

Rafał ANYSZKA^{*}, Dariusz M. BIELIŃSKI^{*,**}, Jan MEŻYŃSKI^{**},
Jacek GRAMS^{***}, Carsten REHWINKEL^{****}, Bernd MÖLLER^{****}

WPLYW FLUOROWANIA POWIERZCHNI GUMY NA JEJ WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE

THE INFLUENCE OF SURFACES FLUORINATION ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF RUBBER

Słowa kluczowe:

guma, fluorowanie, warstwa wierzchnia, tarcie

Key-words:

rubber, fluorination, surface layer, friction

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu modyfikacji, poprzez fluorowanie z fazy gazowej, powierzchni wulkanizatów na bazie kauczuków akrylowego (ACM), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) oraz jego uwodornionego analogu (HNBR) na ich właściwości tribologiczne. Modyfikacja miała na celu zapewnienie ochrony gumy przed działaniem

* Instytut Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej.

** Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, O/Z Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie.

*** Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej.

**** Fluor Technik System GmbH, Lauterbach.

biopaliwa, powodującym jej starzenie. Oznaczono wpływ modyfikacji na pęcznienie próbek w biodieslu oraz dokonano porównania zmian ich parametrów mechanicznych. W celu ustalenia mechanizmu modyfikacji przeprowadzono analizę powierzchni gumy za pomocą spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS). Najprawdopodobniej mamy do czynienia z abstrakcją wodoru poprzez wydzielanie się HF i powstawaniem warstwy grafitopodobnej na powierzchni gumy. Pomiary oporów tarcia zostały wykonane za pomocą tribometru o skojarzeniu ciernym typu gumowa rolka–stalowy klocek. W wyniku fluorowania powierzchni gumy zachodzi modyfikacja, która generalnie nie obniża pęcznienia materiału w biopaliwie, natomiast znacznie zmniejsza opory tarcia.

WPROWADZENIE

Właściwości warstwy wierzchniej gumy determinują szereg cech, którymi charakteryzuje się dany materiał – jego odporność na starzenie, podatność na pęcznienie w mediach eksploatacyjnych, zwilżalność, właściwości tribologiczne oraz palność. Powierzchnia materiału elastomerowego pełni rolę bariery ochronnej a jednocześnie warunkuje jego adhezję do innych materiałów. W celu zoptymalizowania właściwości warstwy wierzchniej pod pożądanym kątem opracowano szereg metod jej modyfikacji [L. 1]. Generalnie można dokonać ich podziału na chemiczne oraz fizyczne metody obróbki powierzchni gumy. Do najczęściej stosowanych metod modyfikacji chemicznej możemy zaliczyć chlorowanie [L. 2–3], chloro-sulfonowanie oraz sulfonowanie [L. 4], rzadziej stosowane metody to fluorowanie lub jodowanie. Do fizycznych metod modyfikacji możemy zaliczyć napromieniowanie powierzchni za pomocą światła UV, jej obróbkę przy użyciu wyładowań koronowych [L. 5] lub plazmy bądź też bombardowanie wysokoenergetyczną wiązką jonów [L. 6].

Coraz częściej można spotkać też metody hybrydowe fizyczno-chemiczne, takie jak na przykład szczepienie środka ślizgowego na powierzchni gumy za pomocą aktywacji energetycznej [L. 7]. To tylko niektóre z licznych sposobów poprawiania właściwości warstwy wierzchniej, nad którymi prowadzone są prace bądź które zostały już wdrożone w przemyśle. W niniejszej pracy skoncentrowano się na zbadaniu wpływu fluorowania z fazy gazowej na odporność gumy na pęcznienie w biodieslu oraz jej właściwości tribologiczne. Modyfikacji poddano wulkanizaty mieszanek kauczukowych na bazie typowych kauczuków stosowanych w motoryzacji.

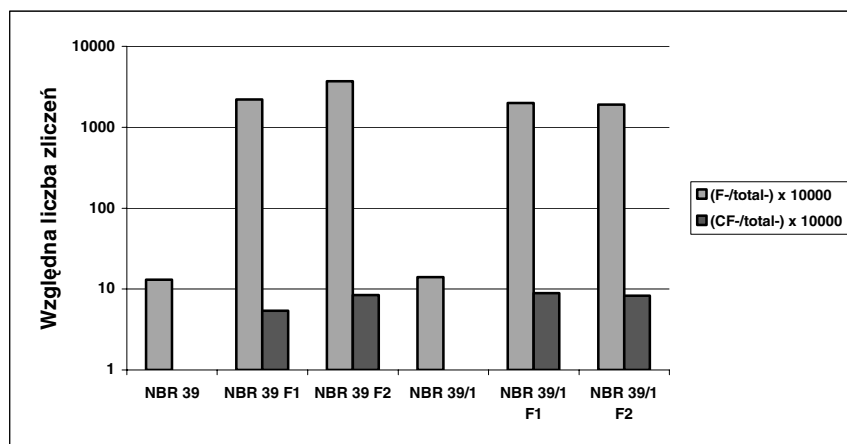
MATERIAŁY

Do badań zastosowano napełnione sadzą wulkanizaty na bazie kauczuku akrylowego (ACM-S), uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR 3), kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych (NBR 28, NBR 39) oraz wulkanizat z kauczuku NBR napełniony krzemionką (NBR 39/1). Próbki poddane zostały fluorowaniu z fazy gazowej w dwóch różniących się temperaturą procesach F1 i F2. Dodatkowo w celu oceny efektywności modyfikacji sporządzono próbki z kauczuków fluorowych SKF-26 i FPM, które porównano z materiałami fluorowanymi pod względem oporów tarcia.

MECHANIZM MODYFIKACJI (TOF – SIMS)

Przeprowadzono analizę warstwy wierzchniej wulkanizatów za pomocą spektrometru mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (ToF – SIMS), która umożliwia jakościową ocenę przeprowadzonej obróbki oraz quasi-ilościowe porównanie jej efektów. Do badań wytypowano próbki NBR 39 i NBR 39/1.

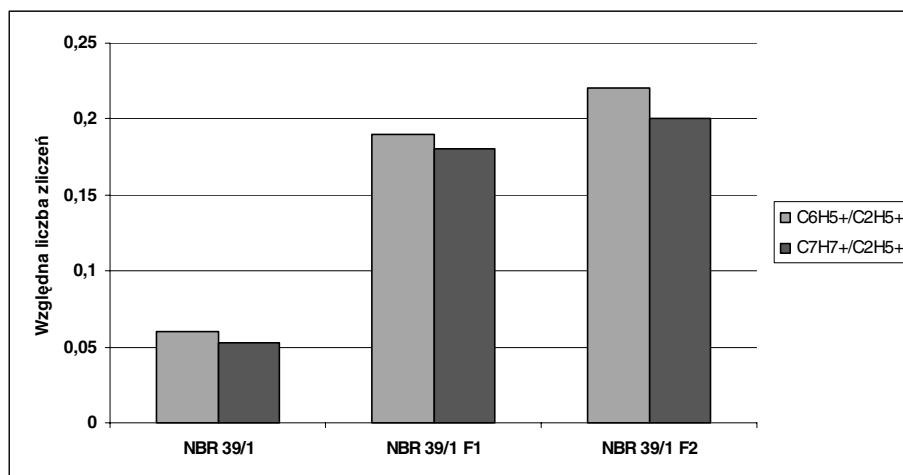
Uzyskane widma wskazują na obecność fluoru (F-) oraz fluoru związanego z atomami węgla (CF-) w warstwie wierzchniej próbek poddanych fluorowaniu w obydwu procesach F1 i F2 (**Rys. 1**).



Rys. 1. Sygnały świadczące o obecności fluoru w warstwie wierzchniej badanych próbek w wyniku fluorowania F1 lub F2

Fig. 1. Signals of fluorine presence in surface layer of the samples studied as a result of F1 or F2 fluorine treatment

Ilość zliczeń kationów świadczących o obecności struktur aromatycznych w warstwie wierzchniej gumy NBR 39/1 jest zdecydowanie wyższa dla próbek poddanych fluorowaniu na powierzchni (**Rys. 2**). Wyniki analizy sugerują, iż mamy do czynienia z grafityzacją warstwy wierzchniej gumy, co tłumaczyłoby efekt obniżenia jej oporów tarcia w wyniku fluorowania z fazy gazowej. Wpływ temperatury modyfikacji jest natomiast niewielki.



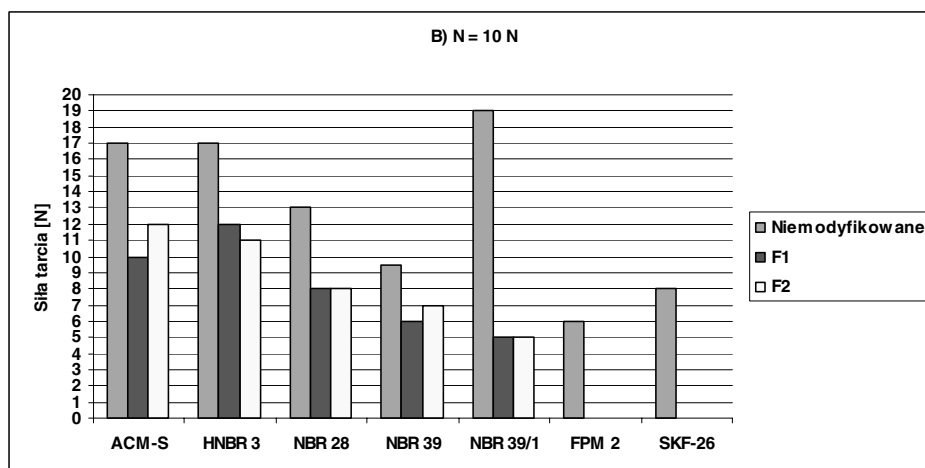
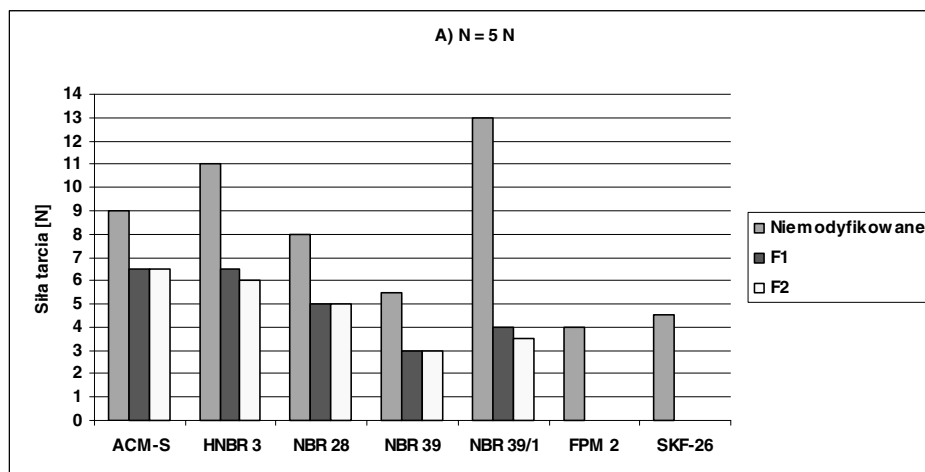
Rys. 2. Sygnały świadczące o obecności grup aromatycznych w warstwie wierzchniej próbki NBR 39/1 w wyniku fluorowania F1 lub F2

Fig. 2. Signals of aromatic groups present in the surface layer of NBR 39/1 sample subjected to F1 or F2 fluorine treatment

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE

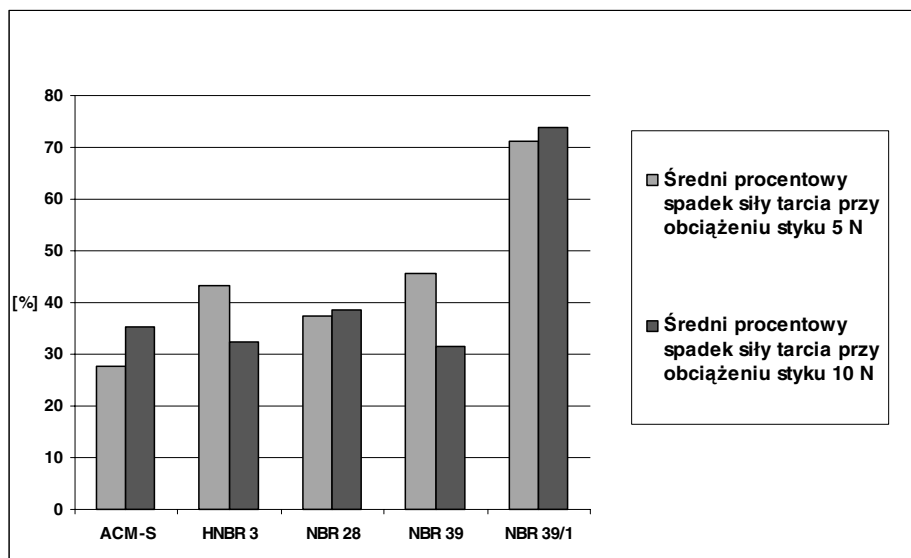
Badania właściwości tribologicznych zostały przeprowadzone na aparacie T-05 produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu o skojarzeniu ciernym typu gumowa rolka ($\varnothing = 35$ mm)–stalowy klocek. Pomiar trwał każdorazowo 30 minut, przy dwóch obciążeniach styku, 5 N lub 10 N oraz prędkości obrotowej 60 obr./min.

W efekcie obydwu rodzajów fluorowania zaobserwowano znaczny spadek oporów tarcia zarówno przy obciążeniu styku 5 N, jak i 10 N (**Rys. 3**), sięgający nawet ponad 70% dla próbki NBR 39/1 napełnionej krzemionką (**Rys. 4**). Obniżenie oporów tarcia dla próbek zawierających sadzę było niższe i nie przekraczało 45%.



Rys. 3. Spadek oporów tarcia gumy w skutek fluorowania jej powierzchni z fazy gazowej przy obciążeniu styku ciernego A) 5 N B) 10 N

Fig. 3. Decrease of the friction force due to surface fluorination of rubber from gas phase under load of A) 5 N B) 10 N



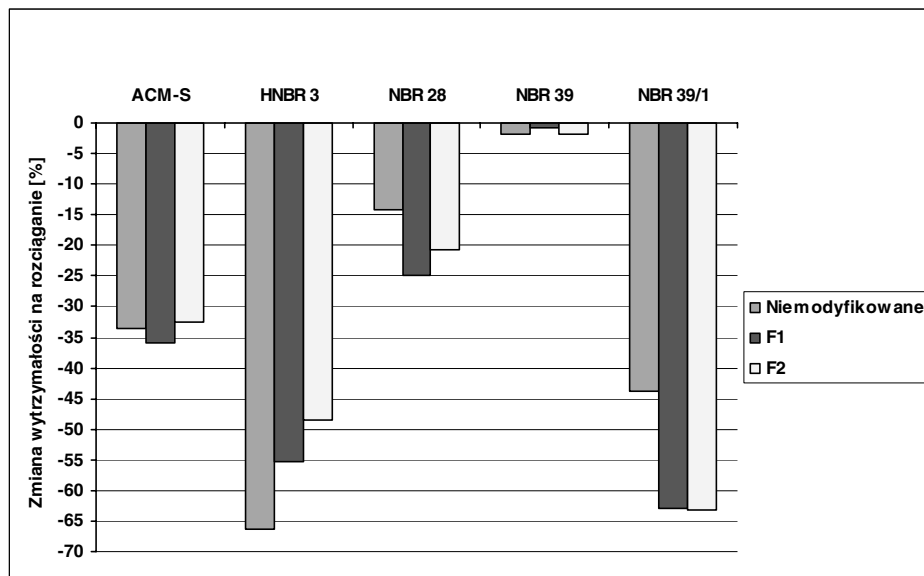
Rys. 4. Średnia wartość obniżenia siły tarcia dla próbek modyfikowanych w stosunku do próbek referencyjnych

Fig. 4. Average decrease of the friction force of rubber samples subjected to fluorination in relation to unmodified ones

PEŁCZNIENIE W BIOPALIWIU

Starzenie cieplne w biodieslu wykonano zgodnie z normą DIN EN 14214. Próbkę gumy spęczniano w temperaturze 70°C przez 72 godziny. Po tym czasie oznaczono zarówno zmianę masy, objętości, jak i wybranych właściwości mechanicznych badanych wulkanizatów.

Generalnie obróbka powierzchni gumy poprzez fluorowanie z fazy gazowej nie wpłynęła na poprawę odporności na działanie biopaliwa, lecz uzyskany efekt był silnie zależny od rodzaju matrycy kauczukowej oraz zastosowanego napełniacza (**Rys. 5**).



Rys. 5. Wpływ fluorowania na wytrzymałość na rozciąganie gumy po starzeniu cieplnym w biodieslu

Fig. 5. Influence of fluorination on tensile strength of rubber after thermal ageing in bio-diesel

WNIOSKI

- W efekcie fluorowania powierzchni gumy z fazy gazowej obserwuje się znaczny spadek oporów ich tarcia względem stali, sięgający od niemal 30% aż do ponad 70% w stosunku do próbek referencyjnych (niemodyfikowanych).
- Największy spadek oporów tarcia odnotowano dla próbki NBR 39/1 napełnionej krzemionką. Prawdopodobnie jest to wynik braku dodatku sadzy, która charakteryzuje się zdolnością do wychwytywania wolnych rodników. Może to w znacznym stopniu wpływać na wydajność fluorowania z fazy gazowej, które jest procesem o charakterze rodnikowym.
- Bez względu na temperaturę fluorowania obserwuje się zwiększoną zawartość fluoru w warstwie wierzchniej próbek, w tym również związanego chemicznie z atomami węgla.
- Efekt obniżenia siły tarcia można tłumaczyć obecnością grafitopodobnej warstwy smarnej, której występowanie zostało potwierdzone metodą ToF – SIMS.

- Wpływ fluorowania na odporność gumy na działanie biopaliwa nie jest jednoznaczny. Wielkość pęcznienia materiału w biodieslu zależy zarówno od rodzaju matrycy kauczukowej, jak i zastosowanego napełniacza (sadza, krzemionka). Cienka grafitopodobna warstwa, sprawująca się bardzo dobrze w procesach tribologicznych, generalnie nie chroni wnętrza gumy przed penetracją biopaliwa.

Praca zrealizowana w ramach projektu ProInno II pt. „Investigation of the surface modification of rubber by gas phase fluorination”.

LITERATURA

1. Bieliński D. M., Tribologia elastomerów i gumy z perspektywy inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2009, 19–37.
2. Romero-Sanchez M.D., Pastor-Blas M.M., Martin-Martinez J.M., Adhesion improvement of SBR rubber by treatment with trichloroisocyanuric acid solutions in different esters, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2001, 21, 325–337.
3. Pastor-Blas M.M., Fernandez-Gomez T.P., Martin-Martinez J.M., Chlorination of vulcanized styrene-butadiene rubber using solutions of trichloroisocyanuric acid in different solvents, *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2000, 14, 561–581.
4. Cepeda-Jimenez C.M., Pastor-Blas M.M., Ferrandiz-Gomez T.P., Martin-Martinez J.M., Influence of the styrene content of thermoplastic styrene-butadiene rubbers in the effectiveness of the treatment with sulfuric acid, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2001, 21, 161–172.
5. Romero-Sanchez M.D., Pastor-Blas M.M., Martin-Martinez J.M., Environmental friendly surface treatments of styrene-butadiene-styrene rubber: alternatives to the solvent-based halogenation treatment, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2005, 25, 19–29.
6. Bieliński D. M., Jagielski J., Pankiewicz D., Modification of rubber friction by ion bombardment, *Gummi Fasern Kunstst*, 2009, 62, 201–204.
7. Shanmugaraj A. M., Jin Kuk Kim, Sung Hun Ryu, Modification of rubber surface by UV surface grafting, *Applied Surface Science*, 2006, 252, 5714–5722.

Recenzent:
Marian GRĄDKOWSKI

Summary

In this paper, the influence of surface fluorination acrylic rubber (ACM), butadiene – acrylonitrile rubber (NBR) and its hydrogenated analogue (HNBR) on their tribological properties and resistance to ageing in contact with biodiesel are presented. Tribological behaviour, swelling data, and mechanical properties of the vulcanizates were determined. The mechanism of modification was studied by Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS). Tribological characteristics were collected with a steel block-on-rubber ring instrument. Despite a general lack of protection against swelling in bio-fuel, fluorination has to be verified positively in terms of lowering friction. Probably this is the effect of a graphite-like layer created on the surface of rubber due to the treatment.

