

Rafał ANYSZKA\*, Dariusz M. BIELIŃSKI\*\*,\*\*

## TARCIE, ZUŻYCIE I WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE KOMPOZYTÓW SILIKONOWYCH ZAWIERAJĄCYCH MODYFIKOWANE POWIERZCHNIOWO NAPEŁNIACZE MINERALNE

### FRICITION, WEAR AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILICONE COMPOSITES CONTAINING SURFACE MODIFIED MINERAL FILLERS

#### Słowa kluczowe:

kompozyty silikonowe, napełniacze mineralne, modyfikacja, morfologia, właściwości mechaniczne, tarcie, zużycie

#### Key words:

silicone composites, mineral fillers, modification, morphology, mechanical properties, friction, wear

#### Streszczenie

Wyroby z kauczuku silikonowego charakteryzuje wiele unikalnych właściwości. Wysoka odporność na czynniki starzeniowe oraz duży zakres temperatur

---

\* Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź

\*\* O/Z Elastomerów i Technologii Gummy, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 78-100 Toruń.

pracy, ograniczone pęcznienie w olejach i smarach oraz bardzo dobra kompatybilność fizjologiczna sprawiają, że elastomery silikonowe są trudne do zastąpienia w wielu obszarach techniki. Niestety relatywnie wysoka cena i słabe właściwości mechaniczne kauczuku silikonowego powodują znaczne ograniczenie ich stosowania. Najpopularniejszym sposobem na obniżenie kosztu i poprawy kondycji mechanicznej gotowych wyrobów gumowych jest wprowadzanie napełniaczy do mieszanki kauczukowej, zwykle poddając je uprzednio modyfikacji. Modyfikacja powierzchni fazy stałej ma na celu zwiększenie kompatybilności jej cząstek z matrycą kauczukową. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu dodatku różnych typów dostępnych komercyjnie napełniaczy mineralnych na właściwości mechaniczne i tarcie kompozytów silikonowych z ich udziałem. Dokonano analizy morfologii kompozytów metodami mikroskopowymi (AFM, SEM), oznaczono ich właściwości mechaniczne oraz zbadano charakterystykę tarcia. Stwierdzono wpływ rodzaju modyfikacji, kształtu i stopnia aglomeracji cząstek napełniacza na charakterystykę mechaniczną podczas rozciągania oraz przebieg zmian oporów tarcia w czasie i zużycie kompozytów.

## WPROWADZENIE

Skojarzenie cierne typu guma–metal jest jednym z najpowszechniej występujących w praktyce inżynierskiej i było już przedmiotem wielu badań, począwszy od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Unikatowe elastoplastyczne właściwości gumy warunkują jej specyficzne zachowanie się podczas tarcia, wskutek którego na powierzchni próbki gumy powstaje charakterystyczny wzór zużyciowy, zwany „falami Schallamacha” [L. 1]. Guma jest wieloskładnikowym i wielofazowym materiałem kompozytowym, w skład którego wchodzi faza ciągła – matryca kauczukowa oraz rozproszona faza stała–napełniacze. Rodzaj i ilość napełniaczy, wprowadzonych do kauczuku na etapie sporządzania mieszanki oraz stopień ich dyspersji i dystrybucji w matrycy kauczukowej mają wpływ na właściwości tribologiczne gumy [L. 2]. Ponadto w składzie mieszanki kauczukowej znajduje się wiele substancji małowcząsteczkowych, takich jak: związki przeciwstarzeniowe, zespół sieciujący, plastyfikatory itp. Każda z nich może przejawiać potencjalne działanie smarne, modyfikując proces tarcia. Rygorystyczne warunki panujące w węźle ciernym mogą dodatkowo zainicjować różnorodne procesy zarówno o charakterze fizycznym, jak i chemicznym, wpływając dodatkowo na przebieg jego eksploatacji [L. 3].

## MATERIAŁY

Do badań użyto kauczuku silikonowego „Polimer MV-0,07” oraz kompatybilizatora „MV-0”, wyprodukowanych w zakładach Silikony Polskie Sp. z o.o.

w Nowej Sarzynie. Do sieciowania zastosowano 98% nadtlenuk dikumylu (DCP), dostarczony przez firmę Sigma – Aldrich Chemie GmbH (Niemcy). Jako napełniacz wzmacniający zastosowano krzemionkę strąceniową „Arsil”, produkcji firmy Rudniki S.A. Natomiast dopełnienie fazy stałej stanowiły napełniacze mineralne, użyte w dużych ilościach (100 cz. wag. kauczuku):

- kwarc „Silbond 600 TST” zmodyfikowany powierzchniowo za pomocą metylosilanu, produkcji Quartzwerke Gruppe (Niemcy),
- wollastonit „Termin 283-600 VST” poddany modyfikacji winylosilanem, również produkcji Quartzwerke Gruppe (Niemcy),
- montmoryllonit „Nanomer I.31 PS”, zmodyfikowany z użyciem oktaedecyloaminy i aminopropylosilanu, firmy Nanocor Inc. (USA),
- kreda strąceniowa „Socal”, zmodyfikowana kwasem stearynowym, produkcji firmy Solvay Int.

## PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Próbki do badań sporządzono na dwóch etapach. Na pierwszym etapie, za pomocą mikromieszarki Brabender Plasticorder (Niemcy), przygotowano przedmieszkę kauczuku silikonowego „Polimer MV-0,07” z krzemionką strąceniową „Arsil” z dodatkiem związku sprzęgającego „MV-0”. Temperatura komory wynosiła 150°C, a prędkość obrotowa rotorów zmieniała się od 20 obr./min – przy wprowadzaniu składników do 60 obr./min – podczas 20-minutowej homogenizacji kompozycji. Na drugim etapie do tak sporządzonej przedmieszki wprowadzono pozostałe napełniacze mineralne oraz środek sieciujący – nadtlenuk dikumylu (DCP). Prędkości rotorów były analogiczne do zastosowanych

**Tabela 1. Skład bada/nych kompozytów [cz. wag.]**

Table 1. Composition of the composites studied [wt parts]

Skład [cz. wag.]	Symbol kompozytu				
	„REF”	„NAN”	„TER”	„SIL”	„SOC”
Kauczuk silikonowy (Polimer MV-0,07)	100	100	100	100	100
Krzemionka aktywna (Arsil)	40	40	40	40	40
Środek sprzęgający (MV-0)	2	2	2	2	2
Substancja sieciująca (DCP)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
NAPEŁNIACZE:					
Nanomer I.31 PS	–	100	–	–	–
Termin 283-600 VST	–	–	100	–	–
Silbond 600 TST	–	–	–	100	–
Socal	–	–	–	–	100

na pierwszym etapie, natomiast cały proces odbywał się w temperaturze pokojowej w czasie 15 minut dla każdej próbki. Składy badanych mieszanek przedstawiono w **Tab. 1**. Wulkanizacja z użyciem prasy laboratoryjnej w stalowej formie przebiegała w temperaturze 160°C w czasie 20 min. Parametry wulkanizacji oznaczono za pomocą wulkametru WG-05 (Metalchem, Toruń), według PN-ISO 34.

## METODYKA BADAŃ

Do analizy mikromorfologii kompozytów zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy „Hitachi S-4700” (Japonia), pracujący w trybie SE przy powiększeniach 500–3000 x oraz mikroskop sił atomowych „Metrology Series 2000” (Molecular Imaging, USA), pracujący w trybie dynamicznym (tapping mode). Belka pomiarowa NSC16 (MicroMasch, Estonia), o częstotliwości rezonansowej 170 kHz i stałej sprężystości 40 N/m, zakończona „tipem” krzemowym, skanowała powierzchnię próbek z częstotliwością 4 Hz. Do analizy obrazów AFM zastosowano procedurę zaproponowaną przez Horcasa i in. [L. 4]. Badania mechaniczne kompozytów wykonano za pomocą zrywarki „Zwick 1435” (Niemcy). Z uwagi na ograniczony stopień deformacji, jakim podlega próbka gumowa w trakcie tarcia badania kompozytów podczas rozciągania wykonano w zakresie do 50% odkształcenia względnego. Stanowi to odstępstwo od normy ISO 37, według której właściwości mechaniczne gumy w próbie rozciągania bada się aż do momentu zerwania próbki (TS), oznaczając naprężenia mechaniczne przy odkształceniu 100, 200 i 300%. Pomiary oporów tarcia zostały wykonane z użyciem tribometru „T-05” (ITeE – PIB, Radom), o skojarzeniu ciernym typu gumowa rolka–stalowy klocek (styk rozłożony), przy prędkości obrotowej 60 obr./min i obciążeniu normalnym: 10, 20 lub 30 N w czasie 30 min.

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

### Mikromorfologia kompozytów

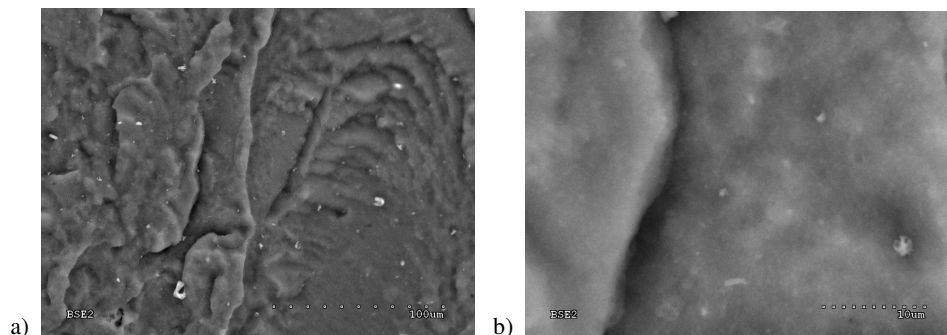
W badaniach za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) posłużono się przełomami kompozytów, które uzyskano, schładzając próbki poniżej temperatury zeszklenia za pomocą ciekłego azotu. Zdjęcia przy powiększeniach: a) 500 x i b) 3000 x zamieszczono na **Rys. 1–5**.

Cząstki krzemionki “Arsil” są zbyt małe, by można je było zauważyć na załączonych zdjęciach kompozytów. Jednakże można wyodrębnić niewielkie, rzędu kilku  $\mu\text{m}$ , aglomeraty tych cząstek, widoczne przy powiększeniu 3000 x.

Dodatek 100 cz. wag. montmoryllonitu wpłynął znacznie na morfologię układu, jednak wciąż niemożliwe okazuje się zaobserwowanie cząstek fazy

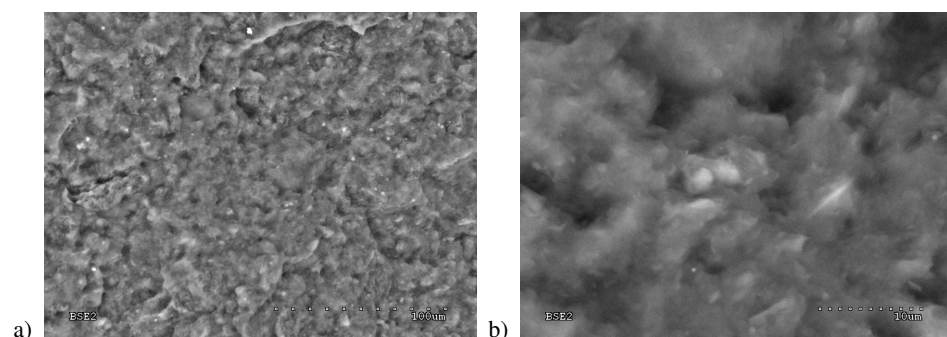


stałej, co może świadczyć o eksfoliacji i dobrej dyspersji napelnacza w matrycy kompozytu kauczuku silikonowego.



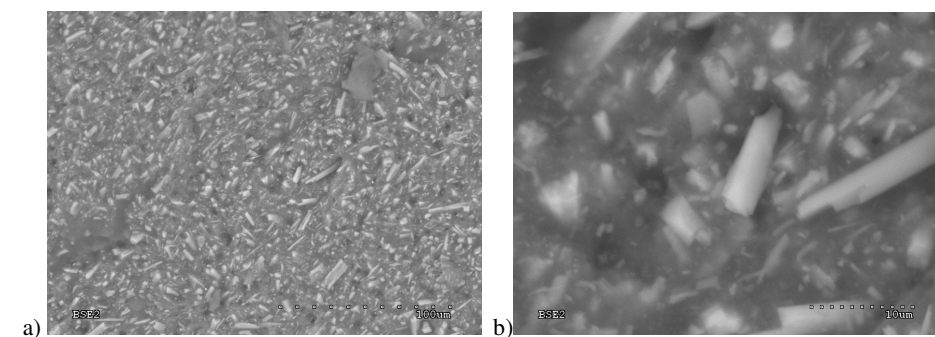
**Rys. 1. Mikromorfologia próbki „REF”:** a) 500 x, b) 3000 x (SEM)

Fig. 1. Micromorphology of „REF” sample: a) 500 x, b) 3000 x (SEM)



**Rys. 2. Mikromorfologia próbki „NAN”:** a) 500 x, b) 3000 x (SEM)

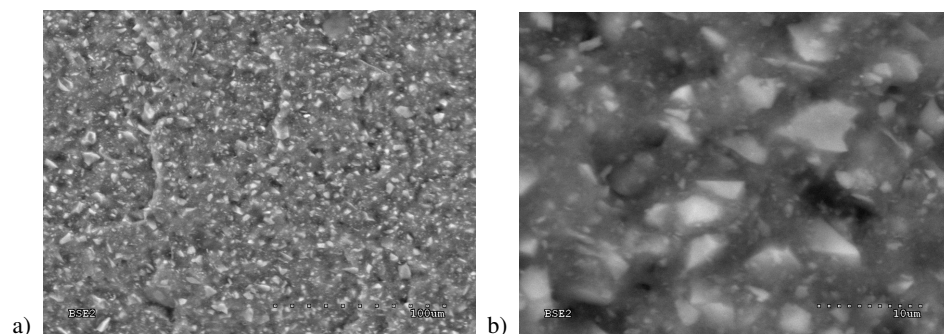
Fig. 2. Micromorphology of „NAN” sample: a) 500 x, b) 3000 x (SEM)



**Rys. 3. Mikromorfologia próbki „TER”:** a) 500 x, b) 3000 x (SEM)

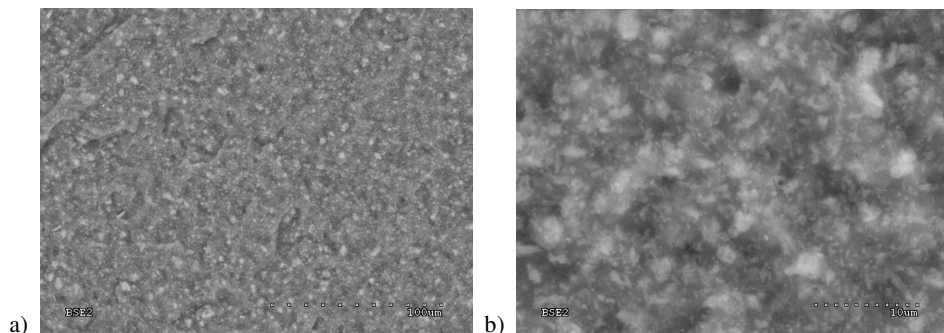
Fig. 3. Micromorphology of „TER” sample: a) 500 x, b) 3000 x (SEM)

Na załączonych zdjęciach dobrze widoczne są duże cząstki pierwotne wollastonitu o różnych rozmiarach i orientacji oraz kształcie zbliżonym do igieł. Na zdjęciu „a)” widzimy, że dystrybucja napełniacza w matrycy kauczuku jest dobra.



**Rys. 4. Mikromorfologia próbki „SIL”:** a) 500 x, b) 3000 x (SEM)  
Fig. 4. Micromorphology of „SIL” sample: a) 500 x, b) 3000 x (SEM)

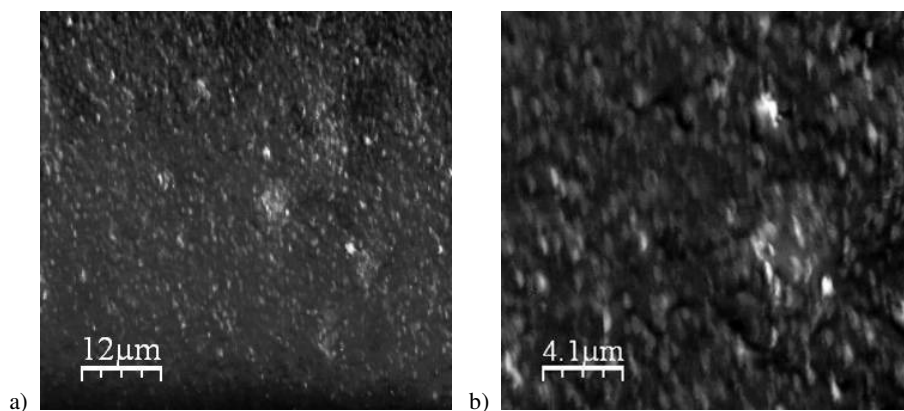
Podobnie jak w przypadku wollastonitu, cząstki kwarcu posiadają znaczne rozmiary i są równomiernie zdyspergowane w całej objętości kauczuku. Charakteryzują się jednak dużo większą izotropią kształtu (współczynnik kształtu zbliżony do 1).



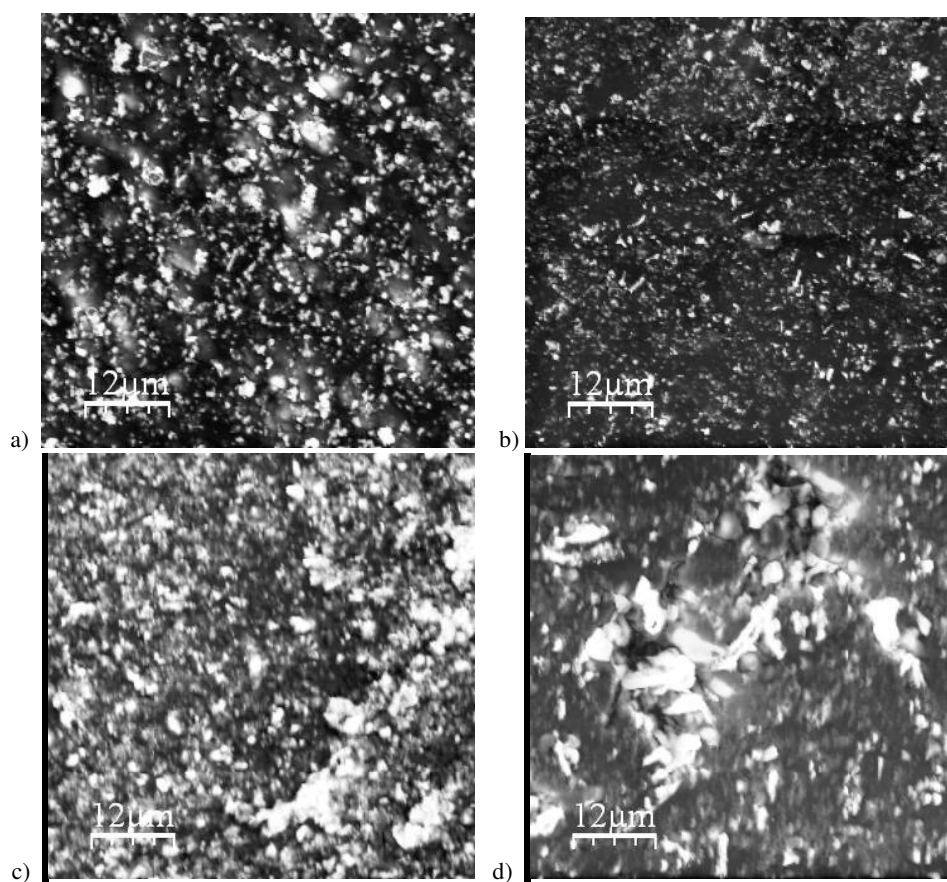
**Rys. 5. Mikromorfologia próbki „SOC”:** a) 500 x, b) 3000 x (SEM)  
Fig. 5. Micromorphology of „SOC” sample: a) 500 x, b) 3000 x (SEM)

Cząstki kredy odznaczają się z kolei dużym rozdrobieniem i są na tyle małe, iż tworzą aglomeraty, których obecność można zaobserwować na zdjęciu „b)”.

Badania metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) przeprowadzono na powierzchni próbek, specjalnie do tego celu przygotowanej poprzez wulkanizację względem podłoża o bardzo małej chropowatości (mikroskopowe szkiełko nakrywkowe). Obrazy uzyskane tą metodą zamieszczono na **Rys. 6 i 7**.



**Rys. 6. Mikromorfologia próbki „REF” (AFM)**  
Fig. 6. Micromorphology of „REF” sample (AFM)



**Rys. 7. Mikromorfologia próbek: a) „SOC”, b) „SIL”, c) „NAN”, d) „TER” (AFM)**  
Fig. 7. Micromorphology of samples: a) „SOC”, b) „SIL”, c) „NAN”, d) „TER” (AFM)

Zdjęcia uzyskane metodą AFM pozwalają lepiej przyjrzeć się aglomeratom cząstek krzemionki „Arsil”. Rozmiar zdecydowanej większości z nich nie przekracza 1  $\mu\text{m}$ .

Badania AFM ujawniły, że również cząstki wollastonitu i montmoryllonitu przejawiają tendencję do aglomeracji. Jedynie w przypadku kwarcu nie odnotowano obecności aglomeratów w kompozytach na bazie kauczuku silikonowego.

### Badania mechaniczne

Wyniki badań mechanicznych kompozytów w zakresie odkształcenia względnego 0–50% zamieszczono w **Tab. 2**.

**Tabela 2. Wartości modułu i naprężenia kompozytów w funkcji wydłużenia względnego w zakresie 0%, 10% i 50%**

Table 2. Mechanical modulus and strain stress values of the composites as a function of ultimate elongation 0%, 10% and 50%

Właściwości mechaniczne [MPa]	„REF”	„NAN”	„TER”	„SIL”	„SOC”
Maksymalna wartość modułu	20,5	9,8	17,9	12,9	14,2
Moduł przy wydłużeniu wzgl. 10%	2	6,8	4,7	3,4	3,7
Moduł przy wydłużeniu wzgl. 50%	0,6	0,8	2,3	1,1	0,9
Naprężenie przy wydłużeniu wzgl. 50%	0,5	1,2	1,4	0,8	0,8

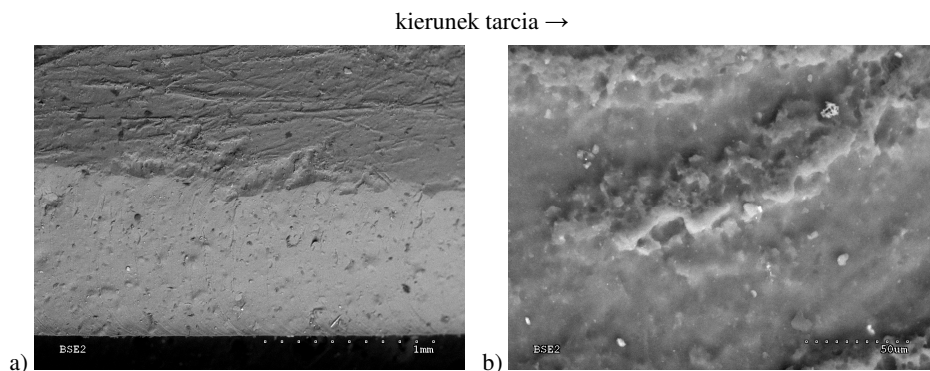
Próbka referencyjna (REF) charakteryzowała się najwyższą wartością maksymalną modułu (20,5 MPa), przy minimalnych odkształceniach, która następnie raptownie ulegała obniżeniu. Dla wydłużenia wzgl. 10% średnia wartość modułu wyniosła w jego przypadku 2,0 MPa, natomiast dla 50% już jedynie 0,6 MPa. Wartość naprężenia dla próbki „REF” przy wydłużeniu 50% wynosiła 0,5 MPa. W przypadku próbki zawierającej modyfikowany powierzchniowo montmoryllonit (NAN) maksymalna wartość modułu (9,8 MPa) jest ponaddwukrotnie niższa niż dla próbki referencyjnej, jednak jego wartość nie maleje tak gwałtownie. Przy wydłużeniu wzgl. 10% średnia wartość modułu w tym przypadku wynosi 6,8 MPa, a przy 50% 0,8 MPa. Próbka zawierająca wollastonit (TER) charakteryzuje się bardzo wysoką maksymalną wartością modułu (17,9 MPa). Jednocześnie jego lokalne wartości w funkcji wydłużenia pozostają na wysokim poziomie, nie spadając poniżej 2,0 MPa. Średnia wartość modułu przy wydłużeniu wzgl. 10% wynosi aż 4,7 MPa. Próbka napełniona kwarcem (SIL) charakteryzuje się średnią wartością maksymalną modułu (12,9 MPa) i podobnie jak w przypadku próbki napełnionej wollastonitem lokalna wartość modułu pozostaje na stosunkowo wysokim poziomie ~ 1,0 MPa. Średnia wartość modułu przy wydłużeniu wzgl. 10% wynosi w tym przypadku 3,4 MPa. Wulkanizat zawierający kredę „Socal” (SOC) charakteryzuje się właściwościami zbliżonymi do próbki napełnionej kwarcem. Maksymalna wartość

modułu mechanicznego kompozytu wynosi 14,2 MPa, a jego lokalna wartość oscyluje w granicach 1,0 MPa. Średnia wartość modułu przy wydłużeniu wzgl. 10% jest równa 3,7 MPa.

Wyniki badań wskazują na wyraźny wpływ rodzaju napełniacza oraz zastosowanego modyfikatora na właściwości mechaniczne kompozytów kauczuku silikonowego. Najkorzystniej pod względem mechanicznym wypadają kompozyty zawierające cząstki napełniacza o dużej anizotropii kształtu (NAN i TER). Z tych dwóch, stabilniejszymi właściwościami odznacza się kompozyt napełniony MMT, najprawdopodobniej z uwagi na większą powierzchnię właściwą cząstek napełniacza i mniejszą skłonność do aglomeracji, gwarantujące silniejsze oddziaływania z matrycą kauczukową [L. 5]. Natomiast efekt usztywnienia w kompozycie zawierającym wollastonit można tłumaczyć obecnością grup winylowych na powierzchni zmodyfikowanego napełniacza, które stanowią dodatkowe, reaktywne centra w procesie sieciowania nadtlenkowego. W efekcie tego uzyskano najprawdopodobniej większą gęstość sieci kauczuku silikonowego. W przypadku kompozytów napełnionych cząstkami izotropowymi pod względem kształtu (SIL, SOC) nie stwierdzono istotnych różnic w ich właściwościach mechanicznych. Najprawdopodobniej jest to efekt ich ograniczonej zdolności do wytworzenia struktury drugorzędowej w matrycy kauczuku.

### Charakterystyka zużycia

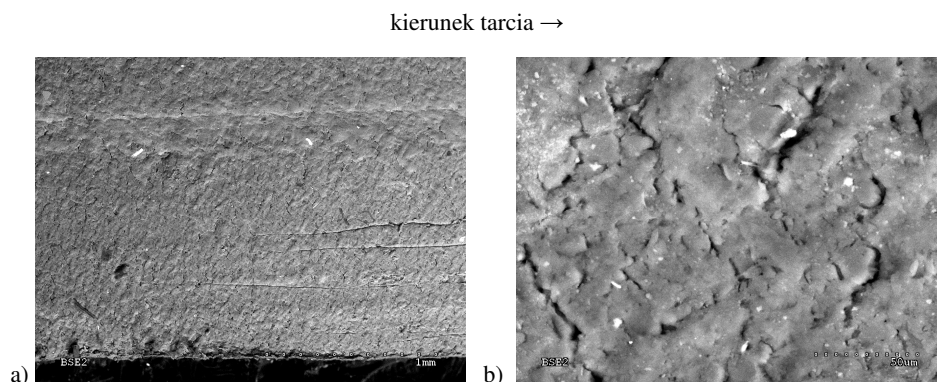
Próbki po 30-minutowym tarcu pod obciążeniem 60 N zostały poddane obserwacji za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Na zdjęciach wykonanych przy powiększeniach 50 razy przedstawiono granice pomiędzy obszarami poddanymi i nie poddanymi tarcu, natomiast na zdjęciach o powiększeniu 600 razy zobrazowano efekty zużycia ściernego powierzchni.



**Rys. 8. Powierzchnia próbki „REF” poddanej tarcu względem stali: a) 50 x, b) 600 x (SEM)**

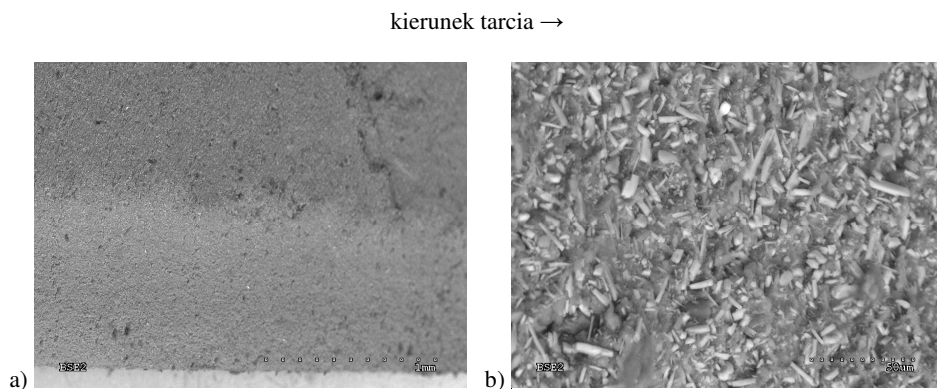
Fig. 8. Surface of “REF” sample rubbed against steel: a) 50 x, b) 600 x (SEM)

Na zdjęciu a) wyraźnie widoczna jest granica pomiędzy obszarem poddanym i niepoddanym tarcia. W wyniku ścierania warstwy wierzchniej kompozytu powstała charakterystyczna tekstura abrazyjna, która charakteryzuje się występowaniem wąskich śladów zużycia kohezyjnego, układających się mniej więcej równoległe do kierunku tarcia.



**Rys. 9. Powierzchnia próbki „NAN” poddanej tarcia względem stali: a) 50 x, b) 600 x (SEM)**  
 Fig. 9. Surface of “NAN” sample rubbed against steel: a) 50 x, b) 600 x (SEM)

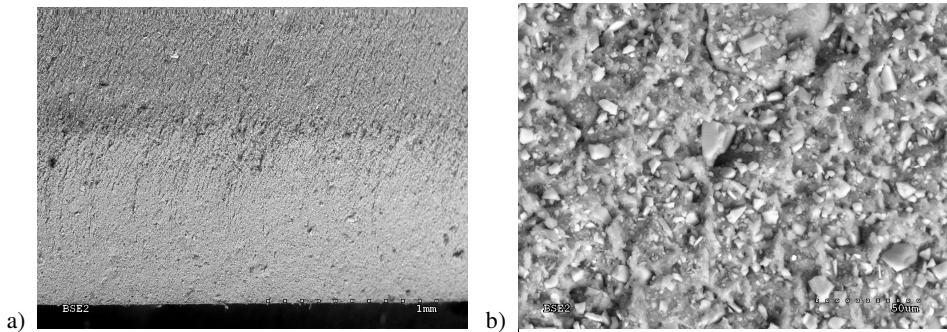
Inaczej niż w przypadku próbki referencyjnej (REF) wygląda powierzchnia kompozytu zawierającego montmoryllonit (NAN). Nie widać wyraźnej granicy pomiędzy obszarem poddanym i niepoddanym tarcia. Natomiast przy większym powiększeniu widoczne są efekty zużycia w postaci niewielkich spękań prostopadłych do kierunku tarcia.



**Rys. 10. Powierzchnia próbki „TER” poddanej tarcia względem stali: a) 50 x, b) 600 x (SEM)**  
 Fig. 10. Surface of “TER” sample rubbed against steel: a) 50 x, b) 600 x (SEM)

Kompozyt zawierający wollastonit (TER) zużywa się mechanicznie w sposób zbliżony do próbki z montmoryllonitem (NAN). W tym jednak przypadku duże cząstki napełniacza poruszają się w strefie tarcia i sukcesywnie wypełniają szczeliny powstałe w wyniku zużycia ściernego.

kierunek tarcia →

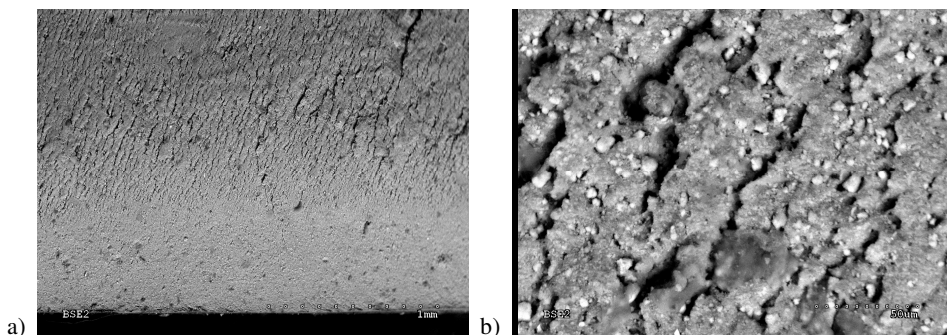


**Rys. 11. Powierzchnia próbki „SIL” poddanej tarciaiu względem stali: a) 50 x, b) 600 x (SEM)**

Fig. 11. Surface of “SIL” sample rubbed against steel: a) 50 x, b) 600 x (SEM)

Analogicznie do kompozytu z wollastonitem (TER) zachowuje się próbka napełniona kwarcem (SIL). Okazuje się, że w przypadku dużych cząstek napełniacza rozmiar odgrywa kluczową rolę w mechanizmie tarcia i zużywania się warstwy wierzchniej kompozytu.

kierunek tarcia →



**Rys. 12. Powierzchnia próbki „SOC” poddanej tarciaiu względem stali: a) 50 x, b) 600 x (SEM)**

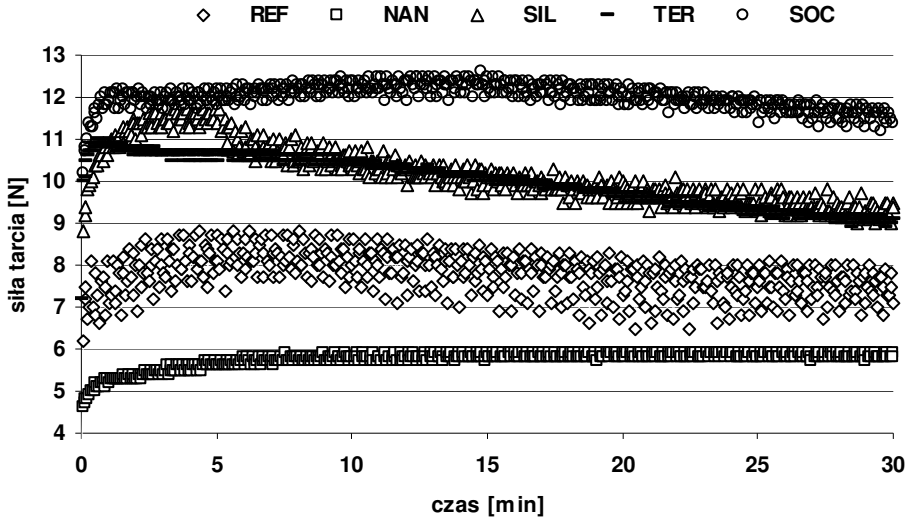
Fig. 12. Surface of “SOC” sample rubbed against steel: a) 50 x, b) 600 x (SEM)

Zdecydowanie odmiennie zachowuje się kompozyt napełniony kredą modyfikowaną (SOC). Efekty zużycia widoczne w postaci dużych szczelin, prostopadłych do kierunku tarcia, są znacznie większe niż w przypadku pozostałych próbek. Spękania są widoczne już nawet przy pięćdziesięciokrotnym powiększeniu, natomiast przy powiększeniu 600 x dobrze widać odrywające się od matrycy silikonowej aglomeraty cząstek pierwotnych.

Analiza morfologii powierzchni kompozytów po tarcu wskazuje na istotną różnicę w sposobie zużywania się warstwy wierzchniej silnie napełnionych kompozytów (NAN, TER, SIL, SOC), w przypadku których dominuje mechanizm pęknięcia powierzchni w kierunku poprzecznym do kierunku tarcia, a kompozytem zawierającym małą ilość fazy rozproszonej (REF), w przypadku którego dominuje kohezjny mechanizm zużywania się warstwy wierzchniej z powstawaniem tekstury abrazyjnej.

### Charakterystyka tarcia

Przebiegi zmian siły tarcia kompozytów w czasie przy różnych obciążeniach zilustrowano na Rys. 13–15.



Rys. 13. Zmiany siły tarcia kompozytów w funkcji czasu przy obciążeniu styku siłą 10 N

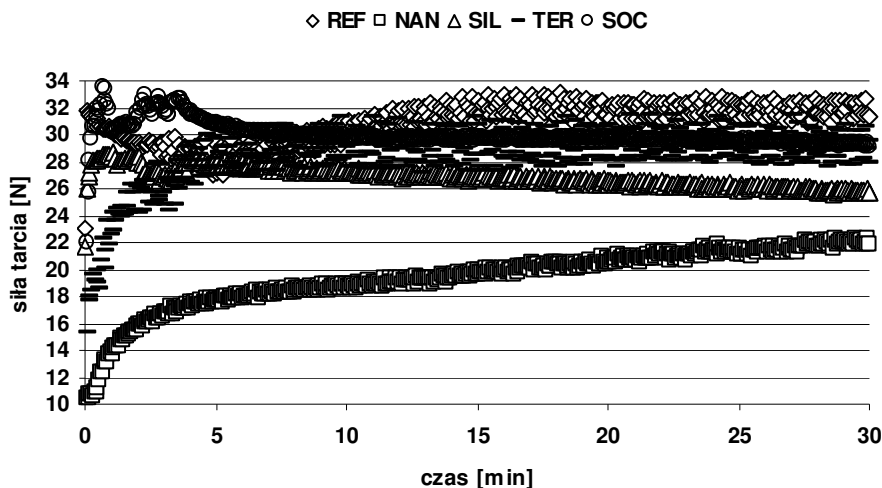
Fig. 13. Changes to the friction force of the composites in the function of time at 10 N normal load

Najniższymi oporami tarcia charakteryzuje się próbka z montmoryllonitem (NAN), dla której ponadto przebieg zmian siły tarcia w czasie jest najbardziej stabilny. Próbkę zawierającą kwarc (SIL) i wollastonit (TER) zachowują się



podobnie. Największymi oporami tarcia względem stali charakteryzuje się próbka zawierająca kredę (SOC), natomiast najmniej stabilny przebieg zmian siły tarcia w czasie prezentuje próbka referencyjna (REF), odznaczająca się największą elastycznością.

Przebiegi siły tarcia korelują z wynikami badań mechanicznych. Najmniejszymi oporami ruchu i największą stabilnością tarcia charakteryzuje się próbka o najwyższym module mechanicznym przy odkształceniach rzędu 10% (NAN), natomiast najgorsza z uwagi na stabilność siły tarcia w takich warunkach jest próbka nienapełniona (REF), która odznacza się najniższym modulem mechanicznym przy odkształceniu wzgl. 10%.

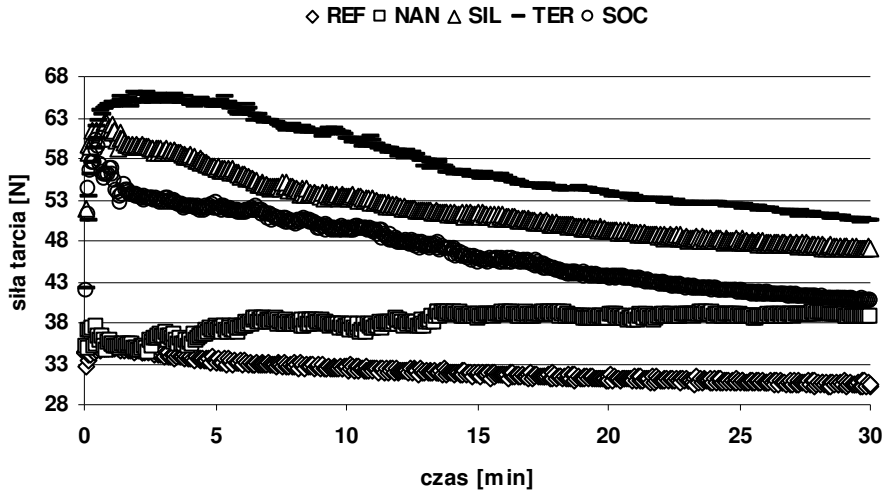


Rys. 14. Zmiany siły tarcia kompozytów w funkcji czasu przy obciążeniu styku siłą 30 N

Fig. 14. Changes to the friction force of the composites in the function of time at 30 N normal load

Także w przypadku trzykrotnego wzrostu obciążenia styku najniższe opory tarcia charakteryzują próbkę zawierającą montmoryllonit (NAN). Jednak tym razem siła tarcia systematycznie wzrasta w trakcie pomiaru. Pozostałe próbki zachowują się podczas tarcia w sposób bardzo do siebie zbliżony. Jedynie w okresie docierania (pierwsze 5 min) przebieg siły tarcia ma niestabilny charakter dla próbki z wollastonitem (TER) oraz próbki referencyjnej (REF).

Wzrost obciążenia zakłóca przebieg siły tarcia, najprawdopodobniej z uwagi na dochodzące coraz bardziej do głosu zużycie ściernie kompozytów. Nadal najlepiej sprawuje się próbka napełniona MMT, natomiast oprócz próbki referencyjnej niestabilnie zaczyna również pracować kompozyt zawierający napełniacz o dużych cząstkach, odznaczający się izotropowym kształtem (TER).



Rys. 15. Zmiany siły tarcia kompozytów w funkcji czasu przy obciążeniu styku siłą 60 N

Fig. 15. Changes to the friction force of the composites in the function of time at 60 N normal load

Przy najwyższym obciążeniu styku najniższe opory tarcia, pomimo najmniejszego stopnia napełnienia, charakteryzują próbkę referencyjną (REF), która w następstwie silnego obciążenia zewnętrznego znacznie się usztywnia. Wartości sił tarcia różnią się znacznie dla poszczególnych próbek. Korzystnie przedstawia się sytuacja kompozytów z montmoryllonitem (NAN). Najwyższą wartość oporów tarcia uzyskała próbka zawierająca wollastonit (TER).

Podczas tarcia pod największym obciążeniem przejawia się nieściśliwość kauczuku (liczba Poissona  $\sim 0,5$ ). O wielkości oporów tarcia zaczyna także decydować forma produktów zużycia i ich obecność w strefie tarcia. Kompozyty zawierające napełniacze o dużych cząstkach (TER, SIL) lub kredę (SOC), której cząstki silnie aglomerują, szybko się zużywają, a powstające produkty zużycia znajdujące się na ich powierzchni zmniejszają opory tarcia, zmieniając jego charakter na coraz bardziej zbliżony do tocznego, czego dowodem jest zdecydowany spadek oporów tarcia w funkcji czasu. Natomiast próbka zawierająca montmoryllonit (NAN), który został dobrze zdyspergowany w masie kauczuku nie tworząc aglomeratów, charakteryzuje się stabilnym przebiegiem i powoli wzrastającymi oporami tarcia. Można ten efekt wytłumaczyć zwiększeniem się plastyczności kompozytu w wyniku działania ciepła, co skutkuje wzrostem drgań histerezyjnych i w efekcie przekłada się na wzrost oporów tarcia. Zwiększona plastyczność może być również następstwem przenoszenia się cząsteczek soli amoniowej stanowiącej modyfikator montmoryllonitu do

polimerowej fazy ciągłej, gdzie spełnia funkcję plastyfikatora. Nie uzyskuje ona jednak tak niskich oporów tarcia, jak silnie zużywająca się próbka referencyjna, której ścier zmienia charakter tarcia gumy względem stali ze „stick-slip” na toczno-ślizgowy [L. 6].

## WNIOSKI

- Badane kompozyty na bazie kauczuku silikonowego, zawierające modyfikowane powierzchniowo napełniacze mineralne, reprezentują dwa typy zachowań tribologicznych. Pomijając okres docierania, następuje powolny spadek oporów tarcia lub powolny ich wzrost w funkcji czasu.
- Tę pierwszą sytuację można wytłumaczyć powstaniem drobnych produktów zużycia ściernego powierzchni kompozytu, których obecność w strefie tarcia nadaje procesowi tarcia charakter zbliżony do tocznego. Natomiast drugi typ zachowania wynika ze wzrostu plastyczności kompozytu pod wpływem wydzielającego się ciepła. Wzrastająca składowa histerezyjna siły tarcia prowadzi do wzrostu oporów ruchu.
- W porównaniu z kompozytami silnie napełnionych próbka referencyjna charakteryzuje się odmiennymi właściwościami ciernymi. Duże opory ruchu i niestabilna praca ulegają obniżeniu i poprawie dopiero przy dużych obciążeniach, które powodują istotny wzrost sztywności materiału. Wiąże się to z odmiennym mechanizmem zużycia warstwy wierzchniej, w którym istotną rolę zaczynają odgrywać dodatkowo produkty zużycia.
- Mechanizm zużycia warstwy wierzchniej kompozytu w wyniku tarcia zależny jest od zawartości mineralnej fazy rozproszonej. W przypadku silnie napełnionych kompozytów powstają spękania prostopadłe do kierunku działania siły tarcia. Natomiast materiał zawierający niewielkie ilości napełniacza mineralnego charakteryzuje się zużyciem typu kohezijnego prowadzącym do powstania wzoru abrazyjnego na powierzchni kompozytu.
- Wielkość oporów tarcia kompozytów koreluje z wartością ich modułu mechanicznego przy typowej wartości deformacji próbek w trakcie prowadzenia badań tribologicznych rzędu 10–30%. Najmniejszym tarcie odznacza się zatem kompozyt zawierający MMT. Nieco gorsze wyniki, wykazane w odniesieniu do kauczuku silikonowego napełnionego wollastonitem, kwarcem lub kredą wynikają z mniejszych wartości modułu mechanicznego kompozytów z ich udziałem.
- O właściwościach mechanicznych kompozytów, które przekładają się na ich charakter tribologiczny, decyduje zarówno rozmiar cząstek pierwotnych, jak i wielkość ich struktur wtórnych – aglomeratów. Pewne znaczenie wydaje się mieć również anizotropia kształtu cząstek.

## LITERATURA

1. Schallamach A.: Wear, 1971, 17, 301.
2. Bieliński D.M., Głąb P., Dobrowolski O., Ślusarski L.: Elastomery, 2005, 9, 42.
3. Bieliński D.M., Siciński M., Grams J., Wiatrowski M.: Tribologia, 2007, 38 (2), 212.
4. Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J.M., Colhero J., Gomer-Herrero J., Baro A.M., Review of Scientific Instruments 78, 2007, 013705.
5. Sung-Seen C.: Polymer Testing, 2002, 21, 201–208.
6. Bieliński D.M., Budowa warstwy wierzchniej a tarcie elastomerów: Zeszyty Naukowe PŁ Nr 882, Łódź 2001.

*Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu Unii Europejskiej w ramach Funduszu Spójności poprzez projekt POIG.01.03.01-00-067/08-00.*

## Summary

**Products based on silicone rubber exhibit many unique properties. High resistance to ageing, the ability to be used in a wide range of temperature, limited swelling by oils and greases, and very good physiological compatibility, make silicone elastomers difficult to replace in many fields of engineering practice. Unfortunately, the relatively high price and low mechanical properties significantly reduces the possibility of their application. The most popular way to reduce cost and to improve the mechanical condition of rubber goods is the introduction of fillers into the rubber mix, prior submitting them to modification. The surface modification of the solid phase is made to enhance the compatibility of its particles with the elastomer matrix. The purpose of this study was to investigate the effect of the addition of different types of mineral fillers that are commonly available on mechanical properties and the friction properties of the silicone composites. Morphology of the composites has been analysed by microscopy (AFM, SEM). Their mechanical properties and friction characteristics have been determined. The influence of the degree of solid phase agglomeration, the shape and dimensions of its particles as well as the type of surface modification on mechanical properties in extension, and the friction and wear of the composites have been detected.**