УДК 621.893:620.178.16

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОРОЗОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ

© 2019 г. П. О. Буковский^{*a*}, А. В. Морозов^{*a*,*}, Н. Н. Петрова^{*b*}, Е. Н. Тимофеева^{*b*}

^а Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия ^b Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия *e-mail: morozovalexei@mail.ru

> Поступила в редакцию 04.06.2019 г. После доработки 01.07.2019 г. Принята к публикации 06.07.2019 г.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) на трибологические свойства морозостойкой резины на основе эпихлоргидринового каучука. Коэффициент трения скольжения определялся на лабораторном трибометре по схеме контакта резиновое кольцо – гладкий стальной диск. Резиновые образцы испытывались в условиях сухого трения в диапазонах нормальных давлений 0.1...0.4 МПа, скоростей скольжения 1...100 мм/с при двух значениях объемной температуры 23 и -25°C. Интенсивность изнашивания образцов определялась при температуре 23°C, давлении 0.4 МПа и скорости скольжения 10 мм/с. В качестве контртела в опытах по оценке износостойкости использовалась наждачная бумага из карбида кремния с зернистостью 120 и 250 мкм. В работе было получено: наполнение УНТ исследуемых резин приводит к повышению их износостойкости. Установлено кратное снижение скорости изнашивания при наполнении резины малым количеством УНТ (1-2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука), а также улучшение физико-механических характеристик при сохранении высокой морозостойкости. Добавление в исследуемые резины УНТ не оказывает влияние на статический коэффициент трения.

Ключевые слова: трение резины, арктические материалы, нанотрубки, морозостойкие уплотнения, эпихлоргидриновый каучук, износостойкость

DOI: 10.1134/S0572329919060059

1. Введение. В последнее время в развитых странах возник стойкий научно-практический интерес к исследованиям и разработкам материалов для обеспечения разведки и добычи газа и нефти, месторождения которых расположены в северных и Арктических регионах нашего мира. Так, например, в США и Норвегии были запущены проекты с так называемым направлением — "Арктические материалы". В частности, в Норвегии [1] начаты работы по разработке новых резин с улучшенной стойкостью к низким температурам, при этом основной задачей при создании материалов является сохранение высокоэластичности при низких отрицательных температурах и обеспечение набора эксплуатационных свойств резин, используемых в деталях, узлах и машинах при разведке и добычи энергетических ресурсов. В России ввиду наличия обширных регионов Крайнего Севера работы по разработке морозостойких резина ведутся многими специалистами в разных научных школах. Так, например, в монографии М.Ф. Бухиной и С.К. Курлянда [2] отмечается, что основными физическими процес-

сам определяющими морозостойкость резины являются кристаллизация и стеклование, при этом в зависимости от положения температурного интервала в котором наблюдается кристаллизация или стеклование, а также скорости кристаллизации один процесс может доминировать над другим. Из этого следует, что одним из путей создания морозостойких резин — использование каучуков, в которых процесс стеклования проходит при низких отрицательных температурах и затруднена кристаллизация.

В классических трудах Ю.С. Липатова и его учеников была показана принципиальная возможность усиления кристаллизирующихся полимеров малыми добавками наполнителей. Так, например, в работах специалистов Якутской школы химиков С.Н. Попова, А.А. Охлопковой, Н.Н. Петровой [3–5] и др. были разработаны эластомеры с наполнителями различной природы: порошки политетрафторэтилена, цеолитов, алмазов и т.д. С появлением новых синтетических каучуков или модификаторов трения (базальтовые волокна, сверхвысокомолекулярный полиэтилен) появляются новые работы в этой области [6, 7].

Одним из современных наполнителей являются углеродные нанотрубки (УНТ). В работах [8, 9] исследуется перспективность применения одностенных углеродных нанотрубок на свойства протекторной резиновой смеси автомобильной шины. Авторы делают ряд выводов: введение в резиновую смесь УНТ приводит к увеличению когезионной прочности и снижению истираемости, росту условного напряжение при 100% и 300% удлинении, повышению стойкости к тепловому старению.

Цель данной работы состоит в изучении влияния модификации углеродными нанотрубками морозостойкой резины на коэффициент трения (статический и динамический) и износостойкость, а также оценить влияние наполнителя на эксплуатационные свойства исследуемой резины.

2. Исследуемые материалы. В работе исследовались образцы резины, изготовленные на основе эпихлоргидринового каучука (ЭПХГ) марки Hydrin T6000 (Zeon, Япония), который представляет собой терполимер эпихлоргидрина, пропиленоксида и аллилглицидилового эфира. Это новый для российского рынка эластомер уплотнительного назначения, обладающий высокой морозостойкостью ($T_{\rm C} = -60^{\circ}$ C). Резиновые образцы содержали все необходимые для их получения ингредиенты (диспергаторы, активаторы, ускорители вулканизации, сера, наполнитель) и отличались между собой количеством углеродных нанотрубок (ω), введенных в рецептуру в количестве от 0.1 до 10 массовых частей на 100 массовых частей каучука. Применяющиеся в работе УНТ представляли собой функционализированные кислородом многостенные нанотрубки (Research Center for Radiation Application, Китай) со средним диаметром 20–50 нм. Перед введением в ЭПХГ углеродные трубки активировались путем обработки ультразвуком.

Физико-механические свойства полученных образцов резин определяли в соответствии со стандартной методикой (ГОСТ 270-84) на разрывной машине Autograph AGS-J (Shimadzu, Япония). В табл. 1 приведены значения относительного удлинения $\varepsilon_{\rm p}$, условной прочности при растяжении $f_{\rm p}$, модуля упругости при 100% растяжении f_{100} . Морозостойкость оценивали в соответствии с ГОСТ 13808-79, определяя коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия. Температуру стеклования резин определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (DSC 204F1 Phoenix, NETZSCH).

Контртело представляло собой диск из нержавеющей стали с гладкой поверхностью, отполированной при помощи шлифовальной машины Struers до шероховатости по Ra = 0.02 мкм.

3. Эксперимент. Экспериментальное исследование коэффициента трения и износостойкости проводилось на лабораторном трибометре по схеме кольцо—диск. Принципиальная схема контакта и описание работы трибометра представлено в работе [7].

№ образца	00, мас. ч. на 100 мас. ч.	f_p , МПа	<i>f</i> ₁₀₀ , МПа	ε _p , %	Потеря веса при различной зернистости контртела, мг	
					120 мкм	250 мкм
1	0	10.3	3.6	346	456 ± 5	585 ± 1
2	1	12.7	5.4	401	343 ± 12	445 ± 4
3	2	16.5	5.8	302	267 ± 13	332 ± 36
4	10	15.5	8.7	256	253 ± 21	347 ± 7

Таблица 1

Для определение статического (покоя) коэффициента трения (μ_0) были проведены серии экспериментов, в которых нормальная нагрузка и скорость скольжения поддерживались постоянными. На рис. 1,а представлена типичная зависимость динамического коэффициента трения μ от пути трения L при однонаправленном вращательном движении контртела относительно неподвижного резинового образца. Для определения статического коэффициента трения фиксировался момент перехода от состояния покоя в состояние скольжения взаимодействующих поверхностей испытываемой пары трения. Анализ полученных результатов показал: для всего диапазона скоростей система измерения трибометра позволяет записывать процесс трения в переходный период от состояния покоя в состояние скольжения, при этом наблюдается зависимость коэффициента трения от скорости скольжения. В настоящей работе исследование влияния скорости скольжения на статический коэффициент трения было проведено для двух отличающихся на порядок скоростей скольжения, равных 0.1 и 1 мм/с.

Испытание образцов для определения динамического коэффициента трения скольжения μ осуществлялось в автоматическом режиме по заданной оператором программе, при этом для испытания одного резинового образца выполнялись 54 теста, соответствующие 3 уровням давлений *P*, варьируемых от 0.1 до 0.4 МПа, 9 скоростям скольжения *V*, изменяемых в диапазоне от 0.1 до 100 мм/с и двум температурам *T*, отрицательной -25° С и комнатной 23° С. Пошаговое описание процедуры автоматического испытания и обработки полученных результатов представлено в работе [7]. Отметим, что в результате выполнения одного теста получается зависимость коэффициента трения от пути трения, значения которого определялись на основе данных о величине угла поворота контртела,



значения которого регистрировались аппаратными средствами прибора с точностью 0.18°. При этом, определение динамического коэффициента трения производилось на том участке пути трения, на котором наблюдалось установившиеся относительное скольжение резинового образца относительно контртела.

В данной работе для получения воспроизводимых и достоверных результатов используется трехкратное повторение опытов, на основе которых по методу среднего квадратичного отклонения вычисляются средние значения коэффициентов трения.

Подчеркнем, что для придания равномерности геометрии поверхности резины, удаления загрязнений и поверхностных пленок, приобретенных в процессе ее вулканизации в пресс форме перед началом испытаний образцы, были предварительно притерты на наждачной бумаге с зернистостью 120 мкм. Процедура притирки заключалась в выполнении единичного автоматического испытания образца при комнатной температуре ($T = 23^{\circ}$ C), 3-х уровнях давлений и 9-и скоростях скольжения.

Испытание образцов на износ осуществлялось в автоматическом режиме, при этом в процессе теста нормальная нагрузка F = 422.2 Н и скорость скольжения V = 10 мм/с поддерживались постоянными. Оценки интенсивности изнашивания резиновых образцов І осуществляли при комнатной температуре. С целью устранения неопределенностей, связанных с микроприработкой при заданном уровне удельной нагрузки образцы резины, предварительно притирали. При этом проведенные серии опытов показали: начиная с пути трения равного 0.5 м, скорость износа стабилизируется, что свидетельствует о начале установившегося режима изнашивания. По окончании микроприработки образцы обдували сжатым воздухом с целью удаления частиц износа и термостатировали при комнатной температуре, затем взвешивали на аналитических весах 770-14 (Kern, Германия) с точностью 0,1 мг. Очистка поверхности образцов растворителями и моющими средствами, в том числе водой, не проводилась, так как исследуемые образцы резины имели относительно высокую гигроскопичность. Истирание образцов резины выполняется на пути трения L равном 4 м. После проведения испытаний образцы термостатировали при комнатной температуре, а затем взвешивали. По результатам взвешивания образцов до и после испытания определяли потерю массы (*m*), затем рассчитывали интенсивность изнашивания $I = m/(\rho SL)$, где $\rho =$ = 1.21 г/см³ – плотность резины, *S* – контурная площадь контакта, которая для всех образцов резины считается постоянной и равна 10.55см².

4. Анализ результатов. На диаграмме (рис. 1,b) приведены результаты испытаний образцов резины, демонстрирующие, как влияет увеличение концентрации углеродных нанотрубок в образце на статический коэффициент трения μ_{o} , где скорость относительного смещения равна 0.1 и 10 мм/с – заштрихованные и пустые столбцы соответственно. Данные приведены для двух различных температур, как указано. F = 422.2 H, V = 0.1 мм/с.

Анализ данных показывает, что при объемной температуре образцов 23° C статический коэффициент трения с увеличением концентрации УНТ практически не изменяется, т.е. относительно стабилен в пределах статистической погрешности измерений. При температуре испытаний образцов равной -25° C значительных изменений статического коэффициента трения с ростом концентрации УНТ для резин на основе ЭПХГ не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод: существенных изменений уровня трения покоя наполнение УНТ исследуемых образцов резин не происходит.

Зависимости динамического коэффициента трения μ от скорости скольжения V представлены на рис. 2 для нормального давления P = 0.1 МПа (а) и P = 0.4 МПа (b) и двух различных температур $T = 23^{\circ}$ С сплошная линия и $T = -25^{\circ}$ С пунктирная линия, где 1-4 — номера образцов. Испытания образцов резин были проведены при трех уровнях давлений, однако с целью удобного анализа данных на рис. 2 представлены результаты для двух крайних давлений 0.1 и 0.4 МПа. При этом результаты измерений динамического коэффициента трения для образцов резины с малыми концентрация-



ми УНТ (образцы 2 и 3) близки между собой, поэтому на рис. 2 отображены результаты только для образца 2.

Анализ данных показывает, что при объемной температуре резины 23°C динамический коэффициент трения увеличивается с ростом скорости скольжения, а в диапазоне скоростей скольжения 10...100 мм/с наблюдается увеличение динамического коэффициента трения с повышением концентрации УНТ в исследуемых образцах. В работе [10] отмечается, что при взаимодействии низкомодульной резины с гладкой, твердой и сухой поверхностью в основном реализуется адгезионный механизм трения, который сохраняется в процессе трения до тех пор, пока износ и гидродинамические эффекты на поверхности резины пренебрежимо малы. Из данных работы [11] следует, что поверхность эластомеров на основе ЭПХГ каучука, модифицированного УНТ после испытаний на трение и износ в аналогичных данному исследованию режимах испытаний, имеет менее поврежденную и более гладкую структуру поверхности, чем образцы резины без УНТ. Более того, проведенные авторами исследования по оценке адгезионных свойств поверхности ЭПХГ резины указывают на увеличение адгезии при добавлении УНТ в образцы. Следует отметить, что данные проведенных исследований коррелируют с результатами испытаний на износ, полученными в настоящей работе. Таким образом, можно сделать вывод: увеличение динамического коэффициента трения с ростом скорости скольжения объясняется адгезионным механизмом трения, а увеличение коэффициента трения при повышении концентрации УНТ в резине объясняется уменьшением ее шероховатости, что способствует усилению адгезионного трения по мере возрастания скорости. Следует отметить, что согласно работе [11] влияние адгезии усиливается еще и за счет роста адгезионных сил в исследуемом контакте с повышением концентрации УНТ в эластомере.

Данные, представленные на рис. 2, демонстрируют, что при понижении температуры резины до –25°С увеличение коэффициента трения с ростом концентрации УНТ распространяется на больший диапазон скоростей. Причем коэффициент трения плавно повышается до своего максимума, после которого происходит плавное понижение коэффициента трения. Данное поведение, характерное для резин, впервые описано в [12], который показал, что для вязкоупругих материалов коэффициент трения с увеличением скорости скольжения изменяется по кривой с максимумом, при этом пик значений коэффициента трения будет смещаться в зависимости от температуры эластомера.

Из анализа данных рис. 2 следует, что коэффициент трения слабо зависит от нормальной нагрузки. Согласно данным работы [13] с увеличением нагрузки следует ожидать уменьшение коэффициента трения, однако поверхность резины в упомянутом



исследовании не притиралась на наждачной бумаге. Поверхность резины, имеющая приобретенную вследствие приработки микрошероховатость позволяет получить эмпирические результаты, указывающие на незначительное влияние изменения нагрузки на коэффициент трения в исследуемом диапазоне давлений.

Результаты испытаний по оценке износостойкости, для всех исследуемых образцов резины, полученные на пути трения 4 м, удельном давлении P = 0.4 МПа и температуре $T = 23^{\circ}$ С, представлены в табл. 1. Полученные данные были рассчитаны на основе измерений потери веса из трех опытов. Контртелом в исследованиях являлась наждачная бумага с зернистостью 120 и 250 мкм. Для оценки влияния концентрации УНТ ω и микрогеометрии опорной поверхности (I – наждачная бумага с зернистостью 120 мкм) на интенсивность изнашивания I резиновых образцов, построили график ее зависимости от концентрации УНТ (рис. 3), используя данные табл. 1 и уравнение $I = m/(\rho SL)$.

Анализ результатов показывает, что повышение концентрации УНТ в резине приводит к увеличению ее износостойкости. Наряду с этим, уменьшение размера абразивных зерен контробразца снижает интенсивность изнашивания. Как отмечается в работе [14], такое поведение связано с уменьшением энергии раздира (образования трещин) на менее шероховатых поверхностях. Снижение интенсивности изнашивания данных резин по мере увеличения содержания углеродных нанотрубок коррелирует с увеличением их прочности и модуля упругости (табл. 1), значения которых достигаются за счет более равномерного распределения углеродных нанотрубок в эластомерной матрице. При модификации резин выбраны функционализированные кислородом УНТ (содержание кислорода в них составляло до 10% мас.), что обуславливает высокий уровень их взаимодействия с макромолекулами каучука, содержащими в основной цепи атомы кислорода. Оптимальный уровень эксплуатационных характеристик исследованных резин обеспечивает введение 1÷2 мас. ч. УНТ в эпихлоргидриновый каучук. При указанных концентрациях наблюдается сбалансированное сочетание высоких физико-механических характеристик, износостойкости, морозостойкости. Температура стеклования для образцов резин с малым количеством УНТ составляет -57...-58°С, а коэффициент морозостойкости, определенный при -50°С, лежит в интервале 0.41...0.48.

5. Заключение. Введение в состав исследуемой резины углеродных нанотрубок приводит к повышению износостойкости, причем возможно добиться кратного снижения скорости изнашивания при наполнении резины малым количеством

УНТ (1...2 мас. ч. на 100 мас. ч. эпихлоргидринового каучука). Данная резина обладает высоким уровнем физико-механических характеристик и морозостойкостью, что позволяет рекомендовать ее для широкого применения в экстремальных климатических условиях Севера, в том числе для изготовления изделий, работающих в режиме абразивного износа. Отметим, что в работе в качестве контртела используется наждачная бумага, позволяющая провести сравнительные испытания в некотором идеализированном предельном режиме. Данное обстоятельство позволяет в обозримые сроки изучить влияния наполнителя (УНТ) на сопротивление истиранию резины, а также оценить влияние размера абразивных зерен на скорость этого процесса.

Динамический коэффициент трения в диапазоне скоростей скольжения 10...100 мм/с увеличивается с повышением концентрации УНТ в резиновых образцах. Сопоставляя полученные результаты с данными об изнашивании, которые свидетельствуют о снижении количества дефектов и шероховатости поверхности резины с повышением концентрации УНТ, можно сделать вывод: механизм трения носит адгезионный характер, который сохраняется в процессе изнашивания образцов резины с более высокой концентрацией УНТ, то есть износостойкостью.

Наполнение исследуемых резин УНТ фактически не оказывает влияние на статический (покоя) коэффициент трения.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-08-00615).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Diaz R., Gaarder R.H., Olafsen K. Elastomeric Materials for Harsh Arctic Environments // Proceedings of the Twenty-third International Offshore and Polar Engineering Anchorage. 2013. P. 250–256.
- 2. Bukhina M.F., Kurlyand S.K. Low-Temperature Behaviour of Elastomers. New Concepts in Polymer Science. Leiden, Boston. Brill NV, Leiden, The Netherlands, 2007. 187 p.
- 3. Попов С.Н. Морозостойкие подвижные уплотнения для машин в северном исполнении. Дис. ... д-ра техн. наук. Якутск, 1996. 283 с.
- 4. Охлопкова А.А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик. Дис. ... д-ра техн. наук. Гомель, 2000. 295 с.
- 5. *Петрова Н.Н.* Принципы создания масло- и морозостойких резин и их реализация в условиях Арктического климата. Дис. ... д-ра хим. наук. Якутск, 2006. 393 с.
- 6. *Елисеев О.А., Чайкун А.М., Бузник В.М. и др.* Основные принципы построения рецептур морозостойких резин для изделий, эксплуатируемых в условиях арктического климата // Перспективные материалы. 2015. № 11. С. 5–18.
- 7. *Морозов А.В., Муравьева Т.И., Петрова Н.Н. и др.* Исследование триботехнических и адгезионных свойств морозостойких резин // Каучук и резина. 2015. № 6. С. 22–27.
- Мухтаров А.Р., Батршина Р.Р., Мохнаткин А.М. и др. Влияние функциолизации однослойных углеродных нанотрубок на свойства протекторной резиновой смеси и протектора легковой шины // Промышленное производство и использование эластомеров. 2015. № 3. С. 28–31.
- 9. Дорожкин В.П., Мухтаров А.Р., Мохнаткин А.Ми др. Основные итоги изучения влияния одностенных углеродных нанотрубок компании OCSiAl на свойства резин на основе разных каучуков и наполнителей // Каучук и резина. 2017. № 5. С. 290–297.
- 10. Le Gal A., Kluppel M. Investigation and modelling of rubber stationary friction on rough surfaces // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. № 20. P. 015007.
- 11. Shcherbakova O.O., Muravyeva T.I. Complex microscopy investigation of special purpose elastomers // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. № 443. P. 012030.
- 12. А. Гент, Дж. Уолтер. Пневматическая шина М.: НТЦ"НИИШП" 2015. 746 с.
- 13. *Морозов А.В., Петрова Н.Н.* Методика оценки коэффициента трения уплотнительных морозостойких резин // Трение и износ. 2016. № 2. С. 162–167.
- 14. Schallamach A. Abrasion of rubber // Progress of Rubber Technology. 1984. V. 46. P. 107–142.