

Krzysztof Potocki*

Wpływ energii powierzchniowej sadzy na właściwości wulkanizatów SBR i NBR

Celem pracy było zbadanie wpływu modyfikacji powierzchniowej sadzy na energię powierzchniową jej cząstek oraz zbadanie, w jaki sposób zmiana energii powierzchniowej sadzy wpływa na właściwości mieszanek i wulkanizatów SBR i NBR. Modyfikacji poddano trzy rodzaje sadzy kanałowej. Jako środków modyfikujących użyto DETA oraz następujących silanów: winylotrimetoksylanu, N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu, 3-metakryloksypropylotrimetoksylanu i 3-aminopropylotrimetoksylanu. Energię powierzchniową obliczono metodą Owensa-Wendta na podstawie pomiaru kąta zwilżania. W celu zbadania wpływu energii powierzchniowej sadzy na właściwości mieszanek i wulkanizatów obliczono współczynniki korelacji Pearsona między wybranymi właściwościami fizycznymi wulkanizatów a całkowitą energią powierzchniową, składową dyspersyjną i składową polarną energii powierzchniowej.

Słowa kluczowe: energia powierzchniowa, metoda Owensa-Wendta, sadza, SBR, NBR

Influence of the surface energy of carbon black on properties of SBR and NBR vulcanizates

Investigations were undertaken in order to determine an influence of modification on surface energy of carbon black. Next, the relationship between surface energy and physical properties of SBR and NBR vulcanizates was estimated. DETA and silanes were applied to modify channel blacks. Surface energy was calculated by Owens-Wendt method on the basis of wetted angle measurement. In order to estimate the influence of surface energy on physical properties of vulcanizates Pearson correlation coefficients was calculated between particular physical properties and surface energy, dispersive component of surface energy and polar component of surface energy.

Key words: surface energy, Owens-Wendt method, carbon black, SBR, NBR

I. Wstęp

Jak wiadomo, dodanie do kauczuku napełniaczy o dużej powierzchni, np. sadzy N330 czy krzemionki Aerosil, powoduje znaczne polepszenie jego właściwości wytrzymałościowych. Rozważania nad przyczynami efektu wzmacniania doprowadziły do wskazania oddziaływań napełniacz–napełniacz, napełniacz–polimer i gęstości usieciowania jako głównych czynników wpływających na poprawę wytrzymałości elastomerów [1-6]. Wykorzystując metody statystyczne podjęto próby oszacowania wpływu tych czynników [7]. Niektórzy naukowcy, m.in. Wang, zwrócili uwagę na energię powierzchniową i jej składowe, przypisując im istotny wpływ na charakter i wielkość oddziaływań w układzie napełniacz–kauczuk i tym samym na właściwości fizyczne napełnionych elastomerów [3].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad wpływem energii powierzchniowej napełniaczy na właściwości fizyczne wulkanizatów SBR i NBR. Aby oszacować jak duży jest to wpływ, tzn. jak silne są zależności między energią powierzchniową i jej składowymi

a właściwościami wulkanizatów, policzono współczynniki korelacji liniowej między energią i jej składowymi a wytrzymałością na rozciąganie, wytrzymałością na rozdieranie, wydłużeniem przy zerwaniu oraz naprężeniem przy wydłużeniu 100%.

W celu zbadania korelacji należało wykorzystać odpowiednio dużą ilość napełniaczy różniących się energią powierzchniową i jej składowymi. Do tego celu doskonale nadawały się sadze modyfikowane za pomocą silanów i amin kilkoma opracowanymi wcześniej metodami.

2. Część doświadczalna

2.1. Surowce i odczynniki

Do badań zastosowano kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy Ker N-29 o zawartości 29% wag. akrylonitrylu, kauczuk butadienowo-styrenowy Ker 1500 i sadze kanałowe firmy Degussa o symbolu FW 200, FW 2 i FW 285.

Do modyfikacji sadzy zastosowano dietylenotriaminę (DETA), winylotrimetoksylan (U611), 3-metakryloksypropylotrimetoksylan (U511), N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan (U15) oraz 3-aminopropylotrimetoksylan (U13).

*Instytut IMPiB, OZ Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

2.2. Sposób modyfikacji sadzy

Pierwszy sposób modyfikacji sadzy

Do kolby kulistej, zawierającej określoną porcję sadzy, dolewano odpowiednią ilość środka modyfikującego w acetonie. Kolbę podgrzewano następnie za pomocą płaszczka grzejącego do temperatury 120°C. W wyniku ogrzewania kolby aceton ulegał odparowaniu, a następnie skropleniu w chłodnicy. Oddestylowany aceton gromadzono w drugiej kolbie. Po zakończeniu procesu, modyfikowaną sadzę odstawiano na 24 h.

Tym sposobem wykonano próbki sadzy oznaczone jako:

- FW200 + DETA: *sadza FW 200 modyfikowana dietylenotriaminą,*
- FW200 + U511: *sadza FW 200 modyfikowana 3-metakryloksypropylotrimetoksylanem,*
- FW200 + U15: *sadza FW 200 modyfikowana N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanem,*
- FW2 + DETA: *sadza FW 2 modyfikowana dietylenotriaminą,*
- FW2 + U511: *sadza FW 2 modyfikowana 3-metakryloksypropylotrimetoksylanem,*
- FW2 + U15: *sadza FW 2 modyfikowana N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanem,*
- FW285 + DETA: *sadza FW 285 modyfikowana dietylenotriaminą*
- FW285 + U511: *sadza FW 285 modyfikowana 3-metakryloksypropylotrimetoksylanem,*
- FW285 + U15: *sadza FW 285 modyfikowana N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanem.*

Drugi sposób modyfikacji sadzy

Metoda modyfikacji polegała na rozpuszczeniu odpowiedniej ilości silanu i wody destylowanej w acetonie, wymieszaniu przygotowanego roztworu z odpowiednią ilością osuszonej sadzy, a następnie ogrzewaniu sadzy w suszarce próżniowej w temperaturze 130°C przez 3 h. Przygotowywane próbki różniły się między sobą ilością użytego silanu i wody dodawanych do rozpuszczalnika.

Tym sposobem wykonano próbki sadzy oznaczone jako:

- FW200 + U611(1): *sadza FW 200 modyfikowana winylotrimetoksylanem,*
- FW200 + U611(2): *sadza FW 200 modyfikowana winylotrimetoksylanem.*

Trzeci sposób modyfikacji sadzy

Ta metoda dzieliła się na dwa etapy. Celem pierwszego etapu było przeprowadzenie reakcji między cząsteczkami silanów. Reakcję prowadzono w kolbie zawierającej aceton, w którym rozpuszczono winylotrimetoksylan, N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan oraz wodę. Celem drugiego etapu była modyfikacja sadzy za pomocą produktów reakcji silanów. Proces modyfikacji prowadzono zalewając sadzę roztworem zawierającym produkty reakcji silanów i ogrzewając ją w suszarce próżniowej przez ok. 3 h w temperaturze 130°C.

Tym sposobem wykonano próbki sadzy oznaczone jako:

- FW200 + U13 + U611: *sadza FW200 modyfikowana 3-aminopropylotrimetoksylanem i winylotrimetoksylanem.*

2.3. Skład mieszanek bazowych

Do badań nad wpływem sadzy o różnej energii powierzchniowej na właściwości fizyczne używano mieszanek gumowych otrzymanych z mieszanek bazowych o składzie podanym w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. *Skład mieszanki bazowej NBR*

Table 1. *Formulation of the NBR base compound*

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

Tabela 2. *Skład mieszanki bazowej SBR*

Table 2. *Formulation of the SBR base compound*

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

2.4. Wyznaczanie energii powierzchniowej

Energię powierzchniową wyznaczono metodą Owensa-Wendta na tensjometrze K100 (Krus). W celu określenia energii powierzchniowej tą metodą należy wyznaczyć kąt zwilżania dla dwóch cieczy pomiarowych, polarnej i niepolarniej (zastosowano wodę destylowaną i diiodometan). Kąt zwilżania określono na tensjometrze metodą sorpcyjną (w tej metodzie mierzy się przyrost masy cieczy wchłoniętej przez badaną próbkę w jednostce czasu).

2.5. Oznaczanie właściwości fizycznych wulkanizatów

Oznaczono następujące właściwości fizyczne wulkanizatów:

- wytrzymałość na rozciąganie wg PN-ISO 37:98,

- wydłużenie przy zerwaniu wg PN-ISO 37:98,
- wytrzymałość na rozdzieranie wg PN-ISO 34-1:98,
- naprężenie przy wydłużeniu 100%, 200% i 300% wg PN-ISO 37:98.

2.6. Wyniki badań

Wyniki badań energii powierzchniowej próbek sadzy podano w tabelach 3 i 4.

Współczynniki korelacji Pearsona wyznaczone między energią powierzchniową i jej składowymi a wybranymi właściwościami wulkanizatów SBR znajdują się w tabeli 5.

Współczynniki korelacji Pearsona wyznaczone między energią powierzchniową i jej składowymi a wybra-

nymi właściwościami wulkanizatów NBR znajdują się w tabeli 6.

3. Omówienie wyników badań i wnioski

Badania wykazały, że modyfikacja sadzy zastosowanymi silanami i dietylenotriaminą powoduje zmianę energii powierzchniowej i jej składowych.

W wyniku modyfikacji sadzy FW 285, charakteryzującej się najwyższą składową polarną wśród trzech niemodyfikowanych rodzajów sadzy, nastąpiło znaczne obniżenie wartości tej składowej. Z kolei w wyniku modyfikacji sadzy FW 2 charakteryzującej się najniższą składo-

Tabela 3. Energia powierzchniowa oraz składowa dyspersyjna i polarna próbek sadzy FW285 modyfikowanej i niemodyfikowanej oraz sadzy FW2 modyfikowanej i niemodyfikowanej

Table 3. Surface energy of modified and unmodified FW2 and FW285 carbon black samples

Symbol próbki	FW285	FW285 DETA	FW285 U511	FW285 U15	FW2	FW2 DETA	FW2 U15	FW2 U511
Energia powierzchniowa, mN/m	41,6	36,1	35,5	41,6	36,5	45,2	43,7	41,1
Składowa dyspersyjna, mN/m	30,6	34	32,6	39,1	32,6	37,2	37,1	36,4
Składowa polarna, mN/m	11	2,1	2,9	2,5	3,9	8	6,6	4,7

Tabela 4. Energia powierzchniowa oraz składowa dyspersyjna i polarna próbek sadzy FW200 modyfikowanej i niemodyfikowanej

Table 4. Surface energy of modified and unmodified FW200 carbon black samples

Symbol próbki	FW200	FW200 U611(1)	FW200 U611(2)	FW200 U611 U13	FW200 DETA	FW200 U15	FW200 U511
Energia powierzchniowa, mN/m	38,4	33,8	36,8	35,3	45,3	40,3	38,8
Składowa dyspersyjna, mN/m	33,6	26,5	31,4	30,9	41,8	32,5	33,6
Składowa polarna, mN/m	4,8	7,2	5,4	4,4	3,6	7,8	5,2

Tabela 5. Współczynniki korelacji Pearsona wyznaczone między energią powierzchniową sadzy i składowymi tej energii a wybranymi właściwościami wulkanizatów SBR.

Table 5. Pearson's correlation coefficients established between the surface energy of carbon black and particular physical properties of SBR vulcanizates

Współczynniki korelacji	Wytrzymałość na rozciąganie	Wytrzymałość na rozdzieranie	Wydłużenie przy zerwaniu	Moduł 100%
Energia powierzchniowa	0,27	0,14	-0,36	0,47
Składowa dyspersyjna	0,44	0,38	-0,22	0,41
Składowa polarna	-0,27	-0,39	-0,2	0,08

Tabela 6. Współczynniki korelacji Pearsona wyznaczone między energią powierzchniową sadzy i składowymi tej energii a wybranymi właściwościami wulkanizatów NBR.

Table 6. Pearson's correlation coefficients established between the surface energy of carbon black and particular physical properties of NBR vulcanizates

Współczynniki korelacji	Wytrzymałość na rozciąganie	Wytrzymałość na rozdzieranie	Wydłużenie przy zerwaniu	Moduł 100%
Energia powierzchniowa	0,36	-0,24	-0,09	-0,24
Składowa dyspersyjna	0,23	0,16	0,17	-0,32
Składowa polarna	0,19	-0,51	-0,33	0,08

wą polarną wśród trzech niemodyfikowanych rodzajów sadzy, nastąpiło zwiększenie wartości tej składowej. Zmniejszenie składowej polarnej próbek sadzy FW285 modyfikowanej DETA i U15 można wyjaśnić reakcjami chemicznymi zachodzącymi między grupami funkcyjnymi powierzchni sadzy nadającymi jej wysoką polarność, a grupami aminowymi środka modyfikującego. Zmniejszenie się polarności próbek sadzy FW 285 modyfikowanej silanem U511 i w pewnym stopniu silanem U15 można wyjaśnić utworzeniem się na powierzchni cząstek sadzy warstwy krzemionki, powstałej w wyniku reakcji silanu z wodą.

Niska polarność sadzy FW 2 świadczy o niewielkiej zawartości grup funkcyjnych na powierzchni jej cząstek. Z tego powodu znacznie mniej grup aminowych wchodzących w skład DETA i U15 mogło przereagować z grupami funkcyjnymi sadzy. Obecnością na powierzchni sadzy dużej ilości grup aminowych wchodzących w skład DETA i U15, które nie przereagowały, można wytłumaczyć jej wysoką polarność po modyfikacji.

Modyfikacja za pomocą DETA spowodowała zwiększenie składowej dyspersyjnej w przypadku każdego rodzaju sadzy, natomiast modyfikacja za pomocą N-2-aminoetylo-3-amonopropylotrimetoksylanu i 3-metakryloksypropylotrimetoksylanu spowodowała zwiększenie składowej dyspersyjnej sadzy FW 2 i FW 285. W wyniku reakcji silanów z wodą mogła tworzyć się krzemionka *in situ* o dużej powierzchni i tym samym o wysokiej składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej [8, 9, 3].

Po obliczeniu współczynników korelacji liniowej okazało się, że wraz ze zwiększaniem się składowej dyspersyjnej wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów SBR rośnie, natomiast wraz ze zwiększaniem się składowej polarnej maleje.

W celu lepszego zrozumienia przedstawionych wyników badań należy omówić zjawiska zachodzące w układzie polimer–napęniacz w kontekście energii powierzchniowej napęniacza i polimeru.

W przypadku układu: napęniacz o dużej składowej polarnej (np. krzemionka) – polimer o małej składowej polarnej (np. SBR) obserwuje się tendencję do grupowania się cząstek napęniacza w większe skupiska zwane aglomeratami oraz słabe oddziaływania na granicy faz napęniacz–polimer. W rezultacie, w polimerze tworzy się sieć składająca się z cząstek napęniacza, przy czym cząstki te łączą się na ogół bezpośrednio, bez pośrednictwa warstwy polimeru. Natomiast w układzie napęniacz o dużej składowej dyspersyjnej i małej polarnej (np. sadza N330) – polimer o małej składowej dyspersyjnej i polarnej (np. SBR) obserwuje się także tendencję do grupowania się cząstek napęniacza w aglomeraty, ale jednocześnie bardzo silne oddziaływania na granicy faz napęniacz–polimer. W rezultacie w polimerze tworzy się sieć składająca się z cząstek napęniacza, połączonych za pośrednictwem warstwy polimeru. Im silniejsze oddziaływania napęniacz–polimer, tym mocniejsza sieć napęniacza i tym lepsze właściwości wytrzymałościowe.

W kontekście prezentowanych rozważań staje się jasne, że wraz ze zwiększaniem się składowej polarnej modyfikowanej sadzy zwiększa się co prawda tendencja do tworzenia mocniejszej sieci przestrzennej napęniacza w polimerze, zmniejsza się jednak siła oddziaływań między polimerem i napęniaczem, które mają decydujące znaczenie jeśli chodzi o właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów zawierających sadzę. Stąd, im sadza mniej polarna, tym lepsza wytrzymałość na rozciąganie.

Wraz ze zwiększaniem się składowej dyspersyjnej rośnie wytrzymałość na rozdzieranie wulkanizatów SBR, natomiast wraz ze zwiększaniem się składowej polarnej wytrzymałość na rozdzieranie maleje.

Współczynnik korelacji liniowej między całkowitą energią powierzchniową a modułem 100% jest wyższy niż współczynnik korelacji liniowej między składowymi a modułem. Z tego wynika, że moduł 100% zależy od sumy składowej dyspersyjnej i składowej polarnej. Wraz ze zwiększaniem się składowych energii powierzchniowej moduł rośnie, przy czym wpływ składowej dyspersyjnej jest znacznie większy niż składowej polarnej.

Wraz ze zwiększaniem się energii powierzchniowej obserwuje się tendencję do zmniejszania się wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów SBR.

W przypadku wulkanizatów NBR wytrzymałość na rozciąganie rośnie wraz ze zwiększaniem się obu składowych energii powierzchniowej sadzy, przy czym ich wpływ jest podobny. W przeciwieństwie do układu sadza–kautczuk o niskiej polarności, w układzie sadza–kautczuk o wysokiej polarności, wraz ze zwiększaniem się polarności sadzy maleje różnica między składową polarną kautczuku a składową polarną sadzy, w związku z tym coraz silniejsze są oddziaływania kautczuk–polimer. Poza tym im więcej jest na powierzchni sadzy grup =N–H, tym więcej powstaje wiązań wodorowych łączących te grupy z grupami ≡C–N kautczuku, powodując coraz silniejsze oddziaływania kautczuk–napęniacz.

Ponadto okazuje się, że wraz ze zwiększaniem się składowej polarnej energii powierzchniowej sadzy maleje wytrzymałość na rozdzieranie i zmniejsza się wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów SBR i NBR.

Znajomość współczynników korelacji między składowymi energiami powierzchniowej a wybranymi właściwościami fizycznymi danej mieszanki gumowej może mieć bardzo duże znaczenie praktyczne. Jeżeli bowiem stosujemy do napęniania mieszanki jakiś napęniacz o znanych składowej dyspersyjnej i polarnej, to chcąc użyć innego napęniacza wystarczy pomiar składowych jego energii powierzchniowej, aby przewidzieć, jak będą zmieniać się (maleć lub rosnać) poszczególne właściwości fizyczne wulkanizatów. Podchodząc do zagadnienia od innej strony: chcąc zmienić właściwości fizyczne wulkanizatów danej mieszanki (zawierającej napęniacz o znanych składowych energii powierzchniowej) w pożądanym przez nas kierunku, znając współczynniki korelacji między składowymi energiami powierzchniowej napęniacza a wybranymi właściwościami fizycznymi wul-

kanizatu wiedzielibyśmy, jakie powinny być składowe energii powierzchniowej napełniacza, aby uzyskać wulkanizat o zamierzonych przez nas właściwościach. Poszukiwalibyśmy wtedy napełniacza o określonych składowych albo, gdyby takiego się nie znalazło, moglibyśmy próbować modyfikować napełniacz za pomocą środków modyfikujących, o których wiadomo, jakie zmiany składowych energii powierzchniowej powodują.

Literatura

1. Donnet. J., *Rubber Chem. Technol.* **71**, No. 3, 323-339 (1998)
2. Frohlich J., Niedermeier W., Luginsland H. D., *Composites: Part A* **36** (2005) 449-460
3. Wang M.J., *Rubber Chem. Technol.* **71**, No. 3, 521-559 (1998)
4. Fowkes F. M., *J. Phys.. Chem.* **66**, 382 (1962)
5. Wolff S., Wang M. J., *Rubber Chem. Technol.* **65**, 329 (1992)
6. Payne A. R., *J. Polym. Sci. Part A2*, **6**, 57, (1962)
7. Potocki K., *Elastomery* **13**, (2009), nr 4, 19
8. Kohls D. J., Beaucage G., *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6** (2002) 183-194
9. Papirer E., Lacroix R., Donnet J. B., *Carbon*, **34**, No. 12, 1521-1529 (1996)



**Instytut Inżynierii
Materiałów Polimerowych i Barwników**
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy

05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
tel. (022) 723-60-25, fax: (022) 723-71-96
www.impib.pl



AB 147

Akredytowane przez PCA

LABORATORIUM BADAWCZE „Labgum”

Laboratorium jest wyspecjalizowane w badaniach wyrobów gumowych, m.in. różnego rodzaju elementów, uszczelnień, granulatu gumowego oraz surowców i mieszanek przeznaczonych do ich produkcji. Posiada nowoczesną aparaturę badawczą, ma wdrożony system jakości zgodny z wymaganiami PN-EN ISO/IEC 17025:2005 i akredytację od 1998 r.

Laboratorium posiada

Certyfikat Akredytacji PCA Nr AB 147

w zakresie badań fizyko-chemicznych i mechanicznych gumy i wyrobów gumowych

Certyfikat KIWA - N.V. Certification and Inspection 0902111520JSHKIWA

w zakresie badań uszczelnień gumowych do instalacji zimnej wody pitnej i kanalizacji zgodnie z wymaganiami UE KIWA PO 1003:2009

LABORATORIUM WYKONUJE BADANIA

według aktualnych norm krajowych, zagranicznych, UE i międzynarodowych ISO oraz procedur własnych

Kierownik Laboratorium:

dr inż. Teresa Kleps, tel. wew. 129, t.kleps@ipgum.pl, t.kleps@impib.pl

Z-ca Kierownika Laboratorium i Kierownik Zespołu Badania Właściwości Chemicznych:

dr inż. Małgorzata Piaskiewicz, tel. wew. 161, m.piaskiewicz@ipgum.pl, m.piaskiewicz@impib.pl

Kierownik Zespołu Badania Właściwości Fizycznych:

mgr inż. Michał Lewandowski: tel. wew. 182, m.lewandowski@ipgum.pl, m.lewandowski@impib.pl