УДК 539.621:53.086:539.5

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНОВОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2020 г. Т. И. Муравьева^{*a*}, О. О. Щербакова^{*a*}, *, Д. Л. Загорский^{*a*}, *b*, И. В. Шкалей^{*a*}

^аИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, 119526 Россия ^bРоссийский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия *e-mail: shcherbakovaoo@mail.ru Поступила в редакцию 10.01.2020 г. После доработки 14.02.2020 г. Принята к публикации 17.02.2020 г.

Изучены возможности модификации резин на основе эпихлоргидринового каучука функционализированными углеродными нанотрубками особого типа, активированными кислородом. Целью такой модификации является улучшение трибологических свойств и повышение морозостойкости. Два типа образцов – с добавлением 1 и 10% нанотрубок – сравнивали с исходным не модифицированным каучуком. Условия эксплуатации моделировали с помощью трибологических испытаний, проволившихся в экспресс-режиме. Электронно-микроскопические исследования поверхности исходного эластомера и образцов после трибологических испытаний выявили ее изменение. Показано, что введение нанотрубок способствует образованию агломератов характерной формы, повышению однородности поверхности и ее большей стабильности при трении. Различия в топографии поверхности проявляются уже в образцах с 1% нанотрубок и заметно увеличиваются в образцах с 10% трубок. Методом сканирующей зондовой микроскопии исследованы срезы образцов (топография и упругие свойства) после трибологических испытаний. Установлено, что у кромки среза поверхность более плотная и гладкая, чем в объемных слоях образца, однако модули упругости этих областей практически одинаковы. Показано, что введение в эпихлоргидриновый каучук активированных функционализированных углеродных нанотрубок приводит к упрочнению эластомера и повышает его износостойкость.

Ключевые слова: резины, углеродные нанотрубки, интенсивность изнашивания, морфология поверхности, растровая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия. **DOI:** 10.31857/S1028096020100143

введение

Техника, используемая в условиях Крайнего Севера, подвергается воздействию низких температур, условия эксплуатации машин и механизмов часто близки к экстремальным. Известно, что их выход из строя бывает связан с разрушением или частичной потерей работоспособности резиновых деталей. Поэтому изделия из резин, используемых в этих условиях, должны обладать не только совокупностью высоких эксплуатационных характеристик (иметь повышенные прочностные и релаксационные свойства, выдерживать высокие импульсные нагрузки и давление, обладать стойкостью к агрессивным средам), но и обладать высокой морозостойкостью [1, 2]. Известно, что обычные каучуки, как натуральные, так и синтетические, при понижении температуры теряют эластичность и становятся твердыми.

Это связано с тем, что при низких температурах они переходят в твердое аморфное стеклообразное или кристаллическое состояние. Как показано в [3], именно процессы стеклования и кристаллизации определяют морозостойкие свойства резин. Поэтому при создании новых морозостойких резин целесообразно применять каучуки, в которых температура стеклования понижена, а кристаллизация затруднена. Важен выбор как эластомерной основы, так и соответствующих модификаторов.

Известные марки промышленных морозостойких резин, например, на основе бутадиеннитрильного каучука БНКС-18, теряют свои эксплуатационные низкотемпературные свойства из-за сильного вымывания пластификатора при интенсивных внешних воздействиях (агрессивная углеводородная рабочая среда). Одним из путей решения этой проблемы является добавление в БНКС большего количества пластификаторов (как это делают наиболее часто в промышленных условиях). В настоящей работе предлагается иной подход, связанный с переходом на другую основу каучуки, в которых низкотемпературная эластичность обусловлена высокой гибкостью и подвижностью основной цепи каучука. Наиболее перспективными видами таких морозостойких каучуков являются эпихлоргидриновые каучуки, имеющие низкую температуру стеклования ($T_{c} =$ $= -60^{\circ}$ C) в сочетании с высокой устойчивостью к внешним воздействиям (масло-, нефте-, бензо-, газо- и озоностойкость) [4]. Известно, что дополнительной возможностью улучшения свойств каучуков является их модификация с помощью различных наполнителей [5]. Такими модификаторами могут являться органические и неорганические наполнители с наноразмерными структурными единицами. В настоящее время в качестве таких модификаторов все чаще применяют углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают уникальной структурой и свойствами [6]. Ранее уже было показано, что добавление УНТ в резиновый композит может приводить к значительному улучшению его свойств. Так, в [7], показано, что модификация эластомерной основы УНТ приводит к ее структурированию и стабилизации состава.

Однако детальные исследования влияния УНТ на структуру и основные свойства получаемого композита до настоящего времени не проводились. Кроме того, представляет интерес и модификация самих УНТ: известно, что изменение химического состава поверхности нанотрубок за счет их функционализации (активирования кислородом) способствует усилению взаимодействия УНТ с дисперсионной средой, в качестве которой могут выступать полимеры и растворители. В результате наблюдается более равномерное распределение УНТ в объеме модифицируемого материала. Как следствие, повышается положительный эффект от их введения или возможность модификации при меньших концентрациях УНТ, что значительно расширяет область практического применения [8]. В настоящей работе была изучена серия образцов на основе эпихлоргидринового каучука с добавлением различного количества функционализированных УНТ. Ранее для таких образцов были проведены трибологические испытания при различных температурах, моделирующих условия реальной эксплуатации в экстремальных условиях. Результаты представлены в [9], где показано, что введение в состав исследуемой резины углеродных нанотрубок приводит к повышению износостойкости и динамического коэффициента трения и фактически не оказывает влияние на статический (покоя) коэффициент трения. Вместе с тем, важнейший вопрос об изменении структуры поверхности в условиях трибологических испытаний остался открытым. Изучению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Целью настоящей работы было изучение влияния добавления многостенных УНТ на морфологию и элементный состав морозостойких резин, оценка состояния поверхности и ее изменение в процессе трибологических испытаний методами микроскопии. Изучали изменение поверхности образцов из ЭПХГ, модифицированных УНТ, после испытаний, моделирующих экстремальные условия эксплуатации. Параметры поверхности образцов исследовали до и после трибологических испытаний (на износостойкость).

Методами растровой электронной микроскопии был изучен рельеф и элементный состав поверхности и среза. Отметим, что в большинстве опубликованных работ подобные исследования эластомеров проводят в высоком вакууме, для создания проводящего слоя на диэлектрическую поверхность образца наносят тонкий наноразмерный слой металла [10-12]. Этот подход приводит к появлению некоторой погрешности результатов. В настоящей работе были использованы как вышеупомянутый высоковакуумный метод, так и метод "низкого вакуума", не требующий предварительной металлизации. Также в работе применен метод сканирующей зондовой микроскопии, использование которого позволило изучить пространственную геометрию поверхности образцов, а также оценить их локальные упругие свойства на наноуровне.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Объекты исследования были предоставлены Северо-Восточным федеральным университетом им. М. К. Аммосова, г. Якутск. Они представляли собой образцы резин на основе эпихлоргидринового каучука (Hydrin T6000 (Zeon, Япония), модифицированного УНТ в различных концентрациях. Такие УНТ представляют собой функционализированные кислородом многостенные нанотрубки со средним диаметром 20–50 нм (производство Research Center for Radiation Application, Китай). Перед введением в ЭПХГ углеродные трубки активировали путем обработки ультразвуком. Были приготовлены и исследованы образцы с различным содержанием УНТ (0.1 и 10 масс. % УНТ на 100 масс. % каучука).

Трибологические исследования образцов (на износостойкость) проводили в одном режиме для всех образцов по методике, аналогичной [9]. В качестве контртела использовали наждачную бумагу зернистостью 250 мкм, с помощью которой можно провести сравнительные испытания в

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Поверхность	Содержание элементов, масс. %							
	С	Ν	0	Mg	S	Cl	Zn	Остальное (Si, K, Ca, Al)
Исходная	34.70	9.65	3.55	0.50	32.63	2.09	15.95	0.93
После испытаний	54.58	21.04	16.84	0.83	1.46	1.85	2.85	0.55
Срез (край образца)	64.00	13.16	11.86	2.09	2.86	3.07	1.52	1.44

Таблица 1. Химический состав исследуемых областей образца с 0% УНТ

некотором идеализированном предельном режиме. Данная экспресс-методика позволяла в короткий срок изучить влияние наполнителя (УНТ) на сопротивление истиранию резины. После трибологических испытаний изучали изменения поверхности, происходящие в процессе трения.

Методы

Основным методом исследования поверхности была растровая электронная микроскопия (РЭМ). Исследования проводили на приборе FEI QUANTA 650. Во всех случаях использовали ускоряющее напряжение 25 кВ, режимы детектирования как вторичных, так и обратно отраженных электронов. Работа проводилась при различных остаточных давлениях – в низком и в высоком вакууме. Исследовали как естественную поверхность образцов, так и покрытую тонким проводящим слоем (металлизированную золотом). Проведенные эксперименты показали, что для разных образцов наилучшие результаты получены при различной комбинации применяемых методик. Так, для исследования поверхности образцов оптимальным оказалось использование детектора обратно отраженных электронов. Не металлизированную (естественную) поверхность изучали в режиме низкого вакуума. При исследовании срезов лучшие результаты были получены с использованием двух детекторов (вторичных и обратно отраженных электронов). Исследования проводили в высоком вакууме, а поверхность покрывали тонким наноразмерным слоем золота (магнетронное распыление на установке SPI). Для определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализатор EDAX, входящий в комплектацию микроскопа. Элементный состав поверхности определяли локально (на выбранных участках). Кроме того, проводили картирование всей изучаемой области поверхности по элементам. После трибологических испытаний были изучены также и срезы образцов, которые были приготовлены с применением скальпеля при минимальном усилии резания.

Дополнительным методом исследования была сканирующая зондовая микроскопия (C3M). Использовали сканирующий зондовый микроскоп Smart SPMTM. Особенностью данного микроскопа является наличие встроенной оптической камеры для предварительного выбора участка поверхности. Основной режим работы – режим тейпинга (резонансная частота 250 кГц), применяли кантилевер fpN10 с радиусом кривизны острия 20 нм. Исследовали топографию поверхности среза как вблизи края (кромки) среза, так и вдали от него. Методом СЗМ были также изучены упругие свойства поверхности на срезе образцов после трибологических испытаний – использовали метод силовых кривых, рассчитывали усредненный модуль упругости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия

На начальном этапе исследований было проведено сравнение эффективности двух режимов высоковакуумного и низковакуумного. Показано, что при изучении поверхности лучшие результаты могут быть получены для низкого вакуума. Для этого режима не требуется запыление поверхности, и можно более точно проводить элементный анализ. Для неоднородной поверхности среза более эффективным оказался высоковакуумный режим.

Образец ЭПХГ (0% УНТ). Наиболее характерные РЭМ-изображения исходной поверхности образца, а также поверхности и среза после испытаний представлены на рис. 1 (приведены изображения, полученные с использованием детектора обратно отраженных электронов). Соответствующий элементный состав представлен в табл. 1. Из рисунка видно, что исходная поверхность образца достаточно однородная и гладкая. После испытаний она приобрела развитый рельеф, появились ярко выраженные борозды и частицы различной конфигурации и размеров. На представленном изображении среза четко выявляются глубокие трещины и "вырывы". В целом изображения демонстрируют значительные изменения поверхностного слоя образца, обусловленные испытаниями.

Анализ результатов, полученных для этого образца, говорит о том, что после испытаний рельеф поверхности становится развитым. Данные



Рис. 1. РЭМ-изображение (в режиме детектирования обратно отраженных электронов) поверхности образца без УНТ: а – исходная поверхность; б – поверхность после трибологических испытаний; в – срез после испытаний (а, б – съемка в низком вакууме, в – в высоком вакууме).



Рис. 2. РЭМ-изображение (в режиме детектирования обратно отраженных электронов) поверхности образца с 1% УНТ: а – исходная поверхность; б – поверхность после трибологических испытаний; в – срез (а, б – съемка в низком вакууме, в – в высоком вакууме).

рентгеноспектрального анализа свидетельствуют о сложном элементном составе исследуемых образцов. Известно, что углерод входит в состав каучука, и оценка его количества представляет большой интерес, однако эту оценку можно провести лишь со значительной погрешностью [13], поэтому точные выводы о его содержании сделать сложно. Остальные элементы, представленные в табл. 1, являются компонентами пластификаторов. вулканизаторов, активаторов, которые используются при изготовлении резиновых смесей. Важно отметить, что концентрации серы и цинка на поверхности и в объеме существенно различаются — на поверхности их содержание значительно выше, чем в объеме. Из литературы известно [14, 15], что сера, которая не была связана при вулканизации эластомера, а также другие ингредиенты активаторов мигрируют на поверхность при хранении и эксплуатации резин. Исходя из этого, можно предположить, что описанный в настоящей работе эффект также связан с активной диффузией серы и цинка на поверхность.

Образец ЭПХГ (1% УНТ). На рис. 2 приведены РЭМ-изображения исходной поверхности образца, а также поверхности и среза после испытаний, полученные с использованием детектора обратно отраженных электронов. Соответствующий элементный состав приведен в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер изменения поверхности образца с 1% УНТ в процессе трения незначительно отличается от образца ЭПХГ без УНТ, т.е. добавление 1% УНТ не позволило оценить изменение состояния поверхности используемым методом.

Образец ЭПХГ (10% УНТ). На рис. 3 представлены РЭМ-изображения исходной поверхности образца, а также поверхности и среза после испытаний, полученные с использованием детектора обратно отраженных электронов. В табл. 3 дан химический состав. Полученные результаты показали, что в этом случае поверхность после испытаний менее развита: на срезе нет трещин, а кромка среза более гладкая. На срезе видно, что экстремальные условия трения способствовали

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Поверхность	Содержание элементов, масс. %							
	С	Ν	О	Mg	S	Cl	Zn	Остальное (Si, K, Ca, Al)
Исходная	28.48	12.49	5.42	0.47	32.43	3.28	16.63	0.80
После испытаний	57.86	21.19	13.89	0.86	1.43	1.86	2.01	0.90
Срез (край образца)	63.20	13.58	12.93	1.26	2.54	3.14	1.90	1.45

Таблица 2. Химический состав исследуемых областей образца с 1% УНТ

Таблица 3. Химический состав исследуемых областей образца с 10% УНТ

Поверхность	Содержание элементов, масс. %							
	С	Ν	0	Mg	S	Cl	Zn	Остальное (Si, K, Ca, Al)
Исходная	33.68	15.51	5.73	0.77	25.11	4.21	13.54	1.45
После испытаний	53.51	23.44	16.20	0.53	1.50	1.96	2.22	0.64
Срез (край образца)	65.87	9.91	11.10	1.12	3.73	3.68	2.99	1.60

образованию дефектов поверхности, однако трещин на ней не обнаружено. Это позволяет сделать вывод о том, что модификация 10% УНТ приводит к упрочнению резины.

Полученные результаты коррелируют с выводами [8] о том, что введение в состав исследуемой резины УНТ упрочняет ее и приводит к снижению интенсивности изнашивания. За счет чего это происходит? Анализ изображений исходных поверхностей при малых увеличениях показывает, что четкие различия морфологии заметны только между образцами без УНТ и образцами с большим количеством УНТ (10%), в то время как образцы с 1% УНТ визуально мало отличаются от образцов без УНТ. Поэтому представлял интерес изучить эти поверхности с большим увеличением и сравнить полученные результаты.

На рис. 4 приведены РЭМ-изображения исходной поверхности образцов при увеличениях 2500 и 10000. Из рисунка видно, что при больших увеличениях четко выявляются различия между образцами без УНТ и образцами с малым количеством УНТ – 1%. Таким образом, можно сделать вывод, что добавление УНТ приводит к закономерному изменению поверхности – структурные единицы (агломераты) меняют свою конфигурацию, приобретают "огранку". Исходя из представленных результатов, а также из результатов [8], можно предположить, что образование эластомерных агломератов такой конфигурации способствует повышению износостойкости материала.



Рис. 3. РЭМ-изображение (в режиме детектирования обратно отраженных электронов) поверхности образца с 10% УНТ: а – исходная поверхность; б – поверхность после трибологических испытаний; в – срез (а, б – съемка в режиме низкого вакуума, в – в режиме высокого вакуума).



Рис. 4. РЭМ-изображения (в режиме детектирования вторичных электронов) исходной поверхности образцов с различным содержанием УНТ: a - 0; 6 - 1; B - 10% УНТ (увеличение: слева - 2500, справа - 10000, съемка в режиме низкого вакуума).

Зондовая микроскопия

Методом C3M для всех образцов были получены изображения срезов после трибологических испытаний. Отметим, что во всех случаях рельеф поверхности был сильно развит. Выводы были сделаны на основании анализа нескольких характерных областей. В качестве примера на рис. 5 (для образца с 10% УНТ) приведены наиболее типичные изображения, полученные на различных участках среза (на краю среза и в области, удаленной от края на 100–200 мкм). Видно, что морфология поверхности в этих областях заметно различается. Поверхность у края среза более сглаженная, в объеме же на развитой поверхности



Рис. 5. 2D и 3D C3M-изображения поверхности среза образца с 10% УНТ: а – в объеме; б – у края.

обнаружены отдельные агломераты различных размеров. На поверхностях изучаемых срезов были измерены модули упругости – они имели достаточно большой разброс значений. Он, очевидно, связан с неоднородностью и развитым рельефом поверхности. Анализ полученных результатов не выявил сильного различия значений модуля упругости в областях у края среза и вдали от края. Например, для образца с 10% УНТ эти значения лежат в пределах 30-40 МПа. Сравнение полученных данных для объема и поверхности образца показало, что при заметном различии топографии они имеют близкие упругие характеристики. Полученные изображения поверхности всех образцов хорошо коррелируют с данными электронной микроскопии.

выводы

Наличие УНТ в составе эластомеров приводит к появлению отдельных структурных единиц-аг-

ломератов, а увеличение количества УНТ – к изменению конфигурации агломератов. Это может быть одним из факторов, определяющих повышение износостойкости. Изучены особенности изменения поверхности после трибологических испытаний: во всех образцах в процессе трения (в экстремальном режиме) увеличивается неоднородность поверхности, однако в образцах с большим содержанием УНТ это изменение менее выражено. Проведенные СЗМ-исследования срезов показали, что поверхность у кромки среза более плотная и гладкая, чем в объемных слоях образца, однако упругость этих областей практически одинакова.

Таким образом, введение функционализированных УНТ в состав эластомера изменяет его структуру и приводит к большей однородности как по поверхности, так и в объеме. Изменяется морфология поверхности – повышается ее плотность, и материал становится более стабильным. Это приводит к упрочнению и улучшению трибологических свойств. Однородность эластомера по объему, очевидно, связана с тем, что активирование УНТ кислородом способствует их равномерному распределению в объеме.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Н.Н. Петровой (Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск) за предоставление образцов эластомеров. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-08-00615) (электронная микроскопия) и в рамках госзадания (№ госрегистрации АААА-А20-120011690132-4) (зондовая микроскопия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С. и др. // Тр. ВИАМ. 2013. № 12. С. 4.
- 2. Новаков И.А., Демидов Д.В., Гаджимурадов Р.А. и др. // Изв. Волгоград. ГТУ. 2016. № 4 (183). С. 143.
- 3. *Bukhina M.F., Kurlyand S.K.* Low-Temperature Behaviour of Elastomers. New Concepts in Polymer Science. The Netherlands: Koninklijke Brill NV, Leiden, 2007. 187 p.
- 4. *Мухин В.В., Петрова Н.Н.* // Вестн. СВФУ им. М.К. Аммосова. 2017. № 6 (62). С. 59.
- 5. *Муравьева Т.И., Гайнутдинов Р.В., Морозов А.В. и др.* // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 5. С. 399.

- 6. Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Минск: Изд-во БГТУ, 2014. 232 с.
- Shcherbakova O.O., Muravyeva T.I., Gainutdinov R.V. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 443. P. 012030. https://doi.org/10.1088/1757-899X/443/1/012030
- Горский С.Ю. Разработка процесса функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода: Дис. ... канд. тех. наук: 02.00.04. Тамбов: ТГТУ, 2014. 182 с.
- 9. Морозов А.В., Буковский П.О., Петрова Н.Н. и др. // Механика твердого тела. 2019. № 6. С. 148. https://doi.org/10.1134/S0572329919060059
- Pandey K.N., Setua D.K., Mathur G.N. // Polymer Testing. 2003. V. 22 (3). P. 353. https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00112-5
- Agarwal K., Setua D.K., Sekhar K. // Polymer Testing. 2005. V. 24 (6). P. 781. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.03.004
- 12. *Mukhopadhyay A.* // Polymer Testing. 2016. V. 52. P. 167.
 - https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.04.013
- 13. Галушка В.В., Биленко Д.И. // Вестн. СГТУ. 2010. Т. 4. № 3. С. 20.
- Грачев Н.И., Корнев А.Е., Потапов Е.Э. и др. Совершенствование рецептур резиновых смесей с учетом миграции ингредиентов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. 51 с.
- 15. Закиева Э.З., Мухутдинов Э.А., Байбеков Р.Р. и др. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. № 2. С. 155.

Change in the Surface of Elastomers Based on Epichlorhydrine Rubber Modified by Functionalized Carbon Nanotubes

T. I. Muravyeva¹, O. O. Shcherbakova^{1, *}, D. L. Zagorskiy^{1, 2}, I. V. Shkalei¹

¹Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, 119526 Russia ²Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, 119991 Russia *e-mail: shcherbakovaoo@mail.ru

The possibilities of modifying elastomers based on epichlorohydrin rubber by functionalized carbon nanotubes of a special type activated by oxygen were studied. The purpose of this modification is to improve the tribological properties and increase frost resistance. Two types of samples with addition of 1 and 10% nanotubes were compared with an original unmodified rubber. The operating conditions were simulated using tribological tests conducted in express mode. Electron microscopic studies of the surface of the initial elastomer and samples after tribological tests revealed its modification. It is shown that the inclusion of nanotubes promotes the formation of agglomerates of a characteristic shape, increasing the uniformity of the surface and its greater stability during friction. Differences in surface topography are already evident in samples with 1% nanotubes and noticeably increase in samples with 10% content. Using scanning probe microscopy, sample sections (topography and elastic properties) were studied after tribological tests. At the edge of the cut, the surface is found to be denser and smoother than in the bulk layers of the sample; however, the elasticity moduli of these regions are almost identical. It is shown that the introduction of activated functionalized carbon nanotubes into epichlorohydrin rubber leads to strengthening of the elastomer and increases its wear resistance.

Keywords: rubber, carbon nanotubes, wear rate, surface morphology, scanning electron microscopy, scanning probe microscopy.