

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛАСТОМЕРА ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ

И.С. Ташлыков¹, А.В. Касперович¹, В. Веш², Э. Вендлер², К. Йор³, Б. Элькин³

¹УО "Белорусский государственный технологический университет" 220630 Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13-а, тел.: (017)227-10-91, факс: (017)227-62-17, 226-10-75

²Университет им. Ф. Шиллера, Йена, Германия

³Институт межфазной инженерии и биотехнологии им. Й. Фраунгофера, Штутгарт, Германия

В данной работе исследовано влияние элемента-основы покрытия на свойства поверхности резины, модифицированной ионно-ассистированным осаждением покрытий в условиях саморадиации. С использованием методов РОР, атомной силовой микроскопии и измерения краевого угла смачивания изучен элементный состав, топография и смачивание дистиллированной водой поверхности резины на основе полярного каучука. Установлено, что в состав покрытий на резине входят элементы основы покрытия, углерод, кислород и компоненты резины: сера и цинк. Смачиваемость модифицированной поверхности резины зависит от материала основы покрытия и на нее влияет топография поверхности.

Введение

Для повышения долговечности манжетных уплотнений из резин на основе полярных каучуков постоянно ведется поиск новых рецептурных и технологических приемов, способствующих повышению стойкости резин к маслам, топливам и смазкам, воздушному тепловому старению, фрикционному износу и другим эксплуатационным воздействиям.

Одним из способов повышения работоспособности манжетных уплотнений вращающихся валов является использование в них гидродинамического эффекта, в результате которого происходит снижение силы трения и количества генерируемой теплоты в зоне контакта манжетных уплотнений с вращающимся валом и увеличение срока службы уплотнения [1].

Ионно-ассистированное осаждение покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС) в процессе модифицирования изделия из резины на основе полярных каучуков приводит к изменению структурного состояния и элементного состава поверхности исходной резины в граничном с покрытием слое. Поэтому ИАНПУС может влиять на физико-химические процессы, протекающие при осаждении покрытия на резину, и на эксплуатационные свойства РТИ [2].

Методика эксперимента

С использованием метода ИАНПУС покрытия на основе элементов (С, Ti, Zr, Mo) осаждались на резину на основе полярного каучука марки РС-26. Эксперименты по ионно-ассистированному нанесению покрытий на основе металлов в условиях саморадиации проводились с использованием вакуумного резонансного дугового источника [3]. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия, позволяет получить, одновременно, потоки ионов металла с плотностью I и нейтральных атомов с плотностью A . Энергия ассистирующих ионов в экспериментах была 3 до 20 кэВ, вакуум при осаждении покрытий составлял $\approx 10^{-2}$ Па.

Для изучения состава исходного и модифицированных образцов резины

применен, как и ранее [4], неразрушающий метод резерфордского обратного рассеяния (РОР). Однако в настоящей работе в экспериментах использовали ионы гелия с $E_p=1.4$ МэВ и энергетическое разрешение детектирующей системы было 17 кэВ.

Топография исходной и модифицированной поверхности резины исследовалась с применением метода атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Результаты и обсуждение

Анализ композиционного состава поверхности исходной резины и модифицированной методом ИАНПУС свидетельствует о повышенной концентрации O, S, Zn компонентов в приповерхностном слое исходной резины и о сложном композиционном составе осажденного покрытия.

Послойный элементный состав поверхности резины, модифицированной осаждением покрытия на основе Mo, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Содержание химических элементов в покрытии на основе молибдена, осажденного на резину методом ИАНПУС, полученное при моделировании экспериментального спектра РОР с применением компьютерной программы RUMP [5]

Глубина, нм	Содержание химических элементов (ат. %)						
	Mo	Zn	S	O	N	C	H
60	-	-	-	60.0	-	30.0	10.00
120	2.00	-	0.08	8.0	1.5	49.0	39.42
180	4.00	-	0.08	9.0	2.0	23.0	61.92
240	1.90	-	0.20	13.0	2.0	22.0	60.90
300	5.20	0.70	0.60	17.0	6.0	40.0	30.50
340	0.40	0.26	1.50	6.0	5.0	48.0	38.84
370	0.20	0.30	1.80	4.0	5.0	49.0	39.70
400	0.08	0.23	1.90	2.5	5.0	50.0	40.29
430	0.07	0.21	0.80	2.2	5.0	51.0	40.72
460	0.05	0.20	2.00	2.1	5.0	52.0	38.65
490	0.02	0.20	2.80	2.0	4.0	55.0	35.98
520	0.02	0.15	1.80	1.0	4.0	55.0	38.03
600	0.01	0.12	1.00	1.0	4.0	55.0	38.87
-	-	0.10	0.30	0.4	5.0	56.0	35.00

Следует отметить, что концентрация Mo в осадженных на резину покрытиях варьируется по толщине от 1.9 до 5.2 ат. % и резко снижается от ~5.0 до 0.4 ат. % в резине в области границы раздела фаз (глубина ~340 нм). Малые концентрации молибдена до 0.01 ат. % регистрируются в объеме резины на глубине ~260 нм. Последнее можно объяснить, по-видимому, имплантацией атомов молибдена в резину на начальном этапе осаждения покрытий, так как глубина регистрации атомов Mo качественно согласуется со значением проективного пробега иона молибдена с энергией 20 кэВ в резине, рассчитанного на основании установленного состава с применением программы TRIM [4].

Появление в покрытии атомов серы и цинка мы связываем с радиационным воздействием на осаждающуюся тонкую пленку и на подложку. Эффект встречной диффузии серы и цинка представляется важным как эффект "очистки" приповерхностного слоя резины от реакционноспособных элементов, что может способствовать временной стабильности свойств поверхности резины.

С применением АСМ изучалась топография поверхности исходной и модифицированной резины. При этом было установлено, что топография изучаемых поверхностей характеризуется либо "волнообразной" поверхностью с различной высотой выступов,

либо поверхностью остроугольных пирамид, рис. 1.

Мы предположили, что такое изменение топографии поверхности может влиять на изменение механизма смачивания поверхности модифицированной резины различными жидкостями по сравнению с исходной. Поэтому нами проводилось измерение краевого угла смачивания исходной и модифицированной резины в дистиллированной воде (ДВ).

Для измерения краевого угла смачивания была освоена и применена методика, описанная в [6].

На рис. 2 представлены данные о смачивании поверхности исходной и модифицированной резины ДВ.

Так, краевой угол смачивания θ изучаемой поверхности исходной резины ДВ составляет ~90° и может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от элемента-основы покрытия. Угол θ составляет 62° и 74° при нанесении капли ДВ на резину, модифицированную осаждением покрытий на основе молибдена и углерода, что соответствует относительному увеличению смачиваемости на ~45 % и ~22 % соответственно, тогда как для покрытий на основе Zr и Ti угол смачивания больше, чем у исходной резины и составляет от 91° до 98°.

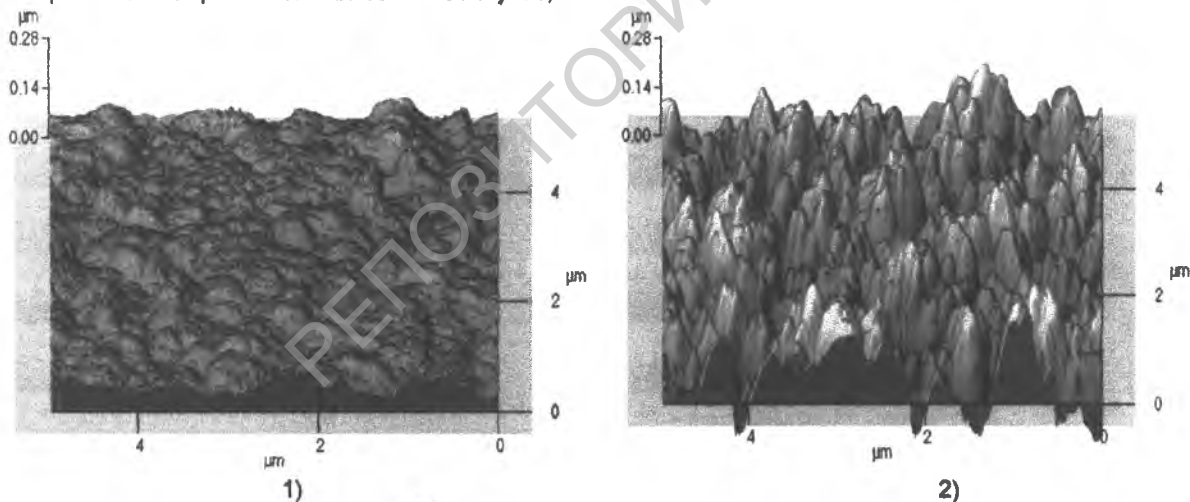


Рис. 1. Топография поверхности: 1) исходной резины; 2) резины, модифицированной осаждением покрытия на основе Mo

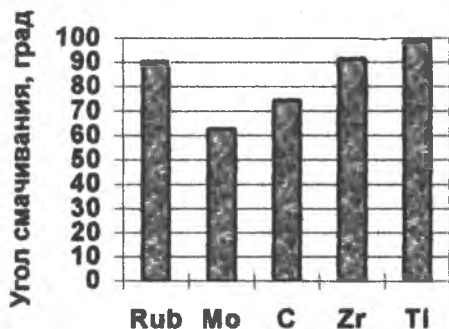


Рис. 2. Значения угла смачивания θ поверхности исходной и модифицированной резины ДВ

Представленные результаты экспериментального изучения смачивания дистиллированной водой поверхности исходной и модифицированной резины позволяет сделать вывод о возможности управления гидрофобностью и гидрофильностью рабочей поверхности РТИ, осаждением на нее тех или иных покрытий.

Т.е. в конструкциях манжетных уплотнений в зоне трения на модифицированной поверхности может образовываться в большей или меньшей степени жидкостная пленка, в результате чего за счет энергии вращающегося вала возникает гидродинамический напор, противодействующий давлению, вызывающему утечку

герметизируемой среды. Гидродинамический напор создается топографией покрытия, нанесенного на контактную с вращающимся валом поверхность уплотнения. В результате можно ожидать снижение силы трения и количества генерируемой теплоты в зоне контакта манжетных уплотнений с вращающимся валом и увеличение срока службы уплотнения.

Заключение

Выполнены исследования композиционного состава покрытий на основе С, Ti, Zr, Mo осажденных на резину при ионном ассистировании в условиях саморадиации. Изучена топография исходной и модифицированной поверхности резины, что способствует пониманию, обнаруженного ранее эффекта изменения гидрофобности и гидрофильности модифицированной поверхности резины в рабочей среде. Обнаружена различная способность элементосодержащих покрытий взаимодействовать с компонентами резины. Осаждение методом ИАНПУС покрытий на основе разных элементов может быть применено для регулирования

гидрофобности и гидрофильности рабочей поверхности РТИ, а следовательно рабочим ресурсом РТИ.

Список литературы

1. Современное состояние и приоритеты развития мирового производства неформовых и формовых РТИ / Аналитическая обзорная информация. – М: ЦНИИТЭНефтехим, 1999. – 234 с.
2. Ташлыков И.С., Касперович А.В., Ситнов А.А. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы 4-ой Междунар. конференции – Мн, 2001. – С. 306–308.
3. Заявка на патент РБ №19981096 МПК⁸ С 08J 7/04 "Способ обработки формовых изделий из эластомера" / Ташлыков И.С., Касперович В.И., Шадрухин М.Г., Касперович А.В., Мороз В.А., Михедов Н.Н. // Официальный бюллетень. – №3. – 1999. – с. 38.
4. J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids. - New York: Pergamon Press, 1985. – 321 p.
5. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1986. – V. B 15. – P. 227-231.
6. Elkin B., Mayer J., Schindler B., Vohner U. // Surf. and Coat. Techn. – V. 116-119. – 1999. – p. 836–840.

MODIFICATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELASTOMER SURFACE BY DEPOSITION OF THIN LAYERS

¹I.S.Tashlykov, ¹A.V.Kasperovich, W. Wesch², E. Wendler², C. Oehr³, B. Elkin³

¹Belorussian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus, tel.:(+375-17) 227-10-91, fax:(+375-17) 227-62-17, 226-10-75

²F.-S.-University, Jena, Germany

³Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart, Germany

In this study it was shown that the element (E=C, Ti, Zr, Mo)-based coatings produced by means of SIAD have a complicate composition. Thin films deposited on rubber consist of E, C, O, H S and Zn. The last ones appear in the coatings due to outdiffusion of sulphur and zinc from rubber. The SIAD process of the element-based coatings causes strong modification of the rubber surface. Deposition of Me-based coatings changes the wettability of the modified rubber. We observe decrease in the contact angle of water when the Mo-based thin film is deposited on rubber and decrease of wettability takes place when the rubber is modified by Zr- and Ti-based coatings deposition. These results seem to be important with respect to commercial application of the modified rubber articles.