

Badanie wpływu oddziaływań napelniacz – napelniacz, napelniacz – polimer i gęstości usieciowania na właściwości fizyczne wulkanizatów SBR

Krzysztof Potocki*

Często na badane właściwości fizyczne wpływ wywiera więcej niż jeden czynnik. W przypadku gumy zawierającej sadzę aktywną czynnikami wywierającymi zasadniczy wpływ na właściwości fizyczne są oddziaływania napelniacz – polimer, oddziaływania napelniacz – napelniacz oraz gęstość usieciowania. Wpływ zespołu czynników na daną właściwość można określić obliczając współczynnik korelacji wielokrotnej. Z kolei obliczenie współczynników korelacji cząstkowej pozwala stwierdzić, które czynniki wywierają większy wpływ na zmiany badanej właściwości fizycznej. Korelacje cząstkowe i wielokrotne obliczono korzystając z korelacji Pearsona między dwiema cechami. Wiarygodność wyliczonych korelacji Pearsona oszacowano korzystając z testu t.

Słowa kluczowe: kauczuk butadienowo-styrenowy, oddziaływania napelniacz-napelniacz, oddziaływania napelniacz-kauczuk, gęstość usieciowania, korelacja liniowa, korelacja cząstkowa, korelacja wielokrotna

Influence of filler-filler interaction, filler-polymer interaction and crosslinking density on physical properties of SBR vulcanizates

Often, there is more than one factor that influence on physical properties of an investigated object. In case of rubber filled with active carbon black, the main factors that have an effect on properties are: filler – filler interactions, filler – polymer interactions and crosslinking density. The influence of all these factors on a particular property was determined by calculation of multiple correlations. Whereas the influence of a separately factor on a distinguished property in comparison with other factors was determined by calculation of partial correlations. The reliability of Pearson's correlations that were needed to calculate partial correlations and multiple correlations was determined by test t.

Key words: SBR, filler – filler interactions, filler – polymer interactions, crosslinking density, multiple correlation, partial correlation, Pearson's correlation

1. Wprowadzenie

Do czynników wywierających decydujący wpływ na właściwości fizyczne wulkanizatów należą: gęstość usieciowania, rodzaj węzłów sieci, efekt hydrodynamiczny, oddziaływania napelniacz – polimer, oddziaływania napelniacz – napelniacz i związany z tym stopień dyspersji składników mieszanki [1-3]. Za miarę oddziaływań napelniacz – polimer przyjmuje się ilość

powstającego kauczuku związanego. Wielkość oddziaływań napelniacz – napelniacz w badanych próbkach gumy można określić m.in. na podstawie zmian składowej elastycznej modułu dynamicznego. W przypadku tej metody składowa elastyczna określana jest dla niewielkiego odkształcenia, ponieważ wraz ze wzrostem deformacji próbek niszczeniu ulega sieć przestrzenna napelniacza w kauczuku. Oddziaływania cząstek napelniacza z polimerem oraz oddziaływania napelniacz – napelniacz można zmieniać w wyniku modyfikacji powierzchni cząstek napelniacza [4].

Często bywa tak, że na badane właściwości fizyczne wpływ wywiera więcej niż jeden czynnik. Wpływ

* IIMPiB – OZ Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

zespołu czynników na daną właściwość można określić obliczając współczynnik korelacji wielokrotnej. Wyraża go następujący wzór:

$$R = (1 - (1 - r_{12}^2)(1 - r_{13,2}^2)(1 - r_{14,23}^2)(1 - r_{1n,23...n-1}^2))^{0,5} \quad (1)$$

gdzie:

$r_{1n,23...n-1}$ – współczynnik korelacji cząstkowej dla n zmiennych (jednej zmiennej zależnej i $n-1$ zmiennych niezależnych)

Współczynnik korelacji wielokrotnej podniesiony do kwadratu (R^2) określa, w jakim stopniu zmiany wartości badanej właściwości fizycznej można wyjaśnić zmianami czynników, jakie zostały uwzględnione przy obliczaniu współczynnika korelacji wielokrotnej [5, 6, 7]. Z kolei współczynnik $1 - R^2$ określa, w jakim stopniu zmiany wartości badanej właściwości fizycznej można wyjaśnić czynnikami innymi niż te, które zostały uwzględnione przy obliczaniu współczynnika korelacji wielokrotnej.

Współczynnik korelacji cząstkowej (dla jednej zmiennej zależnej i dwóch zmiennych niezależnych) można obliczyć ze wzoru:

$$r_{12,3} = (r_{12} - r_{13} r_{23}) / ((1 - r_{13}^2)(1 - r_{23}^2))^{0,5} \quad (2)$$

gdzie:

r_{xy} – współczynnik korelacji liniowej dla dwóch zmiennych

Obliczenie współczynników korelacji cząstkowej pozwala stwierdzić, które czynniki wywierają większy wpływ na zmiany badanej właściwości fizycznej.

Zależność liniową między dwiema cechami, potrzebną do obliczenia współczynników korelacji cząstkowej, określa współczynnik korelacji Pearsona o wzorze:

$$r_{xy} = n \sum xy - (\sum x)(\sum y) / ((n \sum x^2 - (\sum x)^2)(n \sum y^2 - (\sum y)^2))^{0,5} \quad (3)$$

gdzie:

x – zmienna niezależna

y – zmienna zależna

W sposób naturalny powstaje pytanie o wiarygodność obliczonych współczynników korelacji cząstkowych i wielokrotnych. Do obliczenia tych współczynników potrzebne są wartości współczynników korelacji liniowej między dwiema cechami. Za miarę wiarygodności korelacji liniowej między dwiema cechami przyjęto prawdopodobieństwo, ustalone na podstawie testu statystycznego t , że wartość współczynnika korelacji jest istotna. Hipoteza zerowa (H_0) zakłada, że wartość współczynnika korelacji nie jest istotna. Hipoteza alternatywna zakłada sytuację odwrotną. Przyjęto poziom istotności 0,05 i dwustronny charakter testu. Do weryfikacji hipotezy zerowej zastosowano następujący wzór:

$$t = (r_{xy} / (1 - r_{xy}^2))^{0,5} \cdot (n - 2)^{0,5} \quad (4)$$

gdzie:

n – liczba par

r_{xy} – współczynnik korelacji między dwiema cechami

2. Część doświadczalna

2.1. Skład mieszanki bazowej

Skład mieszanki bazowej, z której utworzone zostały mieszanki zawierające sadzę, znajduje się w tabeli 1.

Tabela 1. Skład mieszanki bazowej

Table 1. Formulation of the base compound

Składniki mieszanki	Ilość składnika, cz.wag.
Kauczuk butadienowo-styrenowy	100
ZnO	5
Stearyna	1,5
Naftolen	4
N-t-butyl-2-benzotiazolilosulfenamid	2
Siarka	2

Do modyfikacji sadzy FW 2, FW 200 i FW 285 użyto dietylenotriaminy (DETA), N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilanu (U15) i 3-metakryloksypropylotrimetoksylsilanu (U511). Silany wyprodukowane zostały przez Unisil S.A. w Tarnowie, natomiast dietylenotriamina (DETA) dostarczona została przez Zakłady Chemiczne „Organika-Sarzyna” S.A. w Nowej Sarzynie. Modyfikację prowadzono stosując 1 cz. wag. środka modyfikującego na 10 cz. wag. sadzy. W celu równomiernego pokrycia powierzchni sadzy środkiem modyfikującym mieszano środek modyfikujący z acetonem w proporcji 1 cz. wag. środka modyfikującego na 10 cz. wag. acetonu.

Sposób modyfikacji sadzy

Do kolby kulistej, zawierającej określoną ilość sadzy, dodawano odpowiednią ilość mieszaniny acetonu i środka modyfikującego. Zawartość kolby zaopatrzonej w chłodnicę i odbieralnik podgrzewano, a po oddestylowaniu acetonu modyfikowaną sadzę wygrzewano w suszarce próżniowej w temperaturze 140°C, przez 1 h pod ciśnieniem 6 – 8 hPa.

Z mieszanki bazowej utworzono mieszanki zawierające 10, 20, 30 i 40 cz. wag. sadzy modyfikowanej oraz mieszanki zawierające 10, 20, 30 i 40 cz. wag. sadzy niepoddanej modyfikacji. Skład mieszanek utworzonych z mieszanki bazowej podano w tabelach 4, 5 i 6.

2.2. Metodyka badań

Określenie ilości kauczuku związanego w mieszkach gumowych

W celu określenia ilości kauczuku związanego próbki mieszanki gumowej o masie 0,25 g podzielone zostały na 10 części i umieszczone w kolbie zawierającej 25 ml ksyleny. Kolba została następnie zatkana i odstawiona na 72 h do pomieszczenia o temperaturze pokojowej. Po wyjęciu z rozpuszczalnika spęcznione próbki mieszanki gumowej suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C. Zawartość kauczuku związanego została wyznaczana na podstawie badań termogravimetrycznych (TG) przeprowadzanych wg

normy zakładowej QPB.30/BLC. Wyniki badań zawartości kauczuku związanego w mieszankach SBR przedstawiono w tabelach 3, 4 i 5. Podane w tabelach wyniki badań dotyczą mieszanek zawierających 40 cz. wag. sadzy, ponieważ próbki zawierające mniejszą ilość sadzy rozpuściły się w użytym rozpuszczalniku.

Określenie gęstości usieciowania wulkanizatów

Gęstość usieciowania określona została metodą pęcznienia równowagowego wg metody stosowanej w Instytucie Przemysłu Gumowego „Stomil”. Wyniki badań gęstości usieciowania przedstawiono w tabelach 3, 4 i 5.

Określenie składowej elastycznej zespolonego modułu dynamicznego

Składową elastyczną zespolonego modułu dynamicznego dla odkształcenia próbki wynoszącego 0,1% określono w wyniku badań dynamicznych przeprowadzonych na aparacie DMTA firmy Rheometric Scientific. Badania przeprowadzone zostały metodą rozciągania próbek wulkanizatów o grubości 0,5 mm i szerokości 6 mm. Próbki rozciągane były z częstotliwością 1 Hz. Wartości składowej elastycznej wulkanizatów SBR znajdują się w tabelach 3, 4 i 5.

2.3. Wyniki badań

Wyniki badań gęstości usieciowania oraz składowej elastycznej modułu dynamicznego zwulkanizowanej mieszanki bazowej znajdują się w tabeli 2. Skład mieszanek zawierających sadzę oraz wybrane właściwości fizyczne wulkanizatów tych mieszanek podano w tabelach 3, 4 i 5.

Tabela 2. Gęstość usieciowania oraz składowa elastyczna modułu dynamicznego zwulkanizowanej mieszanki bazowej

Table 2. Cross-linking density and elastic modulus of vulcanized base compound

Właściwości wulkanizatów	jednostka	wartość
E'	Pa	2,41
gęstość usieciowania	$\times 10e^{-4}$ mol/cm ³	1,25

Obliczono współczynniki korelacji liniowej określające zależność między wybranymi właściwościami fi-

Tabela 3. Skład, gęstość usieciowania, ilość kauczuku związanego, składowa elastyczna i właściwości fizyczne wulkanizatów zawierających sadzę FW 2 przed i po modyfikacji silanami i aminą

Table 3. Formulation, cross-linking density, bound rubber content, elastic modulus and physical properties of vulcanizates filled with FW 2 black before and after modification

Skład mieszanek	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
cz.wag.																
Kauczuk butadienowo-styrenowy	100															
ZnO	5															
Stearyna	1,5															
Naftolen	4															
N-tbutylo-2-benzotiazolilosulfenamid	2															
Siarka	2															
Sadza FW 2	10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40
Silan U15	—	—	—	—	1	2	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—
Silan U511	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	3	4	—	—	—	—
DETA	1	2	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Właściwości																
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	3,6	8,7	14,3	16,0	4,5	10,3	18,9	24,9	4,7	7,4	14,4	22,0	4,3	9,6	14,7	20,9
Moduł 300%, MPa	2,9	4,0	3,7	4,1	3,2	5,0	7,7	8,1	3,4	4,5	7,0	6,7	2,4	3,1	4,6	6,1
Wytrzymałość na rozdieranie (próbki typu Trousers), kN/m	4,4	7,8	11,9	16,4	5,9	8,4	11,1	16	4,2	8,1	12,5	18,7	3,4	6,8	10,5	17,0
E', Pa	—	—	—	—	3,06	4,51	8,52	15,4	3,34	3,5	7,24	9,71	—	—	—	—
Gęstość usieciowania $\times 10e^{-4}$ mol/cm ³	1,27	1,32	1,14	1,01	1,5	1,69	1,71	1,87	1,46	1,62	1,78	1,76	1,18	1,11	1,18	1,34
Ilość kauczuku związanego, % wag.	—	—	—	16,7	—	—	—	17,9	—	—	—	16,5	—	—	—	23,7

Tabela 4. Skład, gęstość usieciowania, ilość kauczuku związanego, składowa elastyczna i właściwości fizyczne wulkanizatów zawierających sadzę FW 200 przed i po modyfikacji silanami i aminą

Table 4. Formulation, cross-linking density, bound rubber content, elastic modulus and physical properties of vulcanizates filled with FW 200 black before and after modification.

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Skład mieszanek, cz.wag.																
Kauczuk butadienowo-styrenowy	100															
ZnO	5															
Stearyna	1,5															
Naftolen	4															
N- <i>t</i> -butylo-2-benzotiazoliosulfenamid	2															
Siarka	2															
Sadza FW 200	10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40
Silan U15	—	—	—	—	1	2	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—
Silan U511	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	3	4	—	—	—	—
DETA	1	2	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Właściwości																
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	5,2	10,2	18,5	26,4	3,9	8,7	15,2	21,0	4,8	7,9	12,9	17,3	5,9	12,8	15,4	17,8
Moduł 300%, MPa	2,8	4,2	5,7	7,7	—	5,7	6,7	8,1	2,8	3,9	5,3	6,2	2,7	4,8	6,5	7,2
Wytrzymałość na rozdzieranie (próbki typu Trousers), kN/m	3,9	7,5	9,3	11,5	4,0	7,7	11,3	13,9	3,9	7,6	10,7	14,7	4,6	8,0	12,1	21,6
E', Pa	2,42	4,22	4,6	15,6	3,06	4,51	8,52	15,4	2,25	3,99	6,07	9,35	—	—	—	—
Gęstość usieciowania $\times 10e^{-4}$ mol/cm ³	1,51	1,76	1,98	2,32	1,39	1,48	1,61	1,77	1,37	1,38	1,51	1,61	1,11	1,29	1,42	1,78
Ilość kauczuku związanego, % wag.	—	—	—	17,8	—	—	—	16,1	—	—	—	16,0	—	—	—	23,5

zycznymi wulkanizatów SBR: wytrzymałością na rozciąganie (Stb), wytrzymałością na rozdzieranie (tSt) oraz modułem 300% (M300) a następującymi czynnikami: składową elastyczną modułu dynamicznego (E') dla wydłużenia 0,1%, gęstością usieciowania (g. usiec.) oraz ilością kauczuku związanego (ilość k.).

Do obliczenia współczynników korelacji liniowej na podstawie wyników badań zamieszczonych w tabelach 3, 4 i 5 przyjęto następujące założenia:

1. Przy obliczeniach brano pod uwagę tylko wyniki uzyskane dla sadzy modyfikowanych.
2. Niezależnie od rodzaju modyfikacji wszystkie modyfikowane próbki zostały potraktowane jak jeden zbiór ze względu na uzyskanie uzasadnionej statystycznie wiarygodności.
3. Współczynniki korelacji obliczone zostały dla próbek gumy zawierających ten sam rodzaj sadzy. Wyniki obliczeń zawarte zostały w tabeli 6.

W tabeli 7 pokazano, dla których par cech prawdopodobieństwo, że współczynnik korelacji między nimi nie jest istotny, jest mniejsze niż 0,05.

W tabelach 9, 10 i 11 przedstawiono wartości współczynników korelacji cząstkowej i wielokrotnej dla jednej zmiennej zależnej (oznaczonej indeksem 1)

i dwóch zmiennych niezależnych (oznaczonych indeksem 2 i 3) oraz współczynników R^2 oraz $1-R^2$. Z powodu niskiej wiarygodności współczynników korelacji liniowej między ilością kauczuku związanego a wytrzymałością na rozciąganie i rozerwanie oraz modułem 300%, przy obliczaniu współczynników korelacji cząstkowej i wielokrotnej i współczynników R^2 oraz $1-R^2$ uwzględniono wyłącznie współczynniki korelacji liniowej między składową elastyczną a gęstością usieciowania a wytrzymałością na rozciąganie i rozerwanie i modułem 300% oraz między składową elastyczną a gęstością usieciowania.

W tabeli 8 przedstawiono wartości współczynników korelacji między składową elastyczną a gęstością usieciowania.

Tabela 8. Wartości współczynników korelacji między składową elastyczną a gęstością usieciowania.

Table 8. Pearson's correlation between elastoc modulus and cross-linking density

	FW 2	FW 200	FW 285
E'/g.usiec.	0,85	0,66	-0,1

Tabela 5. Skład, gęstość usieciowania, ilość kauczuku związanego, składowa elastyczna i właściwości fizyczne wulkanizatów zawierających sadzę FW 285 przed i po modyfikacji silanami i aminą

Table 5. Formulation, cross-linking density, bound rubber content, elastic modulus and physical properties of vulcanizates filled with FW 285 black before and after modification.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16
Skład mieszanek, cz.wag.																
Kauczuk butadienowo-styrenowy	100															
ZnO	5															
Stearyna	1,5															
Naftolen	4															
N- <i>t</i> butylo-2-benzotiazoliosulfenamid	2															
Siarka	2															
Sadza FW 285	10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40
Silan U15	—	—	—	—	1	2	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—
Silan U511	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	3	4	—	—	—	—
DETA	1	2	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Właściwości																
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	4,9	12,5	17,9	21,5	3,7	6,4	11,4	20,2	4,1	8,9	15,8	24,9	5,0	12,2	18,9	20,3
Moduł 300%, MPa	3,2	3,8	3,8	4,1	—	5,1	8,3	9,0	3,0	4,7	5,3	7,7	3,2	5,1	7,2	9,8
Wytrzymałość na rozdieranie (próbki typu Trousers), kN/m	4,5	10,2	32,2	24,9	4,5	7,1	10,2	12,1	3,3	7,1	8,8	10,7	3,2	7,6	9,5	10,6
E', Pa	2,42	4,22	4,6	15,6	3,06	4,51	8,52	15,4	2,25	3,99	6,07	9,35	—	—	—	—
Gęstość usieciowania $\times 10e^{-4}$ mol/cm ³	1,51	1,76	1,98	2,32	1,39	1,48	1,61	1,77	1,37	1,38	1,51	1,61	1,11	1,29	1,42	1,78
Ilość kauczuku związanego, % wag.	—	—	—	14,0	—	—	—	13,5	—	—	—	13,8	—	—	—	17,4

Tabela 6. Współczynniki korelacji liniowej

Table 6. Pearson's correlation factors

	Współczynnik korelacji liniowej								
	E'/M300	E'/Stb	E'/tSt	g.usiec./M300	g.usiec./Stb	g.usiec./tSt	ilość k./M300	ilość k./Stb	ilość k./tSt
FW 2	0,88	0,95	0,84	0,92	0,9	0,87	0,06	0,11	0,8
FW 200	0,90	0,89	0,80	0,63	0,85	0,43	0,02	-0,21	0,83
FW 285	0,31	0,62	0,34	0,65	-0,03	-0,67	0,46	-0,40	-0,29

Tabela 7. Prawdopodobieństwo, że wyznaczony współczynnik korelacji nie jest istotny

Table 7. Probability of reliability of calculated Pearson's correlation factors

	Prawdopodobieństwo p., że współczynnik korelacji nie jest istotny								
	E'/M300	E'/Stb	E'/tSt	g.usiec./M300	g.usiec./Stb	g.usiec./tSt	ilość k./M300	ilość k./Stb	ilość k./tSt
FW 2	mniej niż 0,05	mniej niż 0,05	mniej niż 0,05	mniej niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05
FW 200	mniej niż 0,05	mniej niż 0,05	mniej niż 0,05	mniej niż 0,05	mniej niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05
FW 285	mniej niż 0,05	mniej niż 0,05	wyższe niż 0,05	mniej niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05	wyższe niż 0,05

Tabela 9. Wartości współczynników korelacji cząstkowej i wielokrotnej oraz współczynników R^2 oraz $1-R^2$ gdy zmienną zależną jest wytrzymałość na rozciąganie
Table 9. Multiple correlation, partial correlation, R^2 and $1-R^2$ factors. Tensile strength is a dependent variable

Współczynnik	FW 2	FW 200	FW 285
$r_{12.3}$	0,81	0,83	0,73
$r_{13.2}$	0,56	0,77	0,06
R	0,97	0,96	0,73
R^2	0,93	0,91	0,54
$1-R^2$	0,07	0,09	0,46

indeks:

- 1 – wytrzymałość na rozciąganie,
- 2 – składowa elastyczna,
- 3 – gęstość usieciowania

Tabela 10. Wartości współczynników korelacji cząstkowej i wielokrotnej oraz współczynników R^2 i $1-R^2$ gdy zmienną zależną jest moduł 300%

Table 10. Multiple correlation, partial correlation, R^2 and $1-R^2$ factors. 300% modulus is a dependent variable

Współczynnik	FW 2	FW 200	FW 285
$r_{12.3}$	0,47	0,83	0,49
$r_{13.2}$	0,69	0,11	0,72
R	0,94	0,9	0,75
R^2	0,88	0,81	0,57
$1-R^2$	0,12	0,19	0,43

indeks:

- 1 – wytrzymałość na rozciąganie,
- 2 – składowa elastyczna,
- 3 – gęstość usieciowania

Tabela 11. Wartości współczynnika korelacji cząstkowej i wielokrotnej oraz współczynników R^2 oraz $1-R^2$ gdy zmienną zależną jest wytrzymałość na rozdieranie
Table 11. Multiple correlation, partial correlation, R^2 and $1-R^2$ factors. Tear strength is a dependent variable

Współczynnik	FW 2	FW 200	FW 285
$r_{12.3}$	0,39	0,76	0,37
$r_{13.2}$	0,54	-0,22	-0,68
R	0,89	0,81	0,72
R^2	0,79	0,66	0,53
$1-R^2$	0,21	0,34	0,47

indeks:

- 1 – wytrzymałość na rozciąganie,
- 2 – składowa elastyczna,
- 3 – gęstość usieciowania

4. Omówienie wyników badań i wnioski

Przeprowadzone obliczenia wykazały (tab. 6), że wartość współczynnika korelacji między składową elastyczną modułu dynamicznego a wybranymi właściwościami fizycznymi wulkanizatów była wysoka (powyżej 0,6) dla próbek zawierających bardziej utlenione sadze FW 2 i FW 200. Wynika to zapewne z większej składowej polarnej energii powierzchniowej sadzy FW 2 i FW 200 w porównaniu do sadzy FW 285. Podobnie, stosunkowo wysokie wartości współczynnika korelacji stwierdzono między gęstością usieciowania a właściwościami fizycznymi w przypadku wulkanizatów zawierających sadzę o wyższej zawartości grup funkcyjnych. W przypadku wulkanizatów zawierających sadzę FW 2 i FW 200 nie wykazano istotnego związku między ilością kauczuku związanego a modułem 300% i wytrzymałością na rozciąganie. Z kolei współczynnik korelacji między ilością kauczuku związanego a wytrzymałością na rozdieranie wynosił w obu przypadkach ponad 0,8.

Z danych przedstawionych w tabeli 7 wynika, że najbardziej wiarygodne są współczynniki korelacji określające zależność między składową elastyczną modułu dynamicznego a właściwościami fizycznymi. Mniej wiarygodne są współczynniki korelacji między właściwościami fizycznymi wulkanizatów a gęstością usieciowania. Badając zależności między właściwościami fizycznymi a ilością kauczuku związanego stwierdzono, że prawdopodobieństwo, iż współczynnik korelacji nie był istotny, było w każdym przypadku większe niż 0,05. Niska wiarygodność współczynników korelacji liniowej między ilością kauczuku związanego a wytrzymałością na rozciąganie i rozerwanie oraz modułem 300% wynika z małej liczby próbek kauczuku związanego, jakie udało się uzyskać do badań.

Wysokie współczynniki R^2 (ponad 0,8) dla wulkanizatów SBR zawierających modyfikowane sadze kanałowe o dużej zawartości grup funkcyjnych, gdy zmiennymi zależnymi są wytrzymałość na rozciąganie i moduł 300%, pokazują, że zmiany wartości wyżej wymienionych właściwości fizycznych można w ponad 80% wytłumaczyć zmianami oddziaływań napełniacz – napełniacz i gęstości usieciowania. Oznacza to, że czynniki te mają z dużym prawdopodobieństwem decydujący wpływ na wytrzymałość na rozciąganie i moduł 300% w przypadku wulkanizatów SBR zawierających modyfikowane sadze kanałowe o dużej zawartości grup funkcyjnych. Jeśli chodzi o wulkanizaty zawierające sadzę modyfikowaną o małej zawartości grup funkcyjnych, wpływ oddziaływań napełniacz – napełniacz i gęstości usieciowania na wytrzymałość na rozciąganie i moduł 300% był wyraźnie mniejszy w porównaniu z wulkanizatami zawierającymi sadzę o dużej zawartości grup funkcyjnych. Współczynnik R^2 nie przekraczał w obu przypadkach 0,6. Oznacza to, że duży wpływ na zmianę tych właściwości, oprócz od-

działywań napełniacz – napełniacz i gęstości usieciowania, mają najprawdopodobniej również inne czynniki. Jednym z najważniejszych, spośród tych dodatkowych czynników są zapewne oddziaływania napełniacz – polimer.

Badania wykazały, że wpływ oddziaływań napełniacz – napełniacz i gęstości usieciowania na zmiany wytrzymałości na rozdzieranie wulkanizatów z sadzą FW 2 lub FW 200 był mniejszy niż na wytrzymałość na rozciąganie i moduł 300%. W przypadku sadzy FW 285 o niższej zawartości grup funkcyjnych wpływ oddziaływań napełniacz – napełniacz i gęstości usieciowania na wytrzymałość na rozdzieranie był podobny jak na wytrzymałość na rozciąganie i moduł 300%. Współczynnik R^2 dla wulkanizatów z modyfikowaną sadzą FW 285 wyniósł ok. 53%.

Jak zostało wyżej powiedziane, duży wpływ na wytrzymałość na rozciąganie wywierają oddziaływania napełniacz – napełniacz i gęstość usieciowania. Analiza współczynników korelacji cząstkowej (tab. 9) wykazała, że spośród tych dwóch czynników większy wpływ na wszystkie badane właściwości fizyczne miały oddziaływania napełniacz – napełniacz w przypadku wulkanizatów zawierających sadzę kanałową o największej zawartości grup funkcyjnych (FW 200). Badania wulkanizatów zawierających pozostałe gatunki sadzy kanałowej pokazały, że oddziaływania napełniacz – napełniacz mają wyraźnie większy wpływ na wytrzymałość na rozciąganie, natomiast na moduł 300% mniejszy niż gęstość usieciowania.

Ze względu na zbyt niską wiarygodność obliczonych współczynników korelacji liniowej między ilo-

ścią kauczuku związanego a wybranymi właściwościami fizycznymi nie można z wystarczająco dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, jak duży wpływ na te właściwości wywierają oddziaływania napełniacz – kauczuk. Wymagałoby to przeprowadzenia dalszych badań w celu zwiększenia ilości danych. Można jedynie domyślać się, że w przypadku sadzy o małej zawartości grup funkcyjnych, a zatem o niskiej składowej polarnej energii powierzchniowej, udział oddziaływań napełniacz – kauczuk na zjawisko wzmocnienia jest duży z powodu niskiej wartości współczynnika R^2 dla oddziaływań typu napełniacz – napełniacz i gęstości usieciowania. Jest bowiem mało prawdopodobne, aby inne czynniki, jak np. efekt hydrodynamiczny, miały istotny wpływ na właściwości fizyczne wulkanizatów SBR.

Literatura

1. Donnet J.B., *Rubber Chem. Technol.* 1998, **71**, 323
2. Niedermeier W., Frohlich J., Luginsland H.D., *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2002, **55**, No 7/8, 356
3. Wang M-J., *Rubber Chem. Technol.* 1998, **71**, 520
4. Potocki K., Magryta J., Zaborski M., *Elastomery* 2005, **2**, nr 3, 10
5. Volk W., *Statystyka stosowana dla inżynierów*, PWN, 250 – 326 (1973)
6. Kopczyński M., *Podstawy statystyki*, Wyd. Mówią Wieki, 109 – 164 (2005)
7. Oktaba W., *Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnictwa*, PWN (1974)

„Poradnik Technologa Gumy”

„Poradnik Technologa Gumy” stanowi polski przekład książki „Rubber Technologist's Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 150 zł, VAT 0%. Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy

Zespół Informacji Naukowo-Technicznej

05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

e-mail : k.nicinski@ipgum.pl

fax: (0 22) 723 71 96, tel. (0 22) 723 60 25 do 29 wew. 289