

УДК 539.211:532.64

ВЛИЯНИЕ С- И Мо-ПОКРЫТИЙ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ РЕЗИНЫ

© 2009 г. И. С. Ташлыков, О. Г. Верес

Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка, Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.

Исследован элементный состав тонких пленок на основе графита и молибдена, осажденных на резину марок 7-B-14 и РС-26 методом ионно-ассистированного нанесения покрытий. Изучена топография поверхности резин и смачиваемость в дистиллированной воде. Установлены глубокое проникновение компонентов осаждаемого покрытия в глубь резины и диффузия на поверхность покрытия атомов серы, цинка и кальция из объема резины. При нанесении покрытий на основе С и Мо гидрофильность поверхности растет по сравнению с исходной резиной. Выявлено, что важными факторами, влияющими на смачиваемость модифицированной поверхности резин дистиллированной водой, являются композиционный состав поверхности резин и ее топография.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам, работающим в условиях жидких сред, является их стойкость к этим средам. Стойкость полимерных материалов определяется способностью их поверхности смачиваться данной средой [1].

Направленное регулирование смачиваемости путем специальной обработки поверхности изделий может осуществляться с использованием реакционноспособных химических соединений, различного рода физических воздействий, а также посредством комплексного воздействия различных излучений и химических реагентов. В результате обработки поверхности изменяются молекулярная структура, химический состав, микрорельеф, поверхностные характеристики, что приводит к изменению физических и химических свойств поверхностного слоя [2–8]. Модификация поверхности полимеров сильными окислителями в жидкой фазе приводит к образованию на поверхности полярных групп, что способствует гидрофилизации поверхности [2]. При бромировании резин имеет место гидрофобизация поверхности, а при обработке в плазме высокочастотного тлеющего разряда (ВЧТР) наблюдается обратное явление [3, 4]. Отмечено, что при обработке ВЧТР краевой угол смачивания зависит от типа газовой среды. Так, обработка в режимах ВЧТР-1 и ВЧТР-2 (тип газовой среды – воздушная смесь и аргон соответственно) приводит к уменьшению значения краевого угла смачивания водой, а в режиме ВЧТР-3 (тип газовой среды – фреон) – к его увеличению [5]. Модифицирование поверхности полидиметилсилоксана с использованием кислородной плазмы привело к уменьшению краевого угла смачивания за счет образования поверхностных групп SiO_x ,

однако отмечено восстановление гидрофобного характера обработанной поверхности при контакте с окружающей средой [6]. При модифицировании в плазме пленок полипропилена и сополимеров пропилена и гексена-1 наблюдается значительная гидрофилизация поверхностей, что связано с увеличением концевых и срединных кислородсодержащих групп [7]. Увеличение смачиваемости поверхности офсетных резин вызывает УФ-излучение (краевой угол смачивания уменьшается до 20%), тогда как обработка СВЧ позволяет повысить смачиваемость поверхности до 12% [8]. Обработка полиимидных пленок путем формирования покрытий из растворов полиамидокислот с последующей высокочастотной плазменной обработкой приводит к резкому возрастанию гидрофильности поверхности [9]. Таким образом, поверхностная модификация, как правило, ведет к изменению поверхностной активности полимера.

Ранее нами в [10, 11] оценивался элементный состав поверхности и было обнаружено, что при нанесении покрытий на основе металлов смачиваемость поверхности резины дистиллированной водой может как усиливаться, так и ослабляться. Поэтому были продолжены исследования, направленные на изучение влияния ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях самооблучения (ИАНПУС) на смачиваемость поверхности резины дистиллированной водой, а также на выявление факторов, влияющих на смачиваемость поверхности модифицированной резины.

В литературе [12–16] среди нескольких основных факторов, влияющих на смачиваемость поверхности изделий, отмечают шероховатость и химическую неоднородность поверхности. В данной работе представлены для обсуждения новые

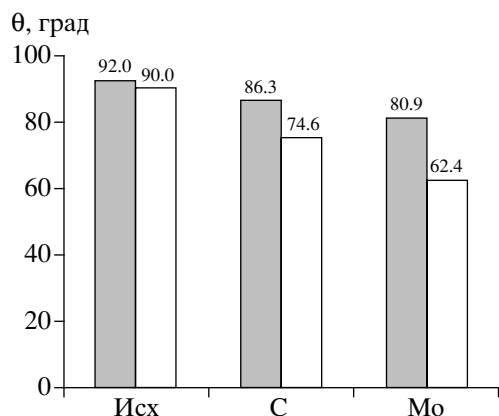


Рис. 1. Диаграмма смачиваемости поверхности исходных и модифицированных резин 7-В-14 (темные участки) и РС-26 (светлые участки). θ – краевой угол смачивания.

результаты, полученные при изучении влияния на смачиваемость состава поверхности модифицированной резины и ее топографии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемого материала были выбраны резина марки 7-В-14 (ГОСТ 15152-69) и резина марки РС-26 на основе масло- и бензостойкого бутадиен-нитрильного каучука. Поверхность образцов резин для дальнейшего элементного анализа, измерения краевого угла смачивания модифицировалась нанесением одновременно на резины обеих марок покрытий на основе углерода (С) и молибдена (Мо). Нанесение покрытий проводилось с использованием резонансного источника вакуумной дуговой плазмы [17] с энергией асистирующих ионов 3 кэВ. Вакуум в камере при осаждении покрытий создавался паромасляным диффузионным насосом и составлял $\sim 10^{-2}$ Па.

Исследование элементного состава поверхности резин проводили с применением метода резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с $E_0 = 1.4$ МэВ при углах рассеяния, влета и вылета 168° , 0° , 12° соответственно. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 17 кэВ. Используя программу RUMP [18] компьютерного моделирования экспериментальных спектров РОР, был определен элементный состав поверхности резин.

Для изучения шероховатости и топографии исходной и модифицированной поверхности резины применяли атомно-силовой микроскоп NT-206.

Для измерения краевого угла смачивания (КУС) θ была применена методика, использованная в [19]. На изучаемую поверхность шприцем наносилась капля воды трех нарастающих объемов. Для капли каждого объема измерялся КУС

слева и справа. Эта процедура повторялась на трех разных участках поверхности образца. В результате получали значение КУС, усредненное по восемнадцати измерениям. Температура воздуха при выполнении эксперимента составляла $+20^\circ\text{C}$. В качестве смачивающего агента в опытах применялась дистиллированная вода. Погрешность при измерении КУС составила $\sim 1\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицирование резины нанесением молибденового и углеродного покрытия привело к гидрофиллизации поверхности (рис. 1). Краевой угол смачивания модифицированной резины марки 7-В-14 уменьшился на $\sim 12\%$ с покрытием на основе молибдена и на $\sim 6\%$ – с покрытием на основе углерода. Качественно подобный, но более выраженный эффект нанесения покрытий проявился на резине РС-26. Гидрофильность модифицированной поверхности возросла на 31% и 17% при нанесении на резину Мо- и С-покрытий соответственно. Изучение смачиваемости водой поверхности исходных резин показало, что краевой угол смачивания, равный 92° (7-В-14) и 90° (РС-26), практически совпадает с известными литературными данными для поверхности полимеров [12]. Известно, что гидрофиллизация поверхности, как следствие воздействия радиационной модификации на структуру и состав поверхности изделий, есть результат целого комплекса физических и химических процессов, протекающих на поверхности модифицируемого материала. Поэтому нами в данной работе изучался композиционный состав поверхности исходной и модифицированной резины.

На рис. 2 представлены спектры РОР от исходной и модифицированной резины марки 7-В-14. Компьютерное моделирование спектра РОР исходной резины (1) позволило установить, что элементный состав этой резины соответствует формуле $\text{H}_{39.08}\text{C}_{56.80}\text{N}_{2.00}\text{O}_{1.50}\text{Na}_{0.02}\text{S}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{Zn}_{0.20}$. Пики над ступеньками на спектре в области элементов O, S, Ca и Zn (спектр 1 на рис. 2) свидетельствуют о повышенной концентрации этих компонентов в поверхностных слоях исследуемой резины. Повышенное содержание S, Ca и Zn можно объяснить известным эффектом “выцветания” серы и цинковых белил на поверхность вулканизата [20]. Увеличение концентрации кислорода связывается нами с частичным окислением цинка в атмосфере. На спектре РОР от образца с покрытием на основе С (кривая 2 на рис. 2) наблюдается сдвиг в область меньших номеров каналов пиков сигналов от O, S, Ca и Zn, что свидетельствует о наличии покрытия на образце, а изменение формы пиков отражает факт появления в углеродном покрытии элементов подложки, в частности серы, кальция и цинка, которые, очевидно, мигри-

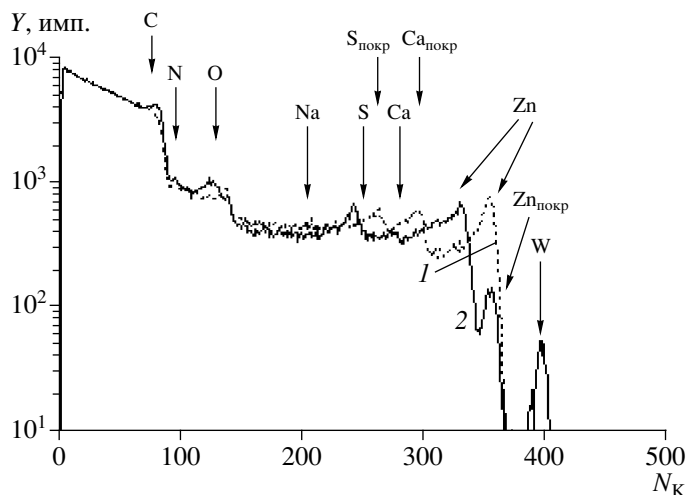


Рис. 2. Энергетические спектры ROP ионов He^+ ($E_0 = 1.4$ МэВ) от образцов исходной (1) и модифицированной осаждением покрытия на основе С (2) резины марки 7-В-14: N_K – номер канала; Y – выход обратного рассеяния.

руют на поверхность из объема резины. Моделирование энергетического спектра ROP (2) на рис. 2 с использованием компьютерной программы RUMP, применение которой позволяет проводить послойный элементный анализ мишени, т.е. определять концентрацию каждого элемента с точностью до тысячных долей процента в каждом слое последовательно, подтверждает предположение о том, что при ионном ассистировании в результате радиационно-стимулированной диффузии в состав осаждаемой тонкой пленки входят сера, кальций, цинк и частично натрий. Слабый сигнал в области канала 400 свидетельствует о появлении в покрытии незначительного ($\sim 5 \times 10^{-3}$ ат.%) количества атомов вольфрама. Мы полагаем, что

это результат взаимодействия плазмы дугового разряда с деталями держателя электродов в ионном источнике.

На диаграмме профилей распределения химических элементов по глубине образца резины, модифицированного нанесением молибденового покрытия (рис. 3) видно, что, как и в случае резины с покрытием на основе С, в состав покрытия по всей толщине входят не только Мо, а также С, Н, О, S, Ca и Zn и частично N и Na. Появление в покрытии атомов S, Zn, Ca, очевидно, обусловлено диффузией этих элементов из объема резины, а содержание С, О и Н – захватом их из остаточной атмосферы камеры, в которой присутствуют кислород и углеводороды из паромасляного диффузионного насоса. Низкая концентрация серы, цинка, кальция в покрытии объясняется малой концентрацией этих элементов в объеме резины (0.1, 0.3, 0.2 ат. % соответственно).

Следует отметить, что концентрация Мо в осажденном на резину покрытии варьируется по толщине от 1.0 до 5.0 ат. % и снижается от 2 ат. % в области границы раздела фаз до 0.1 ат. % в резине на глубине ~ 120 нм. Проективный пробег ионов Mo^+ ($E = 3$ кэВ) в резине, рассчитанный с применением программы TRIM [1], составляет 78 \AA . Значительное превышение глубины проникновения молибдена в резину при ионно-ассистированном нанесении Мо можно объяснить радиационно-усиленной диффузией атомов Мо в глубь резины в процессе осаждения покрытия. Кислород с достаточно высокой концентрацией также проникает глубоко в резину. Качественно согласующийся с распределением Мо характер изменения концентрации О с глубиной позволяет предположить, что кислород в резине частично может быть химически связан с молибденом. Взаимопроникновение компонентов (диффузия в резину

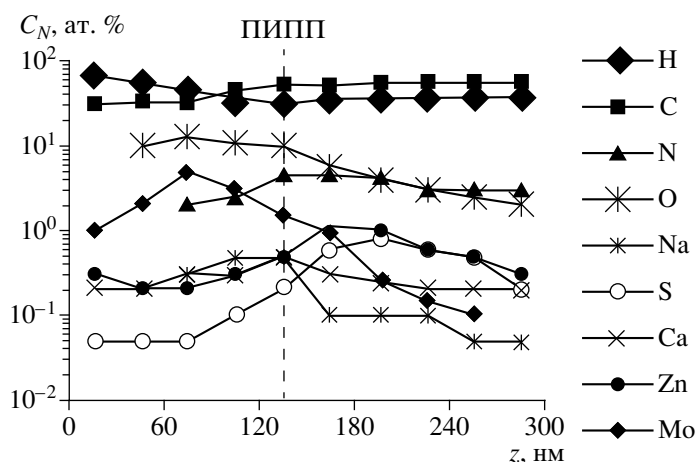


Рис. 3. Профили распределения химических элементов по глубине резины с молибденовым покрытием: ПИПП – положение исходной поверхности подложки; C_N – относительное содержание химических элементов; z – глубина.

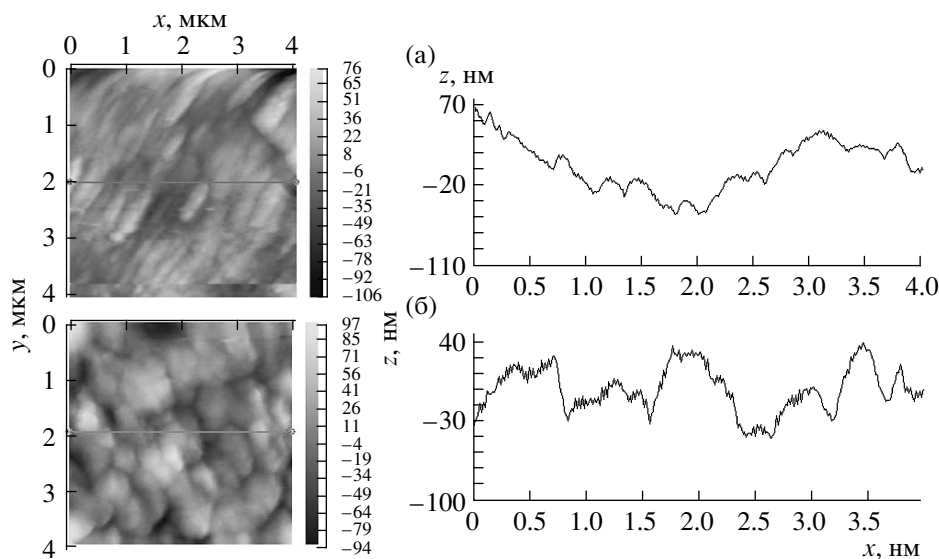


Рис. 4. Топография поверхности резин, модифицированных нанесением С-покрытий, и диаграммы распределения неровностей: а – резина марки РС-26; б – резина марки 7-В-14.

атомов углерода, кислорода, молибдена и встречная диффузия атомов серы, кальция, цинка, частично азота и натрия) должно обеспечивать хорошую адгезию покрытия к резине на атомном уровне, что является одной из важных задач применения ионного ассистирования при конструировании систем покрытия/подложка. Концентрация С в покрытиях изменяется от 30.0 ат. % на поверхности до 51.0 ат. % в области межфазной границы и далее последовательно увеличивается с глубиной в резине, достигая ~56 ат. %.

Известно [20], что металлы и углерод являются неполярными веществами, поверхности которых смачиваются водой и углеводородными жидкостями. Поскольку в осажденных на резину покрытиях имеются атомы углерода и металла (Мо), то наблюдаемое нами усиление гидрофильности поверхности резины с покрытиями на основе Мо и С согласуется с данными работы [20].

Вместе с тем, как отмечалось выше, осаждение покрытия на основе Мо и С на резину марки РС-26 привело к увеличению смачиваемости, гораздо более сильному, чем при нанесении покрытий на резину марки 7-В-14. При этом отметим, что исследуемые покрытия резин марок РС-26 и 7-В-14 близки по элементному составу (имеются лишь незначительные отличия по содержанию S, Zn и Ca в покрытиях). Поэтому можно предположить, что наиболее выраженные гидрофильные свойства поверхности модифицированной резины марки РС-26 по сравнению с резиной марки 7-В-14 связаны с разной шероховатостью поверхности исследуемых резин. Методом атомно-силовой микроскопии изучена топография поверхности исходных и модифицированных резин. На рис. 4 приве-

дены соответствующие изображения топографии и профилограммы резин с покрытиями на основе С. Отметим, что по сравнению с топографией поверхности исходной резины, которая представляет собой равномерно распределенные “холмы” и “долины” [22], топография поверхности модифицированных резин представляет собой как бы набор “полуэллипсоидов”, покрытых зачастую выступами (рис. 4). При сканировании участков поверхности образцов площадью 4×4 мкм² были получены значения величин шероховатости R_{ave} (средняя шероховатость) и среднеквадратичная шероховатость R_{rms} , которые характеризуют среднее отклонение от средней высоты неровностей, то есть неровность на поверхности, и величины R_{ho} – отношение измеренной площади поверхности к проективной площади, которые характеризует “неплоскостность” поверхности. Полученные данные представлены в таблице. Средняя шероховатость необработанной поверхности резин равна 23.62 и 20.70 нм для марок 7-В-14 и РС-26 соответственно. Нанесение покрытия на основе С на резину марок РС-26 и 7-В-14 приводит к формированию волнообразной поверхности с различной высотой “полуэллипсоидов” (рис. 4), что характерно и для поверхностей с покрытием на основе Мо. Средняя шероховатость поверхностей с углеродным покрытием увеличивается до 41.84 нм и 37.72 нм для резин марок 7-В-14 и РС-26 соответственно (таблица). Осаждение молибденового покрытия приводит к более существенному увеличению шероховатости поверхности резин по сравнению с углеродным покрытием и составляет 42.83 нм и 55.48 нм для РС-26 и 7-В-14 соответственно (таблица). Полагаем, что увеличению краевого угла смачивания способствует повы-

Характеристики топографии поверхности исходных и модифицированных образцов

Параметры шероховатости	Марка резины					
	РС-26			7-В-14		
	Материал основы покрытия					
	Исходный	С	Мо	Исходный	С	Мо
R_{ave} , нм	20.70	37.72	42.83	23.62	41.84	55.48
R_{rms} , нм	26.19	45.81	53.25	38.64	55.40	70.01
R_{ho}	1.063	1.234	1.233	1.114	1.224	1.374

шенная шероховатость исходной и модифицированной поверхности резины марки 7-В-14, по сравнению с поверхностью резины марки РС-26. Вместе с тем, поверхности резин с покрытиями на основе Мо характеризуются наличием остроугольных пирамид, т.е. большей неровностью, чем покрытия на основе С (таблица), а измеренный краевой угол смачивания покрытий на основе Мо меньше, чем углеродных покрытий (рис. 1). Следовательно, элементный состав поверхности также играет важную роль в смачивании дистиллированной водой поверхности модифицированных резин.

ВЫВОДЫ

Послойный элементный анализ состава поверхности резины, модифицированной ионно-ассистированным нанесением покрытий на основе С и Мо, показал, что процесс ИАНПУС сопровождается взаимной диффузией компонентов покрытия в глубь резины, а атомов S, Ca, Zn – из объема резины на поверхность формируемой структуры покрытие/подложка.

Проведенные исследования смачиваемости дистиллированной водой модифицированной поверхности резины показали, что гидрофильность изученных образцов зависит не только от композиционного состава поверхности, но и от ее топографии. Покрытия на основе Мо и С, нанесенные на поверхности резины марки 7-В-14, способствуют гидрофилизации поверхности, но в меньшей степени, чем покрытия, осажденные на поверхность резины марки РС-26, что связано с повышенной шероховатостью модифицированной поверхности резины 7-В-14, так как отличие композиционного состава покрытий исследуемых марок резин незначительно. Важным фактором, влияющим на смачиваемость модифицированной поверхности резин дистиллированной водой, является элементный состав поверхности резин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф06-300).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жовнер Н.А., Чиркова Н.В., Хлебов Г.А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
2. Титорский И.А., Потанов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. Л.: Химия, 1993. 304 с.
3. Кузина Н.А., Кудряков Б.А., Юровский В.С. и др. // Тракторы и сельхозмашины. 1981. № 4. С. 28.
4. Поляков П.В. // Градостроительство: Тез. докл. науч.-техн. конф., ВолгГАСА. Волгоград, 1996. С. 98.
5. Крылова С.Н., Уральский М.Л., Словецкий Д.И. // Электронная обработка материалов. 1987. № 3. С. 57.
6. Ginn B., Steinbock O. // Langmuir. 2003. № 19. P. 8117.
7. Гильман А.Б., Драчев А.И., Ришина Л.А. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 4. С. 317.
8. Кудина Е.Ф., Тюрина С.И. // Каучук и резина. 2003. № 1. С. 22.
9. Аганов О.А., Бабаевский А.А., Жуков А.А. и др. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 2. С. 151.
10. Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G.K. // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 158. P. 498.
11. Касперович А.В., Куликаускас В.С., Таульков И.С. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1995. № 9. С. 54.
12. Yekta-Fard M., Ponter A.B. // J. Adhesion Sci. 1992. № 2. P. 253.
13. Opik U. // J. Colloid Interface Sci. 2000. P. 143.
14. Extrand C.W., Kumagai Y. // J. Colloid Interface Sci. 1997. P. 378.
15. Ostrovskaya L.Yu., Dementiev A.P., Kulakova I.I., Ralchenko V.G. // Diamond and Related Materials. 2005. V. 14. P. 486.
16. Lin E.Y.H., Li D., Neuman A.W. // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 159. P. 86.

17. Пат. ВУ 2324 С 1, МКИ С 23 С 4/12, С 4/18, С 14/46. Способ нанесения покрытий / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. Бельй И.М., Ташлыков И.С. // Афіцыйны бюлетэнь. 1999. № 1. С. 30.
18. *Doolittle L.R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1985. V. 9. P. 227.
19. *Elkin B., Myer J., Schindler B., Vohrer U.* // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 116-119. P. 836.
20. *Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Климов Н.С.* Общая технология резины. М.: Химия, 1968. 209 с.
21. *Zigler J.F., Biersak J.P., Littmark U.* // Oxford: Pergamon Press, 1985. V. 1. P. 321.
22. *Барайшук С.М., Верес О.Г., Ташлыков И.С.* / Сб. докл. VII Межд. семинара “Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии”. Минск, 2006. С. 217.

Influence of C and Mo Coatings on Wettability of Rubber Surface

I. S. Tashlykov, O. G. Veres

The composition of thin films based on C and Mo deposited on rubber 7-B-14 and RS-26 by ion-beam assisted method, as well as topography of rubber surface and wettability in distilled water have been investigated. It is revealed the deep penetration of coating elements into rubber and outdiffusion of rubber components S, Ca, Zn into the coatings. The water contact angle decreases when C- and Mo-based thin films are deposited on the rubber.

Сдано в набор 22.06.2009 г.	Подписано к печати 31.08.2009 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈
Цифровая печать	Усл. печ. л. 14.0	Усл. кр.-отт. 2.9 тыс.
	Тираж 202 экз.	Уч.-изд. л. 14.0
		Бум. л. 7.0
		Зак. 750

Учредители: Российская академия наук, Институт физики твердого тела РАН

Издатель: Академиздатцентр «Наука», 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК «Наука/Интерпериодика»

Отпечатано в ППП «Типография «Наука», 121099 Москва, Шубинский пер., 6