

Jacek Magryta*

Właściwości gumy zawierającej aerożel krzemionkowy

Zbadano właściwości mieszanek i wulkanizatów SBR zawierających aerożel krzemionkowy. Uzyskane wyniki porównano z właściwościami próbek zawierających krzemionkę Arsil. Oprócz podstawowych właściwości fizycznych zbadano także właściwości dynamiczne otrzymanych wulkanizatów przy częstotliwości 1/4 Hz oraz elastyczność metodą Schoba (odbojność). Stwierdzono, że mieszanki zawierające aerożel mają znacznie dłuższy czas wulkanizacji niż mieszanki z krzemionką, co spowodowane jest większą adsorpcją zespołu wulkanizującego przez aerożel, zachodzącą głównie podczas wulkanizacji. Dodatek aerożelu powoduje zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu i właściwości elastycznych (sprężystych) badanych wulkanizatów. Badania zmian właściwości dynamicznych w funkcji amplitudy odkształcenia oraz zawartości krzemionki lub aerożelu przyniosły wiele interesujących wyników dotyczących wulkanizatów zawierających aerożel, szczególnie zmiany kąta stratności w funkcji amplitudy odkształcenia.

Słowa kluczowe: aerożel, krzemionka, kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR), guma, właściwości dynamiczne, elastyczność

Properties of rubber with silica aerogel

The properties of compounds and vulcanizates of SBR with aerogel have been studied. The compounds and the vulcanizates containing the silica (Arsil) were also investigated for comparison. Except the basic physical properties the mechanical dynamic properties (frequency 1/4Hz) and Schob elasticity (resilience) were determined.

The scorch and cure time of the compounds with aerogel were considerable longer than with silica cause by the greater adsorption of the cure system. The adsorption by aerogel proceed mainly during the vulcanisation process.

Application of aerogel causes improvement of elongation at break and elasticity of investigated materials. The change of dynamic properties was studied as a function of deformation amplitude and the content of aerogel or silica. Many of interesting results was obtained for the vulcanizates with the aerogel, particular the change of the loss angle as a function of deformation amplitude.

Key words: aerogel, silica, styrene-butadiene rubber (SBR), dynamic properties, elasticity

I. Wstęp

Aerożel (aerogel) to materiał będący rodzajem rozdrobnionej sztywnej piany o wyjątkowo małej gęstości. Na masę aerożelu składa się w 90-99,8% powietrze, resztę stanowi porowaty materiał tworzący jego strukturę. Aerożele są materiałami obecnie najlżejszymi charakteryzującymi się najmniejszym współczynnikiem przewodzenia ciepła.

Pierwsze aerożele otrzymał Amerykanin Samuel Stephens Kistler w 1931, jednak wówczas nie znalazły one żadnego praktycznego zastosowania i zostały w dużym stopniu zapomniane.

Aerożel jest przeznaczony głównie do termoizolacji stosowanych do budowy statków kosmicznych. Są one także stosowane jako warstwa izolacyjna w skafandrach kosmonautów. Zaczynają być wykorzystywane w lotnictwie jako wypełnienia termoizolacyjne w samolotach. Planowane jest wykorzystanie ich jako materiałów izolacyjnych w budownictwie oraz warstw izolacyjnych

w odzieży codziennego użytku. Jak na razie jednak przeszkodą jest ich wysoka cena. Ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię są one także stosowane jako podkłady dla katalizatorów niektórych reakcji chemicznych.

Badania nad aerożelami podjęto w latach 70. ubiegłego stulecia we Francji, ale miały one także „kosmiczne” przeznaczenie. Były to aerożele o powierzchni właściwej dwukrotnie mniejszej powierzchni właściwej niż obecnie dostępnych, a ich produkcję zakończono w roku 1996.

Do zastosowania jako składnika mieszanek kauczukowych szczególnie przydatny jest aerożel krzemionkowy. W większości publikacji dotyczących aerożeli (publikowanych głównie w Journal of Non-Crystalline Solids) autorzy koncentrują się na właściwościach i otrzymywaniu różnych rodzajów aerożeli (nie tylko krzemionkowych), a nie na ich aplikacjach.

Niewiele było publikacji dotyczących stosowania aerożelu krzemionkowego w mieszanekach kauczukowych. Wśród nielicznych pisał o tym G. Herrmann [1].

Nowszych publikacji dotyczących zastosowania aerożeli w gumie aerożeli też jest bardzo mało. Sytuację w tej dziedzinie analizuje K. Niciński w [2]. Udało się znaleźć

*Instytut IMPiB – OZ Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

jedynie informacje o stosowaniu aerozeli do wzmacniania wyrobów z kauczuku silikonowego [3] oraz zastosowaniu aerozeli otrzymanego z glinokrzemianów w wyrobach z lateksu kauczuku naturalnego [4, 5].

Z dostępnych starszych publikacji wynika, że aerożel będzie poprawiać wytrzymałość na rozciąganie, poprawiać izolacyjność termiczną i zwiększać twardość i odporność na ścieranie. Spodziewać się można, że mieszanki zawierające aerożel będą mieć małą gęstość oraz interesujące właściwości dynamiczne (brak lub słaby efekt Payne'a oraz słabe właściwości tłumiące, o ile nie będą tworzyć słabej sieci oddziaływań fizycznych). Obecnie dostępne są komercyjnie aerozele krzemionkowe zawierające 95% powietrza (zatem o małej gęstości) i powierzchni właściwej około 800 m²/g. Cząstki tych aerozeli mają rozmiary 20-40 nm.

Celem przedstawionej pracy było zbadanie właściwości mechanicznych (statycznych i dynamicznych) wulkanizatów kauczuku SBR zawierających aerożel krzemionkowy oraz porównanie ich z właściwościami wulkanizatów napełnionych krzemionką.

2. Materiały i surowce

Przedmiotem badania był aerożel użyty jako składnik mieszanek kauczukowych. Dla porównania zbadano próbki napełnione konwencjonalną krzemionką.

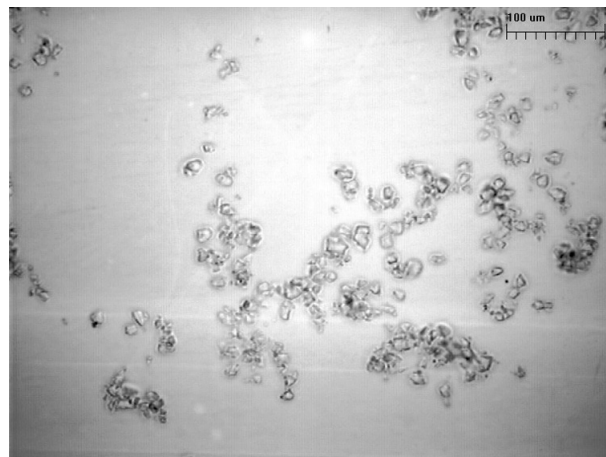
W pracy stosowano:

- aerożel (Nanogel TLD201 firmy Cabot)
- krzemionkę Arsil (dla porównania), producent Zakłady Chemiczne „RUDNIKI” S.A. wg ZN-73/MPCh/N-11
- kauczuk butadienowo-styrenowy (Ker 1500 – Synthos Dwory Sp. z o.o.).

W tabeli 1 przedstawiono porównani właściwości aerozeli i krzemionki.

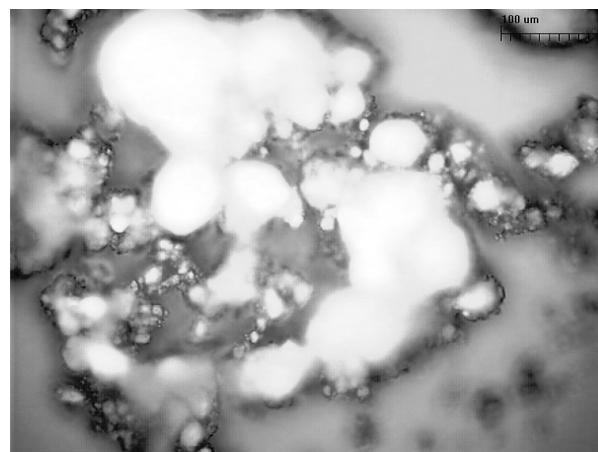
Porównanie wyglądu i rozmiarów cząstek i powierzchni aerozeli i krzemionki (zdjęcia z mikroskopu optycznego ×20) pokazano na rys. 1 i 2.

Cząstki aerozeli są znacznie mniejsze niż krzemionki Arsil, a nadto wykazują mniejszą tendencję do „sklejania się”. Świadczy to słabszych oddziaływaniach na-



Rys. 1. Aerożel TLD 201 – zdjęcie z mikroskopu optycznego ×20

Fig. 1. Aerogel TLD 201 – photo from an optic microscope ×20



Rys. 2. Krzemionka Arsil – zdjęcie z mikroskopu optycznego ×20

Fig. 2. Arsil silica – photo from an optic microscope ×20

pełniacz-napełniacz w przypadku aerozeli, co może być spowodowane porowatością jego powierzchni.

Tabela 1. Porównanie właściwości aerozeli Nanogel TLD 201 i krzemionki Arsil

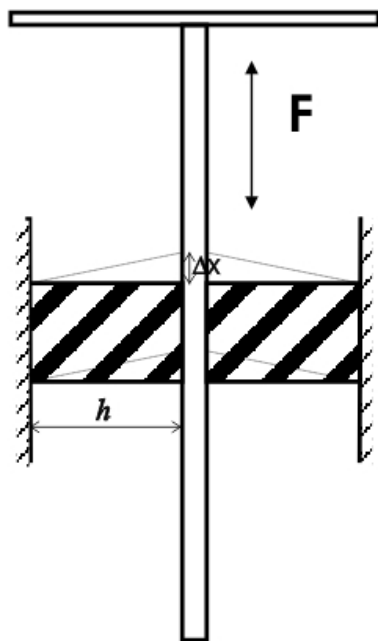
Table 1. Comparison of aerogel Nanogel TLD 201 properties with Arsil silica

Właściwości	Wyniki		Metoda badawcza
	Aerożel	Arsil	
Zawartość SiO ₂ , % wag	87,1	85	BN-69/6064-03 p.2.4.4
Liczba DBF, cm ³ /100g	958	230	BN-79/6048-02.09
Zawartość wilgoci, 105°C, % wag.	1,9	6,2	BN-69/6064-03 p.2.4.2
pH zawiesiny wodnej	7,2	6-8	ASTM D1512-95 met. A
Gęstość nasypowa, g/dm ³	30-50	150	ZN-73/MPCh/N-191
Powierzchnia właściwa, m ² /g	700-800	-	www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/ae/Nanogel%20TLD201%20Brochure_w_Insert2.pdf

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań aerozelu w prostej mieszance kauczuku butadieno-styrenowego (SBR) niezawierającej zmiękczacza, a jedynie aktywatory i zespół wulkanizujący oraz zmienną ilość krzemionki i aerozelu w zakresie od 0 do 50 phr. Mieszanki gumowe były przygotowywane w standardowy sposób w mikserze laboratoryjnym.

3. Metody badania

W pracy stosowano standardowe metody badań, jedynie badanie właściwości dynamicznych przeprowadzono stosując nietypowy aparat D8 wyprodukowany w latach siedemdziesiątych przez firmę H.W. Wallace (WB). Aparat ten został zmodernizowany w latach 2000-2005 w Instytucie Przemysłu Gumowego „Stomil”. Badania wykonuje się przy stałej częstotliwości 1/4 Hz; polegają one na odkształcaniu próbki (proste ścinanie) o kształcie walca (średnica ok. 18 mm, wysokość ok. 24 mm) i ciągłej rejestracji siły odkształcenia. Na rys. 3 przedstawiono schematycznie ideę tego badania.



Rys. 3. Próbkę i sposób ich odkształcania w aparacie D8 H.W. Wallace, Δx – maksymalne odkształcenie próbki
Fig. 3. The sample and the way of deformation at D8 apparatus from H.W. Wallace (UK), Δx – maximal deformation of sample

Wynikiem tego badania jest zespolony moduł dynamiczny i kąt przesunięcia fazowego między naprężeniem a odkształceniem (kąt stratności); sposób obliczania tych właściwości (a także składowych modułu) przedstawiono we wcześniejszych publikacjach, np. [6-9].

Wyniki badania właściwości dynamicznych wulkanizatów SBR zawierających aerozel przedstawiano

w dwojaki sposób: w funkcji względnej amplitudy odkształcenia (względna amplituda = dx/h – rys. 3) oraz w funkcji zawartości aerozelu.

W przypadku występowania oddziaływań fizycznych napełniacz-napełniacz obserwuje się zmniejszanie się modułu zespolonego przy wzroście amplitudy odkształcenia (efekt Payne'a). Różnice modułów przy najmniejszej i największej z mierzonych amplitud odkształcenia uważa się za miarę oddziaływań napełniacz-napełniacz [10-12]. Są one analizowane w tej pracy.

4. Wyniki badań i ich dyskusja

4.1. Wyniki badania właściwości wulkanizacyjnych

Charakterystyki wulkanizacji mieszanek SBR zawierających krzemionkę przedstawiono w tabeli 2 i na rys. 4, a charakterystyki mieszanek SBR zawierających aerozel w tabeli 3 i na rys. 5. Wraz ze wzrostem zawartości zarówno krzemionki, jak i aerozelu obserwuje się znaczne wydłużenie czasu wulkanizacji i podwulkanizacji.

Tabela 2. Charakterystyki wulkanizacji mieszanek SBR napełnionych krzemionką

Table 2. Cure properties of SBR compounds with the silica

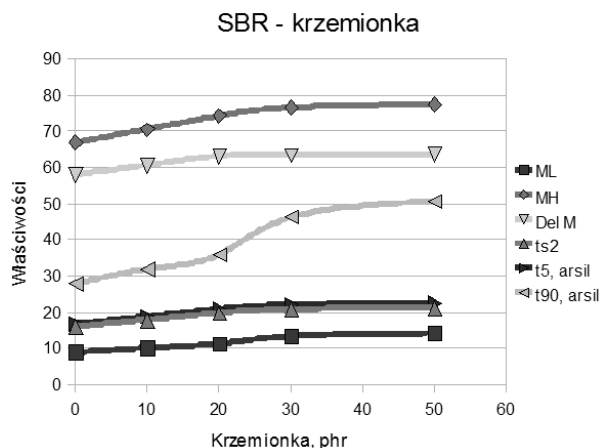
Właściwości	Zawartość krzemionki, phr				
	0	10	20	30	50
ML, dNm	8,79	10	11,21	13,27	14,1
MH, dNm	66,79	70,53	74,26	76,54	77,45
ΔM , dNm	58	60,53	63,05	63,26	63,35
t_{s2} , min	15,9	17,79	19,67	20,71	21,13
t_5 , min	16,64	18,7	20,75	21,96	22,45
t_{90} , min	27,72	31,74	35,75	46,29	50,51

Tabela 3. Charakterystyki wulkanizacji mieszanek SBR napełnionych aerozelem

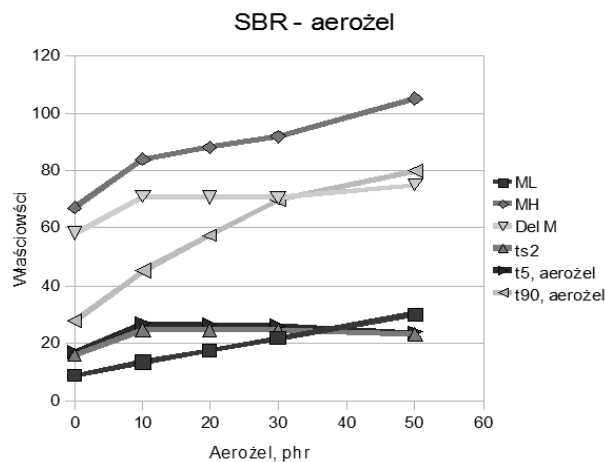
Table 3. Cure properties of SBR compounds with the aerogel

Właściwości	Zawartość aerozelu, phr				
	0	10	20	30	50
ML, dNm	8,79	13,3	17,47	21,64	29,99
MH, dNm	66,79	84,15	82,61	81,07	77,23
ΔM , dNm	58	70,85	65,14	59,43	47,24
t_{s2} , min	15,9	24,5	24,35	24,2	22,99
t_5 , min	16,64	26,9	26,46	26,02	23,69
t_{90} , min	27,72	45,03	57,24	69,45	80,04

Charakter zmian przebiegu wulkanizacji przy zwiększaniu się zawartości krzemionki jest typowy. Spore wy-



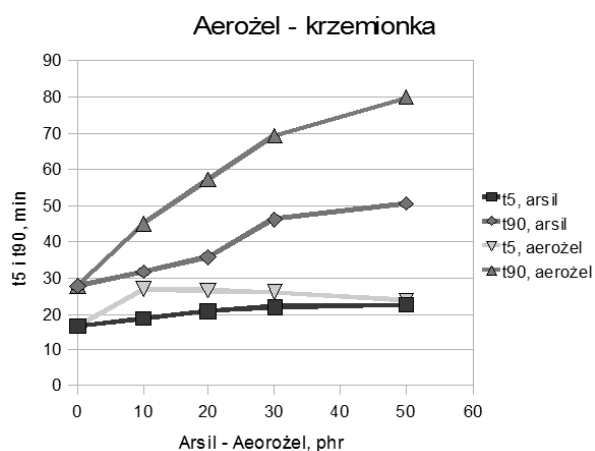
Rys. 4. Właściwości charakteryzujące przebieg wulkanizacji mieszanki SBR zawierającej krzemionkę Arsil
Fig. 4. Cure properties of SBR compound with Arsil silica



Rys. 5. Właściwości charakteryzujące przebieg wulkanizacji mieszanki SBR zawierającej aerozel
Fig. 5. Cure properties of SBR compound with the aerogel

dłużenie się czasu wulkanizacji t_{90} i niewielkie czasu podwulkanizacji jest także typowe. Do oceny gęstości usieciowania wulkanizatów można przyjąć przyrost momentu reometrycznego $\Delta M = M_H - M_L$ (moment maksymalny M_H – moment minimalny M_L). Wprowadzenie krzemionki do mieszanki SBR powoduje niewielki wzrost gęstości usieciowania.

Wprowadzenie aerozelu do mieszanki SBR powoduje znaczne (większe niż w przypadku krzemionki) wydłużenie czasu wulkanizacji i niewielkie wydłużenie czasu podwulkanizacji. Ze wzrostem zawartości aerozelu w mieszance SBR rosną zarówno moduły minimalny M_L i maksymalny M_H (moduł maksymalny ma maksimum przy 10 phr aerozelu). O ile krzemionka, mimo wolniejszej wulkanizacji, zapewniała wzrost gęstości usieciowania, to w przypadku aerozelu obserwowano początkowy niewielki wzrost, a potem stabilizację na poziomie odpowiadającym 10 phr.



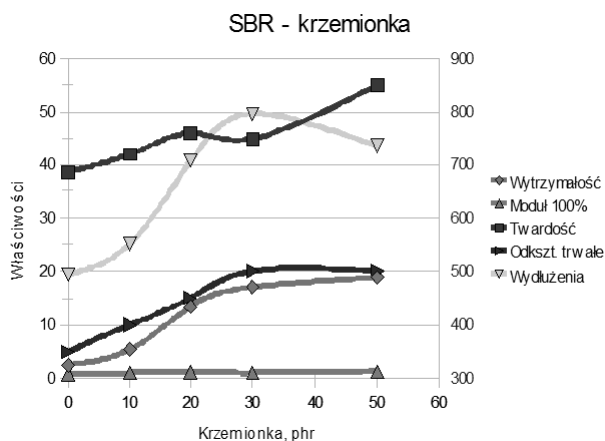
Rys. 6. Zmiany t_5 i t_{90} mieszanek SBR zawierających krzemionkę i aerozel w funkcji wielkości napełnienia
Fig. 6. The change of t_5 i t_{90} for SBR compound containing the silica and the aerogel as function of filling

W celu porównania wpływu obydwu napełniaczy na przebieg wulkanizacji na rys. 6 przedstawiono czasy t_5 i t_{90} mieszanek SBR zawierających różne ilości tych napełniaczy. Czas wulkanizacji t_{90} mieszanek zawierających aerozel jest znacznie dłuższy niż mieszanek z krzemionką. W przypadku napełnienia 50 phr czas wulkanizacji wydłuża się z około 30 min do 50 min w przypadku krzemionki i do około 80 min w przypadku aerozelu.

Zarówno Arsil, jak i i aerozel TLD 201 są prawie obojętne (pH 6-7), więc prawdopodobną przyczyną wydłużenia czasu wulkanizacji jest znacznie większa adsorpcja przyspieszaczy i aktywatorów na powierzchni cząstek aerozelu niż na powierzchni krzemionki. Sprawia to bardzo rozwinięta powierzchnia aerozelu. Natomiast trudniej jest wyjaśnić, dlaczego mieszanka z aerozelem nie ma wydłużonego także czasu podwulkanizacji t_5 . Czas ten początkowo rośnie, do 10 phr aerozelu, a potem zbiega do wartości takiej samej, jaka jest przy stosowaniu krzemionki. Prawdopodobnie proces adsorpcji przyspieszaczy i aktywatorów wulkanizacji na powierzchni aerozelu rozpoczyna się nie w momencie sporządzania mieszanki, lecz w wyższej temperaturze, już w trakcie wulkanizacji, więc na początku procesu wulkanizacji jeszcze większość przyspieszaczy nie jest zaadsorbowana. Ponieważ czas wulkanizacji badanych mieszanek jest długi, daje to możliwość zaadsorbowania się wszystkich lub tylko niektórych składników zespołu wulkanizującego.

4.2. Wyniki badania podstawowych właściwości fizycznych wulkanizatów

Wyniki badania podstawowych właściwości wulkanizatów mieszanki SBR napełnionej krzemionką przedstawiono w tabeli 4 i na rys. 7, a wulkanizatów napełnionych aerozelem w tabeli 5 i na rys. 8.



Rys. 7. Podstawowych właściwości wulkanizatów mieszanki SBR w zależności od zawartości krzemionki (oś po prawej stronie dotyczy wydłużenia przy zerwaniu)

Fig. 7. Basic physical properties of SBR vulcanizates as a function of silica content (the axis on the right side is for elongation at break)

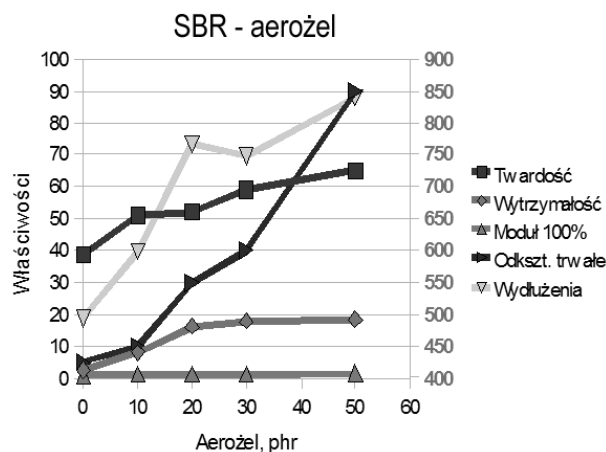
Tabela 4. Podstawowe właściwości fizyczne wulkanizatów SBR zawierających krzemionkę Arsil
Table 4. Basic physical properties of SBR vulcanizates with Arsil silica

Właściwości	Zawartość krzemionki, phr				
	0	10	20	30	50
Twardość, °Sh A	38,5	42	46	45	55
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	2,5	5,4	13,4	17	18,8
Wydłużenie przy zerwaniu, %	493	551	707	796	737
Moduł 100%, MPa	0,8	1	1,1	1	1,3
Odkształcenie trwałe, %	5	10	15	20	20

Tabela 5. Podstawowe właściwości fizyczne wulkanizatów SBR zawierających aerożel TLD201
Table 5. The basic physical properties of SBR vulcanizates with aerogel TLD 201

Właściwości	Zawartość krzemionki, phr				
	0	10	20	30	50
Twardość, °Sh A	38,5	51	52	59	65
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	2,5	7,9	16,1	17,8	18,4
Wydłużenie przy zerwaniu, %	493	598	767	749	840
Moduł 100%, MPa	0,8	1,1	1	1,1	1,3
Odkształcenie trwałe, %	5	10	30	40	90

Wulkanizaty zawierające aerożel mają znacznie wyższe twardości; przy napełnieniu 50 phr twardość wulkanizatów z aerozelem jest o 10°Sh A większa niż z k-



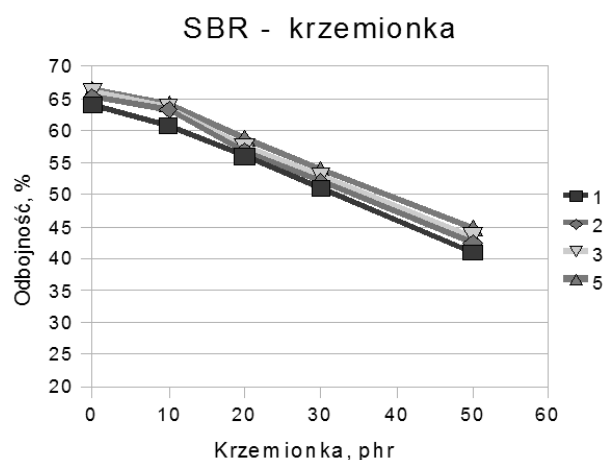
Rys. 8. Podstawowych właściwości wulkanizatów mieszanki SBR w zależności od zawartości aerożelu (skala po prawej stronie dotyczy wydłużenia przy zerwaniu)

Fig. 8. Basic physical properties of SBR vulcanizates as a function of aerogel content (the axis on the right side is for elongation at break)

mionką. Większej twardości wulkanizatów zawierających aerożel towarzyszy większe wydłużenia przy zerwaniu (przy 50 phr o ok.100%), co jest raczej zaskakujące, lecz korzystne. Zmiany wytrzymałości wulkanizatów w funkcji napełnienia aerozelem i krzemionką przebiegają podobnie i mają zbliżone wartości.

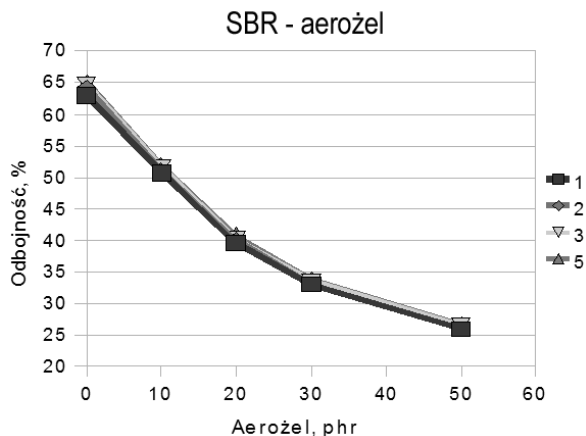
4.3. Wyniki badania elastyczności Schoba (odbojności)

Na rys. 9 i 10 przedstawiono wykresy zmian elastyczności w funkcji stopnia napełnienia wulkanizatów SBR po 1-, 2-, 3- i 5-krotnym odbiciu.



Rys. 9. Elastyczność przy odbiciu (po 1, 2, 3 i 5 uderzeniu) wulkanizatów SBR w funkcji napełnienia krzemionką

Fig. 9. The shock elasticity (after 1,2,3 and 5 strokes) of SBR vulcanizates as a function of silica content



Rys. 10. Elastyczność przy odbiciu (po 1, 2, 3 i 5 uderzeniach) wulkanizatów SBR w funkcji napełnienia aerozelem
Fig. 10. The shock elasticity (after 1, 2, 3 and 5 strokes) of SBR vulcanizates as a function of aerogel content

Aerożel silniej niż krzemionka obniża elastyczność Schoba wulkanizatów SBR. Inny jest także kształt krzywej. W przypadku krzemionki przy małym napełnieniu zmiany elastyczności w zależności od krotności odbicia są bardzo małe, a w miarę zwiększania ilości napełniacza stają się większe, natomiast w przypadku zastosowania aerożelu jest odwrotnie: początkowo zmiany ze wzrostem napełnienia są większe, a przy większych napełnieniach są nieco słabsze.

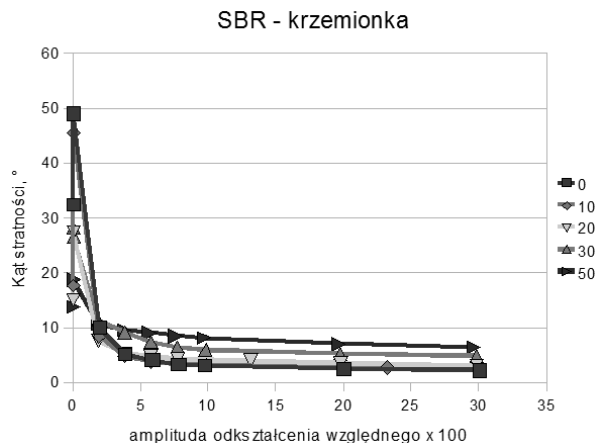
W przypadku wulkanizatów napełnionych krzemionką występują większe różnice między 1 a 5 odbiciem (około 3%), niż jest to w przypadku aerożelu (poniżej 1%).

4.4. Wyniki badania właściwości dynamicznych

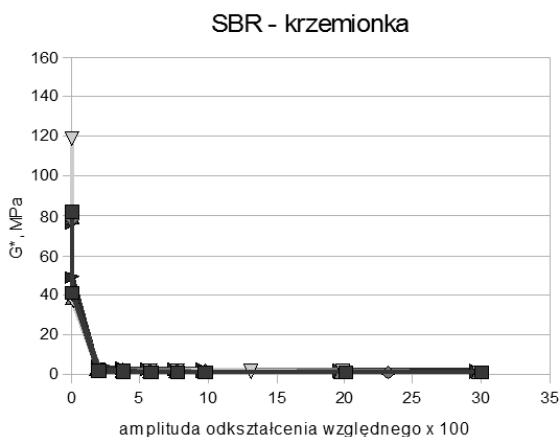
Moduł dynamiczny G^* jest stosunkiem naprężenia stycznego do pola powierzchni przekroju poprzecznego próbki, natomiast kąt stratności (przesunięcia fazowego między naprężeniem a odkształceniem) ma bezpośredni związek z rozpraszaniem (dyssypacją) energii mechanicznej podczas odkształcania wulkanizatów.

Zależności kąta stratności i modułu dynamicznego G^* od wielkości amplitudy dla wulkanizatów napełnionych krzemionką przedstawiono na rys. 11 i 12, napełnionych aerozelem na rys. 13 i 14.

Należało spodziewać się, że różnice wartości modułów przy napełnieniu krzemionką i aerozelem będą duże. Różnice rzeczywiście pojawiają się, lecz tylko przy małych odkształceniach, nie są one widoczne na prezentowanych wyżej wykresach ze względu na skalę na osi Y (zastosowano skalę liniową, ale ze względu na dwa rzędy wielkości różnicy między modułem przy małych i dużych odkształceniach wartości małe są słabo rozróżnialne). Różnice modułów wulkanizatów z aerozelem i krzemionką będą widoczne na dalszych wykresach.

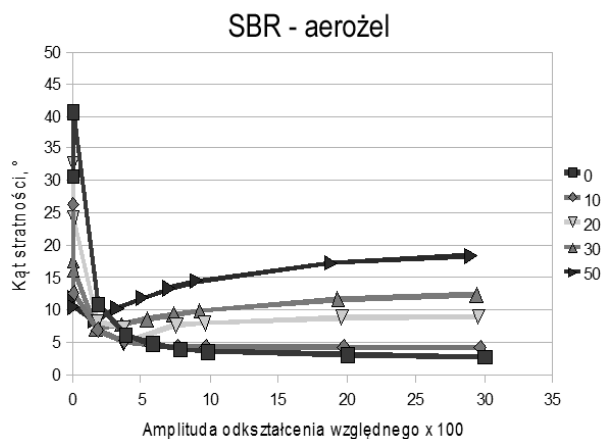


Rys. 11. Kąt stratności wulkanizatu SBR napełnionego krzemionką w funkcji amplitudy odkształcenia dla różnych poziomów napełnienia od 0 do 50 phr
Fig. 11. Loss angle of SBR vulcanizates with silica as a function of deformation amplitude for filler content in range from 0 to 50 phr



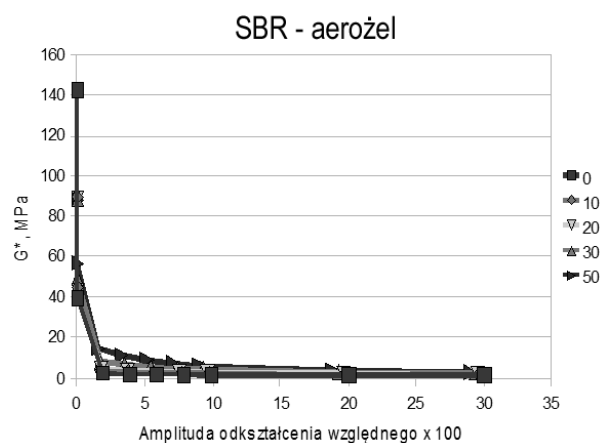
Rys. 12. Moduł dynamiczny G^* wulkanizatu SBR napełnionego krzemionką w funkcji amplitudy odkształcenia dla różnych poziomów napełnienia od 0 do 50 phr
Fig. 12. Dynamic modulus G^* of SBR vulcanizates with silica as a function of deformation amplitude for filler content in range from 0 to 50 phr

Bardzo interesujące są zmiany kąta przesunięcia fazowego w funkcji amplitudy odkształcenia. Wulkanizaty SBR zawierające krzemionkę wykazują regularne zmiany tego kąta: zmniejszanie się kąta przesunięcia fazowego wraz ze wzrostem amplitudy odkształcenia. Zmiany te są początkowo gwałtowne, a od amplitudy 0,05 już niewielkie i niemal liniowe. Obszar szybkich zmian jest prawdopodobnie związany z rozrywaniem wiązań fizycznych spowodowanych oddziaływaniami napełniacza-napełniacza, o czym świadczy spadek modułu o dwa rzędy wielkości występujący w tym zakresie odkształceń (rys.12). Wartości kąta stratności przy dużych odkształceniach są proporcjonalne do zawartości krzemionki.



Rys. 13. Kąt stratności wulkanizatu SBR napełnionego aerozelem w funkcji amplitudy odkształcenia dla różnych poziomów napełnienia od 0 do 50 phr

Fig. 13. Loss angle of SBR vulcanizates with aerogel as a function of deformation amplitude for filler content in range from 0 to 50 phr

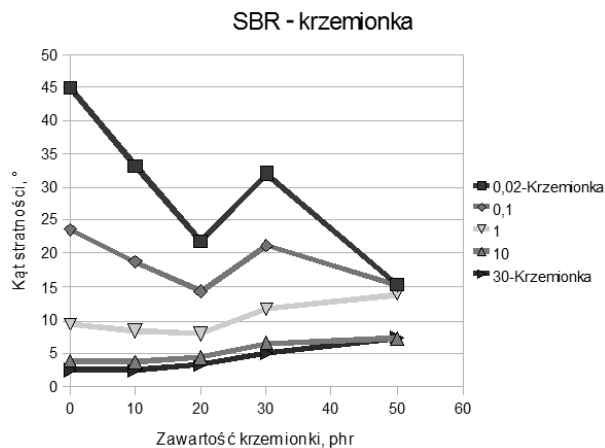


Rys. 14. Moduł dynamiczny G^* wulkanizatu SBR napełnionego aerozelem w funkcji amplitudy odkształcenia dla różnych poziomów napełnienia od 0 do 50 phr

Fig. 14. Dynamic modulus G^* of SBR vulcanizates with aerogel as a function of deformation amplitude for filler content in range from 0 to 50 phr

Inaczej wyglądają zmiany kąta stratności w serii mieszanek SBR z aerozelem, bowiem tylko w przypadku wulkanizatu napełnionego 10 phr aerozelem zależność kąta stratności od amplitudy odkształcenia ma taki sam przebieg jak w przypadku mieszanek z krzemionką. Wulkanizaty o większym napełnieniu (20 i 30 phr) po obszarze początkowego zmniejszania się kąta stratności (do amplitudy 0,02 – 0,03) wykazują jego wzrost, który jest tym większy, im większy jest stopień napełnienia. Oddziaływania fizyczne napełniacza odpowiedzialne za dyssypację energii mechanicznej najprawdopodobniej w każdym cyklu odkształcenia zanikają i odtwarzają się, stąd przyrost kąta stratności przy zwiększaniu stopnia napełnienia aerozelem.

Ponieważ dla każdej mieszanki były stosowane nieco inne amplitudy odkształcenia, aby przedstawić uzyskane wyniki w funkcji zawartości napełniacza dla różnych amplitud odkształcenia konieczne okazało się przeliczenie ich do wybranego szeregu odkształceń stosując aproksymację wyników uzyskanych bezpośrednio z pomiarów. Aproksymacje przeprowadzono za pomocą funkcji najlepiej je opisującej (dla różnych zestawów danych były to: wielomian stopnia 2 lub 3, funkcje potęgowa lub wykładnicza). Niestety uzyskanie dobrej funkcji aproksymacyjnej dla kąta stratności okazało się trudne. Na obecnym etapie wybrano funkcje najlepsze z możliwych. Wartości przedstawione na wykresach były uprzednio obliczane z funkcji aproksymacyjnych dla każdego zestawu danych. Przeliczone dane posłużyły do sporządzenia wykresów zależności kąta stratności i zespolonego modułu dynamicznego badanych wulkanizatów przedstawionych na rys. 15-18 (w legendzie wartości amplitudy odkształcenia są pomnożone przez 100).

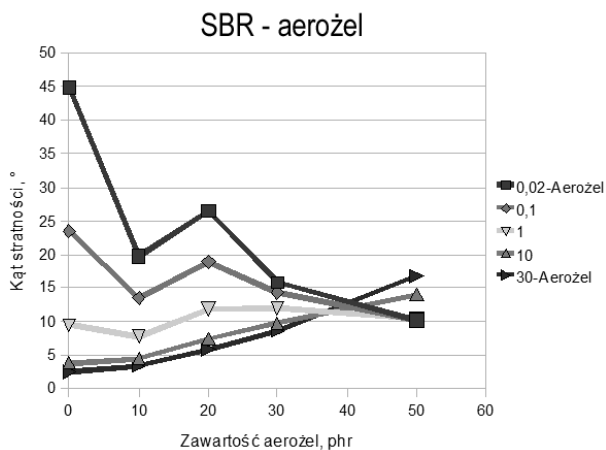


Rys. 15. Kąty stratności wulkanizatów mieszanki SBR w funkcji zawartości krzemionki dla różnych amplitud odkształcenia

Fig. 15. Loss angle of SBR vulcanizates with silica as a function of filler content for various deformation amplitudes

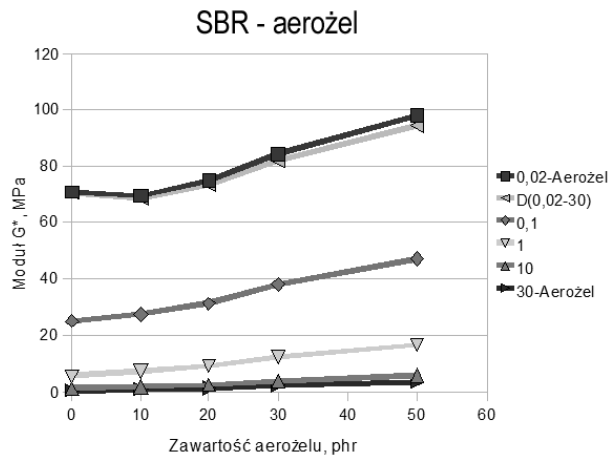
Zarówno w przypadku krzemionki, jak i aerozelem przy małych amplitudach odkształcenia (0,0002 do 0,001) kąt stratności maleje (zmniejsza się tłumienie), natomiast gdy amplitudy są duże – kąt stratności rośnie. W przypadku aerozelem te zmiany są większe, szczególnie zmierzone przy dużych amplitudach odkształcenia. Powoduje to, że przy około 40 phr napełnienia aerozelem kąt stratności dla wszystkich amplitud odkształcenia jest prawie taki sam – ok. 12-14°. Zjawisko to przy napełnieniu krzemionką nie występuje.

Moduł dynamiczny wulkanizatów SBR w zależności od amplitudy odkształcenia słabo się zmienia przy zmianie stopnia napełnienia mieszanek, w przypadku aerozelem zmiany te są większe. Aby lepiej uwidocznić różnice, na rys. 19 i rys. 20 pokazano zmiany modułu dynamicznego



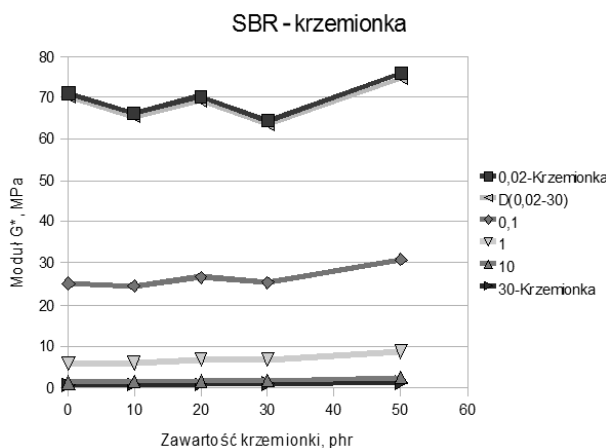
Rys. 16. Kąty stratności wulkanizatów mieszanki SBR w funkcji zawartości aerożelu dla różnych amplitud odkształcenia

Fig. 16. Loss angle of SBR vulcanizates with aerogel as a function of filler content for various deformation amplitudes



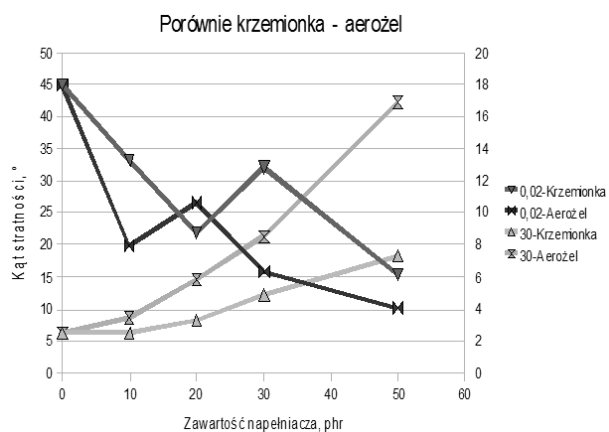
Rys. 18. Moduł dynamiczny wulkanizatów mieszanki SBR w funkcji zawartości aerożelu dla różnych amplitud odkształcenia

Fig. 18. Dynamic modulus of SBR vulcanizates with aerogel as a function of filler content for various deformation amplitudes



Rys. 17. Moduł dynamiczny wulkanizatów mieszanki SBR w funkcji zawartości krzemionki dla różnych amplitud odkształcenia

Fig. 17. Dynamic modulus of SBR vulcanizates with silica as a function of filler content for various deformation amplitudes



Rys. 19. Porównanie zmian kąta stratności w funkcji zawartości krzemionki i aerożelu przy najmniejszej (oś Y z lewej strony) i największej amplitudzie odkształcenia

Fig. 19. Comparison of loss angles for silica and aerogel as a function of their contents to the smallest (the left side axis) and the biggest deformation amplitude (the right side axis)

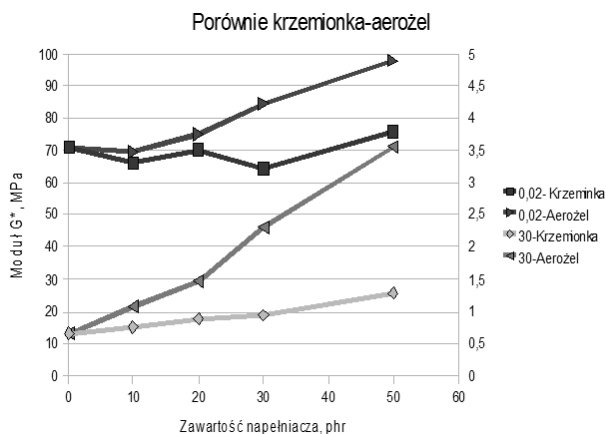
nego i kąta stratności dla najmniejszej i największej ze stosowanych amplitud odkształcenia.

Różnica modułu dynamicznego przy najmniejszej i największej ze stosowanych amplitud odkształcenia dla wulkanizatów zawierających aerożel jest większa od uzyskanej dla wulkanizatów zawierających krzemionkę, podobnie jak wartości modułu dynamicznego przy małych odkształceniach. Aerożel tworzy więc silniejszą sieć oddziaływań napełniacz-napełniacz niż krzemionka.

Kąt stratności przy małych odkształceniach zmienia się w funkcji stopnia napełnienia od wartości około 45° dla wulkanizatów nienapełnionych do ok. 15° i 10°

(napełnienie 50 phr) odpowiednio w przypadku krzemionki i aerożelu (rys.19). Jak widać na wykresie, ze względu na małe amplitudy pojawia się znaczny błąd pomiarowy tego kąta.

Dla dużych amplitud odkształcenia wulkanizatów SBR kąt stratności wynosi ok. 2,5° i szybko rośnie przy wzroście napełnienia. Wzrost kąta stratności przy dużych amplitudach w przypadku stosowania aerożelu jest znacznie szybszy niż dla krzemionki. W przypadku użycia 50 phr krzemionki lub aerożelu uzyskuje się wartości tego kąta odpowiednio ok. 7° i ok. 17°.



Rys. 20. Porównanie zmian kąta stratności w funkcji zawartości krzemionki i aerożelu przy najmniejszej (oś Y z lewej strony) i największej amplitudzie odkształcenia (oś Y z prawej strony)

Fig. 20. Comparison of dynamic modulus for silica and aerogel as a function of their contents to the smallest (the left side axis) and the biggest deformation amplitude (the right side axis)

Moduł dynamiczny przy małych odkształceniach zmienia się w sposób istotny tylko wtedy, gdy napełniaczem jest aerożel (od ok. 0,6 MPa w przypadku wulkanizatu nienapełnionego do ok. 3,5 MPa przy napełnieniu 50 phr); w przypadku krzemionki (50 phr) przyrost modułu wynosi ok. 1,3 MPa (rys. 20). Podobne zjawisko obserwuje się przy dużych odkształceniach, ale względne zmiany modułu dynamicznego są mniejsze.

5. Podsumowanie i wnioski

Z porównania zmian właściwości wulkanizatów zawierających krzemionkę lub aerożel wynikają następujące spostrzeżenia:

- Wprowadzenie aerożelu do mieszanki SBR powoduje znaczne (większe niż w przypadku krzemionki) wydłużenie czasu wulkanizacji i niewielkie wydłużenie czasu podwulkanizacji.
- Przyczyną wydłużenia czasu wulkanizacji jest adsorpcja środków wulkanizujących na powierzchni napełniacza. Ich adsorpcja w przypadku aerożelu rozpoczyna się nie w momencie sporządzania mieszanki, a w wyższej temperaturze już w trakcie wulkanizacji.
- Twardość wulkanizatów zawierających aerożel jest znacznie wyższa niż wulkanizatów z krzemionką. Większej twardości wulkanizatów zawierających aerożel towarzyszy większe wydłużenie przy zerwaniu (przy 50 phr o ok.100%). Wynik taki jest zaskakujący, zwykle przy wzroście twardości następuje spadek wydłużenia przy zerwaniu. Obserwowane zjawisko jest korzystne z technologicznego punktu widzenia.

- Aerożel silniej niż krzemionka obniża elastyczność Schoba wulkanizatów SBR.
- Różnice wartości modułów dynamicznych przy napełnieniu krzemionką i aerozelem są duże, lecz pojawiają się przy małych odkształceniach.
- Wulkanizaty zawierające krzemionkę wykazują regularne zmiany kąta stratności w funkcji amplitudy odkształcenia: zmniejszanie się kąta przesunięcia fazowego wraz ze wzrostem tej amplitudy. Natomiast wulkanizaty napełnione aerozelem początkowo wykazują spadek kąta stratności, po czym następuje jego wzrost, który jest tym większy, im większy jest stopień napełnienia.
- Wzrost kąta stratności wulkanizatów zawierających aerożel przy dużych amplitudach odkształcenia jest znacznie szybszy niż wulkanizatów zawierających krzemionkę.
- Moduł dynamiczny w funkcji zawartości napełniacza zmienia się w sposób istotny tylko wtedy, gdy napełniaczem jest aerożel.
- Kąt stratności w funkcji napełnienia maleje, gdy pomiary dokonywane są przy małych amplitudach odkształcenia i rośnie przy dużych. Zmiany te w przypadku aerożelu są wyraźnie większe niż w przypadku krzemionki.
- Aerożel tworzy silniejszą sieć oddziaływań napełniacz-napełniacz niż krzemionka.

Prace nad wykorzystaniem aerożelu o dużej powierzchni właściwej jako napełniacza mieszanek gumowych mają charakter pionierski. Uzyskano interesujące wyniki, szczególnie ważne są dobre właściwości wytrzymałościowe (wydłużenie) i właściwości elastyczne (sprężyste) badanych wulkanizatów. Mieszanki zawierające aerożel, przeznaczone na sprężyste elementy przeniesienia napędu lub opony (masywy oponowe) ze względu na mniejsze opory toczenia będą mieć korzystniejsze właściwości w porównaniu z mieszankami zawierającymi krzemionkę.

Literatura

1. Herrmann G., Nimitz F., Faulhaber H., „High performance elastomer compounds through reinforcement from silica aerogels”, *Kautschuk und Gummi Kunststoffe* 1996, **49**, 4, 289-292.
2. Niciński K., „Aerożel – Historia i kierunki zastosowań”, *Rubber Review* 2007, VII-IX, 26.
3. Floess J.K., Field R., Rouanet S., „The use of vinyl functional aerogels for reinforcement of silicone rubbers”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **285**, 1, 101-108.
4. Tassawuth Pojanavaraphan and Rathanawan Magaraphan, „Prevulcanized natural rubber latex/clay aerogel nanocomposites”, *European Polymer Journal*, July 2005, **44**, Issue 7, Pages 1968-1977.
5. Tassawuth Pojanavaraphan, David A. Schiraldi and Rathanawan Magaraphan, „Mechanical, rheological, and swelling behavior of natural rubber/montmorillonite aero-

- gels prepared by freeze-drying*, *Applied Clay Science* 2010, 50, 2, 271-279.
6. Młodziak D., Magryta J., „Wpływ napełniaczy dwufazowych na właściwości fizyczne wulkanizatów”, *Elastomery* 2004, 8, 3, 18-24.
 7. Magryta J., „Zastosowanie dynamicznych metod badań do oceny lepko-sprężystych własności gumy”, *Polimery* 1977, 22, 271 – 276.
 8. Magryta J., „Podstawowe właściwości mieszanek gumowych i wulkanizatów”, *Elastomery* 2006, 10, 1, 25.
 9. Dębek C., Magryta J., Dębek D., „Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanin NR/NBR spęcznionych olejem silnikowym”, *Polimery* 2006, 51, 1, 58-65.
 10. Potocki K., „Zjawisko wzmacniania napełnionych elastomerów”, *Elastomery* 2009, 13, 1, 12-23.
 11. Magryta J., Dębek C., Dębek D., „The mechanical properties of swelled vulcanizates of polar diene elastomers”, *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 5, 2006.
 12. Magryta J., „Models for the investigation of the structure of vulcanizates”, *Macromol. Symp.*, 2005, 221, 197.



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

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