

DARIUSZ BIELIŃSKI

Politechnika Łódzka

Instytut Polimerów

ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

e-mail: dbielin@ck-sg.p.lodz.pl

Warstwa wierzchnia a tarcie elastomerów

Artykuł dedykowany mojemu Mentorowi i Nauczycielowi prof. dr. hab. Ludomirowi Ślusarskiemu w siedemdziesiątą rocznicę urodzin.

THE SURFACE LAYER AND FRICTION OF ELASTOMERS

Summary — Atomic force microscopy (AFM), microindentation, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), chemical microanalysis and microtribology were used to study the chemical composition of the surface layer (to within 5 nm deep) and the mechanical properties of the technical surface layer (2–6 μm deep) of poly(*cis*-1,4-isoprene) vulcanizates (IR) of fairly related crosslink densities (Table 1) and differing degrees of crosslink sulfidity (Table 2). The low-*M* constituents of the curing system and some vulcanization by-products were found to migrate onto the IR surface. Constituents like zinc stearate were found to produce an external layer that exhibited lubricating properties. In (EtOH—Ac₂O)-extracted vulcanizates, the friction force was several times higher than that in non-extracted vulcanizates. Hardness exhibited a surface gradient unrelated to the excess of the curing system constituents that migrated onto the surface. The gradient is believed to be due to „maturation” of the spatial crosslink network involving rearrangement of polysulfide bridges and formation of more monosulfide crosslinks. IR's slow heat transfer, responsible for the gradient of vulcanization temperature, cannot be ruled out as a contributing factor. The rising polarity of polysulfide crosslinks resulted in increased free surface energy of the vulcanizates. The mechanical loss of the technical surface layer (augmented hysteresis of surface layer), measured as the hardness-to-Young's modulus ratio (H/E), allows to interpret the microtribological data (Fig. 4). Friction of the vulcanizates was found to rise as the degree of sulfidity of crosslinks was raised (Fig. 5).

Key words: poly(*cis*-1,4-isoprene) vulcanizates, surface layer, crosslinking system, migration toward surface, microindentation, friction.

Właściwości tribologiczne elastomerów stanowią przedmiot zainteresowania badaczy od blisko pół wieku. Pionierskie prace Schallamacha [1, 2] pojawiły się w literaturze przedmiotu na początku lat pięćdziesiątych. Charakterystyczne deformacje powierzchni towarzyszące tarcia elastomerów, polegające na przesuwaniu się fałd materiału w kierunku tarcia, nazwano na jego cześć „falami Schallamacha”. W latach 70. Moore [3] przedstawił fundamentalne równanie, w myśl którego siłę tarcia materiałów elastycznych można rozłożyć na dwie składowe: adhezyjną i histerezyjną. W wersji zmodyfikowanej przez Robertsa [4], który uwzględnił dodatkowo istnienie czynnika smarującego, znajduje się

ono w powszechnym użyciu do dnia dzisiejszego. Elastoplastyczny charakter tarcia elastomerów był badany w wielu ośrodkach naukowych. Na uwagę zasługują prace Barquinsa [5–7], Robertsa [8], Genta [9–11] i Heinricha [12, 13]. Wszystkie one jednak reprezentują mechaniczno-reologiczne podejście do zagadnienia tarcia materiałów elastomerowych. W literaturze przedmiotu można znaleźć jedynie nieliczne prace traktujące tarcie polimerów z punktu widzenia inżynierii materiałowej, z uwzględnieniem budowy chemicznej i struktury fizycznej ich warstwy wierzchniej [14–16]. Celem niniejszego artykułu jest pokazanie tego typu zależności na przykładzie wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu (IR).

Pracę dedykuję prof. Ludomirowi Ślusarskiemu, który wiele lat swojej pracy naukowej poświęcił inżynierii materiałowej polimerów. W części doświadczalnej artykułu nawiązuję do wyników badań uzyskanych przez Pana Profesora, odnoszących się do zależności pomiędzy budową a właściwościami wulkanizatów [17–19].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiotem badań były wulkanizaty *cis*-1,4-poliizoprenu (IR, „Cariflex IR” firmy Shell Int., W. Brytania) o gęstości usieciowania $\nu = 7,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, różniące się stopniem siarczkowości węzłów sieci przestrzennej. Składy mieszanek, wraz z parametrami ich wulkanizacji wg ISO 3417 podano w tabeli 1, a tabela 2

T a b e l a 1. Skład badanych mieszanek^{*)}
T a b l e 1. The composition of mixes examined (wt. parts)

Składnik	Symbole i składy mieszanek cz. mas. ^{**)}			
	DCP	T	S ₈ + MBT	S ₈ + DPG
<i>cis</i> -1,4-poliizopren „Cariflex IR” (IR)	100,0	100,0	100,0	100,0
Kwas stearynowy, cz.	1,0	1,0	1,0	1,0
Tlenek cynku (ZnO), gat. I	5,0	5,0	5,0	5,0
Nadtlenek dikumylu (DCP)	0,6	—	—	—
Disulfid tetrametylotiuramu (TMTD)	—	0,6	—	—
2-Merkaptobenzotiazol (MBT)	—	—	0,2	—
Difenylguanidyna (DPG)	—	—	—	0,3
Siarka (S ₈)	—	—	0,4	0,3

^{*)} Warunki wulkanizacji: $T = 160^\circ\text{C}$, optymalny czas dobierany wg normy ISO 3714.

^{**)} Receptury umożliwiają uzyskanie w każdym przypadku kauczuku o zbliżonej gęstości usieciowania $\nu = 7,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

T a b e l a 2. Budowa chemiczna węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów [17]

T a b l e 2. The chemical structure of vulcanizates

Układ sieciujący	Budowa chemiczna
Nadtlenek dikumylu (DCP)	-C-C- 100%
Disulfid tetrametylotiuramu (TMTD)	-C-C-, -C-S-C-, razem ok. 78% -C-S ₂ -C-, ok. 22%
Siarka + 2-merkaptobenzotiazol (S ₈ + MBT)	-C-C-, -C-S-C-, razem ok. 5% -C-S ₂ -C-, ok. 74% -C-S _x -C- (gdzie $x > 3$), ok. 21%
Siarka + difenyloguanidyna (S ₈ + DPG)	-C-C-, -C-S-C-, razem ok. 2% -C-S ₂ -C-, ok. 8% -C-S _x -C- (gdzie $x > 3$), ok. 90%

zawiera zaczerpnięte z literatury [17] dane dotyczące budowy chemicznej węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów.

Metody badań

Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Powierzchnię wulkanizatów badano za pomocą mikroskopu sił atomowych SPM III (Digital Instruments, USA). Skanowano obszar o wymiarach $5 \times 5 \mu\text{m}$ wykorzystując opcję „lekkiego dotykania” powierzchni igłą pomiarową (ang. *tapping mode*), zamocowaną na typowej, twardej dźwigni krzemowej („Nano Sensors” firmy Digital Instruments) o stałej sprężystości 50 N/m i częstotliwości rezonansowej 350 Hz (dane producenta).

Mikroindentacja

Pomiary twardości i modułu Younga technicznej warstwy wierzchniej elastomerów (na głębokość $g = 2\text{--}6 \mu\text{m}$) wykonano przy użyciu aparatu „Nano Test 600” (firmy Micromaterials Ltd., W. Brytania) [20], wyposażonego w igłę wgłębniaka o kulistej postaci geometrycznej ($r = 5 \mu\text{m}$). Zastosowano technikę częściowego (10%) odciążenia. Twardość obliczano na podstawie analizy krzywych odciążenia, w sposób zaproponowany przez Oliviera i Pharra [21]. Warunki doświadczeń były następujące: $dP/dt = 0,1 \text{ mN/s}$; $g = 1000\text{--}6000 \text{ nm}$; $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$. Dokładny opis aparatury i jej możliwości pomiarowych można znaleźć w mojej wcześniejszej pracy [22].

Spektroskopia fotoelektronowa (XPS)

Źródło promieniowania rentgenowskiego o mocy $110\text{--}130 \text{ W}$ emitowało fotony $\text{Mg K}\alpha$ ($1253,6 \text{ eV}$). Półkolisty, koncentryczny analizator średnicy 100 mm (Vacuum Science Workshop, W. Brytania) pracował w układzie transmisyjnym, w warunkach stałej wartości energii przejścia równej 50 eV . Fotoelektrony były wybijane z fizycznej warstwy wierzchniej materiału ($g \leq 5 \text{ nm}$), pod kątem prostym do jego powierzchni. Względny skład atomowy pierwiastków obecnych w fizycznej warstwie wierzchniej wulkanizatów obliczano korzystając ze współczynników czułości atomowej podanych przez Wagnera wg [23], zmodyfikowanych w odniesieniu do użytego aparatu. Widma XPS analizowano wykorzystując procedurę zaproponowaną przez Evansa [24]. Parametry kształtu pików C(1s), O(1s), N(1s), S(2p) i Zn(2p) zaczerpnięto z widm znanych substancji. Widma skorygowano ze względu na polaryzację powierzchni elastomerów, przyjmując pozycję maksimum pików C(1s) odpowiadającą energii wiązania elektronów orbity K — $E_B = 284,5 \text{ eV}$.

Mikroanaliza chemiczna

Próbki wulkanizatu o masie $30\text{--}50 \text{ mg}$, wycięte z płytki grubości $1 \pm 0,1 \text{ mm}$, poddawano analizie chemicznej na zawartość wodoru, węgla, azotu, siarki i cynku. Przedstawione wyniki są średnią arytmetyczną pomiarów dotyczących trzech próbek materiału.

Mikrotribologia

Pomiary tarcia w mikroskali wykonano przy użyciu opisanego już aparatu „Nanotest 600” (Micromaterials

Ltd.) wyposażonego w przystawkę tarciovą. Dźwignia aparatu, uzbrojona w stalową igłę węglownika, przesuwała się po płaskiej powierzchni badanego materiału. Warunki prowadzenia pomiarów: $P = 0,2$ mN; $v = 100$ nm/s; $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$. Dokładny opis budowy aparatu można znaleźć na stronie internetowej producenta [25].

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Wyniki moich badań potwierdzają istnienie związku pomiędzy właściwościami tribologicznymi wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu a budową i strukturą ich warstwy wierzchniej. W dalszej części przedyskutowałem zagadnienie tarcia elastomerów z punktu widzenia powierzchniowego gradientu właściwości mechanicznych (twardości) oraz migracji małych cząsteczkowych składników zespołu sieciującego i produktów wulkanizacji na powierzchnię materiału.

Budowa chemiczna fizycznej warstwy wierzchniej

Skład chemiczny fizycznej warstwy wierzchniej badanych wulkanizatów ($g \leq 5$ nm), obliczony na podstawie składu atomowego (XPS), pokazuje tabela 3. Na uwagę

T a b e l a 3. Skład chemiczny wulkanizatów (fizycznej warstwy wierzchniej i wnętrza materiału)
T a b l e 3. The chemical composition of vulcanizates (wt %)

Układ sieciujący	Skład chemiczny, % mas.								
	C		O	N		S		Zn	
	ww ¹⁾	masa ¹⁾	ww	ww	masa	ww	masa	ww	masa ²⁾
Nadtlenek dikumylu (DCP)	87,9	84,9	9,6	0	0	0	0	2,6	3,8
Disulfid tetrametylotiuramu (TMTD)	80,1	82,9	14,9	2,0	<0,3	2,0	1,1	1,0	3,8
Siarka + merkaptobenzotiazol (S_8 + MBT)	84,2	81,5	8,8	0	<0,3	4,0	1,7	3,0	3,8
Siarka + difenyloguanidyna (S_8 + DPG)	69,4	82,2	20,7	2,7	<0,3	1,9	1,2	5,3	3,8

¹⁾ ww — w fizycznej warstwie wierzchniej, masa — wewnątrz (w "masie") materiału.

²⁾ Obliczony na podstawie składu mieszaniny.

zasługuje nadmierna obecność siarki w fizycznej warstwie wierzchniej w porównaniu z jej zawartością w masie materiałów. Największa ilość siarki występuje w warstwie wierzchniej IR usieciowanego za pomocą zespołu S_8 + MBT. Jest ona w przybliżeniu dwukrotnie większa niż w pozostałych wulkanizatach.

Na sygnał S(2p) w widmie XPS składają się z reguły dwa wyraźnie rozdzielone piki, które, biorąc pod uwagę przesunięcie związane z polaryzacją powierzchni, można przypisać wiązaniom S-S bądź S-C oraz jonom SO_3^{2-} + SO_4^{2-} . Oprócz siarki w otoczeniu własnym lub węgla (rozdzielenie sygnałów nie jest możliwe ze względu na ich małą intensywność i niedostateczną rozdzielczość aparatu) występuje pik odpowiadający większej energii wiązania elektronów orbity K atomów siarki, który to pik można przypisać siarczynom bądź siarczanom.

Analizę widm S(2p) XPS badanych wulkanizatów zawiera tabela 4. Atomów siarki, które mogą być zaangażowane w tworzenie wiązań poprzecznych sieci przestrzennej jest więc w warstwie wierzchniej w przybliżeniu tyle samo co w masie badanych materiałów. Reszta (ok. 50%) to najprawdopodobniej siarka wchodząca w skład małych cząsteczkowych przyspieszaczy — TMTD, ale i do pewnego stopnia także MBT — które utworzyły wykwyty na powierzchni wulkanizatu, ulegając dalszemu utlenieniu. Nie można również wykluczyć postępujących równoległe z sieciowaniem przegrupowań węzłów sieci przestrzennej, zwłaszcza wówczas, gdy wulkanizacja przebiega z zastosowaniem siarki z przyspieszaczami [26], co prowadzi do wzrostu gęstości usieciowania elastomeru. Jak wynika z tabeli 4, we

T a b e l a 4. Analiza widm S(2p) XPS wulkanizatów
T a b l e 4. Analysis of S(2p) XPS spectra of vulcanizates (atom %)

Otoczenie siarki	Energia wiązania (BE), keV	Udział atomowy (%) w mieszkankach o symbolu (wg tabeli 1)		
		T	S_8 + MBT	S_8 + DPG
S-S- + S-C	163,8	0,9	1,9	1,2
SO_3^{2-} + SO_4^{2-}	168	1,0	2,1	0,7

wszystkich wulkanizatach siarkowych występuje zbliżona zawartość atomów siarki o różnej energii wiązania elektronów orbity K. Może to świadczyć o osiągniętej równowadze procesu wulkanizacji.

W fizycznej warstwie wierzchniej elastomerów usieciowanych za pomocą TMTD lub zespołu S_8 + DPG (tabela 3) występuje wyraźny nadmiar azotu w porównaniu z masą materiału, gdzie stwierdziliśmy jedynie śladowe jego ilości. Prawdopodobnie jest to również konsekwencją powierzchniowej migracji produktów rozpadu przyspieszaczy. Z analizy przebiegu procesu wulkanizacji IR za pomocą TMTD w obecności ZnO i kwasu stearynowego opisanego w [27] wynika, że azot obecny w fizycznej warstwie wierzchniej elastomeru pochodzi z przyłączonych do makrocząsteczek, w postaci grup bocznych, produktów rodnikowego rozpadu TMTD oraz powstałego dimetyloditiokarbaminianu cynku. W

procesie sieciowania IR za pomocą siarki i MBT w obecności tych samych aktywatorów, brak atomów azotu w fizycznej warstwie wierzchniej elastomeru można wytłumaczyć za Batemanem [28], tworzeniem się siarkowych kompleksów benzotiazolilomerkaptydu cynku. Atomowy stosunek azotu do siarki w tych związkach wynosi 1:6; odpowiada to ok. 0,1% mas. azotu i dlatego nie było możliwe stwierdzenie jego obecności w widmie XPS badanego wulkanizatu. Sieciując IR układem S_8 + DPG w obecności aktywatorów (ZnO + kwas stearynowy) zaobserwowałem największą zawartość azotu i cynku w fizycznej warstwie wierzchniej elastomeru (tabela 3). Stanowi to efekt obecności grup aminowych oraz tworzenia się kompleksowych związków cynku podczas wulkanizacji wobec amin [27].

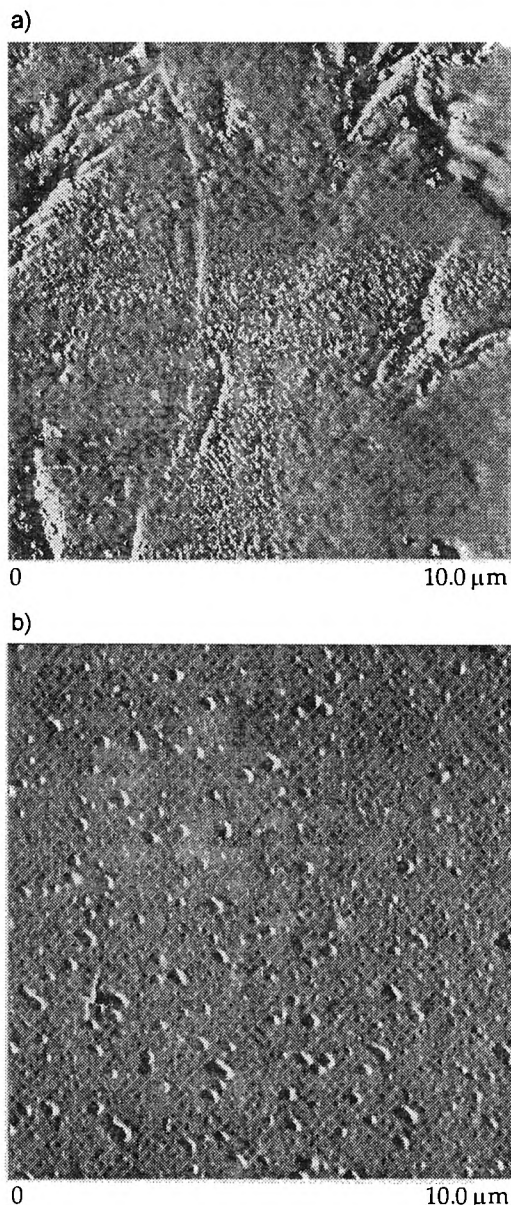
W fizycznej warstwie wierzchniej badanego wulkanizatu znajduje się ponadto stearynian cynku, powstały w wyniku reakcji kwasu stearynowego z ZnO. Migracja stearynianu cynku na powierzchnię wulkanizatów siarkowych była już przedmiotem doniesień literaturowych [29]. Otoczenie sygnału C(1s) badanych materiałów jest wypełnione pikami pochodzącymi od wiązań C-C, C-O oraz COO⁻; udział procentowy atomów węgla na różnych stopniach utlenienia przedstawia tabela 5. Wulkanizat IR z zespołem S_8 + DPG charakteryzuje się bardzo silnym utlenieniem fizycznej warstwy wierzchniej el-

T a b e l a 5. Analiza widm C(1s) XPS wulkanizatów
T a b l e 5. Analysis of C(1s) XPS spectra of vulcanizates (atom %)

Otoczenie węgla	Energia związania (BE), keV	Udział atomowy (%) w mieszkankach o symbolu (wg tabeli 1)			
		DCP	T	S_8 + MBT	S_8 + DPG
C-C	285,5	84,4	70,7	79,8	57,4
C-S + C-O	285,9/286,7	7,5	8,3	4,6	9,5
COO ⁻	289,1	0	1,4	0	3,3

stomeru, dużo większym niż w pozostałych badanych wulkanizatach. Analiza widma XPS wskazuje w tym przypadku na pewien niewielki udział grup COO⁻, trudny do precyzyjnego zinterpretowania. Ich zawartość — biorąc pod uwagę intensywności sygnałów O(1s) i Zn(2p) — można jedynie wytłumaczyć obecnością stearynianu cynku w rozpatrywanej fizycznej warstwie wierzchniej. Nie stwierdziłem migracji stearynianu cynku ku powierzchni materiału w próbce IR usieciowanej nadtlentkiem dikumylu lub zespołem S_8 + MBT. Nieznaczna jego migrację zaobserwowałem natomiast w wulkanizacie T zawierającym TMTD. Niewielka ilość cynku w badanej fizycznej warstwie wierzchniej ostatniego z wymienionych wulkanizatów była możliwa do zarejestrowania jedynie dzięki dużej selektywności tego pierwiastka [23]. Tlenek cynku nie migruje ku powierzchni wulkanizatów. Nie stwierdziłem także nadmiaru Zn w porównaniu z jego udziałem w masie IR usieciowanego za pomocą DCP.

Uzyskany metodą AFM obraz powierzchni kauczuku usieciowanego siarką z DPG w obecności aktywatorów (ZnO i kwasu stearynowego) (rys. 1) potwierdza obecność



Rys. 1. Uzyskane metodą AFM obrazy powierzchni wulkanizatu S_8 + DPG: (a) z wykwitem stearynianu cynku, (b) bez wykwitu (po ekstrakcji mieszaniną etanol/acetone)

Fig. 1. Blooming of low-*M* substance onto elastomer surface (AFM imaging): (a) zinc stearate bloom, (b) bloom-less IR surface extracted with ethanol—acetone

krystalicznej warstwy stearynianu cynku, odróżniającej się wyraźnie od powierzchni wulkanizatu poddanej ekstrakcji. Wykwit może przejawiać właściwości smarujące, prowadząc do zmniejszenia tarcia i zużycia ściernego elastomeru [30]. Ekstrakcja mieszaniną acetonu z alkoholem etylowym usuwa grubo wykwit stearynianu cynku o silnie rozwiniętej powierzchni, który jednak szybko odbudowuje się w postaci cienkiej, gładkiej warstwy.

procesie sieciowania IR za pomocą siarki i MBT w obecności tych samych aktywatorów, brak atomów azotu w fizycznej warstwie wierzchniej elastomeru można wytłumaczyć za Batemanem [28], tworzeniem się siarkowych kompleksów benzotiazolilomerkaptydu cynku. Atomowy stosunek azotu do siarki w tych związkach wynosi 1:6; odpowiada to ok. 0,1% mas. azotu i dlatego nie było możliwe stwierdzenie jego obecności w widmie XPS badanego wulkanizatu. Sieciując IR układem $S_8 + DPG$ w obecności aktywatorów (ZnO + kwas stearynowy) zaobserwowałem największą zawartość azotu i cynku w fizycznej warstwie wierzchniej elastomeru (tabela 3). Stanowi to efekt obecności grup aminowych oraz tworzenia się kompleksowych związków cynku podczas wulkanizacji wobec amin [27].

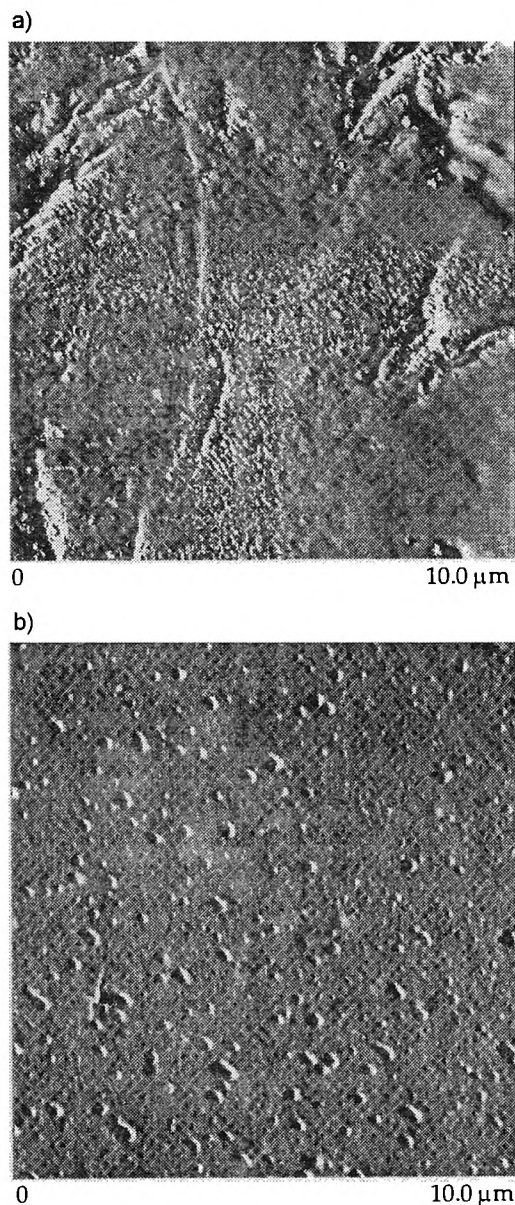
W fizycznej warstwie wierzchniej badanego wulkanizatu znajduje się ponadto stearynian cynku, powstały w wyniku reakcji kwasu stearynowego z ZnO. Migracja stearynianu cynku na powierzchnię wulkanizatów siarkowych była już przedmiotem doniesień literaturowych [29]. Otoczenie sygnału C(1s) badanych materiałów jest wypełnione pikami pochodzącymi od wiązań C-C, C-O oraz COO⁻; udział procentowy atomów węgla na różnych stopniach utlenienia przedstawia tabela 5. Wulkanizat IR z zespołem $S_8 + DPG$ charakteryzuje się bardzo silnym utlenieniem fizycznej warstwy wierzchniej el-

T a b e l a 5. Analiza widm C(1s) XPS wulkanizatów
T a b l e 5. Analysis of C(1s) XPS spectra of vulcanizates (atom %)

Otoczenie węgla	Energia związania (BE), keV	Udział atomowy (%) w mieszkankach o symbolu (wg tabeli 1)			
		DCP	T	$S_8 + MBT$	$S_8 + DPG$
C-C	285,5	84,4	70,7	79,8	57,4
C-S + C-O	285,9/286,7	7,5	8,3	4,6	9,5
COO ⁻	289,1	0	1,4	0	3,3

stomeru, dużo większym niż w pozostałych badanych wulkanizatach. Analiza widma XPS wskazuje w tym przypadku na pewien niewielki udział grup COO⁻, trudny do precyzyjnego zinterpretowania. Ich zawartość — biorąc pod uwagę intensywności sygnałów O(1s) i Zn(2p) — można jedynie wytłumaczyć obecnością stearynianu cynku w rozpatrywanej fizycznej warstwie wierzchniej. Nie stwierdziłem migracji stearynianu cynku ku powierzchni materiału w próbce IR usieciowanej nadtlenkiem dikumylu lub zespołem $S_8 + MBT$. Nieznaczna jego migrację zaobserwowałem natomiast w wulkanizacie T zawierającym TMTD. Niewielka ilość cynku w badanej fizycznej warstwie wierzchniej ostatniego z wymienionych wulkanizatów była możliwa do zarejestrowania jedynie dzięki dużej selektywności tego pierwiastka [23]. Tlenek cynku nie migruje ku powierzchni wulkanizatów. Nie stwierdziłem także nadmiaru Zn w porównaniu z jego udziałem w masie IR usieciowanej za pomocą DCP.

Uzyskany metodą AFM obraz powierzchni kauczuku usieciowanego siarką z DPG w obecności aktywatorów (ZnO i kwasu stearynowego) (rys. 1) potwierdza obecność



Rys. 1. Uzyskane metodą AFM obrazy powierzchni wulkanizatu $S_8 + DPG$: (a) z wykwitem stearynianu cynku, (b) bez wykwitu (po ekstrakcji mieszaniną etanol/acetone)

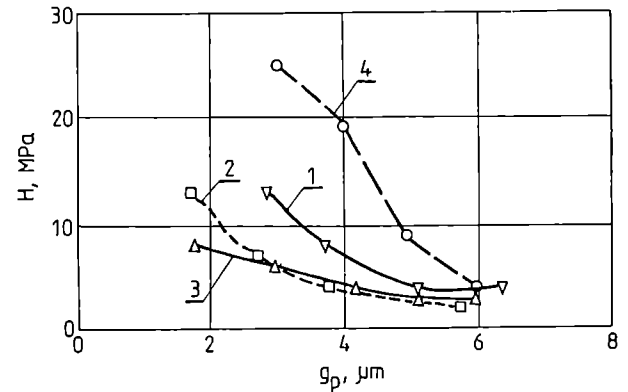
Fig. 1. Blooming of low-*M* substance onto elastomer surface (AFM imaging): (a) zinc stearate bloom, (b) bloom-less IR surface extracted with ethanol—acetone

krystalicznej warstwy stearynianu cynku, odróżniającej się wyraźnie od powierzchni wulkanizatu poddanej ekstrakcji. Wykwit może przejawiać właściwości smarujące, prowadząc do zmniejszenia tarcia i zużycia ściernego elastomeru [30]. Ekstrakcja mieszaniną acetonu z alkoholem etylowym usuwa gruby wykwit stearynianu cynku o silnie rozwiniętej powierzchni, który jednak szybko odbudowuje się w postaci cienkiej, gładkiej warstwy.

Obserwacje te dobrze korespondują z wynikami moich wcześniejszych badań swobodnej energii powierzchniowej wulkanizatów siarkowych [31, 32]. W świetle przedstawionych powyżej nowych danych doświadczalnych (XPS, AFM) należałoby jednak inaczej je zinterpretować. Najbardziej polarna powierzchnia wulkanizatów usieciowanych zespołem S_8 + DPG jest nie tyle wynikiem polisiarczkowej budowy węzłów ich sieci przestrzennej, co obecności stearynianu cynku i pozostałości przyspieszacza, przyłączonych do makrocząsteczek kauczuku. Niewątpliwie dużą rolę odgrywa tutaj również silne utlenienie powierzchni. Nieznacznie mniejszą polarnością odznacza się wulkanizat kauczuku usieciowanego zespołem S_8 + MBT. Tym razem jednak decyduje o tym przede wszystkim nadmiar siarki obecny w warstwie wierzchniej elastomeru, związanej prawdopodobnie w postaci ZnS lub kompleksów z cynkiem. Zmniejszenie wartości składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej o ok. 10% w tych dwóch przypadkach może świadczyć o tym, że na powierzchni wulkanizatów znajduje się substancja małowcząsteczkowa — stearynian cynku lub benzotiazolilomerkaptyd cynku. Cis-1,4-poliizopren usieciowany TMTD odznacza się dużo mniejszą wartością składowej polarności swobodnej energii powierzchniowej najprawdopodobniej dlatego, że ilość soli cynku na powierzchni elastomeru jest tu wyraźnie mniejsza. Zawartość atomów cynku, pochodzących w tym wulkanizacie głównie z dimetyloditiokarbaminianu cynku, jest najmniejsza spośród zbadanych wulkanizatów siarkowych (tabela 3).

Właściwości mechaniczne technicznej warstwy wierzchniej ($g = 2-6 \mu\text{m}$)

Wyniki badań metodą mikroindentacji technicznej warstwy wierzchniej wulkanizatów IR (rys. 2) wskazują wyraźnie na istnienie gradientu twardości w tym materiale. Kauczuk usieciowany zespołem S_8 + MBT wykazuje najmniejszy powierzchniowy gradient twardości (krzywa 3). Wulkanizaty S_8 + DPG odznaczają się największą twardością spośród zbadanych przez mnie elastomerów, co potwierdza możliwość największej gęstości usieciowania w tym przypadku. Zgodnie z wynikami analizy XPS (tabela 3), w ich fizycznej warstwie wierzchniej znajduje się zdecydowanie najwięcej atomów siarki, które mogą wchodzić w skład węzłów sieci przestrzennej. Niewielkie różnice w przebiegu krzywych twardości pozostałych wulkanizatów siarkowych (krzywe 1—3) pozostają w zgodzie ze składem chemicznym ich warstwy wierzchniej. W literaturze przedmiotu można znaleźć doniesienia na temat gradientu twardości polimerów [33, 34]. Różnice twardości nie przekraczały jednak nigdy kilkudziesięciu %, podczas gdy w przypadku polimerów poddanych np. fotosieciowaniu mogą one sięgać nawet kilkuset % [22]. Najprawdopodobniej przyczyną występowania gradientu twardości jest wzrost gęstości usieciowania technicznej warstwy wierzchniej w porównaniu z wnętrzem materiału.



Rys. 2. Zależność mikrotwardości (H) technicznej warstwy wierzchniej wulkanizatów IR od rodzaju układu sieciującego oraz od głębokości penetracji (g_p) ($g = 2-6 \mu\text{m}$, mikroindentacja sferyczna $r = 5 \mu\text{m}$); układ sieciujący: 1 — DCP, 2 — T, 3 — S_8 + MBT, 4 — S_8 + DPG

Fig. 2. Microhardness (H) of technical surface layer of IR in relation to crosslinking system nature and penetration depth ($g = 2-6 \mu\text{m}$, spherical microindentation, $r = 5 \mu\text{m}$); crosslinking system: 1 — DCP, 2 — T, 3 — S_8 + MBT, 4 — S_8 + DPG

Za taką interpretacją przemawiałyby wyniki badań, dotyczących żywicy poliestrowej [22].

Bezpośredni pomiar gęstości usieciowania technicznej warstwy wierzchniej wulkanizatu grubości kilku nm jest bardzo trudny [35].

Występowanie gradientu gęstości usieciowania może być tu spowodowane wieloma czynnikami, z których najważniejsze to:

- migracja małowcząsteczkowych składników układu sieciującego ku powierzchni materiału,
- przegrupowanie polisiarczkowych węzłów sieci z utworzeniem większej liczby węzłów monosiarczkowych (tzw. dojrzewanie sieci) [26],
- mała przewodność cieplna, prowadząca do gradientu rozkładu temperatury wulkanizacji.

W przypadku IR można natomiast wykluczyć wzrost twardości warstwy wierzchniej materiału spowodowany procesami starzenia termooksydacyjnego [27]. W świetle uzyskanych wyników pierwszy z wymienionych czynników nie odgrywa żadnej roli. Najprawdopodobniej decydującym jest drugi z nich, związany ze zmianą struktury sieci przestrzennej. Badania dotyczące trzeciego czynnika, czyli wpływu rozkładu temperatury na gradient gęstości usieciowania elastomerów, będą przedmiotem odrębnej publikacji.

O zdolności materiałów do rozpraszania energii, bardzo istotnego parametru również z tribologicznego punktu widzenia, świadczy wartość stosunku ich twardości do modułu Younga — H/E [36, 37]; wraz ze wzrostem H/E zdolność ta maleje. Rzymski dowodzi, że moduł dynamiczny oraz zdolność wulkanizatu do rozpraszania energii (pomiar w masie) zależą przede wszystkim od stopnia usieciowania kauczuku [38].

Stwierdza on, że w szerokim zakresie gęstości sieci przestrzennej rodzaj zastosowanego zespołu sieciującego nie wywiera istotnego wpływu na właściwości dynamiczne. Ślusarski wymienia natomiast jako istotny parametr wartość ciężaru cząsteczkowego fragmentu łańcucha polimeru znajdującego się pomiędzy węzłami [19].

Zależność właściwości mechanicznych technicznej warstwy wierzchniej omawianych w tym artykule elastomerów od głębokości przedstawia tabela 6.

Tabela 6. Zależność właściwości mechanicznych technicznej warstwy wierzchniej wulkanizatów od głębokości

Table 6. Mechanical property data of technical surface layer in relation to penetration depth ($g = 2-6 \mu\text{m}$, spherical microindentation, $r = 5 \mu\text{m}$)

Symbol mieszanki	Właściwości		
	H, MPa	σ , MPa ¹⁾	H/E
głębokość ok. 6 μm			
DCP	4,0	4,3	3,4
T	2,0	4,3	5,3
S ₈ + MBT	3,0	2,7	0,9
S ₈ + DPG	4,0	8,2	1,5
głębokość ok. 5 μm			
DCP	4,0	2,7	3,4
T	3,0	1,8	5,1
S ₈ + MBT	3,0	2,0	0,7
S ₈ + DPG	8,5	6,3	3,3
głębokość ok. 4 μm			
DCP	7,0	1,5	2,0
T	4,0	1,3	0,3
S ₈ + MBT	4,5	1,4	0,3
S ₈ + DPG	19,0	1,5	12,6
głębokość ok. 3 μm			
DCP	13,0	1,2	2,0
T	6,0	1,1	0,2
S ₈ + MBT	6,0	1,1	0,4
S ₈ + DPG	25,0	1,5	16,6
głębokość ok. 2 μm			
DCP	—	—	—
T	10,0	0,8	0,2
S ₈ + MBT	7,5	0,9	0,5
S ₈ + DPG	—	—	—

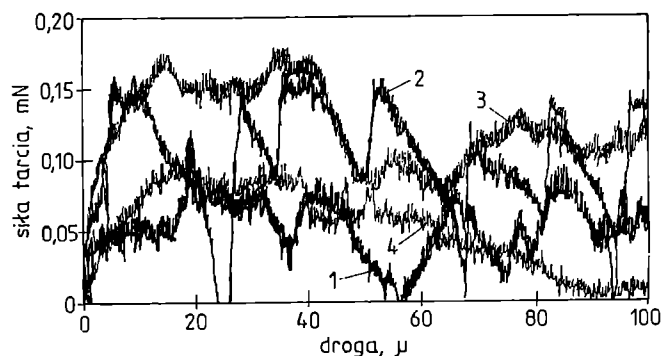
¹⁾ σ — naprężenie przy ściskaniu.

Właściwości tribologiczne wulkanizatów

O tarcu materiałów polimerowych decydują zarówno właściwości histeryzyczne, jak i adhezyjne, zwłaszcza ich warstwy wierzchniej [3, 4]. Z moich wcześniejszych badań prowadzonych w skali makroskopowej wynika, że w przypadku elastomerów decydującą rolę odgrywa jednak składowa histeryzyczna a nie adhezyjna siły tarcia

[39]. Największym współczynnikiem tarcia odznaczają się wulkanizaty polisiarczkowe z labilnymi węzłami sieci przestrzennej i o największej zdolności do akumulacji energii [40]. Świadczy to o istotnym wpływie budowy węzłów sieci na właściwości dynamiczne wulkanizatorów o zbliżonej gęstości usieciowania [41].

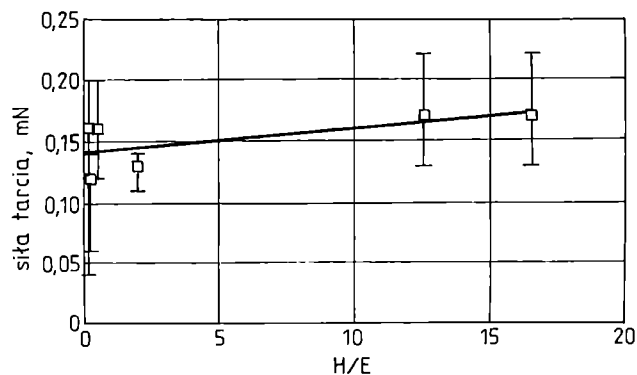
Badania wykonane w mikroskali wskazują, że w tym przypadku tarcie zachodzi zgodnie z mechanizmem adhezyjnym *stick-slip* [1] (rys. 3). Krzywe doświadczalne



Rys. 3. Tarcie wulkanizatów IR w mikroskali; warunki pomiaru: $P = 0,2 \text{ mN}$; $v = 100 \text{ nm/s}$; $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$; kulka stalowa $r = 5 \mu\text{m}$ — płaszczyzna. Symbole wulkanizatów wg tabeli 1: krzywa 1 — T, 2 — S₈ + MBT, 3 — S₈ + DPG, 4 — DCP
Fig. 3. Microfriction of IR vulcanizates (measuring conditions: $P = 0.2 \text{ mN}$; $v = 100 \text{ nm/s}$; $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$; steel ball $r = 5 \mu\text{m}$, plane); (for symbols of vulcanizates, see Table 1); curve 1 — T, 2 — S₈ + MBT, 3 — S₈ + DPG, 4 — DCP

przybierają charakterystyczny kształt piły, a największym tarcie odznaczają się wulkanizaty o największej wartości swobodnej energii powierzchniowej.

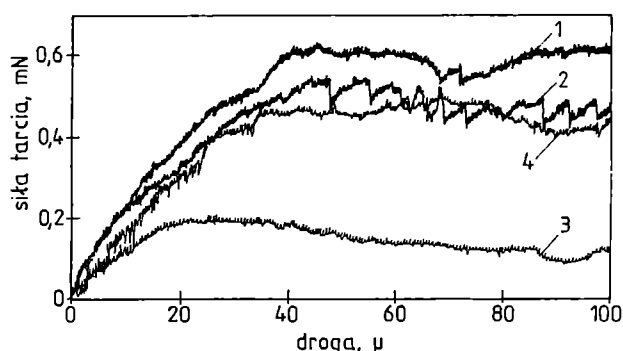
Usztywnienie technicznej warstwy wierzchniej (zmiana stosunku H/E nie wywiera wpływu na wartość siły tarcia elastomerów (rys. 4). Może mieć ono jednak decy-



Rys. 4. Adhezyjny charakter tarcia elastomerów w mikroskali; zależność siły tarcia (μ) od stosunku H/E; warunki pomiaru jak na rys. 3, mikroindentacja sferyczna $r = 5 \mu\text{m}$
Fig. 4. The adhesive nature of microfriction; friction force $\mu = f(H/E)$ (for measuring conditions, see Fig. 3)

dujące znaczenie z punktu widzenia podatności na inicjowanie mikropęknięć w warstwie wierzchniej i w konsekwencji — zużycia ściernego materiału. Z tego też powodu wartość parametru H/E jest bardzo ważna i pozostaje przedmiotem moich dalszych badań.

Interesujących obserwacji dokonałem badając siłę tarcia wulkanizatów IR, których warstwę wierzchnią poddałem wcześniej ekstrakcji mieszaniną etanolu z acetonem (rys. 5). Usunięcie z powierzchni elastomerów



Rys. 5. Tarcie w mikroskali wulkanizatów poddanych ekstrakcji mieszaniną etanol/aceton; warunki pomiaru i oznaczenie krzywych jak na rys. 3

Fig. 5. Microfriction of extracted vulcanizates (for measuring conditions and curve symbols, see Fig. 3)

małocząsteczkowych produktów wulkanizacji, głównie soli cynku, które spełniały funkcję swego rodzaju smaru, spowodowało wydatne zwiększenie siły tarcia (por. rys. 3), upodabniając mechanizm tarcia do wcześniej opisanego mechanizmu obowiązującego w skali makroskopowej [32, 41]. Jednak nie jest to jedyna różnica. W wyniku ekstrakcji, wulkanizaty o większym stopniu siarczkowości węzłów sieci odznaczają się mniejszym tarcieniem (por. krzywa 3 na rys. 5) niż wulkanizaty zawierające węzły monosiarczkowe (por. krzywa 1 na rys. 5). W trakcie wulkanizacji kauczuku zachodzą nie tylko akty tworzenia i degradacji węzłów sieci przestrzennej, ale także przegrupowania utworzonych już węzłów sieci, zwłaszcza w fizycznej warstwie wierzchniej elastomeru. W wyniku wspomnianego już „dojrzwania” wulkanizatów siarczkowych dochodzi do wzrostu liczby węzłów monosiarczkowych kosztem zmniejszenia liczby atomów siarki w pozostałych węzłach sieci.

WNIOSKI

Z przedstawionych powyżej danych wynikają następujące wnioski:

— Migracja powierzchniowa małocząsteczkowych składników układu sieciującego i produktów powstałych w procesie wulkanizacji zmienia wyraźnie charakter powierzchni wulkanizatów. Zmiany te do-

tyczą nie tylko polarności [31, 32], ale również charakteru geometrycznego i morfologii.

— Wulkanizaty *cis*-1,4-poliizoprenu odznaczają się ponadto powierzchniowym gradientem twardości — najprawdopodobniej odpowiadającym gradientowi gęstości usieciowania — spowodowanym migracją małocząsteczkowych składników zespołu sieciującego ku powierzchni materiału, modyfikacją budowy węzłów sieci przestrzennej („dojrzwianie”, degradacja) oraz małą przewodnością cieplną elastomeru.

— W przeciwieństwie do badań w skali makroskopowej, gdzie dominującą rolę odgrywa histereza, o tarcu IR w mikroskali decyduje składowa adhezyjna siły tarcia. Polarność powierzchni wulkanizatów ma więc ogromne znaczenie. Wraz ze wzrostem stopnia siarczkowości węzłów sieci przestrzennej IR tarcie wulkanizatów w mikroskali rośnie, podczas gdy w skali makroskopowej maleje.

— Ekstrakcja z powierzchni elastomerów substancji małocząsteczkowych, spełniających funkcję smaru (głównie soli cynku), powoduje przesunięcie adhezyjnego charakteru tarcia w mikroskali w kierunku mechanizmu histerezyjnego, charakterystycznego dla skali makroskopowej.

— Czynnikiem sprzyjającym zmniejszeniu tarcia, niezależnie od skali tego zjawiska, stanowi zdolność materiału do akumulacji energii. Stosunek twardości do modułu Younga (H/E) technicznej warstwy wierzchniej IR ($g = 2\text{--}6\ \mu\text{m}$) zwiększa się wraz ze wzrostem stopnia siarczkowości węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów, zgodnie z kierunkiem rosnącej histerezy materiału.

— Z punktu widzenia trwałości wulkanizatu, bardziej istotne od tarcia jest zużycie ściernego materiału. Nadmierna twardość może być przyczyną inicjowania mikropęknięć w warstwie wierzchniej elastomerów, co stanowi etap wstępny procesu zużycia ściernego.

Praca zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 013/T08/39 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- Schallamach A.: *Wear* 1957, 1, 384.
- Schallamach A.: *Wear* 1971, 17, 301.
- Moore D. F.: „The Friction and Lubrication of Elastomers”, Pergamon Press Ltd., Oxford (W. Brytania) 1975, str. 12—29.
- Roberts A. D.: *Rubber Chem. Technol.* 1979, 52, 23.
- Barquins M., Felder E.: „Proc. 5th Nordic Symp. on Tribology” «NORDTRIB’89», Espoo (Finlandia) 1989, t. 3, 295.
- Barquins M.: *J. Nat. Rubber Res.* 1990, 5, 199.
- Barquins M.: *Wear* 1992, 158, 87.
- Roberts A. D.: *Rubber Chem. Technol.* 1992, 65, 673.
- Extrand C. W., Gent A. N.: *Rubber Chem. Technol.* 1988, 61, 688.

10. Extrand C. W., Gent A. N., Kaang S. Y.: *Rubber Chem. Technol.* 1991, **64**, 108.
11. Ganghoffer J.-F., Gent A. N.: *J. Adhesion* 1995, **48**, 75.
12. Klüppel M., Heinrich G.: *Rubber Chem. Technol.* 2000, **73**, 578.
13. Berger H.-R., Heinrich G.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2000, **53**, 200.
14. Barnard D., Baker C. S. L., Wallace I. R.: *Rubber Chem. Technol.* 1985, **58**, 740.
15. Futamura S.: *Angew. Makromol. Chem.* 1996, **240**, 137.
16. Bieliński D., Ślusarski L.: „Poradnik Tribologii i Tribotechniki”; wkładka do czasopisma *Tribologia* 1999, **29**, str. 173—186.
17. Ślusarski L., Michalak J.: *Polimery* 1985, **30**, 62.
18. Ślusarski L.: *Zeszyty Naukowe P.Ł.* 1986, **86** — rozprawa habilitacyjna.
19. Ślusarski L.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1992, **9**, 705.
20. „Nano Test 600 User Guide”, Micromaterials Ltd., Wrexham (W. Brytania) 2000.
21. Oliver W. C., Pharr G. M.: *J. Mater. Res.* 1992, **7**, 1564.
22. Bieliński D., Głąb P., Ślusarski L.: *Polimery* 2001, **46**, 494.
23. Briggs D., Seah M. P.: „Practical Surface Analysis” 2. wyd., t. 1., J. Wiley & Sons, Chichester (W. Brytania) 1992, str. 359.
24. Evans S.: *Surface Interface Anal.* 1991, **17**, 85.
25. www.micromaterials.co.uk
26. Boochathum P., Prajudtake W.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 417.
27. Dogadkin B. A.: „Chemia Elastomerów”, WNT, Warszawa 1976, str. 313—316.
28. "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances" (red. Bateman L.) MacLaren & Sons, Londyn 1963, str. 449—561.
29. Jasiński R.: *J. Polym. Sci; Polym. Lett.* 1988, **26**, 473.
30. Bieliński D., Ślusarski L., Chapel J.-P., Boiteux G., Parasiewicz W.: „Proc. Macro-IUPAC'2000”, Warszawa 2000, str. 233.
31. Zaborski M., Ruciński J., Bieliński D.: *Polimery* 1991, **36**, 109.
32. Uniszewski M.: „Wpływ gęstości usieciowania i budowy węzłów sieci elastomeru na siłę tarcia”, praca dyplomowa, Instytut Polimerów P.Ł., Łódź 2000.
33. Balta Calleja F. J., Baranowska J., Rueda D. R., Bayer R. K.: *J. Mater. Sci.* 1993, **28**, 6074.
34. Flores A., Bayer R. K., Krawietz K., Balta Calleja F. J.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 2000, **B39**, 749.
35. Kuczyński J., Michalak K.: „Oznaczanie gęstości usieciowania elastomeru”, instrukcja do Laboratorium z Technologii Gumy, Instytut Polimerów P.Ł., Łódź 1985.
36. Lawn B. R., Howes V. R.: *J. Mater. Sci.* 1981, **16**, 2745.
37. Leyland A., Matthews A.: *Wear* 2000, **246**, 1.
38. Rzymiski W.: *Polimery* 1991, **36**, 409.
39. Ślusarski L., Bieliński D., Affrossman S., Pethrick R. A.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1998, **6**, 429.
40. Fath M. A.: *Rubber World* 1993, **208**, 22.
41. Bieliński D., Ślusarski L.: „Proc. Ist World Congress on Tribology”, Londyn 1998, Abstract Book, str. 319.

Otrzymano 2 IV 2001 r.