

Krzysztof Potocki*

Właściwości reologiczne mieszanek kauczukowych SBR zawierających sadze modyfikowane

Artykuł stanowi kontynuację wcześniejszych badań w dziedzinie modyfikacji sadzy kanałowej stosowanej w celu nadania wulkanizatom lepszych właściwości mechanicznych. W artykule przedstawiono wyniki badań, których celem było określenie wpływu modyfikacji sadzy na właściwości reologiczne mieszanek SBR. Do badań zastosowano sadzę kanałową, którą modyfikowano N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanem, 3-metakryloksypropylotrimetoksylanem oraz trietylenodiaminą. Zbadano lepkość oraz właściwości relaksacyjne mieszanek. Okazało się, że modyfikacja sadzy za pomocą N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu znacznie zwiększyła lepkość mieszanek.

Słowa kluczowe: SBR, sadza kanałowa, modyfikacja powierzchni, silany, lepkość, relaksacja

Influence of carbon black modification on rheological properties of SBR compounds

This article continues investigations in the field of channel black modification for the purpose of improvement of mechanical properties of SBR vulcanizates. It describes the results of investigations that were undertaken to determine the influence of carbon black modification on physical properties of SBR compounds. Channel black was modified by N-2-aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilane, γ -methacryloxy-propyl-trimethoxysilane and diethylenetriamine. Physical properties such as Mooney viscosity and relaxation were investigated. On the basis of the results it has been observed that SBR compounds containing channel black modified by N-2-aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilane show much bigger viscosity than other compounds with unmodified black and modified by other modifiers.

Key words: SBR, channel black, surface modification, silane, amine, viscosity, relaxation

I. Wprowadzenie

Sadza jest napełniaczem powszechnie stosowanym w mieszankach kauczukowych. Wprowadzenie sadzy do mieszanki powoduje powstanie oddziaływań napełniacz – napełniacz oraz napełniacz – kauczuk, wywierających istotny wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne mieszanek kauczukowych i wulkanizatów [1-6]. Modyfikacja powierzchni cząstek napełniacza pozwala na zmianę tych oddziaływań, co powoduje z kolei zmianę właściwości mieszanek i wulkanizatów. Do badań zastosowano sadzę kanałową, która jest podatna na modyfikację ze względu na występowanie na jej powierzchni grup funkcyjnych, które mogą łączyć się z substancją modyfikującą poprzez wiązania o charakterze fizycznym lub chemicznym [7-10].

Przedmiotem wcześniejszych naszych publikacji w tej dziedzinie były badania wpływu modyfikacji sadzy kanałowej silanami i aminą na gęstość usieciowania, ilość kauczuku związanego i właściwości dynamiczne wulkanizatów SBR [11] oraz na właściwości mechaniczne wulkanizatów SBR i NBR [12,13,14].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań reologicznych mieszanek SBR zawierających sadzę modyfikowaną silanami i aminą. Badania reologiczne mieszanek mają duże znaczenie praktyczne, zwłaszcza w procesach technologicznych takich jak np. wyłaczanie czy wtryskiwanie. Do tego rodzaju badań należy m.in. badanie lepkości mieszanek za pomocą aparatu Mooneya [15]. Lepkość Mooneya jest to opór jaki stawia badany materiał poruszającemu się ruchem obrotowym wirnikowi w kształcie dysku.

Oprócz lepkości mieszanek, za pomocą aparatu Mooneya można badać relaksację naprężeń. Badanie relaksacji naprężeń polega na gwałtownym zatrzymaniu rotora aparatu i pomiarze wartości momentu obrotowego do chwili, gdy wartość momentu zmniejszy się o 80 % w porównaniu z wartością początkową. Zmiany momentu obrotowego w czasie mogą być opisane za pomocą następującego wzoru:

$$M = k \cdot t^\alpha \quad (1)$$

gdzie:

M – wartość momentu obrotowego,

t – czas,

k – współczynnik równy wartości momentu obrotowego w chwili zatrzymania rotora,

α – współczynnik określający szybkość relaksacji.

Po zlogarytmowaniu obu stron równania (1) otrzymuje się równanie o postaci:

* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

$$\log M = \alpha (\log t) + \log k \quad (2)$$

Równanie to jest równaniem prostej o współczynniku nachylenia równym α . Współczynnik α jest miarą elastyczności mieszanki gumowej. Im nachylenie prostej jest większe, tym mieszanka wykazuje mniejszą elastyczność, a tym samym poprawiają się jej właściwości przerobowe [16,17].

2. Cel badań

Celem pracy było określenie wpływu modyfikacji sadzy za pomocą aminy i silanów na lepkość Mooneya, czas relaksacji oraz współczynnik relaksacji α mieszanek SBR.

3. Część doświadczalna

3.1. Surowce i odczynniki

Do badań zastosowano kauczuk butadienowo-styrenowy o nazwie Ker 1500 i dwa rodzaje sadzy kanałowej o symbolu FW 200 i FW 2. Rodzaj i stężenie grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni sadzy podano w Tabeli 1.

Tabela 1. Rodzaj i stężenie grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni sadzy

Table 1. Type and concentration of carbon black surface functional groups

Rodzaj sadzy	Stężenie grup funkcyjnych (mmol/kg)			
	Grupy karboksylowe	Grupy laktonowe	Grupy chinonowe	Grupy fenolowe
FW 2	731	74	821	406
FW 200	981	78	1208	261

Kauczuk wyprodukowano w zakładach „Synthos Dwory” w Oświęcimiu natomiast sadzę dostarczyła firma Degussa. Do modyfikacji sadzy FW2 i FW 200 zastosowano dietylenotriaminę (DETA), N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan (nazwa handlowa Unisilan U15) i 3-metakryloksypropylotrimetoksylan (nazwa handlowa Unisilan U511). Silany wyprodukowano w Unisil S.A. w Tarnowie natomiast dietylenotriaminę dostarczyły Zakłady Chemiczne „Organika” w Sażynie.

3.2. Sposób modyfikacji sadzy

Modyfikacji poddano sadzę kanałową FW 200 i FW 2. Modyfikacja polegała na rozpuszczeniu odpowiedniej ilości aminy albo silanu w 100 cm³ acetonu, wymieszaniu przygotowanego roztworu z odpowiednią ilością sadzy a następnie ogrzewaniu sadzy w suszarce próżniowej w temp. 140 °C przez ok. 3 h. Do badań nad wpływem zmodyfikowanej sadzy kanałowej na właściwości reologiczne używano mieszanek gumowych otrzymanych z mieszanek bazowych.

Sporządzono mieszankę bazową SBR o następującym składzie: Ker 1500 – 100 cz. wag., ZnO – 5 cz. wag., stearyna – 1 cz. wag., naftolen – 4 cz. wag.

Z mieszanki bazowej SBR sporządzono mieszanki gumowe zawierające 10 i 40 cz. wag. sadzy modyfikowanej i niemodyfikowanej oraz następujący zespół sieciujący: TBBS – 2 cz. wag., siarka – 2 cz. wag.

Do sporządzenia mieszanek używano walcarki otwartej. Poniżej przedstawiono przepis na sporządzenie mieszanek kauczukowych zawierających sadzę.

Kolejność wprowadzania składników	Czas od początku mieszania, min
uplastycznienie kauczuku Ker 1500	0
wprowadzenie sadzy, stearyny i ZnO	1
wprowadzenie naftalenu	3
dodanie TBBS i siarki	4
zakończenie	5

Z każdej mieszanki wycięto do badań na aparacie Mooneya po dwa krążki o wadze ok. 30 g.

3.3. Metodyka badań

Badanie lepkości prowadzono na aparacie Mooneya MV 2000E firmy Monsanto w 100°C wg normy PN-ISO 289-1:2007.

3.4. Wyniki badań

Wyniki badań mieszanek SBR napełnionych sadzą FW 2 i FW 200 modyfikowaną dietylenotriaminą, N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanem, 3-metakryloksypropylotrimetoksylanem oraz sadzą niemodyfikowaną przedstawiono w Tabelach 2, 3, 4 i 5.

Tabela 2. Lepkość Mooneya, czas relaksacji oraz współczynnik relaksacji α mieszanek SBR zawierających 10 cz. wag. sadzy FW 2

Table 2. Mooney viscosity, relaxation time and α coefficient of SBR compounds filled with 10 phr of modified and unmodified FW 2 channel black

Oznaczenie próbki	R1	R2	R3	R4
Zastosowany środek modyfikujący	-	U15	U511	DETA
MU _{T5} [ML(1+4)100°C]	39,3	47,1	41,2	40,2
T _{relaks.}	13s	11s	10s	8 s
α	-0,39	-0,4	-0,42	-0,48

gdzie:

MU_{T5} – lepkość Mooneya po 5 min ogrzewania próbki,

T_{relaks.} – czas relaksacji,

α – współczynnik relaksacji

U15 – N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan,

U511 – 3-metakryloksypropylotrimetoksylan,
DETA – dietylenotriamina.

Tabela 3. Lepkość Mooneya, czas relaksacji oraz współczynnik relaksacji α mieszanek SBR zawierających 10 cz. wag. sadzy FW 200

Table 3. Mooney viscosity, relaxation time and α coefficient of SBR compounds filled with 10 phr of modified and unmodified FW 200 channel black

Oznaczenie próbki	S1	S2	S3	S4
Zastosowany środek modyfikujący	-	U15	U511	DETA
MU _{T5} [ML(1+4)100°C]	42,2	44,8	42,2	41,2
T _{relaks.}	13s	10s	11s	10 s
α	-0,4	-0,43	-0,43	-0,43

Tabela 4. Lepkość Mooneya, czas relaksacji oraz współczynnik relaksacji α mieszanek SBR zawierających 40 cz. wag. sadzy FW 2

Table 4. Mooney viscosity, relaxation time and α coefficient of SBR compounds filled with 40 phr of modified and unmodified FW 2 channel black

Oznaczenie próbki	Y1	Y2	Y3	Y4
Zastosowany środek modyfikujący	-	U15	U511	DETA
MU _{T5} [ML(1+4)100°C]	93,7	*	88,5	96,1
T _{relaks.}	43s	*	1min 7s	52s
α	-0,25	*	-0,23	-0,25

* – lepkość mieszanki zawierającej sadzę FW2 modyfikowaną N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanem była większa niż górna granica zakresu pomiarowego.

Tabela 5. Lepkość Mooneya, czas relaksacji oraz współczynnik relaksacji α mieszanek SBR zawierających 40 cz. wag. sadzy FW 200

Table 5. Mooney viscosity, relaxation time and α coefficient of SBR compounds filled with 40 phr of modified and unmodified FW200 channel black

Oznaczenie próbki	T1	T2	T3	T4
Zastosowany środek modyfikujący	-	U15	U511	DETA
MU _{T5} [ML(1+4)100°C]	86,1	104,5	92,7	91,5
T _{relaks.}	24 s	31 s	1min 14s	22 s
α	-0,27	-0,25	-0,23	-0,3

4. Omówienie wyników badań i wnioski

Badania wykazały znaczne zwiększenie lepkości mieszanek SBR zawierających sadzę modyfikowaną za pomocą silanów w porównaniu z mieszankami zawierającymi sadzę niemodyfikowaną. W przypadku mieszanek SBR zawierających sadzę modyfikowaną dietyleno-

triamią ich lepkość nie różniła się w sposób istotny od lepkości mieszanek z sadzą niemodyfikowaną. Mieszanka SBR zawierająca 40 phr sadzy FW 2 modyfikowanej N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanem wykazywała po 1 min nagrzewania lepkość przekraczającą 200 jednostek, wychodzącą poza zakres, w jakim prowadzone były badania. Wzrost lepkości mieszanek zawierających sadzę modyfikowaną silanami był zapewne spowodowany zwiększeniem oddziaływań między powierzchnią cząstek sadzy a segmentami makrocząstek polimeru.

Czas relaksacji mieszanek zawierających 10 cz. wag. sadzy modyfikowanej nie różnił się zasadniczo od czasu relaksacji mieszanek napełnionych taką samą ilością sadzy niemodyfikowanej. Znaczne zwiększenie czasu relaksacji zaobserwowano w przypadku mieszanek zawierających 40 cz. wag. sadzy modyfikowanej silanami.

Wartości współczynników relaksacji α mieszanek SBR zawierających sadzę modyfikowaną dowolnym środkiem modyfikującym nie różniły się istotnie od siebie oraz od wartości współczynnika mieszanki zawierającej taką samą ilość sadzy niemodyfikowanej. Oznacza to, że szybkość relaksacji mieszanek SBR zawierających tę samą ilość sadzy modyfikowanej i niemodyfikowanej była podobna.

Zwiększenie polarności cząstek sadzy modyfikowanej dietylenotriamią nie spowodowało zwiększenia lepkości mieszanek SBR.

Literatura

1. Donnet J.B., *Composites Science and Technology*, 2003, **63**, 1085 – 1088.
2. Gerspacher M., O'Farrell C.P., *Proc. Int. Rubber Conf.*, Paryż, 12-14 maja 1998.
3. M. J. Wang, wystąpienie nr 48 zaprezentowane na konferencji ACS, Indianapolis, 5-8 maja 1998.
4. Dannenberg E.H., *Rubber Chem. Technol.*, 1975, **48**, 410.
5. Donnet J.B., *Proc. Int. Rubber Conf.*, Moskwa, 1994, 129.
6. Donnet J.B., Wang T. K., *Proc. Int. Rubber Conf.*, Kobe, 1995, 451.
7. A.I. Medalia *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 45, 1987.
8. Zaborski M., Ślusarski L., *Elastomery*, **1**, 5, 6, 1997.
9. Zaborski M., Ślusarski L., *Polimery*, **43**, 1998, 464.
10. Magryta J., *Eurofillers 2003*, Alicante, A33, 2003.
11. Potocki K., Zaborski M., Magryta J., *Elastomery*, **9**, 3, 10, 2005.
12. Potocki K., Zaborski M., Magryta J., *Elastomery*, **10**, 1, 11, 2006.
13. Potocki K., Zaborski M., *Przemysł chemiczny*, **91**, 8, 2012.
14. Potocki K., Magryta J., Dębek C., *monografia Napełniacze węglowe we wzmacnianiu elastomerów*, 2006, 93 – 119.
15. Jaroszyńska D., Gaczyński R., Felczak B., *Metody badań własności fizycznych gumy*, Warszawa, 1978, 24-26.
16. Malc J., *The Open Macromolecules Journal*, **3**, 2009, 41-44.
17. Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J., *Podstawy reologii i reometrii płynów*, Łódź, 2009.