

## Synteza tlenku cynku o rozproszeniu nanometrycznym, jego charakterystyka oraz wpływ na właściwości mieszanek kauczukowych

Leszek Pyskło\*  
Karol Niciński\*  
Małgorzata Piaskiewicz\*  
Marcin Bereza\*\*  
Witold Łojkowski\*\*

W ostatnich latach ważnym zagadnieniem stało się zmniejszenie zawartości tlenku cynku w mieszankach kauczukowych ze względu na Dyrektywę 2004/73/EC (29. dostosowanie), w której ZnO został sklasyfikowany jako niebezpieczny dla środowiska.

Przeprowadzone badania miały na celu ograniczenie ilości ZnO w mieszankach kauczuku izoprenowego i chloroprenowego przez zastosowanie nanometrycznego tlenku cynku o powierzchni właściwej  $20,6 \text{ m}^2/\text{g}$  syntezowanego metodą hydrotermalną.

Dodatkowo, powierzchnię syntezowanego ZnO zmodyfikowano poli(glikolem etylenu) (PEG) oraz n-oktadecylotrimetoksylanem, aby poprawić jego dyspersję w mieszankach gumowych. Uzyskane próbki zbadano stosując metodę termogravimetryczną oraz analizę elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

Zastosowanie otrzymanego nano ZnO pozwoliło zmniejszyć jego ilość w mieszankach kauczuku izoprenowego do 2 phr, bez negatywnego wpływu na charakterystykę i rewersję wulkanizacji. Nie obserwowano również zmian w stopniu usieciowania i właściwościach wulkanizatów. Dodatkowa modyfikacja powierzchni otrzymanego tlenku cynku poli(glikolem etylenu) i silanem nie pozwoliła na dalsze zmniejszenie ilości tlenku cynku, poniżej 2 phr, w mieszankach IR.

W mieszance CR aktywność otrzymanego nanometrycznego tlenku cynku była zbliżona do aktywności komercyjnego tlenku cynku o powierzchni właściwej  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  produkowanego przez firmę Bayer. Możliwe okazało się zmniejszenie jego ilości w mieszance CR z tradycyjnie stosowanych 5 phr do 4 phr, przy niewielkich zmianach w kinetyce sieciowania i poprawie właściwości mechanicznych wulkanizatów. Przewaga badanego przez nas nano ZnO polegała, w tym przypadku, na jego łatwiejszym wprowadzeniu i dyspergowaniu w kauczuku.

**Słowa kluczowe:** tlenek cynku, katalizatory przeniesienia międzyfazowego, mieszanki kauczukowe, wulkanizacja siarką, kauczuk chloroprenowy, kauczuk izoprenowy

## Synthesis of zinc oxide with nanometric particle size, its characteristics and influence on the properties of rubber compounds

Recently reduction of ZnO level in rubber compounds has become an important issue because of Directive 2004/73/EC (29<sup>th</sup> Amendment) which classifies ZnO as dangerous for the environment. The aim of our work was to evaluate possibility to reduce ZnO amount in isoprene rubber (IR) and chloroprene rubber (CR). Therefore, ZnO with high surface area ( $20,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and nanometric particle size was synthesized by hydrothermal method. Additionally, particles of the nano ZnO were coated with 5% poly(ethylene glycol) (PEG) and n-octadecyltrimethoxysilan. Thermogravimetric and electron paramagnetic resonance analysis of ZnO powders prepared was made.

\* Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów

\*\* Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

*Application of nano ZnO obtained by hydrothermal method enabled to reduce zinc oxide content in IR compound to 2 phr without significant change in vulcanisation characteristics. Increase of vulcanisation reversion and deterioration of vulcanisate properties was not observed. Modification of the surface of nanocrystals with PEG and silane did not enable further reduction of ZnO amount in IR compounds.*

*Synthesized zinc oxide nanopowders show similar activity in CR compounds as the commercial zinc oxide with specific surface area  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  produced by Bayer. Application of both zinc oxide make possible to reduce zinc oxide level in CR compound to 4 phr with minor changes in vulcanization kinetics and even better vulcanisate properties, but our nano ZnO is easier to incorporate to rubber matrix, and this is the advantage.*

**Key words:** zinc oxide, phase transfer catalysts, rubber compounds, sulphur vulcanization, chloroprene rubber, isoprene rubber

## 1. Wprowadzenie

W ostatnich latach ważnym zagadnieniem stało się zmniejszenie zawartości tlenku cynku w mieszkach kauczukowych ze względu na Dyrektywę 2004/73/EC (29. dostosowanie), w której tlenek cynku został sklasyfikowany jako N – „Niebezpieczny dla środowiska naturalnego” ze zwrotem ryzyka R 50/53 – „Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się zmiany w środowisku wodnym”. Mieszanki kauczukowe, zawierające sumarycznie więcej niż 2,5% związków cynku lub innych substancji sklasyfikowanych jako R 50/53, są również sklasyfikowane jako R 50/53 [1].

Tlenek cynku jest głównie stosowany razem ze steryną, jako aktywator wulkanizacji siarkowej kauczuków dienowych. Jest on również stosowany jako środek sieciujący kauczuku chloroprenowego, kauczuków chlorowcobotyloowych i zawierających grupy karboksylowe. W przypadku mieszanek kauczuku izoprenowego naturalnego lub syntetycznego stosuje się go tradycyjnie w ilości 4, a nawet 5 phr (2-2,5%).

Są dwa możliwe sposoby zmniejszenia ilości tlenku cynku w mieszkach kauczukowych:

- zastosowanie tzw. aktywnego tlenku cynku o średniej wielkości cząstek poniżej 100 nm i dużej powierzchni właściwej,
- zastosowanie razem z tlenkiem cynku i kwasem stearynowym dodatkowych skutecznych aktywatorów.

Bardzo ważną sprawą jest właściwe zdyspergowanie polarnego tlenku cynku w niepolarnym kauczuku izoprenowym.

W naszych wcześniejszych badaniach stwierdziliśmy, że handlowy aktywny tlenek cynku firmy Bayer o średniej wielkości cząstek 36 nm i powierzchni właściwej  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  gorzej wrabia się do kauczuków niż klasyczny tlenek cynku, o średniej wielkości cząstek ok.  $1 \mu\text{m}$  i powierzchni właściwej  $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , i źle się w nich dysperguje tworząc aglomeraty [2, 3] – rysunek 1.

W Instytucie Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk zsyntetyzowano metodą hydrotermalną nano tlenek cynku o powierzchni właściwej  $20,6 \text{ m}^2/\text{g}$ , który można łatwiej wprowadzić i zdyspergować w kauczuku

izoprenowym niż produkt handlowy o powierzchni właściwej  $44 \text{ m}^2/\text{g}$ .

W Instytucie Wysokich Ciśnień przygotowano również próbki nano tlenku cynku powlekanego glikolem poli(oksyetylenowym) (PEG) i silanem.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Synteza tlenku cynku o rozproszeniu nanoskopowym metodą hydrotermalną (dehydratacji mikrofalowej) – ZnO IWC PAN

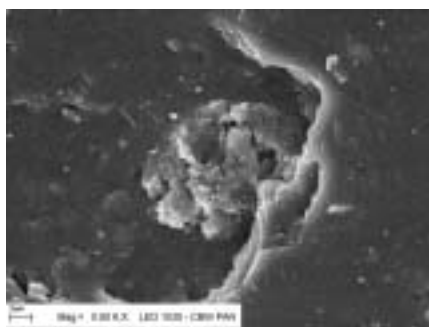
Do otrzymania tlenku cynku wykorzystano proces strącania wodorotlenku cynku  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  z roztworów wodnych chlorku cynku  $\text{ZnCl}_2$  i wodorotlenku sodu  $\text{NaOH}$ . Z uzyskanego  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  syntezowano metodą hydrotermalną (dehydratacji mikrofalowej) nanoproszki  $\text{ZnO}$ , które następnie poddawano badaniom morfologicznym i fizykochemicznym.

Wybrany układ reakcyjny zapewniał:

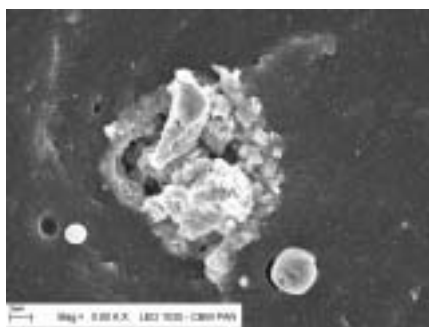
- wysoką wydajność (ponad 90%),
- wystarczającą gęstość proszku (ok. 90% gęstości teoretycznej),
- wymaganą powierzchnię właściwą BET proszku (ponad  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ),
- optymalną aglomerację proszków,
- optymalny stopień krystalizacji proszku,
- dużą powtarzalność wyników ( $\text{BET}=20,15\div 24,50 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $d=5,16\div 5,20 \text{ g}/\text{cm}^3$ ),
- niską higroskopijność proszku (nie zaobserwowano zmiany masy próbki przechowywanej w warunkach laboratoryjnych w ciągu 3 miesięcy).

Proces wytrącania osadu  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  prowadzono przez wkraplanie 2M wodnego roztworu chlorku cynku do 4M wodnego roztworu wodorotlenku sodu z szybkością 60 kropli na minutę, intensywnie mieszając układ mieszałem magnetycznym, studząc na łaźni lodowej. pH układu utrzymywano w zakresie od 9 do 10,5.

Proces krystalizacji hydrotermalnej  $\text{ZnO}$  z  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  prowadzony był w reaktorze mikrofalowym przez 4 min w temperaturze ok.  $125^\circ\text{C}$ , pod ciśnieniem ok. 1 atm.



a)



b)

Rys. 1. Zdjęcia SEM aglomeratów ZnO w mieszance IR: a) Biel cynkowa, b) nano ZnO; powierzchnia właściwa  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  (Bayer)

Fig. 1. SEM pictures of ZnO agglomerates in IR compound: a) Zinc White, b) nano ZnO with specific surface area  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  (Bayer)

ZnO powstały w trakcie krystalizacji znajdował się w roztworze wodnym zawierającym m.in. jony chlorkowe, sodowe, hydroniowe, które w końcowym etapie otrzymywania ZnO usuwano przez wielokrotne przemywanie odsączonego ZnO wodą dejonizowaną. Stopień odmycia kontrolowano strącając z przesączu  $\text{AgCl}$  za pomocą wkraplanego  $\text{AgNO}_3$ .

Po przemyciu, ZnO był suszony w suszarce laboratoryjnej, w temperaturze  $90^\circ\text{C}$ , w czasie 24 h.

## 2.2. Modyfikacja powierzchni ZnO

Podjęto również próby poprawienia dyspergowalności syntezowanego tlenku cynku w kauczukach poprzez modyfikowanie jego powierzchni. Modyfikacja polegała na powlekaniu powierzchni ziaren ZnO glikolem poli(oksyetylenowym) – PEG, bądź *n*-oktadecylotrimetoksyilanem. Poza poprawą dyspersji ZnO w kauczuku miała ona również doprowadzić do poprawy kinetyki wulkanizacji i stopnia usieciowania wulkanizatów.

**Modyfikacja powierzchni ZnO glikolem poli(oksyetylenowym) – ZnO IWC PAN/PEG**

Glikol poli(oksyetylenowy) jest substancją powierzchniowo czynną, będącą jednocześnie katalizatorem reakcji międzyfazowych. Do badań wybrano produkowany w kraju Polikol 1500 (Zakłady Chemiczne „Rokita”) o masie molowej  $1500 \text{ g/mol}$ .

Nanoproszek ZnO dyspergowano w roztworze wodnym zawierającym 5% wag. PEG w stosunku do masy użytego ZnO. Układ intensywnie mieszano (używając dezintegratora ultradźwiękowego) w ciągu 8 min przy jednoczesnym chłodzeniu, w celu uniemożliwienia rozrostu ziarna ZnO. Otrzymany osad suszono w suszarce w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  przez 48 h, a następnie mielono w młynku.

**Modyfikacja powierzchni ZnO silanem – ZnO IWC PAN/Silan**

Na powierzchni syntezowanych nanoproszków ZnO stwierdzono (metodą spektrometrii FT-IR) obecność grup – OH, dlatego dokonano jej modyfikacji *n*-oktadecylotrimetoksyilanem (z Inkubatora Technologii Chemicznych Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego). Silan reagując z grupami wodorotlenowymi miał zwiększyć hydrofobowość powierzchni. Silany są powszechnie stosowane w technologii gumy w celu lepszego zdyspergowania krzemionki w niepolarnych kauczukach i zwiększenia oddziaływań cząstek krzemionki z makrocząsteczkami kauczuków [4, 5]

ZnO otrzymany metodą hydrotermalną dyspergowano w emulsji wodnej silanu, przygotowanej z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  (siarczanu dodecylosodowego). Ilość silanu zawartego w emulsji stanowiła 5% wagowych ilości dodawanego tlenku cynku. Dyspersja była wstępnie mieszana mieszadłem magnetycznym i jednocześnie ogrzewana. W drugim etapie procesu zawiesinę intensywnie mieszano z wykorzystaniem dezintegratora ultradźwiękowego przez 5 min. Otrzymany osad odsączano i suszono w temperaturze ok.  $80^\circ\text{C}$  przez 48 h, a po wysuszeniu mielono w młynku.

## 2.3. Badania próbek ZnO metodami inwersyjnej chromatografii gazowej i elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Próbki otrzymanych ZnO poddano badaniu metodą inwersyjnej chromatografii gazowej, aby określić składową dyspersyjną energię powierzchniową ( $\gamma_s D$ ). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że powlekanie powierzchni nanoproszków poli(glikolem etylenowym) bądź silanem, powoduje zmniejszenie wartości  $\gamma_s D$  (efekt modyfikacji powierzchni jest widoczny w większym stopniu w przypadku zastosowania PEG).

Wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej niemodyfikowanego tlenku cynku (ZnO IWC PAN) oraz tlenków cynku modyfikowanych PEG i silanem, w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , wynoszą odpowiednio 106,4; 23,3 i  $41,0 \text{ mJ/m}^2$ . Maleją one wyraźnie ze wzrostem temperatury (tabela 1). Wartość  $\gamma_s D$  niemodyfikowanego nano tlenku cynku, w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , jest taka sama jak bieli cynkowej ( $106,2 \text{ mJ/m}^2$ ) [5].

Wyraźne zmniejszenie energii powierzchniowej w przypadku tlenków cynku modyfikowanych PEG

i silanem powinno ułatwić ich dyspergowanie w kauczukach niepolarnych.

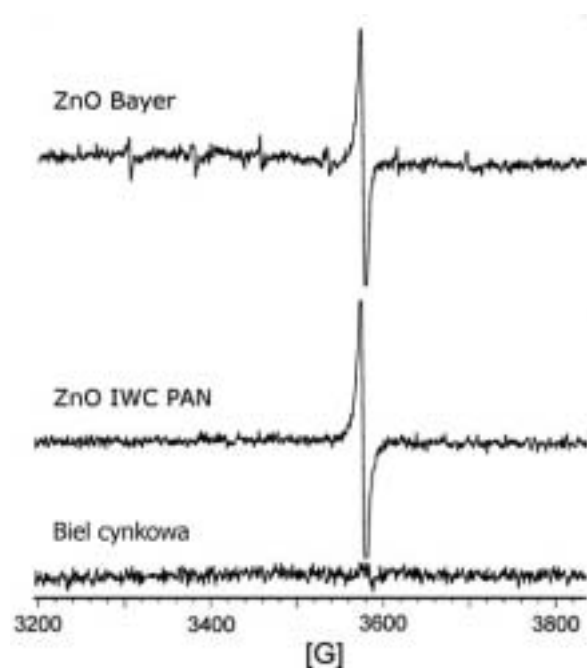
Tabela 1. Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej zsyntetyzowanych nanoproszków ZnO

Table 1. Dispersive component of surface energy for synthesized ZnO nanopowders

Temperatura, °C	Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej ZnO $\gamma_{SD}$ , mJ/m <sup>2</sup>		
	ZnO IWC PAN	ZnO IWC PAN/PEG	ZnO IWC PAN/Silan
25	106,4	23,3	41,0
80	–	20,3	–
90	–	20,1	–
100	–	–	32,7
110	–	15,9	29,6
120	53,4	19,5	29,5
130	42,1	–	28,7
140	38,9	–	–

Próbki tlenku cynku otrzymanego metodą hydrotermalną w IWC PAN, bieli cynkowej i aktywnego tlenku cynku produkowanego przez firmę Bayer zbadano metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) w celu stwierdzenia obecności defektów kryształów.

W widmie EPR (rysunek 2) zarejestrowanym dla ZnO firmy Bayer widoczne są dwa sygnały – mało intensywny (na poziomie szumów) 6-liniowy izotropowy



Rys. 2. Widmo EPR aktywnego tlenku cynku firmy Bayer; ZnO IWC PAN i bieli cynkowej z Huty Oława  
Fig. 2. EPR spectra of active zinc oxide (Bayer), ZnO IWC PAN and Zinc White (Steelworks Oława)

wy multiplet o  $g=2,03$  i stałej rozszczepienia  $A$  ok. 80G – oraz nieco bardziej intensywny izotropowy singlet o  $g=1,960$  i szerokości linii ok. 7G. Pierwszy sygnał pochodzi prawdopodobnie od domieszki jonów  $Mn^{2+}$ , drugi jest charakterystyczny dla tlenków cynku otrzymanych metodami chemicznymi [6, 7]. Pochodzi od płytkich stanów donorowych w studniach kwantowych związków półprzewodnikowych, które powstają w sposób niezamierzony w kryształach ZnO podczas syntezy. Wykazano, że rolę płytkich donorów w ZnO odgrywają atomy wodoru obecne w warstwie  $Zn(OH)_2$  pokrywającej nanokryształy [7].

W widmie ZnO IWC PAN występuje jedynie izotropowy singlet o  $g=1,960$ , zaś w widmie bieli cynkowej nie zarejestrowano żadnego sygnału.

## 2.4. Badania termograwimetryczne próbek ZnO

Badania termograwimetryczne TG/DTG wykonano za pomocą Systemu Termoanalitycznego TGA/SDTA Star 851<sup>e</sup> firmy Mettler Toledo w Zespole Badań Właściwości Chemicznych Labgum.

Badanie polegało na ogrzewaniu z szybkością 10°C/min próbek ZnO o masie ok. 10 mg, od temperatury pokojowej do 1000°C w atmosferze azotu, przy jednoczesnej rejestracji zmiany masy próbki w postaci krzywych termograwimetrycznych – krzywej TG – związanej z ubytkiem masy próbki i DTG – obrazującej szybkość zmiany masy próbki.

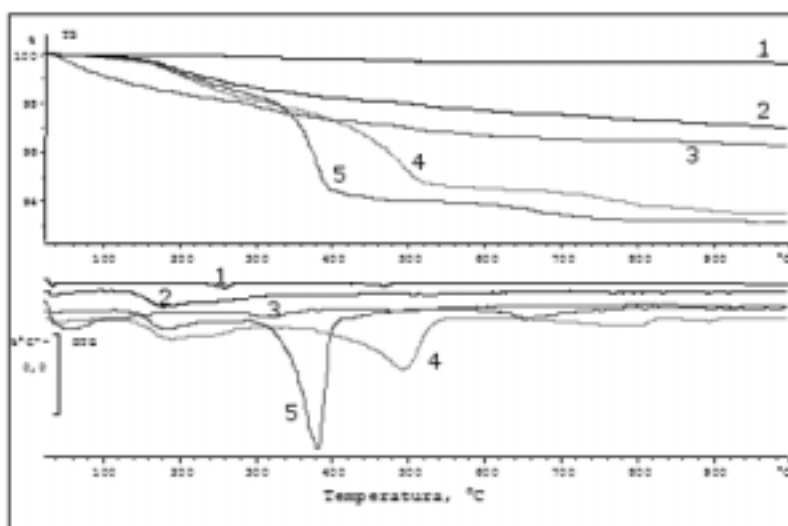
Na podstawie analizy krzywych TG/DTG obliczono ubytek masy próbki w temperaturze 1000°C, który odpowiada łącznej zawartości wilgoci, grup hydroksylowych i modyfikatorów organicznych oraz obliczono masę nierozłożonej pozostałości, która stanowi zawartość ZnO w próbce.

Tabela 2. Wskaźniki rozkładu termicznego badanych próbek tlenków cynku oznaczone metodą termogravimetryczną

Table 2. Indexes of thermal decomposition of investigated ZnO samples determined by thermogravimetric analysis.

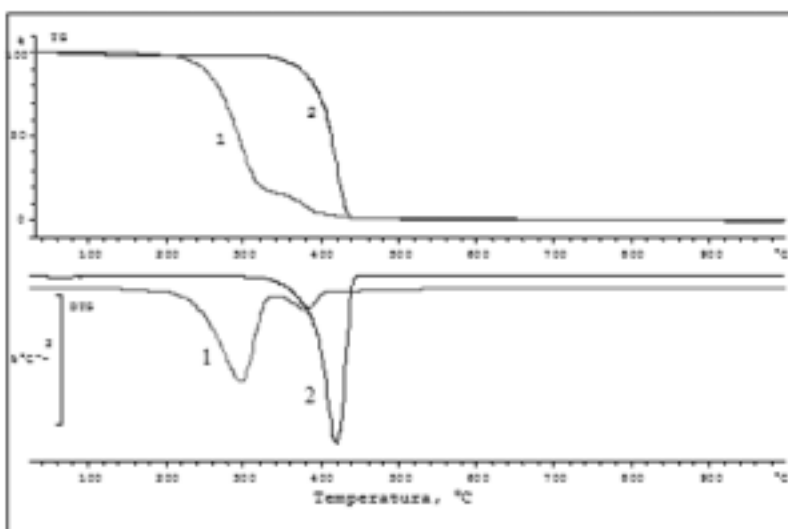
Nazwa próbki	Masa pozostałości próbki po ogrzewaniu do 1000°C, % wag.
Biel cynkowa	99,6
ZnO Bayer	96,2
ZnO IWC PAN	97,0
ZnO IWC PAN/Silan	93,5
ZnO IWC PAN/PEG	93,1

W tabeli 2 przedstawiono wskaźniki rozkładu termicznego badanych tlenków cynku, na rysunku 3 przebieg ich rozkładu termicznego – krzywe termogravimetryczne TG i DTG, a na rysunku 4 przebieg rozkładu termicznego modyfikatorów – silanu i poliglikolu.



Rys. 3. Krzywe termograwimetryczne TG i DTG badanych tlenków cynku: 1 – Biel cynkowa, 2 – ZnO IWC PAN, 3 – ZnO Bayer, 4 – ZnO IWC PAN/Silan, 5 – ZnO IWC PAN/PEG

Fig. 3. TG and DTG plots of investigated zinc oxides: 1 – Zinc White, 2 – ZnO IWC PAN, 3 – ZnO Bayer, 4 – ZnO IWC PAN/Silane, 5 – ZnO IWC PAN/PEG



Rys. 4. Krzywe termograwimetryczne TG i DTG modyfikatorów badanych tlenków cynku: 1 – silan, 2 – PEG

Fig. 4. TG and DTG plots of agents used to modification of ZnO surface: 1 – silane, 2 – PEG

Stwierdzono, że rozkład termiczny substancji zastosowanych do modyfikacji tlenków cynku następuje całkowicie w temperaturze do ok. 450 °C. W przypadku silanu rozkład termiczny zachodzi dwuetapowo, przy czym w pierwszym etapie rozkładowi ulega ok. 85% próbki w zakresie temperatury 200–340 °C, w drugim etapie ok. 15% w zakresie 340–400 °C. W przypadku poliglikolu rozkład termiczny zachodzi w jednym etapie w zakresie temperatury 300–450 °C.

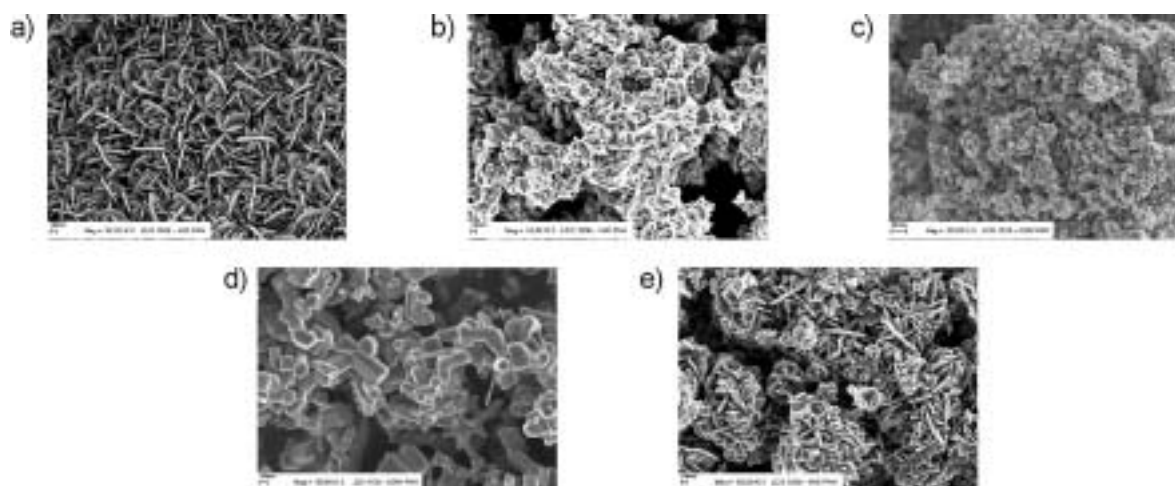
Z przedstawionych krzywych termogravimetrycznych badanych tlenków cynku (rys. 3) wynika, że ich rozkład termiczny jest zróżnicowany w zależności od zastosowanej substancji modyfikującej. Ubytki masy modyfikowanych ZnO (tabela 2, rys. 3) związane są z obecnością wilgoci (obrazuje ją ubytek masy w zakresie temperatury od 25 do ok. 100 °C), modyfikatorów organicznych i ewentualnie przyłączonych grup hydroksylowych lub wody związanej krystalicznie (ubytki masy próbek w zakresie ok. 200–1000 °C). Masa nierozłożonej pozostałości po ogrzewaniu badanych tlenków cynku do 1000 °C odpowiada zawartości czystego ZnO w próbce.

## 2.5. Badania mieszanek kauczukowych zawierających nano ZnO

### Mieszanki kauczuku izoprenowego

Tlenek cynku, o rozproszeniu nanoskopowym, otrzymany w Instytucie Wysokich Ciśnień, był badany w standardowej mieszance kauczuku izoprenowego (IR – tabela 3) (zgodnie z ISO 2303) w porównaniu z klasycznym tlenkiem cynku (Biel cynkowa gat. 1, Huta Oława). Zadano również wpływ aktywowania nano ZnO za pomocą PEG dodawanego do mieszanki w ilości 0,5 phr – uznanej za optymalną na podstawie naszych wcześniejszych badań [8].

Przebieg wulkanizacji badano za pomocą wulkanometru bezrotorowego MDR 2000 w temperaturze 150 °C (zgodnie z ISO 6502). Mieszanki wulkanizowano w 150 °C zgodnie z optymalnym czasem wulkanizacji  $t_{90}$  wydłużonym o 3,5 min. Właściwości wulkanizatów oznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej



Rys. 5. Zdjęcia SEM tlenku cynku: (a) nano ZnO (IWC PAN), powierzchnia właściwa  $20,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (b) nano ZnO (IWC PAN) powlekany 5% PEG; (c) nano ZnO (Bayer), powierzchnia właściwa  $44,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (d) biel cynkowa, powierzchnia właściwa  $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (e) nano ZnO (IWC PAN) powlekany N-oktadecyltrimetoksylanem

Fig. 5. SEM pictures of ZnO: (a) nano ZnO (IWC PAN) with specific surface area  $20.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (b) nano ZnO (IWC PAN) coated with 5% PEG; (c) nano ZnO (Bayer), with specific surface area  $44.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (d) Zinc White with specific surface area  $4.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (e) nano ZnO (IWC PAN) coated with N-octadecyltrimetoxysilane

wej Zwick 1450. Zdjęcia kryształów ZnO wykonano za pomocą SEM LEO 1530. Powierzchnia właściwa ZnO była oznaczana metodą BET w IWC PAN.

Tabela 3. Skład mieszanek kauczuku izoprenowego (IR)  
Table 3. Compositions of IR compounds

Składnik	phr
IR (SKI-3)	100,0
Sadza N-330	35,0
Stearyna techniczna	2,0
Siarka	2,25
TBBS (Rhenogran TBBS-80)	0,87
ZnO*	1; 1,5; 2; 3
Polikol 1500 (PEG)	0,5

\* Nano ZnO (IWC PAN); nano ZnO powlekany 5% PEG (IWC/PEG); nano ZnO powlekany silanem (IWC/Silan); biel cynkowa

Na rysunku 5(a-e) widoczne są kryształy wurcytu. Najlepiej są one wykształcone w tradycyjnym ZnO – bieli cynkowej, o najmniejszej powierzchni właściwej. W przypadku tlenków cynku o większej powierzchni właściwej i mniejszych cząstkach, w zależności od zastosowanej metody otrzymywania, zaobserwowano aglomeraty o różnej strukturze i wielkości.

Na rysunku 6 przedstawiono krzywe wulkametryczne zarejestrowane na wulkametrze bezrotorowym. Jak widać, zmniejszenie zawartości nano ZnO do 2 phr nie powoduje negatywnych zmian w przebiegu sieciowania. Ponadto powlekanie powierzchni nano ZnO PEG ma mniejszy wpływ na rewersję wulkanizacji niż dodawanie 0,5 phr PEG do mieszanki IR.

Na rysunku 7 przedstawiono charakterystykę wulkanizacji mieszanek IR o różnej zawartości ZnO (na

podstawie wyników uzyskanych za pomocą reometru MDR 2000).

Zmniejszenie zawartości ZnO z 3 do 1 phr ma niewielki wpływ na czas podwulkanizacji  $t_{10}$ , poniżej 2 phr ZnO optymalny czas wulkanizacji  $t_{90}$  ulega skróceniu o 2-3 minuty.

Wyraźną tendencję do skracania czasu  $t_{10}$  i  $t_{90}$  obserwuje się jedynie w przypadku mieszanki zawierającej 0,5 phr PEG, są one najkrótsze w zestawieniu z czasami uzyskanymi dla pozostałych mieszanek o tej samej zawartości ZnO. Wydaje się, że nano ZnO o powierzchni  $20,6 \text{ m}^2/\text{g}$  ma mniejszą skłonność do tworzenia aglomeratów niż ZnO Bayer (rys. 7a i 7c), a zmniejszenie jego ilości do 2 phr nie wpływa na zmianę czasu  $t_{90}$  i czasu podwulkanizacji  $t_{10}$ .

Przy zawartości ZnO poniżej 2 phr, z wyjątkiem nano ZnO IWC PAN, następuje wyraźne zmniejszenie przyrostu momentu wulkametrycznego  $\Delta M$ , który jest przybliżoną miarą stopnia usieciowania kauczuku oraz zwiększenie rewersji wulkanizacji, co ma również wpływ na zmianę struktury usieciowania. Najbardziej podatną na rewersję jest mieszanka zawierająca 0,5 phr PEG, choć ma ona również największe wartości  $\Delta M$ . W przypadku nano ZnO IWC PAN  $\Delta M$  nie ulega zmianie do zawartości 1,5 phr.

W tabelach 4, 5 i 6 przedstawiono wpływ zmniejszenia ilości ZnO na podstawowe właściwości wulkanizatów. Zmniejszenie zawartości ZnO do 2 phr nie powoduje zmian właściwości wulkanizatów zawierających ZnO IWC PAN. W wyniku zmniejszenia jego ilości, poniżej 2 phr, następuje wyraźne zmniejszenie modułu 300% i twardości wulkanizatów (tabela 4). ZnO IWC PAN zapewnia większą niż biel cynkowa wartość modułu 300% i twardość wulkanizatów. Modyfikacja powierzchni ZnO IWC PAN PEG i silanem nie powoduje poprawy właściwości wulkanizatów przy jego zawartości mniejszej niż 2 phr.

**Mieszanki kauczuku chloroprenowego**

Przeprowadzono również badania porównawcze aktywności ZnO IWC PAN i ZnO IWC PAN/PEG jako środków sieciujących CR. Jako odnośniki zastosowano tlenki cynku o małej, średniej i dużej powierzchni właściwej: biel cynkową (gat. 1 Huta Oława), Zinrex 100-R (Managema, Maroko) oraz Zinkoxyd activ (Bayer) – tabela 7. Sprawdzono, czy możliwe jest zmniejszenie ilości ZnO z tradycyjnie stosowanych 5 phr do 4 phr.

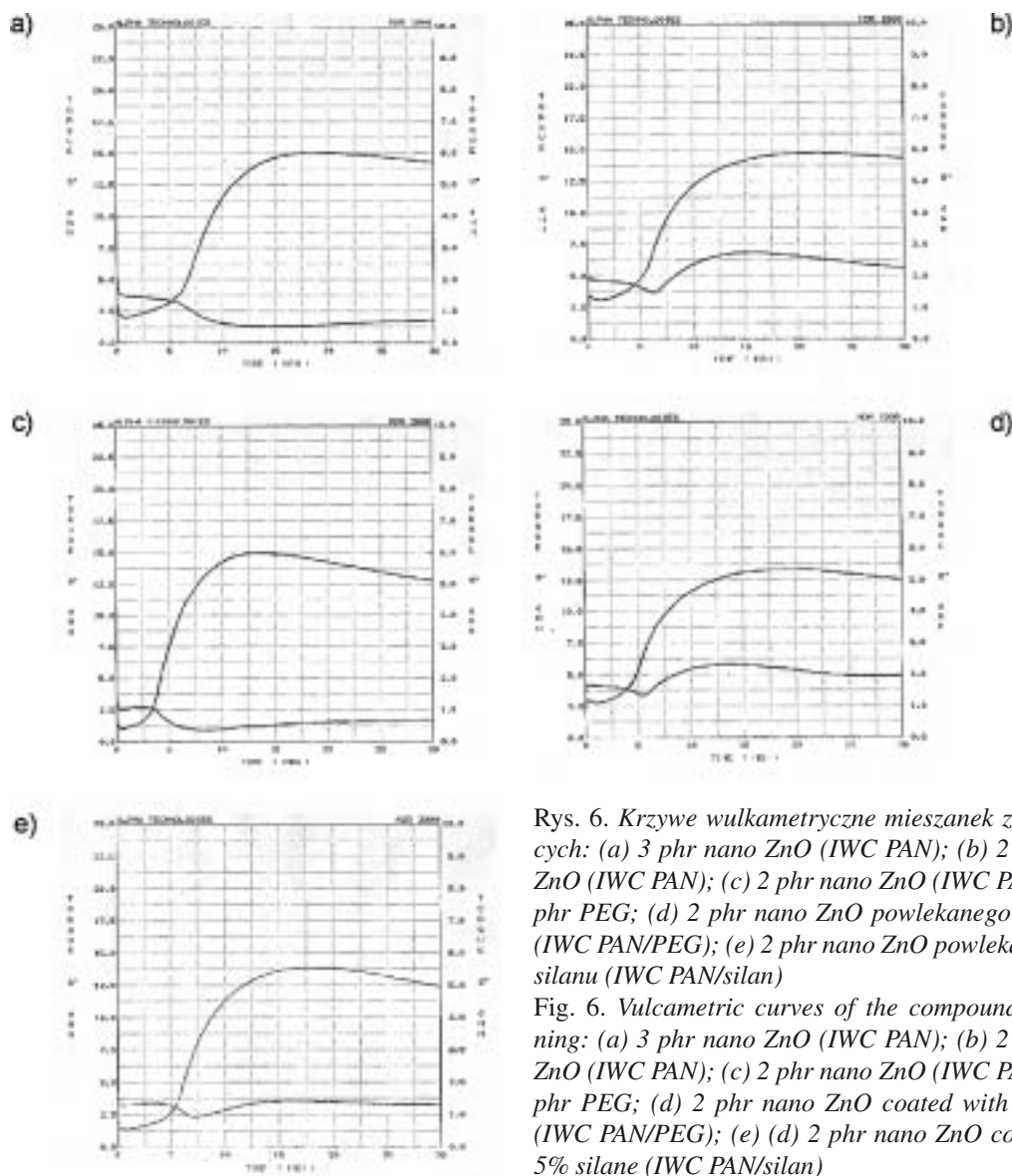
Stwierdzono, że aktywność ZnO IWC PAN, otrzymanego metodą hydrotermalną, jest większa niż aktywność bieli cynkowej i ZnO Managema, o małej i średniej powierzchni właściwej oraz zbliżona do aktywności ZnO Bayer o dużej powierzchni właściwej. Zaletą ZnO uzyskanego w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN w porównaniu z ZnO firmy Bayer jest dłuższy czas podwulkanizacji (tabela 8). Zmniejszenie ilości ZnO Bayer i ZnO IWC PAN z 5 do 4 phr korzystnie wpływa na stopień usieciowania wulkanizatów przy niewielkich zmianach w charakterystyce wulkanizacji. Następuje również poprawa właściwości wulkanizatów (tabela 9).

**3. Wnioski**

- Zastosowanie nano tlenku cynku syntetyzowanego metodą hydrotermalną pozwoliło na zmniejszenie zawartości tlenku cynku w mieszankach kauczuku izoprenowego do 2 phr, bez zwiększenia rewersji wulkanizacji i pogorszenia właściwości wulkanizatów. Obniżenie zawartości ZnO nie wpłynęło negatywnie na kinetykę wulkanizacji i właściwości wulkanizatów.

- Dodanie do mieszanki IR jako dodatkowego aktywatora glikolu poli(oksyetylenowego) w optymalnej ilości 0,5 phr powoduje zwiększenie stopnia usieciowania wulkanizatów IR, ale jednocześnie skutkuje zwiększeniem rewersji wulkanizacji oraz wyraźnym skróceniem czasu podwulkanizacji. Korzystniejsze wyniki uzyskano stosując nano tlenek cynku powlekany PEG.

- Powlekanie nano tlenku cynku glikolem poli(oksyetylenowym) lub silanem nie umożliwia zmniejszenia ilości tlenku cynku w mieszance kauczuku izoprenowego poniżej 2 phr.



Rys. 6. Krzywe wulkametryczne mieszanek zawierających: (a) 3 phr nano ZnO (IWC PAN); (b) 2 phr nano ZnO (IWC PAN); (c) 2 phr nano ZnO (IWC PAN) + 0,5 phr PEG; (d) 2 phr nano ZnO powlekanego 5% PEG (IWC PAN/PEG); (e) 2 phr nano ZnO powlekanego 5% silanu (IWC PAN/silan)

Fig. 6. Vulcanometric curves of the compounds containing: (a) 3 phr nano ZnO (IWC PAN); (b) 2 phr nano ZnO (IWC PAN); (c) 2 phr nano ZnO (IWC PAN) + 0.5 phr PEG; (d) 2 phr nano ZnO coated with 5% PEG (IWC PAN/PEG); (e) (d) 2 phr nano ZnO coated with 5% silane (IWC PAN/silan)

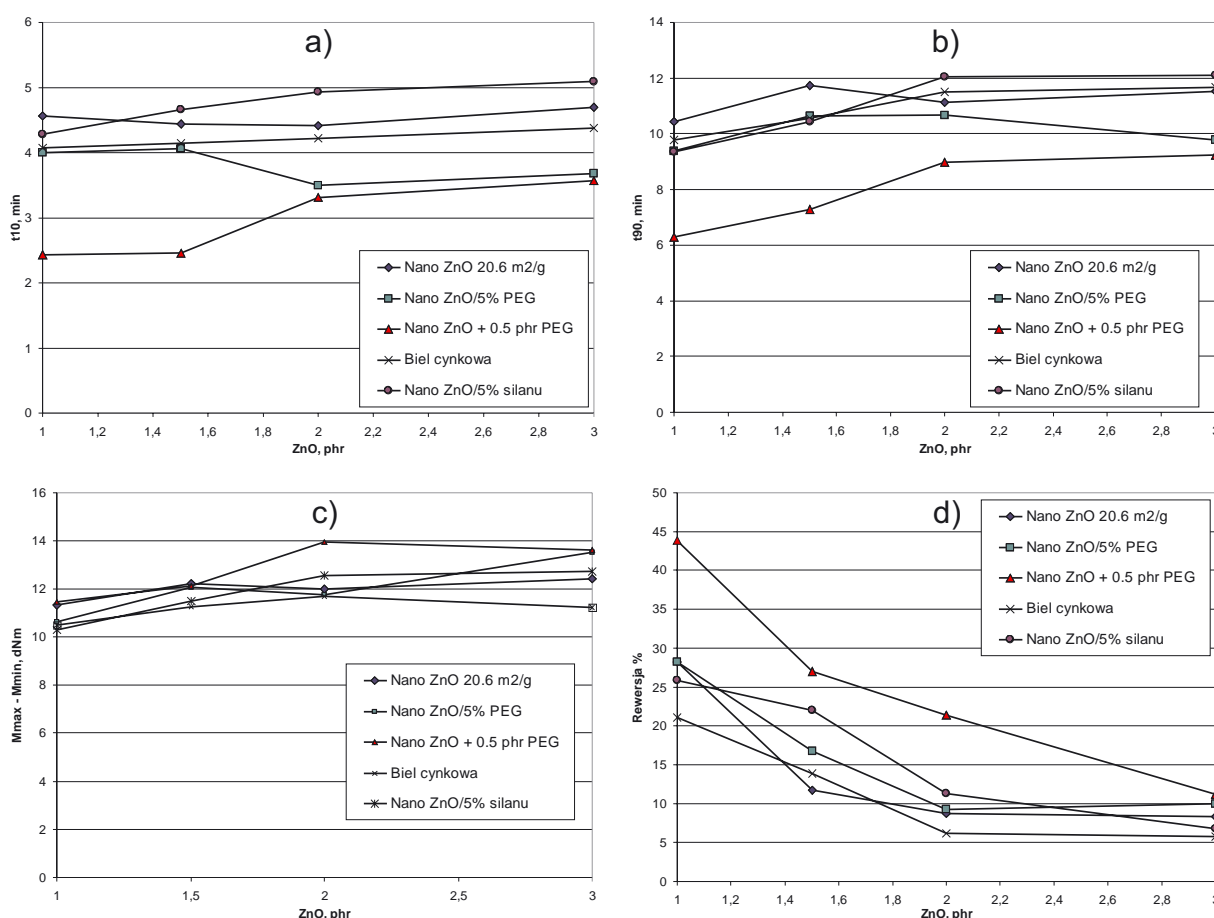
Tabela 4. Podstawowe właściwości fizyczne wulkanizatów zawierających nano ZnO i biel cynkową  
Table 4. Basic properties of the vulcanisates containing nano ZnO and Zinc White

Właściwości	Nano ZnO IWC PAN, phr				Biel cynkowa, phr			
	3	2	1,5	1	3	2	1,5	1
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	28,0	27,7	29,2	28,3	27,5	29,6	28,7	26,5
Wydłużenie przy zerwaniu, %	419	412	454	464	570	591	623	583
Moduł 300%, MPa	16,1	15,1	13,2	12,3	8,9	9,3	7,2	7,8
Twardość, °Sh	58	60	56	55	54	55	53	51

Tabela 5. Podstawowe właściwości fizyczne wulkanizatów zawierających nano ZnO powlekany 5% PEG oraz niemodyfikowany nano ZnO z dodatkiem 0,5 phr PEG

Table 5. Basic properties of the vulcanisates containing nano ZnO coated with 5% PEG and pure ZnO IWC PAN with addition of 0.5 PEG

Właściwości	Nano ZnO IWC PAN/5% PEG, phr				Nano ZnO IWC PAN + 0,5 phr PEG, phr			
	3	2	1,5	1	3	2	1,5	1
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	27,5	28,5	28,1	27,6	27,6	28,0	28,6	29,2
Wydłużenie przy zerwaniu, %	399	464	449	458	380	382	450	524
Moduł 300%, MPa	17,0	12,2	13,2	12,8	20,2	18,6	13,9	10,4
Twardość, °Sh	59	57	57	55	56	57	58	55



Rys. 7. Wpływ zmniejszania zawartości ZnO w mieszance IR na: (a) czas podwulkanizacji  $t_{10}$ , (b) optymalny czas wulkanizacji  $t_{90}$ , (c) przyrost momentu wulkametrycznego  $\Delta M$ , (d) rewersję wulkanizacji

Fig. 7. Influence of the reduction of the ZnO content in the IR compound on: (a) scorch time  $t_{10}$ , (b) optimum cure  $t_{90}$ , (c) increase in torque  $\Delta M$ , (d) reversion of vulcanisation



Tabela 6. Podstawowe właściwości fizyczne wulkanizatów zawierających nano ZnO powlekany 5% silanu  
Table 6. Basic properties of the vulcanisates containing nano ZnO coated with 5% of silane

Właściwości	Nano ZnO IWC PAN/5%Silan, phr			
	3	2	1,5	1
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	29,5	28,3	25,2	25,8
Wydłużenie przy zerwaniu, %	475	485	427	485
Moduł 300%, MPa	13,8	12,1	12,2	10,3
Twardość, °Sh	56	57	56	55

Tabela 7. Skład mieszanek CR, phr  
Table 7. Composition of CR compounds, phr

	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19
Denka S-40	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Maglite D (MgO)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Sadza N-772	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Biel cynkowa	5,0	-	-	-	-	-	-
ZnO Bayer	-	5,0	-	-	-	-	4,0
ZnO IWC PAN	-	-	5,0	-	-	4,0	
ZnO IWC PAN/PEG	-	-	-	5,0	-		
ZnO Managema	-	-	-	-	5,0		
Rhenogran MTT-80	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45

Tabela 8. Charakterystyka wulkanizacji mieszanek CR w 160°C  
Table 8. Vulcanisation characteristic of CR compounds at 160°C

Rodzaj ZnO	ZnO, phr	T <sub>10</sub> , min	T <sub>90</sub> , min	MH, dNm	ML, dNm	ΔM, dNm
Biel cynkowa	5,0	4,96	43,16	12,94	1,65	13,29
ZnO Bayer	5,0	1,20	26,82	16,90	1,85	15,05
	4,0	1,22	25,96	18,91	2,11	16,80
ZnO ICW PAN	5,0	2,46	23,39	15,73	1,80	13,93
	4,0	2,97	27,55	17,16	1,75	15,41
ZnO ICW PAN/PEG	5,0	1,64	31,96	15,64	1,80	13,84
ZnO Managema	5,0	3,72	34,93	14,67	1,85	12,82

Tabela 9. Właściwości wulkanizatów CR  
Table 9. Properties of CR vulcanisates

Rodzaj ZnO	ZnO, phr	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Moduł 200%, MPa	Moduł 300%, MPa	Twardość Shore'a A, °Sh
Biel cynkowa	5,0	19,8	715	2,5	4,7	53
ZnO Bayer	5,0	18,6	604	3,2	5,9	59
	4,0	19,5	549	4,2	8,6	63
ZnO ICW PAN	5,0	16,2	581	2,9	5,3	56
	4,0	21,6	622	3,7	7,7	60
ZnO ICW PAN/PEG	5,0	20,3	667	2,8	5,2	57
ZnO Managema	5,0	17,2	650	2,7	4,9	53

● Aktywność nano ZnO syntezowanego metodą hydrotermalną, użytego jako środka sieciującego w mieszanke kauczuku chloroprenowego (CR), jest większa niż ZnO o małej (biel cynkowa) i średniej (Zinrex 100-R, Managema) powierzchni właściwej oraz zbliżona do aktywności ZnO o powierzchni właściwej 44 m<sup>2</sup>/g (Zinkoxyd aktiv, Bayer). Zastosowanie nano ZnO otrzymanego metodą hydrotermalną i aktywnego tlenku cynku firmy Bayer umożliwia zmniejszenie ilości ZnO w mieszanke CR do 4 phr, przy niewielkich zmianach w kinetyce wulkanizacji i poprawie właściwości mechanicznych wulkanizatów. Zaletą nano ZnO IWC PAN, w porównaniu z Zinkoxyd aktiv firmy Bayer, jest dłuższy czas podwulkanizacji mieszanek.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2003-2006 jako projekt badawczy nr 4 T08E 065 25

## Literatura

1. Chapman A., Johnson T., *The role of zinc in the vulcanization of styrene-butadiene rubbers. Tagungsband 6<sup>th</sup> Fall Rubber Colloquium, 10-13 November 2004, Hanover*, 435
2. Pyskło L., Pawłowski P., Parasiewicz W., Piaskiewicz M., *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2006, 59(6), 328
3. Pyskło L., Pawłowski P., „Elastomery i przemysł gumowy” praca zbiorowa pod redakcją W. Parasiewicza i W. M. Rzymkiego, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil” i Instytut Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, Piastów – Łódź 2006, 176
4. Dierkes W., *Economic Mixing of Silica-Rubber Compounds „Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing”, Chapter 2, Ph.D Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands 2005*
5. White J. R., De S. K., „Poradnik Technologa Gumy”, tłumaczenie z języka angielskiego, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów 2003, Rozdział 5, s. 156
6. Leong Y. H., Djuric A. B., Choy W. C. H., Chan W. K., Cheah K. W., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society 2004*, 818
7. Hofmann D. M., Zhou H., Pfisterer D. R., Alves H., Meyer B. K., Baranov P., Romanov N., de Mello Donega C., Meijering A., Orinskii S., Blok H., Schmidt J., *Physica Status Solidi (c) Special Issue: 11th International Conference on II-VI Compounds (II-VI 2003) 2004 1(4)*, 908
8. Pawłowski P., Pyskło L.: *Sprawozdanie Instytutu Przemysłu Gumowego „Wpływ środków powierzchniowo czynnych na tworzenie struktur heterogenicznych w układach elastomerowych”, grudzień 2005*

## Projekt nowelizacji Ustawy o Jednostkach Badawczo-Rozwojowych

Rada Główna JBR-ów poświęciła swój Informator FAKTY nr I (57) 2007; nr 2 (58) 2007 omówieniu rządowego projektu ustawy z dnia 13.12.2006 r. o zmianie ustawy o jednostkach badawczo-rozwojowych, nad którym pracę rozpoczął Sejm RP w dniu 14 lutego 2007 r.

W 2006 r. środowisko jednostek badawczo-rozwojowych udzieliło poparcia Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego w działaniach związanych z reorganizacją polskiej nauki. Zdaniem Rady Głównej JBR, reorganizacja, a zwłaszcza konsolidacja powinna służyć umocnieniu polskich jednostek badawczo-rozwojowych, poprawie efektywności badań i większej konkurencyjności wobec zagranicznych ośrodków badawczych. W 2006 roku RG JBR uzgodniła z Ministerstwem Gospodarki proces konsolidacji ponad 100 jednostek badawczo-rozwojowych nadzorowanych przez ten resort.

Tym większy niepokój Rady budzi ostatnia wersja projektu nowelizacji ustawy o jednostkach badawczo-rozwojowych, która nie była konsultowana z Radą Główną JBR, co stanowi naruszenie zasady konsultowania projektów ustaw z właściwymi organizacjami.

W projekcie nowelizacji ustawy znalazły się, zdaniem Rady, niekorzystne zapisy, trudne do zaakceptowania przez środowisko naukowe. Dotyczą one m.in. ograniczenia zakresu działalności JBR-ów, osłabienia pozycji rad naukowych i dyrektorów jednostek. Zabrakło propozycji zapisów dot. m.in.: możliwości tworzenia Państwowych Instytutów Badawczych bez programów wieloletnich; zasad dysponowania aparaturą jednostek, które mogą ulec likwidacji; wprowadzenia karty pracownika naukowego, wynikającej z dyrektywy Unii Europejskiej.

Szczególny sprzeciw budzą zapisy projektu ustawy o wyborze i odwoływaniu dyrektorów oraz rady naukowej. Nowy zapis o konkursach na dyrektorów oraz powoływaniu nowych rad naukowych Rada Główna JBR traktuje jako bezzasadne wotum nieufności wobec środowiska naukowego.

Po nieudanej interwencji u Premiera Jarosława Kaczyńskiego i Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego Rada Główna JBR przekazała w dn. 14 lutego 2007 r. swoje stanowisko w sprawie projektu nowelizacji ustawy o JBR-ach posłom sejmowej Komisji Edukacji, Nauki i Młodzieży z prośbą o wprowadzenie zmian do projektu. Przedstawiono propozycje zmian wraz z ich uzasadnieniem.