

**Dariusz M. BIELIŃSKI^{1,2}, Otmar DOBROWOLSKI¹,
Rafał LESIAKOWSKI¹**

**WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE KOMPOZYTÓW
KAUCZUKU BUTADIENOWO-
-AKRYLONITRYLOWEGO ZAWIERAJĄCYCH
NANORURKI WĘGLOWE**

**TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ACRYLONITRILE-
-BUTADIENE RUBBER COMPOSITES CONTAINING
CARBON NANOTUBES**

Słowa kluczowe:

kompozyty elastomerowe, nanorurki węglowe, tarcie i zużycie

Key-words:

elastomer composites, carbon nanotubes, friction and wear

Streszczenie

Zbadano wpływ dodatku nanorurek węglowych na właściwości tribologiczne kompozytów elastomerowych. Zostały one sporządzone z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR), napełnionego wielościennymi

¹ Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka.

² Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu.

nanorurkami węglowymi (MWCNT) w ilości 1–5 cz. wag./100 cz. wag. NBR i usieciowane siarkowym zespołem sieciującym. Nanorurki węglowe poddawano dodatkowej modyfikacji w plazmie niskotemperaturowej z metanu. Strukturę MWCNT obserwowano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), natomiast mikromorfologię kompozytów badano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM). Charakterystyki tribologiczne oraz zużycie materiałów oznaczano, używając triometru o skojarzeniu ciernym typu rolka–klocek.

WPROWADZENIE

Nanokompozyty polimerowe to układy, w których matrycę stanowią polimery, natomiast napełniaczem są różnego rodzaju nanocząstki, zdyspergowane na poziomie nanometrycznym. Wśród szerokiej grupy nanonapełniaczy istotną rolę odgrywają nanowłókna i nanorurki węglowe. Nanorurki są układami zbudowanymi z cylindrycznych warstw grafenowych. Mogą być one jedno- lub wielościenne [L. 1]. Ich długość wynosi od kilku μm do kilku mm, a średnica waha się od 0,4 do 5,6 nm – rurki jednościenne, i od kilku do kilkuset nm – rurki wielościenne [L. 2]. Nanowłókna węglowe mają średnicę 50–200 nm i długość 50–100 μm [L. 3]. Charakteryzuje je specyficzna, segmentowa struktura, przypominająca budowę pędów bambusa. Nanorurki i nanowłókna zbudowane są z fragmentów o różnej długości połączonych w miejscach defektów. Na uwagę zasługuje ich wysoki moduł sprężystości sięgający rzędu TPa [L. 4, 5]. Połączenie dużej wytrzymałości mechanicznej (63 GPA) [L. 6], dobrej przewodności cieplnej i elektrycznej (ok. 10^3 razy wyższa niż dla miedzi) [L. 7], przy niskiej gęstości (1,3–1,4 g/cm^3) [L. 8], czyni nanowłókna i nanorurki węglowe idealnymi kandydatami na napełniacze szerokiej gamy materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych. Na powierzchni nanowłókien i nanorurek węglowych występują również aktywne chemicznie atomy tlenu, siarki czy azotu, które pozwalają na tworzenie wiązań kowalencyjnych z atomami makrocząsteczek polimeru [L. 9].

OBIEKTY I METODY BADAŃ

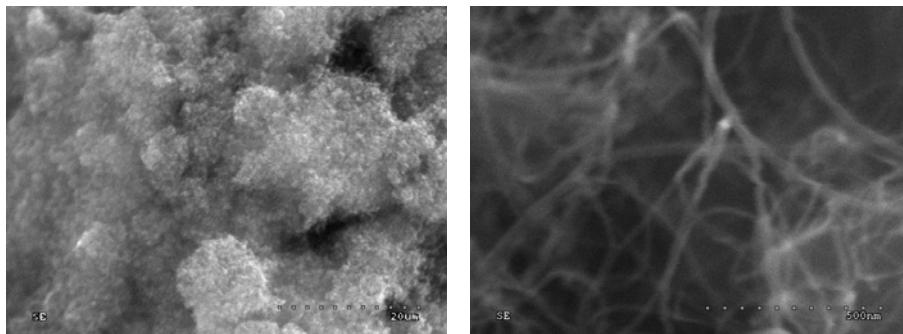
W celu zbadania wpływu nanorurek węglowych na właściwości tribologiczne gumy sporządzono mieszanki gumowe z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego NBR (Europrene N-1945 GRN, 18% AN) napeł-

nionego nanorurkami węglowymi w ilości odpowiednio: 1, 3 i 5 g MWCNT/ 100 g kauczuku. Wykorzystano nanorurki węglowe niemodyfikowane, jak również poddane działaniu plazmy niskotemperaturowej z metanu dla dwóch różnych mocy wyładowań: 40 i 100 W. Mieszanki nanorurek węglowych i kauczuku sporządzono z użyciem mikromieszarki laboratoryjnej Brabender-Plasticorder (Niemcy) o objętości komory mieszania 60 cm³. Podczas mieszania z prędkością obrotową rotorów 45 obr./min przez 10 min, temperatura komory mieszania ustaliła się na poziomie 70°C. Zespół sieciujący, złożony z benzotiazolo-2-III-rzędowego butylosulfenamidu (TBBS) i siarki dodawano w kolejnym etapie za pomocą walcarki laboratoryjnej.

Wykonane zostały badania wulkametryczne mieszanek w temperaturze 160°C, zgodnie z PN-ISO 3417. Analizę mikroskopową nanorurek węglowych i kompozytów przeprowadzono, wykorzystując techniki, odpowiednio SEM (skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi S-3000, Japonia) i AFM (mikroskop sił atomowych Metrology Series 2000, Molecular Imaging, USA), pracujący w trybie oscylacyjnym (belka pomiarowa NSC16, MicroMasch, Estonia, o częstotliwości rezonansowej 170 kHz i stałej sprężystości 40 N/m). Badania tribologiczne wykonano, wykorzystując tribometr T-05 (ITeE – PIB, Polska), wyposażony w skojarzenie cierne rolka gumowa–klocek stalowy, prowadząc akwizycję danych pomiarowych z częstotliwością 1200 Hz, za pomocą przetwornika analogowo-cyfrowego Spider 8 (HMG, Niemcy). Wyznaczano przebieg siły tarcia w cyklu 2 godz. przy stałej prędkości 12 cm/s i nacisku normalnym 11,4 N, bez użycia środka smarnego. Metodą szybkiej transformacji Fouriera (FFT) z dziedziny czasu do dziedziny częstotliwości [L. 10] określano odpowiadający jej przebieg energii rozpraszanej w układzie. Dodatkowo mierzono zużycie wagowe kompozytów poddanych testowi tarcia.

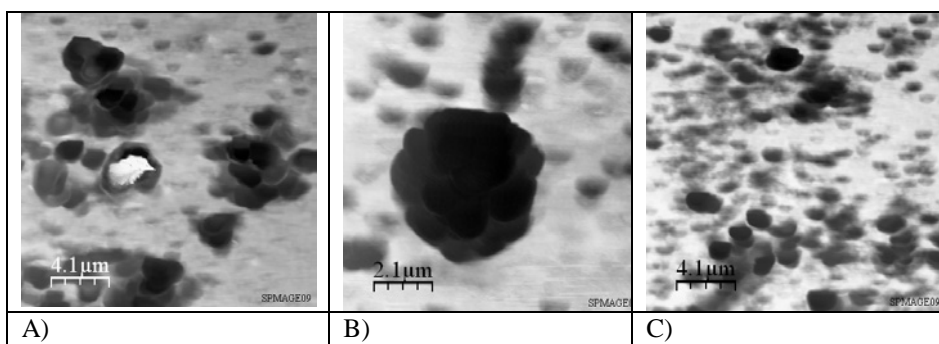
WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

W celu zobrazowania struktury niemodyfikowanych nanorurek węglowych wykonano ich zdjęcia za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego – **Rys. 1**.



Rys. 1. Struktura niemodyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych – SEM
 Fig. 1. Structure of unmodified multiwall carbon nanotubes – SEM

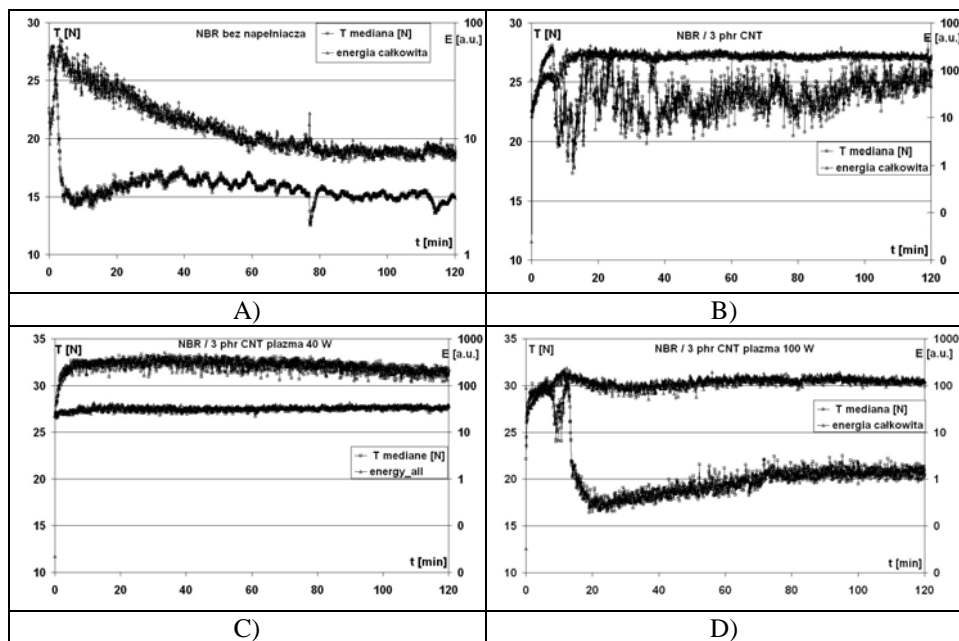
Jak przedstawiono na **Rys. 1**, nanorurki niemodyfikowane występują w formie kłębków. Szczegóły ich nanostruktury ujawniają się dopiero przy większych powiększeniach. W celu wstępnego zdyspergowania nanorurek, przed wprowadzeniem ich do kauczuku, sporządzono ich roztwory w toluenie, dyspergując przez 1 godz. za pomocą myjki ultradźwiękowej, pracującej z częstotliwością 50 Hz. Tak uzyskaną zawiesinę stabilną przez ok. 1 godz. po zakończeniu działania ultradźwięków, wprowadzano do kauczuku. Toluen odparowywał w trakcie homogenizacji składników. Następnie dodawano zespół sieciujący. Wybrane obrazy mikromorfologii kompozytów uzyskane za pomocą AFM, zamieszczono na **Rys. 2**.



Rys. 2. Mikromorfologia kompozytów NBR/ 3 cz. wag. MWCNT – AFM: A) niemodyfikowane MWCNT, B) MWCNT/plazma z metanu 40 W, C) MWCNT/plazma z metanu 100 W

Fig. 2. Micro-morphology of NBR/ 3 phr MWCNT composites – AFM: A) untreated MWCNT, B) MWCNT/methane plasma 40 W, C) MWCNT/methane plasma 100 W

Analiza obrazów AFM sugeruje, że nie udało się osiągnąć wyraźnej poprawy dyspersji nanorurek węglowych w matrycy kauczuku NBR na drodze modyfikacji MWCNT. Na zamieszczonych zdjęciach nie występują odizolowane od siebie, pojedyncze nanorurki, ale raczej ich aglomeraty w formie kłębków, podobne do tych, jakie zaobserwowano metodą SEM dla MWCNT – **Rys. 1**. Otrzymane kompozyty poddane zostały badaniom tribologicznym. Na poniższych wykresach przedstawiono przebieg siły tarcia w czasie pomiaru, jak również energię całkowitą rozpraszaną w układzie podczas tarcia – **Rys. 3**.



Rys. 3. Zmiany siły tarcia i energii rozpraszanej w układzie dla próbki referencyjnej bez nanorurek oraz dla kompozytów NBR/ 3 cz. wag. MWCNT: A) próbka referencyjna bez nanorurek, B) niemodyfikowane MWCNT, C) MWCNT/plazma z metanu 40 W, D) MWCNT/plazma z metanu 100 W

Fig. 3. Changes of friction force value and energy dissipated forerence sample without carbon nanotubes and NBR/ 3 phr MWCNT: A) reference sample without carbon nanotubes, B) untreated MWCNT, C) MWCNT/ methane plasma 40 W, D) MWCNT/methane plasma 100 W

Dodanie niemodyfikowanych nanorurek węglowych zmienia charakterystykę trybologiczną kauczuku. Przy małej zawartości MWCNT wartość siły tarcia kompozytów wzrasta nawet o ok. 25%, a jej przebieg staje

się niestabilny. Opory tarcia i fluktuacje energii ulegają obniżeniu wraz ze wzrostem zawartości MWCNT w kauczuku, co można wytłumaczyć lepszą jednorodnością układów silniej napełnionych. Modyfikacja MWCNT za pomocą niskotemperaturowej plazmy z metanu nie przyniosła spodziewanych efektów w postaci obniżenia siły tarcia. Amplitudy zmian siły tarcia i energii rozpraszanej w układzie są jednak niewielkie w porównaniu z przebiegami zarejestrowanymi dla kompozytów zawierających nanorurki niemodyfikowane. Pomiarom siły tarcia towarzyszył pomiar zużycia materiałów. Wartości ubytku masy próbek, które przeszły test tribologiczny zestawiono w **Tab. 1**.

Tabela 1. Zużycie ściernie badanych kompozytów po teście tribologicznym

Table 1. Abrasion of composites subjected to friction test

Badany materiał	Ubytek masy próbki, Δm [L.g]
NBR nienapełniony	0,4869
NBR/ 1 cz. wag. MWCNT	0,0415
NBR/ 3 cz. wag. MWCNT	0,0534
NBR/ 5 cz. wag. MWCNT	0,0414
NBR/ 1 cz. wag. MWCNT modyfikowanych plazmą 40 W	0,0521
NBR/ 3 cz. wag. MWCNT modyfikowanych plazmą 40 W	0,0318
NBR/ 1 cz. wag. MWCNT modyfikowanych plazmą 100 W	0,0465
NBR/ 3 cz. wag. MWCNT modyfikowanych plazmą 100 W	0,0368

Wyraźnie widać, że dodatek nanorurek węglowych powoduje ponad 10-krotne obniżenie wartości zużycia ściernego kauczuku. W przypadku kompozytów zawierających nanorurki modyfikowane plazmą z metanu wzrost stopnia napełnienia powoduje dalsze obniżenie zużycia ściernego materiałów. Pomimo faktu, że nie udało się uzyskać materiałów o pożądanej mikromorfologii, tj. zawierających pojedyncze nanorurki węglowe, a nie jedynie ich kłębki, kompozyty elastomerowe wykazały bardzo wyraźny wzrost odporności na zużycie ściernie. Może to wynikać z faktu, że kłębki nanorurek węglowych przenoszą naprężenia generowane w wyniku tarcia, stanowiąc miejsca, w których następuje ich relaksacja.

WNIOSKI

Badania mikromorfologii kompozytów NBR zawierających różne ilości niemodyfikowanych MWCNT, jak również nanorurek poddanych modyfikacji z zastosowaniem plazmy niskotemperaturowej z metanu wykazały, że bardzo trudno będzie uzyskać materiał zawierający pojedyncze, odseparowane od siebie nanorurki węglowe. Nie pomogły ani wstępne zabiegi, polegające na poddawaniu roztworów nanorurek w toluenie działaniu ultradźwięków, ani zastosowanie mikromieszarki. Prawdopodobnie częstotliwość pracy myjki ultradźwiękowej wynosząca 50 Hz jest zbyt mała, by spowodować rozbitcie pierwotnie występujących kłębków nanorurek. W materiale wciąż występują skupiska nanorurek o kształcie sferycznym, ale o mniejszych rozmiarach (ok. kilku μm). Kompozyty charakteryzuje jednak znacznie większa odporność na ścieranie niż układ niezawierający nanorurek. Ponadto modyfikacja powierzchni nanorurek plazmą z metanu przyczynia się do stabilizacji zmian wartości siły tarcia, jak również energii rozpraszanej w układzie w czasie pomiaru.

LITERATURA

1. Kacperski M.: Nanokompozyty polimerowe, *Polimery*, **47**, 801–807, 2002.
2. Przygocki W., Łochowicz A.: Fullereny i nanorurki, WNT, Warszawa, 2001.
3. Bai J., Allaoui A.: Effect of the length and aggregate size of MWNTs on the mechanical and electrical properties of the nanocomposites, *Composites: Part A*, **34**, 689–694, 2003.
4. Demczyk B.G., Wang Y.M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R.O.: Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes; *Materials Science and Engineering A*, **334**, 173–178, 2002.
5. Salvétat J.-P., Bonard J.-M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forro L., Benoit W., Zuppiroli L.: Mechanical properties of carbon nanotubes; *Appl. Phys. A*, **69**, 255–260, 1999.
6. Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S.: Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load; *Science*, **287**, 637–640, 2000.
7. Seunghun H., Myung S.: Nanotube electronics: a flexible approach to mobility; *Nature Nanotechnology* **2**, 207–208, 2007.
8. Collins P.G., Avouris P.: Nanotubes for Electronics, *Scientific American*, 67–69, December 2000.

9. Richard P., Prasse T., Cavaille J.Y., Chazeau L., Gauthier C., Duchet J.: Reinforcement of rubbery epoxy by carbon nanofibres, *Materials Science and Engineering A*, **353**, 344–348, 2003.
10. <http://www.qsl.net/on7yd/136narro.htm#FFT>

Recenzent:
Stanisław KRAWIEC

Summary

The influence of carbon nanotubes addition on tribological properties of elastomer composites was studied. Butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) composites containing 1-5 phr of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) and cured with a sulphur system were the object of investigations. Carbon nanotubes were additionally subjected to low-temperature methane plasma treatment. MWCNT structure was observed with scanning electron microscopy (SEM), whereas atomic force microscopy (AFM) was applied for the analysis of composite micro-morphology. Tribological characteristics and abrasion of materials were determined with a roll-on-block tribometer.