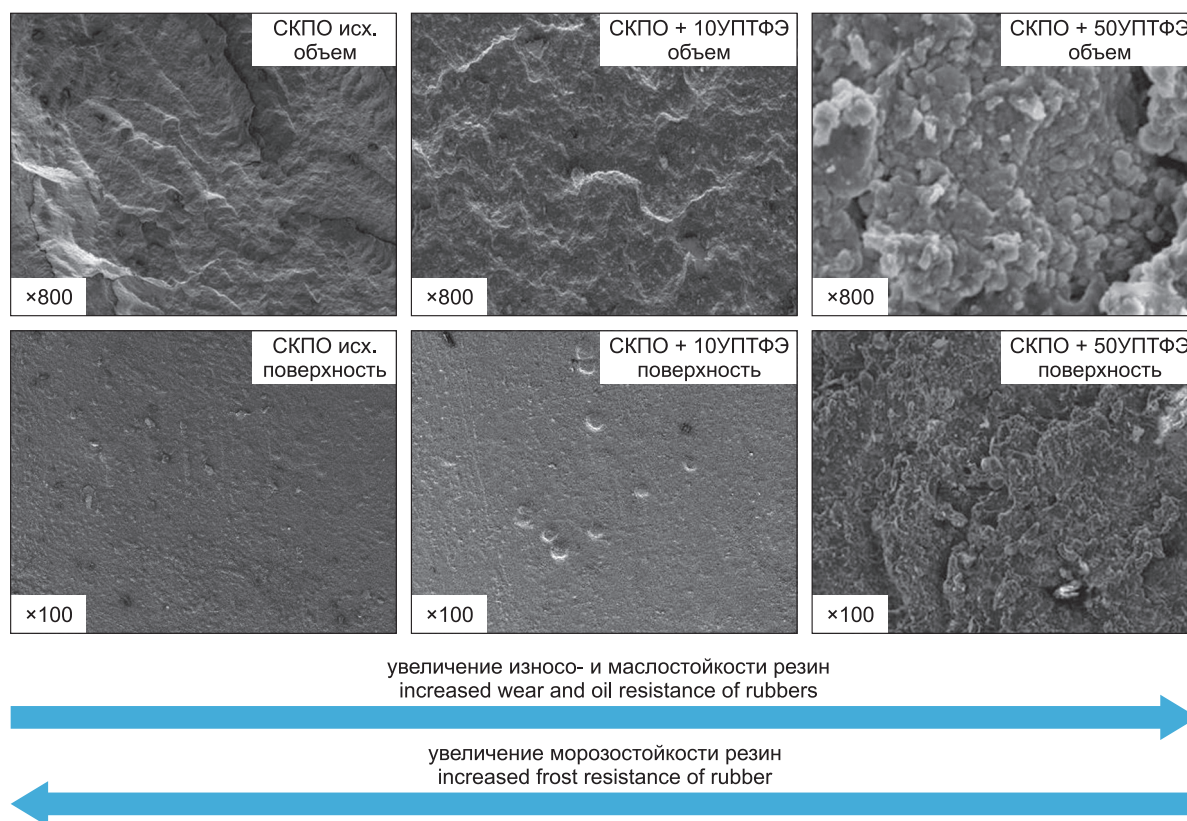


Рис. 7. Зависимость фазовой морфологии и свойств резин на основе СКПО от содержания УПТФЭ в объеме и на поверхности материала.

Fig. 7. The dependence of the phase morphology and properties of rubbers based on SKPO on the content of UPTFE in the volume and on the surface of the material.

производства уплотнительных материалов и изделий для техники Севера [42]. Кроме того, морозостойкость в данном случае обеспечивается не пластификаторами, которые экстрагируются контактирующей с изделием средой, а эластомерной матрицей, т. е. можно предположить, что данный показатель будет стабильным на протяжении всего периода эксплуатации РТИ.

Совместно с сотрудниками Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (г. Москва) [39, 44] для резины, содержащей 50 мас.ч. УПТФЭ, были детально исследованы триботехнические свойства разработанного материала при комнатной и отрицательной температурах. Как показали исследования, резина продемонстрировала низкий коэффициент трения, что объясняется наличием в составе УПТФЭ, и стабильную работу при всех исследованных температурах и нагрузках. Коэффициент трения для данной резины при комнатной температуре в зависимости от скорости скольжения и приложенной нагрузки изменяется от 0,3 до 1,8, а при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ – в пределах от 0,8 до 1,2, что существенно ниже, чем для промышленных резин на основе БНКС-18. Так, коэффициент трения, измеренный в этих же условиях, для резины марки В-14 на основе БНКС-18, при комнатной температуре варьируется в пределах от 1,1 до 1,9, при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ лежит в интервале от 0,75 до 1,5.

Суммировать полученные результаты позволяет схема, представленная на рис. 7.

На рисунке представлено изменение фазовой морфологии исследованных резин в объеме материала и на его поверхности, а стрелками обозначены направления изменения основных эксплуатационных свойств резин. Для повышения износо- и маслостойкости резин необходимо увеличивать содержание фторсодержащего компонента, при этом предпочтительнее использовать более высокодисперсные полимерные продукты, ультрадисперсный политетрафторэтилен по сравнению с традиционным ПТФЭ (фторопласт-4) более эффективен. В пределе содержание УПТФЭ в СКПО может составлять 50 мас.ч., при этом будет получен материал с высокими триботехническими характеристиками при приемлемом уровне остальных эксплуатационных свойств, который обладает высокой стабильностью работы в условиях абразивного износа. Если же износостойкость эластомерного материала менее важна для решения определенных технических

задач (например, разработка уплотнений неподвижного типа), но необходимо обеспечить высокую морозостойкость, то дозировка фторполимера должна быть уменьшена. То есть, варьируя состав резин, размер частиц дисперсной фазы второго полимера, мы воздействуем на фазовую морфологию композиций и изменяем эксплуатационные показатели полученных материалов.

Влияние цеолитовой пасты на структуру и свойства резин на основе СКПО и фторполимеров. Вкратце хочется упомянуть еще об одном способе воздействия на структуру резин на основе смесей полимеров. Это применение специальных добавок, улучшающих межфазное взаимодействие на границе раздела полимерных фаз, так называемых компатибилизаторов [10, 12, 27]. В представляемой работе рассмотрено влияние специально синтезированной пасты на основе природных цеолитов и пластификатора (например, дибутилфталат, дибутоксизетиладипинат). Данная добавка была опробована в смесях СКПО/ПТФЭ и СКПО/УПТФЭ, она увеличивает межфазное взаимодействие, способствует некоторому перераспределению фторсодержащего компонента между поверхностью и объемом материала, что позволяет регулировать фазовую морфологию резин и уровень основных характеристик. Для примера на рис. 8 приведены фазовая морфология резин и свойства резин на основе СКПО и ПТФЭ, содержащих и не содержащих пасту на основе цеолитов и пластификатора дибутилфталата, в зависимости от соотношения полимерных компонентов в смеси. Свойства резин существенно варьируются в зависимости от состава композиций.

Заключение

Таким образом, полученные нами результаты подтвердили на практике правильность сделанных ранее предположений об принципиальных подходах для разработки эластомерных материалов с высоким уровнем морозо-, масло- и износостойкости (см. рис. 1). Богатый арсенал рецептурно-технологических методов воздействия на полимерные материалы позволяет в широких пределах варьировать структуру и свойства получаемых материалов. В данной статье были продемонстрированы возможности лишь некоторых способов воздействия на эластомерные материалы на основе смесей разных по своей природе полимеров на примере композиций

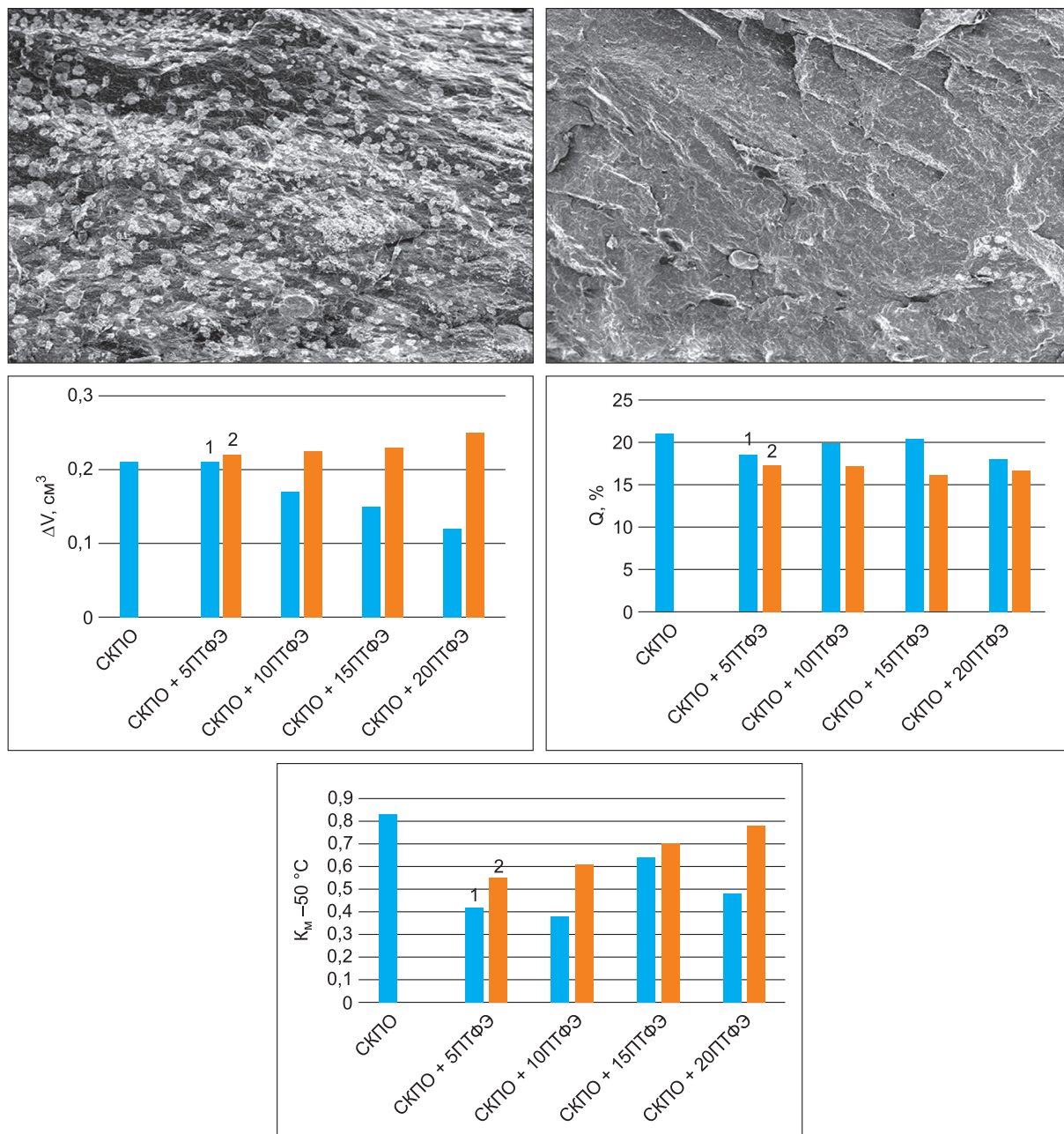


Рис. 8. Электронные микрофотографии и свойства резин на основе СКПО и ПТФЭ, содержащих и не содержащих пасту на основе цеолитов и пластификатора дибутилфталата, в зависимости от соотношения полимерных компонентов

Fig. 8. SEM images and properties of rubbers based on SKPO and PTFE with and without a paste based on zeolites and dibutylphthalate plasticizer depending on the ratio of polymer components

пропиленоксидного каучука и фторсодержащих термопластов (ПТФЭ, УПТФЭ). Было показано влияние размера частиц дисперсной фазы, содержания полимерных компонентов на структуру и свойства резин «альтернативного» характера, среди которых низкотемпературные характеристики и сопротивление изнашиванию или агрессивным средам. В данном исследовании была показана

важность увеличения межфазного взаимодействия на границе каучук/фторполимер для создания оптимальной фазовой морфологии резин. Для этого путем совместной механохимической активации в центробежной мельнице-активаторе планетарного типа на основе природных цеолитов и пластификатора была получена паста, позволяющая направленно изменять структу-

ру композиций и соотношение между «поверхностными» и «объемными» свойствами материалов.

Все разработанные резины предназначены для производства РТИ в исполнении ХЛ (для холодного климата), которые могут надежно эксплуатироваться в экстремальных климатических условиях Арктики. На разработанные материалы получены российские и американские патенты (Патенты РФ № 2493183, № 2502759, США US 8,841,370 B1). Некоторые из них были подвергнуты натурной экспозиции в нефти в климатических условиях Республики Саха (Якутия) [19], они продемонстрировали высокий уровень сохранения свойств в течение 2 лет проведения климатических испытаний. Все разработанные материалы готовы к внедрению в промышленность.

Резины, содержащие УПТФЭ, представляют нам наиболее перспективными для применения с точки зрения оптимизации их стоимости и соотношения цена/качество. Введение малых добавок (0,5–2 мас.ч.) УПТФЭ позволяет достичь того же результата, что и при введении 20 мас.ч. более крупнодисперсного политетрафторэтилена для достижения высокой износостойкости и маслостойкости при сохранении исходного уровня морозостойкости. Использование таких резин предпочтительнее для производства неподвижных уплотнений. При работе в тяжелых абразивных условиях, для производства уплотнений подвижных соединений лучше использовать резины, содержащие 50 мас.ч. УПТФЭ.

Список литературы

1. Черский И.Н., Попов С.Н., Гольдштрах И.З. Проектирование и расчет морозостойких подвижных уплотнений. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние РАН, 1992. 123 с.
2. Mark E.J., Erman B., Eirich F.R. (Eds.) Science and technology of rubber. Elsevier Academic Press: 3rd ed. Burlington: Elsevier, 2005.
3. Большой справочник резинщика /под ред. С.В. Резниченко и Ю.Л. Морозова. Ч. 1, 2. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» Межд. академии информатизации», 2012.
4. Курлянд С.К., Бухина М.Д. Морозостойкость эластомеров. М.: Химия, 1989. 176 с.
5. Петрова Н.Н., Попова А.Ф., Федотова Е.С. Исследование влияния низких температур и углеводородных сред на свойства резин на основе пропиленоксидного и бутадиен-нитрильного каучуков // Каучук и резина. 2002. № 3. С. 6–10.
6. Мухин В.В., Петрова Н.Н. Климатическое старение резин на основе эпихлоргидринового каучука в нефти при низких температурах // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2017. № 6(62). С. 59–66. DOI: 10.25587/SVFU.2017.62.8448.
7. Говорова О.А., Вишиницкий А.С., Чубарова Г.В., Морозов Ю.Л. Разработка атмосферостойких резин с улучшенными низкотемпературными и адгезионными свойствами // Каучук и резина. 1999. № 2. С. 18–20.
8. Хвостик Г.М., Васильев В.А., Венцеславская К.К., Исаков Б.А., Кутузов П.И., Баженев Ю.П., Насыров И.Ш., Андреева В.Ю., Морозов Ю.Л., Говорова О.А. Топливостойкие эпихлоргидриновые и пропиленоксидные каучуки для химической и автомобильной промышленности // Тез. докл. перв. всеросс. конф. по каучуку и резине 26–28 февраля 2002 г. М., 2002. С. 135.
9. Петрова Н.Н. Особенности создания резин уплотнительного назначения для эксплуатации в условиях холодного климата // Каучук и резина. 2005. № 6. С. 2–6.
10. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 302 с.
11. Мирошников Ю.П. Закономерности смешения и формирования фазовой структуры в гетерогенных полимерных смесях: Автореф. дис... докт. хим. наук. М., 1996. 45 с.
12. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты / Перевод с англ. под ред. Годовского Ю.К. М.: Химия, 1979. 439 с.
13. Ohkubo Y., Shibahara M., Ishihara K., Nagatani A., Honda K., Endo K., Yamamura K. Effect of rubber compounding agent on adhesion strength between rubber and heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE) // Journal of Adhesion. 2019. No. 95 (3). P. 242–257. DOI:10.1080/00218464.2018.1428095.
14. Dadbin S., Kashcooli Y., Frounchi M. Mechanical and surface properties of e-beam irradiated polytetrafluoroethylene-silicone rubber composites // Polymers and Polymer Composites. 2010. No. 18 (6). P. 329–336. DOI: 10.1177/096739111001800605.
15. Sohail Khan M., Franke R., Lehmann D., Heinrich G. Physical and tribological properties of PTFE micropowder-filled EPDM rubber // Tribology International. 2009. No. 42 (6). P. 890–896. DOI:10.1016/j.triboint.2008.12.014.
16. Franke R., Lehmann D., Kunze K. Tribological behaviour of new chemically bonded PTFE polyamide compounds // Wear, 2007. No. 262 (3-4). P. 242–252. DOI:10.1016/j.wear.2006.05.001.
17. Полоник В.Д., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С. Технические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука, модифицированных политетрафторэтиленом // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ, биотехнология. 2012. № 4. С. 102–105.
18. Petrova N.N., Portnyagina V.V. Rubber compounds based on blends of propylene oxide rubber and polytetrafluoroethylene // International Polymer Science and Technology, 2008. V. 35/ No. 4. P. 47–50.

19. Petrova N.N., Portnyagina V.V. Rubber compounds based on blends of propylene oxide rubber and ultrafine polytetrafluoroethylene // *International Polymer Science and Technology*. 2018. V. 42. I. 8. P. T 29–T 32. DOI:10.1177/0307174X1504200806.
20. Portnyagina V.V., Petrova N.N., Mukhin V.V., Ee Le Shim, Jin-Ho Cho. Preparation and Improved Physical Characteristics of Propylene Oxide Rubber Composites // *Molecules*. 2018. No. 23 (9). P. 2150. DOI: 10.3390/molecules23092150.
21. Khan M.S., Heinrich G. PTFE-Based Rubber Composites for Tribological Applications // Heinrich G. (Ed.) *Advanced Rubber Composites. Advances in Polymer Science*. Vol. 239. Berlin; Heidelberg: Springer, 2010. P. 249–310. DOI: 10.1007/12_2010_98.
22. Hopmann C., Dering J.P., Cöllen G. Property modification of EPDM rubber compounds using PTFE micro powder // *Gummi Fasern Kunststoffe*. No. 10. 2012. P.648–652. DOI:10.1177/0307174X1304000301.
23. Zhao G., Shi L., Fu J., Feng X., Ding P., Zhuo J. Preparation and properties of polytetrafluoroethylene filled ethylene-propylene-diene monomer composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. No. 123. P. 3734–3740. DOI:10.1002/app.34406.
24. Park E. Processibility and mechanical properties of micronized polytetrafluoroethylene reinforced silicone rubber composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. No. 107. P. 372–381. DOI: 10.1002/app.27065.
25. Полоник В.Д., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С. Свойства эластомерных композиций с фторсодержащей добавкой // *Труды БГТУ. Химия и технология органических веществ, материалов и изделий*. 2013. № 4. С. 141–144.
26. Cao C., Liu L., Li Q., Chen P., Qian Q., Chen Q. Recycling and application of wasted polytetrafluoroethylene via high-energy ball milling technology for nitrile rubber composites preparation // *Polym Eng Sci*. No. 56. 2016. P. 643–649. DOI:10.1002/pen.24290.
27. Пол Д. Межфазные добавки, способствующие совместимости в смесях полимеров // *Полимерные смеси*; под ред. Пола Д. и Ньюмена С., пер. с англ. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 39–70.
28. Peng H. Synthesis and Application of Fluorine-Containing Polymers with Low Surface Energy // *Polymer Reviews*. No. 59 (4). 2019. P. 739–757. DOI: 10.1080/15583724.2019.1636390.
29. Khan M.S., Franke R., Lehmann D., Heinrich G. Physical and tribological properties of PTFE micropowder-filled EPDM rubber // *Tribology International*. No. 42 (6). 2009. P. 890–896. DOI: 10.1016/j.triboint.2008.12.014.
30. Dobkowski Z., Zielecka M. Thermal analysis of the poly(siloxane)-poly(tetrafluoroethylene) coating system // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. No. 68 (1). 2002. P. 147–158.
31. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными полимерами. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН. 2003. 224 с.
32. Park E. Processibility and mechanical properties of micronized polytetrafluoroethylene reinforced silicone rubber composites // *J. Appl. Polym. Sci.* No. 107. 2008. P. 372–381. DOI:10.1002/app.27065.
33. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Радиационно-химические методы создания защитных покрытий и композитных материалов с использованием фторомономеров. Химия высоких энергий // *Радиационная химия*. 2008/ Т. 42, No. 5. С. 393–400.
34. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. Металлополимерные нанокомпозиты. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. 260 с.
35. Ломовский О.И., Политов А.А., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Бузник В.М. Механохимические методы получения композитных материалов металлокерамика – политетрафторэтилен // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2004. № 12. С. 619–626.
36. Бузник В.М. Новые наноразмерные и микро-размерные объекты на основе политетрафторэтилена // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4, № 11–12. С. 35–41.
37. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.Н., Кайдалова Т.А., Бузник В.М. Спектроскопическое исследование продуктов сублимации ультрадисперсного политетрафторэтилена // *Журнал структурной химии*. 2004. Т. 45, № 5. С. 830–836.
38. Бузник В.М., Курявый В.Г. Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2008. Т. III, № 3. С. 131.
39. Morozov A.V., Petrova N.N. Method of evaluating the coefficient of friction of frost-resistant sealing rubbers // *J. Frict. Wear*. 2016. No. 37. P. 124–128. DOI: 10.3103/S1068366616020124.
40. Остреп С.Г. Фторполимеры в химической промышленности. П., 2019. 400 с.
41. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.
42. Портнягина В.В. Разработка уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсных наполнителей для техники севера: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2010, 24 с.
43. Патент РФ № 2294341, опубл. 27.02.2007.
44. Морозов А.В., Муравьева Т.И., Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Аммосова В.Н., Загорский Д.Л. Исследование триботехнических и адгезионных свойств морозостойких резин // *Каучук и резина*. 2015. № 6. С. 24–28.

Поступила в редакцию 04.02.2020
Принята к публикации 24.03.2020

Об авторах

ПЕТРОВА Наталия Николаевна, доктор химических наук, доцент, профессор-заведующий химическим отделением, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Россия, 677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58, <https://orcid.org/0000-0001-7699-7511>, e-mail: pnn2002@mail.ru;

ПОРТНЯГИНА Виктория Витальевна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Горное дело», Горный институт, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Россия, 677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58, <https://orcid.org/0000-0001-9562-7663>; Researcher ID: A-7658-2014, e-mail: vick_i@mail.ru.

Информация для цитирования

Петрова Н.Н., Портнягина В.В. Влияние размера частиц и концентрации фторсодержащего полимера на свойства морозостойких резин на основе пропиленоксидного каучука // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2020, Т. 25, № 1. С. 101–117. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2020-25-1-11>

DOI 10.31242/2618-9712-2020-25-1-11

Effect of particle size and concentration of fluorine-containing polymer on the properties of frost-resistant elastomer based on propylene oxide rubber

N.N. Petrova, V.V. Portnyagina

*North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Yakutsk, Russia
pnn2002@mail.ru*

Abstract. *The article considers problems of operation of elastomers and elastomeric products in cold climates. There are also studies the behavior of elastomeric sealing materials during their operation in extreme climatic conditions and suggestions of the ways of new frost-resistant elastomers development. Based on these ways, elastomeric composites based on mixtures of propylene oxide rubber (SKPO) and fluorine-containing polymers were obtained. SKPO has a unique frost resistance ($T_G = -74^\circ\text{C}$). Following standard methods of rubber technology, polymer composites based on SKPO and polytetrafluoroethylene (PTFE) or ultrafine polytetrafluoroethylene (UPTFE), which differ in the preparation method and degree of dispersion, were studied. These fluoropolymers selected for rubber modification have a low coefficient of friction, resistance in most known liquids, and heat resistance. Using electron microscopy, we studied the structure of elastomeric composites and the features of their phase morphology, depending on the nature of the fluoropolymer used. We revealed the effect of particle size of the dispersed phase and the content of the fluorine-containing component on the phase morphology and properties of elastomeric composites. It was shown that as the content of PTFE (UPTFE) in the mixture increases, the wear and oil resistance of rubbers increases as well, but frost resistance decreases. The addition of UPTFE powder, which has smaller particle sizes, was preferable to obtain elastomeric composites with a high level of low-temperature characteristics and wear and oil resistance. As a result, we obtained frost-resistant elastomeric composites with a balanced set of properties. The developed compositions were patented and recommended for use.*

Key words: elastomeric materials, propylene oxide rubber, polytetrafluoroethylene, ultrafine polytetrafluoroethylene, wear resistance, oil resistance, frost resistance, phase morphology.

Acknowledgements. *This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 19-08-00615). We express special gratitude to the staff of the Institute of Problems of Mechanics named after A. Yu. Ishlinsky » Ph.D., senior scientist Morozov A.V. and m.s. Bukovsky P.O. for help with tribotechnical testing of rubbers.*

References

1. *Cherskiy I.N., Popov S.N., Goldshtrah I.Z.* Proektirovanie i raschet morozostoykih podvizhnyih uplotneniy. Novosibirsk: Nauka. Sib. otd-nie RAN, 1992. 123 p.
2. *Mark E.J., Erman B., Eirich F.R. (Eds.)* Science and technology of rubber. Elsevier Academic Press: 3rd ed. Burlington: Elsevier, 2005.
3. *Bolshoy spravochnik rezinschika / pod red. S.V. Reznichenko i Yu.L. Morozova / Ch. 1, 2. M.: OOO «Izdatelskiy tsentr «Tehinform» Mezhd. akademii informatizatsii», 2012.*
4. *Kurlyand S.K., Buhina M.D.* Morozostoykost elastomerov. M.: Himiya, 1989. 176 p.
5. *Petrova N.N., Popova A.F., Fedotova E.S.* Issledovanie vliyaniya nizkikh temperatur i uglevodorodnykh sred na svoystva rezin na osnove propilenoksidnogo i butadien-nitrilnogo kauchukov // *Kauchuk i rezina*. 2002. No. 3. P. 6–10.
6. *Muhin V.V., Petrova N.N.* Klimaticheskoe starenie rezin na osnove epihlorgidrinovogo kauchuka v nefiti pri nizkikh temperaturah // *Vestnik Severo-Vostochnogo federalnogo universiteta im. M.K. Ammosova*. 2017. No. 6 (62). P. 59–66. DOI: 10.25587/SVFU.2017.62.8448
7. *Govorova O.A., Vishnitskiy A.S., Chubarova G.V., Morozov Yu.L.* Razrabotka atmosferostoykih rezin s uluchshennymi nizkotemperaturnymi i adgezionnymi svoystvami // *Kauchuk i rezina*. 1999. No. 2. P. 18–20.
8. *Hvostik G.M., Vasilev V.A., Ventseslavskaya K.K., Isakov B.A., Kutuzov P.I., Bazhenov Yu.P., Nasyrov I. Sh., Andreeva V.Yu., Morozov Yu.L., Govorova O.A.* Toplivoostoykie epihlorgidrinovye i propilenoksidnye kauchuki dlya himicheskoy i avtomobilnoy promyshlennosti. // *Tez. dokl. perv. vseross. konf. po kauchuku i rezine 26–28 fevralya 2002 g. M., 2002*. P. 135.
9. *Petrova N.N.* Osobennosti sozdaniya rezin uplotnitelnogo naznacheniya dlya ekspluatatsii v usloviyakh holdnogo klimata // *Kauchuk i rezina*. 2005. No. 6. P. 2–6.
10. *Kuleznev V.N.* Smesi polimerov. M.: Himiya, 1980. 302 p.
11. *Miroshnikov Yu.P.* Zakonomernosti smesheniya i formirovaniya fazovoy struktury v geterogennykh polimernykh smesyah: Avtoref. dis... dokt. him. nauk. M., 1996. 45 p.
12. *Menson Dzh., Sperling L.* Polimernye smesi i kompozity / Perevod s angl. pod red. Godovskogo Yu.K. M.: Himiya, 1979. 439 p.
13. *Ohkubo Y., Shibahara M., Ishihara K., Nagatani A., Honda K., Endo K., Yamamura K.* Effect of rubber compounding agent on adhesion strength between rubber and heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE) // *Journal of Adhesion*. 2019. No. 95 (3). P. 242–257. DOI:10.1080/00218464.2018.1428095.
14. *Dadbin S., Kashcooli Y., Frounchi M.* Mechanical and surface properties of e-beam irradiated polytetrafluoroethylene-silicone rubber composites // *Polymers and Polymer Composites*. 2010. No. 18 (6). P. 329–336. DOI: 10.1177/096739111001800605.
15. *Sohail Khan M., Franke R., Lehmann D., Heinrich G.* Physical and tribological properties of PTFE micropowder-filled EPDM rubber // *Tribology International*. 2009. No. 42 (6). P. 890–896. DOI:10.1016/j.triboint.2008.12.014.
16. *Franke R., Lehmann D., Kunze K.* Tribological behaviour of new chemically bonded PTFE polyamide compounds // *Wear*, 2007. No. 262 (3–4). P. 242–252. DOI:10.1016/j.wear.2006.05.001.
17. *Polonik V.D., Prokopchuk N.R., Shashok Zh.S.* Tehnicheskie svoystva elastomernykh kompozitsiy na osnove butadien-nitrilnogo kauchuka, modifitsirovannykh politetrafluoretilenom // *Trudy BGTU. Himiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv, biotekhnologiya*, 2012. No. 4. P. 102–105.
18. *Petrova N.N., Portnyagina V.V.* Rubber compounds based on blends of propylene oxide rubber and polytetrafluoroethylene // *International Polymer Science and Technology*, 2008. V. 35/ No. 4. P. 47–50.
19. *Petrova N.N., Portnyagina V.V.* Rubber compounds based on blends of propylene oxide rubber and ultrafine polytetrafluoroethylene // *International Polymer Science and Technology*. 2018. V. 42. I. 8. P. T 29–T 32. DOI:10.1177/0307174X1504200806.
20. *Portnyagina V.V., Petrova N.N., Mukhin V.V., Ee Le Shim, Jin-Ho Cho.* Preparation and Improved Physical Characteristics of Propylene Oxide Rubber Composites // *Molecules*. 2018. No. 23 (9). P. 2150. DOI: 10.3390/molecules23092150.
21. *Khan M.S., Heinrich G.* PTFE-Based Rubber Composites for Tribological Applications // *Heinrich G. (Ed.) Advanced Rubber Composites. Advances in Polymer Science*. Vol. 239. Berlin; Heidelberg: Springer, 2010. P. 249–310. DOI: 10.1007/12_2010_98.
22. *Hopmann C., Dering J.P., Cöllen G.* Property modification of EPDM rubber compounds using PTFE micro powder // *Gummi Fasern Kunststoffe*. No. 10. 2012. P.648–652. DOI:10.1177/0307174X1304000301.
23. *Zhao G., Shi L., Fu J., Feng X., Ding P., Zhuo J.* Preparation and properties of polytetrafluoroethylene filled ethylene-propylene-diene monomer composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. No. 123. P. 3734–3740. DOI:10.1002/app.34406.
24. *Park E.* Processibility and mechanical properties of micronized polytetrafluoroethylene reinforced silicone rubber composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. No. 107. P. 372–381. DOI: 10.1002/app.27065.
25. *Polonik V.D., Prokopchuk N.R., Shashok Zh.S.* Svoystva elastomernykh kompozitsiy s ftorsoderzhashchey dobavkoy // *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdeliy*, 2013. No. 4. P. 141–144.
26. *Cao C., Liu L., Li Q., Chen P., Qian Q., Chen Q.* Recycling and application of wasted polytetrafluoroethylene via high-energy ball milling technology for nitrile rubber composites preparation // *Polym Eng Sci*. No. 56. 2016. P. 643–649. DOI:10.1002/pen.24290.

27. Pol D. Mezhfaznye dobavki, sposobstvuyushchie sovmestimosti v smesyah polimerov // Polimernye smesi; pod red. Pola D. i N'yumena S., per. s angl. M.: Mir, 1981. V. 2. P. 39–70.
28. Peng H. Synthesis and Application of Fluorine-Containing Polymers with Low Surface Energy // Polymer Reviews. No. 59 (4). 2019. P. 739–757. DOI: 10.1080/15583724.2019.1636390.
29. Khan M.S., Franke R., Lehmann D., Heinrich G. Physical and tribological properties of PTFE micropowder-filled EPDM rubber // Tribology International. No. 42 (6). 2009. P. 890–896. DOI: 10.1016/j.triboint.2008.12.014.
30. Dobkowski Z., Zielecka M. Thermal analysis of the poly(siloxane)-poly(tetrafluoroethylene) coating system // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. No. 68 (1). 2002. P. 147–158.
31. Ohlopkova A.A., Adrianova O.A., Popov S.N. Modifikatsiya polimerov ul'tradispersnymi polimerami. Yakutsk: YAF Izd-va SO RAN, 2003. 224 p.
32. Park E. Processibility and mechanical properties of micronized polytetrafluoroethylene reinforced silicone rubber composites // J. Appl. Polym. Sci. No. 107. 2008. P. 372–381. DOI:10.1002/app.27065.
33. Kiryuhin D.P., Kim I.P., Buznik V.M. Radiacionno-himicheskie metody sozdaniya zashchitnykh pokrytij i kompozitnykh materialov s ispol'zovaniem ftormonomerov. Himiya vysokih energij // Radiacionnaya himiya. 2008. V. 42, No. 5. P. 393–400.
34. Buznik V.M., Fomin V.M., Alhimov A.P. Metalopolimernye nanokompozity. Novosibirsk: Izdatel'stvo SO RAN, 2005. 260 p.
35. Lomovskij O.I., Polotov A.A., Dudina D.V., Korchagin M.A., Buznik V.M. Mekhanohimicheskie metody polucheniya kompozitnykh materialov metallkeramika – politetraftoretilen // Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya. 2004. No. 12. P. 619–626.
36. Buznik V.M. Novye nanorazmernye i mikrorazmernye ob'ekty na osnove politetraftoretilena // Rossijskie nanotekhnologii. 2009. V. 4, No. 11–12. P. 35–41.
37. Ignat'eva L.N., Cvetnikov A.K., Gorbenko O.N., Kajdalova T.A., Buznik V.M. Spektroskopicheskoe issledovanie produktov sublimacii ul'tradispersnogo politetraftoretilena // Zhurnal strukturnoj himii. 2004. V. 45. No. 5. P. 830–836.
38. Buznik V.M., Kuryavij V.G. Morfologiya i stroenie mikronnykh i nanorazmernykh poroshkov politetraftoretilena, poluchennykh gazofaznym metodom // Ros. him. zh. (Zh. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva). 2008. V. III. No. 3. P. 131.
39. Morozov A.V., Petrova N.N. Method of evaluating the coefficient of friction of frost-resistant sealing rubbers // J. Frict. Wear. 2016. No. 37. P. 124–128. DOI: 10.3103/S1068366616020124.
40. Ostrer S.G. Ftoropolimery v himicheskoy promyshlennosti. P., 2019. 400 p.
41. Chelishchev N.F., Berenshtejn B.G., Volodin V.F. Ceolity – novyj tip mineral'nogo syr'ya. M.: Nedra, 1987. 176 p.
42. Portnyagina V.V. Razrabotka uplotnitel'nykh rezin na osnove morozostojkikh kauchukov i ul'tradispersnykh napolnitelej dlya tekhniki severa: Avtoref. dis... kand. tekhn. nauk. M., 2010, 24 p.
43. Patent RF No. 2294341, opubl. 27.02.2007.
44. Morozov A.V., Murav'eva T.I., Petrova N.N., Portnyagina V.V., Ammosova V.N., Zagorskij D.L. Issledovanie tribotekhnicheskikh i adgezionnykh svoystv morozostojkikh rezin // Kauchuk i rezina. 2015. No. 6. P. 24–28.

About the authors

PETROVA Nataliya Nikolaevna, doctor of chemistry, associate professor, professor, head of the chemical department, Institute of Natural Sciences, North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, 58 Belinsky st., Yakutsk, 677000, Russia,

<https://orcid.org/0000-0001-7699-7511>; e-mail: pnn2002@mail.ru;

PORTNYAGINA Victoria Vitalievna, candidate of technical sciences, associate professor, Mining Institute, North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, 58 Belinsky st., Yakutsk, 677000, Russia, <https://orcid.org/0000-0001-9562-7663>; Researcher ID: A-7658-2014, e-mail: vick_i@mail.ru.

Citation

Petrova N.N., Portnyagina V.V. Effect of particle size and concentration of fluorine-containing polymer on the properties of frost-resistant elastomer based on propylene oxide rubber // Arctic and Subarctic Natural Resources. 2020, Vol. 25, N 1. P. 101–117. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2020-25-1-11>