

Sylwia Krzemińska*

Odporność błon polimerowych na działanie oleju mineralnego

Celem prowadzonych badań było określenie odporności błon z kauczuku butylowego i lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego na oddziaływanie wytypowanej grupy substancji chemicznych – olejów mineralnych. Odporność określano na podstawie badań właściwości sorpcyjnych błon, oznaczając ich równowagowe pęcznienie objętościowe w wytypowanym oleju. Stwierdzono, że w przypadku błon z lateksu XNBR nastąpiło około 25 % (z 0,04 do 0,03 ml/ml) zmniejszenie pęcznienia materiału zawierającego 5,0 cz. wag. nanonapełniacza w porównaniu z materiałem bez dodatku. W odróżnieniu od tego, materiały wykonane z IIR charakteryzowały się zdecydowanie większym pęcznieniem w oleju, zastosowanie nanonapełniacza również poprawiło ich odporność na działanie oleju.

Słowa kluczowe: właściwości sorpcyjne, odporność na oleje mineralne, pęcznienie w oleju mineralnym, kauczuk butylowy, lateks karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego

Resistance of polymer films to mineral oil

The aim of the presented study was to determine the barrier properties of butyl rubber and carboxylated acrylonitrile butadiene rubber latex membranes against exposure to a selected group of chemical substances – mineral oils. The barrierity was assessed on the basis of sorptive properties of the membranes, by determining their equilibrium volume swelling in the particular oil. In the case of XNBR latex membranes, only small decrease of swelling was observed for materials without and with 5.0 phr nanofiller content, respectively. In contrast, materials produced from IIR were characterized by considerably higher swelling in oil, and the addition of nanofiller improved their resistance to oils.

Key words: sorptive properties, barrierity against mineral oils, swelling in mineral oils, butyl rubber, carboxylated acrylonitrile butadiene rubber latex

I. Wprowadzenie

Bezpośredni kontakt skóry człowieka ze szkodliwymi substancjami chemicznymi, do których zaliczane są między innymi oleje mineralne, bez zapewnienia odpowiedniej ochrony stwarza poważne zagrożenie dla zdrowia pracowników zakładów przemysłu maszynowego, metalowego, chemicznego i transportu [1]. Jednocześnie, na wielu stanowiskach pracy we wspomnianych sektorach gospodarki, ze względu na czynności wykonywane przez pracowników, występuje dodatkowo narażenie na rozdarcie, pęknięcie czy przekłucie materiału wyrobu ochronnego, związane z osłabieniem wytrzymałości mechanicznej pod wpływem kontaktu z substancjami chemicznymi. Ochrona zdrowia pracowników na stanowiskach pracy, na których występuje zagrożenie kontaktem z olejami mineralnymi wymaga stosowania środków ochrony indywidualnej o parametrach ochronnych i użytkowych potwierdzonych badaniami laboratoryjnymi [2]. Normy zharmonizowane z Dyrektywą 89/686/EWG określają szczegółowe wymagania dotyczące rękawic i odzieży chroniących przed tymi substan-

cjami chemicznymi. Przede wszystkim wyroby takie powinny być odporne na przenikanie olejów mineralnych i charakteryzować się długim czasem przebicia oleju przez materiał ochronny. Właściwości barierowe wyrobów ochronnych można pośrednio określić wykorzystując metodę pęcznienia równowagowego, bowiem korzystniejszymi właściwościami barierowym materiału towarzyszy mniejsze pęcznienie danej substancji.

Szacowanie czasu trwałości kompozytów elastomerycznych, czyli bezpiecznego czasu ich użytkowania, jest prowadzone nie tylko w odniesieniu do wyrobów o cechach ochronnych, ale również wyrobów technicznych. Jest ono realizowane w zakresie właściwości mechanicznych: twardości, właściwości wytrzymałościowych, rozdzierności, kruchości, tłumienia oraz odporności na ole-

Dr inż. Sylwia KRZEMIŃSKA – Adiunkt w Pracowni Odzieży Ochronnej w Zakładzie Ochron Osobistych w Łodzi, Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie. Zainteresowania naukowe dotyczą opracowywania metod badania materiałów odzieży ochronnej, opracowywania nowych rozwiązań polimerowych materiałów barierowych oraz analizy właściwości nanokompozytów. E-mail: sykrz@ciop.lodz.pl



* Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych, Wierzbowa 48, 90-133 Łódź, e-mail: sykrz@ciop.lodz.pl

je. Lewandowski z zespołem [3] prowadząc badania przyspieszonego starzenia cieplnego wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) i uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) zaobserwował, że czas życia kompozytów znacząco ulega skróceniu wraz ze wzrostem temperatury, w jakiej eksponowano próbki (20, 60, 90 °C), również w odniesieniu do odporności na działanie oleju. W przypadku wulkanizatów HNBR stwierdzono ogólnie znacznie wyższą odporność i związany z tym dłuższy czas życia niż wulkanizatów NBR.

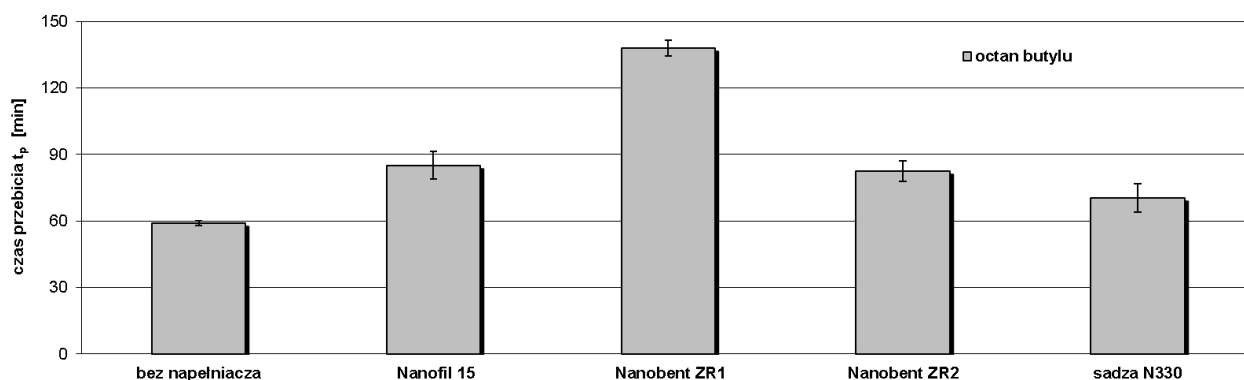
Biorąc pod uwagę szybki rozwój nanotechniki oraz coraz powszechniejsze stosowanie nanododatki w produkcji materiałów polimerowych różnego przeznaczenia [4] podjęto prace w kierunku opracowania materiałów zawierających nanododatki z przeznaczeniem do ochrony przed olejami. Wcześniejsze nasze badania prowadzone z polarnym, uwodornionym kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym i nanonapełniaczami glinokrzemianowymi (Nanofil 15, Nanobent ZR1, Nanobent ZR2) wykazały, że ich zastosowanie w ilości 5 cz. wag./100 cz. wag. kauczuku prowadzi do istotnego zwiększenia czasu przebiccia kompozytów HNBR przez rozpuszczalniki (polarny octan butylu, niepolarny cykloheksan) [5]. Czas przebiccia określa odporność materiału na przenikanie danej substancji chemicznej i oznacza czas potrzebny do przeniknięcia na drugą stronę materiału określonej ilości substancji [6]. Największe, ponad 100 proc. wydłużenie czasu przebiccia przez octan butylu uzyskano stosując Nanobent ZR1, tj. bentonit zmodyfikowany chlorkiem dimetylobenzylloalkilo(C_{12-18})-amoniowym, a w przypadku cykloheksanu – stosując Nanobent ZR2, tj. bentonit zmodyfikowany chlorkiem dime tylodidecyloamoniowym (Rys. 1).

Zastosowanie innego glinokrzemianu warstwowego – montmorylonitu do wytworzenia błon kauczuku butylowego (IIR) z wykorzystaniem metod z roztworu i z użyciem walcarki [7] pozwoliło na poprawę właściwości barierowych względem gazów. Kompozyty kauczuku butylowego zawierające 5, 10 lub 15 cz. wag. montmoryloni-

tu poddano badaniom przenikania azotu. Prowadzono je z zastosowaniem specjalistycznego urządzenia do wyznaczania odporności na przenikanie gazów, w którym z jednej strony próbki o grubości 1 mm i średnicy 8 cm stosowano ciśnienie 0,57 Pa. Po drugiej stronie próbki ciśnienie początkowe wynosiło zero. Przenikalność azotu obliczano jako szybkość przenikania przez próbkę. Do analizy wykorzystywano technikę chromatografii gazowej. Wprowadzenie glinokrzemianu w ilości 8% obj. spowodowało zmniejszenie przenikania azotu o 22%.

Podobnie, wprowadzenie do uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) montmorylonitu i fluorohektorytu przyczyniło się do zmniejszenia przenikania tlenu przez wulkanizaty [8]. Kompozyt zawierający 10 cz. wag. fluorohektorytu charakteryzował się około dwukrotnie mniejszą przenikalnością tlenu ($40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{dzień} \cdot \text{atmosfera}$) w porównaniu z próbką HNBR bez napełniacza. Do badań przenikania stosowano specjalistyczny aparat umożliwiający uzyskiwanie tzw. warunków suchych (0% wilgotności) i mokrych (60% wilgotności). Badania przenikania tlenu przez wulkanizaty tego samego kauczuku zawierające 10. cz. wag. innego rodzaju glinokrzemianu – montmorylonitu [9] wykazały zmniejszenie przenikania gazu o około 30-40%. Największą poprawę właściwości barierowych uzyskano dla nanokompozytu zawierającego Cloisite 30 B. Zaobserwowano, że przenikanie tlenu zwiększało się przy wyższej wilgotności.

Nanokompozyty uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego poddawano procesowi starzenia w wyniku bezpośredniego kontaktu z ropą naftową [10]. Analizowano wpływ zróżnicowanej zawartości montmorylonitu w materiale na odporność na oddziaływanie ropy naftowej. Zaobserwowano, że wulkanizaty HNBR zawierające od 6 do 12 cz. wag. montmorylonitu wykazywały odporność na starzenie po kontakcie z ropą naftową. Odporność ta wzrastała wraz ze wzrostem ilości nanonapełniacza, przyczyniając się do znakomitych właściwości barierowych. Po eksperymencie starzenio-



Rys. 1. Czas przebiccia przez octan butylu usieciowanego HNBR niezawierającego napełniacza lub zawierającego 5 cz. wag. nanonapełniacza: Nanofilu 15, Nanobentu ZR1, Nanobentu ZR2 lub 5 cz. wag. sadzy konwencjonalnej N 330 [5]
Fig. 1. Butyl acetate breakthrough time for cross-linked HNBR without a filler, or containing 5 phr of nanofiller: Nanofil 15, Nanobent ZR1, Nanobent ZR2, or 5 phr of conventional carbon black N 330 [5]

wym odnotowano obniżenie właściwości wytrzymałościowych – wytrzymałości na rozciąganie i na rozdzielanie.

Największe pogorszenie właściwości wytrzymałościowych odnotowano dla wariantu zawierającego najmniejszą ilość nanonapełniacza – 6 cz. wag. Wytrzymałość na rozciąganie z 22 MPa przed starzeniem zmalała do 7 MPa po starzeniu. Widoczne jest więc, że oddziaływanie substancji olejowych powoduje zmiany właściwości materiałów, nawet znanych jako odporne na działanie tego rodzaju substancji. Prowadzono również badania w kierunku określenia wpływu innego rodzaju starzenia – cieplnego i atmosferycznego – na właściwości nanokompozytów kopolimeru etylenowo-propylenowego (EPM) z dodatkiem montmorylonitu na właściwości mechaniczne [11]. Badanie starzenia cieplnego prowadzono przez 7 dni przechowując próbki w termostatawnej komorze cieplnej o temp. 70°C. Starzenie klimatyczne prowadzono przez 3 dni w komorze klimatycznej stosując odpowiednie natężenie promieniowanie i wilgotności. Wyniki prac wykazały, że wulkanizaty silniej ulegały degradacji w komorze klimatycznej niż degradacji termicznej.

Literatura przynosi wiele, również przydatnych w naszych badaniach informacji z zakresu prac nad poprawieniem właściwości barierowych materiałów narażonych na działanie różnych mediów, ciekłych i gazowych oraz zastosowania do tego celu różnego rodzaju nanonapełniaczy. Ze względu na rozwijającą się gałąź przemysłu opakowaniowego znaczna część doniesień literaturowych dotyczy przenikania substancji w stanie gazowym przez nanomateriały barierowe. Nie bez znaczenia jest też fakt, że metoda przenikania gazów przez błony polimerowe jest mniej czasochłonna i kosztowna niż metoda badania przenikania cieczy.

Celem badań prowadzonych w CIOP-PIB było określenie odporności błon z kauczuku butylowego i lateksu karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego na oddziaływanie wytypowanej grupy substancji chemicznych – olejów mineralnych. Odporność określano na podstawie badań właściwości sorpcyjnych błon, oznaczając ich równowagowe pęcznienie objętościowe w wytypowanym oleju. Charakterystyka odporności na olej jest ważna w przypadku wyrobów ochronnych, takich jak odzież lub rękawice. Wielokrotny kontakt z olejem w trakcie wykonywania czynności zawodowych powoduje starzenie materiału.

2. Metodyka badań

2.1. Materiały

Przedmiotem badań były błony otrzymane z kauczuku butylowego (marki BK 1675 N, o zawartości popiołu maks. 0,4%) oraz lateksu karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (marki Synthomer, stężenie wodnej dyspersji 45%), usieciowane taką samą ilością siarki (1,5 cz. wag.) w obecności aktywatorów

oraz przyspieszaczy. Otrzymano błony bez udziału napełniacza oraz zawierające 5,0 cz. wag. nanonapełniacza – bentonitu modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylol(C₁₂-C₁₈)alkiloamoniowym. Do otrzymywania błon wytypowano ten sam rodzaj bentonitu – Nanobent ZR1, co zastosowany we wspomnianych wcześniej kompozytach HNBR (Rys. 1). Przy wyborze wzięto pod uwagę pewną ciągłość badań oraz doświadczenie z wprowadzaniem tego rodzaju nanonapełniacza.

Mieszanki kauczuku butylowego sporządzono w konwencjonalny sposób za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców 100 × 200 mm. Optymalny czas ich wulkanizacji – 25 min – ustalono na podstawie oznaczeń wulkametrycznych wykonanych w temperaturze 160°C, zgodnie z PN-ISO 3417:1994.

Mieszanki lateksu karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego sporządzono przez połączenie dyspersji wodnych: zespołu sieciującego, aktywatora oraz nanonapełniacza z lateksem kauczuku. Stosując metodę jednokrotnego maczania formy w mieszance lateksowej i metodę koagulacji chemicznej uzyskano materiały w postaci błon. Temperaturę sieciowania ustalono na 115°C.

Grubość wytworzonych błon, zarówno z kauczuku butylowego (IIR), jak i lateksu karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (XNBR), wynosiła 0,35 ± 0,05 mm.

2.2. Substancje chemiczne

Do badań pęcznienia zastosowano olej mineralny, składający się z mieszaniny frakcji specjalnie obrabianych olejów z destylatów naftenowych, o gęstości 0,959 g/cm³ (olej IRM 903 wg ASTM D 471, produkcji firmy Smithers Rapra). Wybór powyższego oleju był podyktowany jego powszechnym stosowaniem w metodyce badań materiałów używanych na środki ochrony pracowników, zabezpieczających przed tą właśnie grupą substancji chemicznych.

2.3. Sposób prowadzenia badań

Badania równowagowego pęcznienia objętościowego (Q_v) przeprowadzono oznaczając przyrost masy próbek błon pod wpływem działania wytypowanego oleju [12]. Z wytworzonych błon wycinano po 4 kształtki o masie około 0,05 g i ważono. Następnie próbki umieszczano w naczynku wagowym i zalewano olejem. Zamknięte naczynka z próbkami termostutowano w cieplarni w temperaturze 298 ± 1 K przez 72 h. Po tym czasie próbki wyjmowano i ponownie ważono. Następnie próbki suszono do stałej masy w temperaturze 333 ± 1 K przez 48 h i ważono.

Na podstawie pomiarów masy błony spęcznionej w oleju i wysuszonej po pęcznieniu wyznaczano równowagowe pęcznienie wagowe Q_w, a następnie – biorąc pod uwagę gęstość oleju, kauczuku IIR i lateksu XNBR – równowagowe pęcznienie objętościowe Q_v.

$$Q_v = Q_w \left(\frac{d_m}{d_r} \right) \quad (1)$$

gdzie:

Q_w – równowagowe pęcznienie wagowe,

d_m – gęstość materiału (IIR bez nanonapełniacza

$d_{\text{IIR } 0} = 0,96 \text{ g/cm}^3$, IIR z 5 cz. wag. nanonapełniacza

$d_{\text{IIR } 5} = 0,98 \text{ g/cm}^3$, lateks XNBR bez nanonapełniacza

$d_{\text{XNBR } 0} = 1,03 \text{ g/cm}^3$, lateks XNBR z 5 cz. wag. nanonapełniacza $d_{\text{XNBR } 5} = 1,07 \text{ g/cm}^3$,

d_r – gęstość oleju ($d_r = 0,959 \text{ g/cm}^3$).

Strukturę nanokompozytów obserwowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500. Przełomy badanych materiałów uzyskano przez wymrażanie próbek w ciekłym azocie (-196°C) w ciągu 2 min. Czas od wyjęcia próbki do jej złamania wynosił około 2 s. Podczas obserwacji używano napięcia przyspieszającego o wartości 15 kV. Ocenę mikrostruktury analizowanych materiałów prowadzono w zakresie powiększeń mikroskopu od 250 do 2000 \times .

Do pomiarów stopnia interkalacji i eksfoliacji nanonapełniacza w materiale zastosowano metodę szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS). Do badań wykorzystano dyfraktometr rentgenowski DRON 2,0. Dyfraktometr wyposażony był w lampę rentgenowską z miedzianą anodą o długości promieniowania $K\alpha_1 - 0,154178 \text{ nm}$. Zastosowano napięcie na lampie ok. 20 kV i natężenie ok. 20 mA.

3. Wyniki badań i ich omówienie

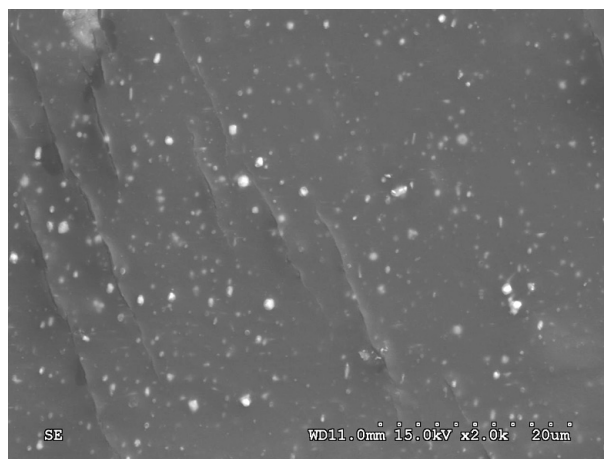
W tabeli 1 podano właściwości mechaniczne błon, charakteryzowane wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu i wydłużeniem przy zerwaniu.

Tabela 1. Charakterystyka badanych materiałów

Table 1. Characteristic of tested materials

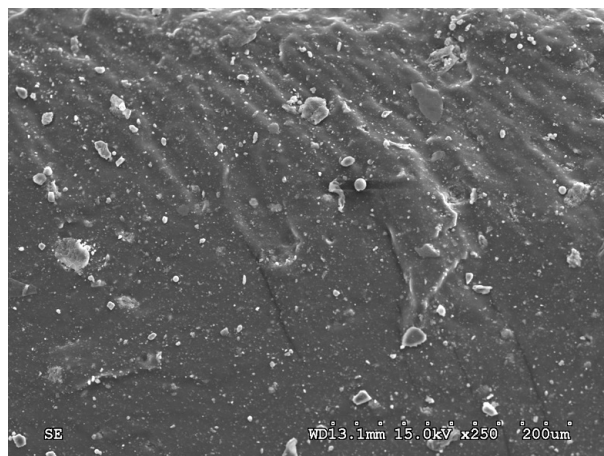
| Materiał | Wytrzymałość na rozciąganie, MPa | Wydłużenie przy zerwaniu, % |
|--|----------------------------------|-----------------------------|
| Kauczuk butylowy (IIR): | | |
| - bez nanonapełniacza | $2,81 \pm 0,4$ | 370 ± 50 |
| - z 5 cz. wag. nanonapełniacza | $18,2 \pm 1,4$ | 610 ± 14 |
| Lateks karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (XNBR): | | |
| - bez napełniacza | $18,8 \pm 1,0$ | $642,2 \pm 39,5$ |
| - z 5 cz. wag. nanonapełniacza | $6,1 \pm 0,7$ | $386,7 \pm 43,7$ |

W celu oceny stopnia dyspersji składników, głównie nanonapełniacza glinokrzemianowego, przeprowadzono badania struktury wulkanizatów kauczuku butylowego z wykorzystaniem wysorozdzielczej mikroskopii skaningowej (SEM). Na rys. 2 i 3 przedstawiono zdjęcia powierzchni wulkanizatów kauczuku butylowego: nie-



Rys. 2. Zdjęcie struktury przełomu wulkanizatu kauczuku butylowego niezawierającego napełniacza (SEM, powiększenie 2000 \times)

Fig. 2. Photograph of the structure of butyl rubber vulcanizate with no filler (SEM, zoom 2000 \times)



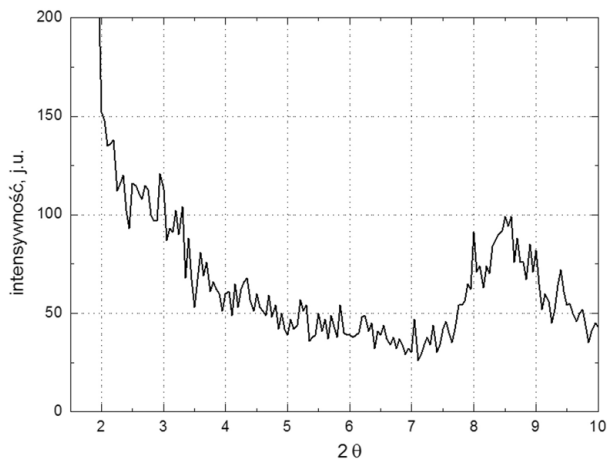
Rys. 3. Zdjęcie struktury przełomu wulkanizatu kauczuku butylowego zawierającego 5 cz. wag. nanonapełniacza (SEM, powiększenie 250 \times)

Fig. 3. Photograph of the structure of butyl rubber vulcanizate with 5 phr of nanofiller (SEM, zoom 250 \times)

zawierającego napełniacza i zawierającego 5 cz. wag. nanonapełniacza.

Przeprowadzono także ocenę stopnia interkalacji i eksfoliacji glinokrzemianu wykorzystując metodę szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS). Stwierdzono, że zarówno w otrzymanych wulkanizatach IIR, jak i w błonach z lateksu XNBR z udziałem napełniacza Nanobent ZR1 nastąpiło bardzo duże zwiększenie odległości (niemierzalne, brak piku na dyfraktogramie) między płytkami glinokrzemianu, co wskazuje, że doszło do eksfoliacji nanonapełniacza przez kauczuk (Rys. 4 – 5).

Wyniki badań zostały poddane analizie statystycznej w celu stwierdzenia, czy wprowadzenie nanonapełnia-



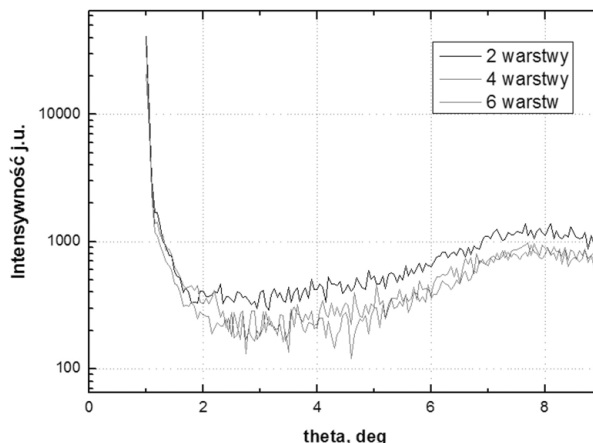
Rys. 4. Dyfraktogram XRD próbki wulkanizatu kauczuku butylowego zawierającego 5 cz. wag. nanonapełniacza

Fig. 4. XRD pattern of butyl rubber vulcanizate with 5 phr of nanofiller

cza z grupy glinokrzemianów warstwowych do mieszanki kauczuku butylowego lub mieszanki lateksu karboksylowanego kauczuku butylowego może mieć wpływ na pęcznienie otrzymanych błon w oleju mineralnym. Analiza obejmowała badanie istotności różnic pomiędzy równowagowym pęcznieniem objętościowym Q_v błon niezawierających a błon z określonym udziałem glinokrzemianu. Przy ocenie statystycznej posługiwano się analizą wariancji ANOVA, stosując klasyfikację prostą, z wykorzystaniem programu Excel, przy przyjętym poziomie istotności $p = 0,05$. Wyniki oznaczeń objętościowego pęcznienia równowagowego w oleju mineralnym błon kauczuku butylowego i lateksu kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego przedstawiono na rys. 6.

Wyniki badań wskazują, że wprowadzenie glinokrzemianu warstwowego do mieszanki lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, jak i kauczuku butylowego, przyczyniło się do zmniejszenia równowagowego pęcznienia objętościowego wytworzonych błon w oleju mineralnym. Zmiana pęcznienia jest zróżnicowana w zależności od rodzaju materiału i zawartości nanonapełniacza lub jego braku.

Jak się spodziewano, zdecydowanie mniejszym pęcznieniem charakteryzowały się błony wytworzone z lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego.

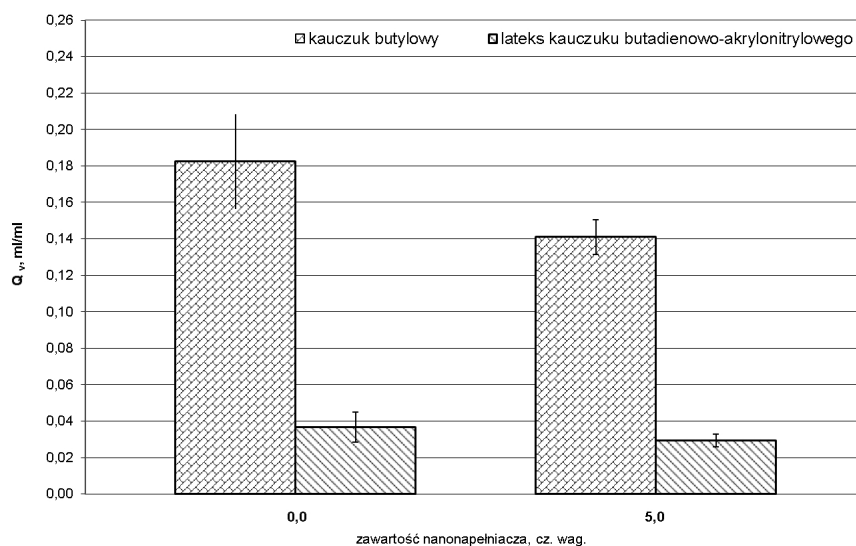


Rys. 5. Dyfraktogram XRD próbki błony z lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierającej 5 cz. wag. nanonapełniacza

Fig. 5. XRD pattern of latex carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber membrane with 5 phr of nanofiller

rylonitrylowego. Ich odporność na olej mineralny była około 4 razy większa niż materiałów z kauczuku butylowego.

Stwierdzono, że w przypadku błon z lateksu XNBR w wyniku wprowadzenia 5,0 cz. wag. nanonapełniacza nastąpiło zmniejszenie pęcznienia, z $0,04 \pm 0,008$ ml/ml do $0,03 \pm 0,004$ ml/ml. Jednakże różnica pomiędzy równowagowym pęcznieniem objętościowym (Q_v) w oleju błon niezawierających i zawierających nanonapełniacz nie była istotna statystycznie ($p = 0,3904$).



Rys. 6. Równowagowe pęcznienie objętościowe w oleju mineralnym błon otrzymanych z kauczuku butylowego i lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (zawartość nanonapełniacza 0 lub 5 cz. wag.)

Fig. 6. Equilibrium volume swelling in mineral oil for films obtained from butyl rubber and latex of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber (the content of nanofiller 0 or 5 phr)

Natomiast materiały wykonane z IIR charakteryzowały się zdecydowanie większym pęcznieniem w oleju, które wynosiło $0,18 \pm 0,026$ ml/ml dla błony bez glinokrzemianu oraz $0,14 \pm 0,010$ ml/ml dla błony zawierającej glinokrzemian. Również, i w tym przypadku zastosowanie nanonapełniacza nie poprawiło odporności na pęcznienie w sposób znaczący, gdyż różnica była nieistotna statystycznie (poziom istotności $p = 0,3321$).

Uzyskane wyniki wskazują na trudności związane ze zwiększeniem olejoodporności błon, wykonanych z lateksu XNBR i kauczuku IIR, przez wprowadzenie do mieszanek modyfikowanego glinokrzemianu.

Badania pęcznienia w oleju silnikowym z wykorzystaniem bardzo zbliżonej procedury postępowania przeprowadził Rajasekar z zespołem [13]. Pęcznieniu w oleju poddawane były mieszanki kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) zawierające montmorylonit; badania morfologiczne tych mieszanek potwierdziły interkalację nanonapełniacza. Mierzono masę próbek, a następnie zanurzano je w oleju silnikowym i w temperaturze 25 lub 100° C przechowywano w suszarce przez 48 h, po czym wyznaczano masę próbek po pęcznieniu i określano pęcznienie. Wprowadzenie 40 cz. wag. sadzy i 5 lub 10 cz. wag. montmorylonitu przyczyniło się do znacznego zmniejszenia pęcznienia próbek w oleju, w zależności od warunków temperaturowych od 2 do 4 razy. Największe zmniejszenie pęcznienia, z 4% do około 1%, odnotowano dla próbek przechowywanych w suszarce w temperaturze 25°C. Pęcznienie ograniczała obecność glinokrzemianów. Większa zawartość napełniacza w NBR powodowała większe ograniczenie ruchliwości łańcuchów kauczuku wywołaną pęcznieniem. To przyczyniło się do trudniejszego przenikania cząsteczek oleju przez kauczuk. W odróżnieniu od tego, zastosowanie bentonitu do kauczuku butylowego i lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego w badaniach będących przedmiotem publikacji, nie spowodowało tak znaczącego obniżenia pęcznienia w oleju mineralnym.

Analiza struktury z wykorzystaniem wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowej (SEM), wykonana dla wulkanizatu kauczuku butylowego bez udziału i z udziałem nanonapełniacza glinokrzemianowego, wykazała, że w wulkanizacie niezawierającym napełniacza występuje równomierne rozłożenie cząstek składników mieszanki, których wielkość wynosi ok. 1 μm . Na zdjęciu widoczne są one jako równomiernie rozłożone jasne pola (Rys. 2). Z kolei w przypadku wulkanizatu IIR z nanonapełniaczem stwierdzono, że Nanobent ZR1 występuje w postaci aglomeratów. Na powierzchni przełomów widoczne są wykruszone cząstki napełniacza, co świadczy o tym, że napełniacz nie jest dobrze zwilżony przez polimer i podczas łamania próbki wykruszył się z osnowy. Analiza struktury wykazała, że oprócz aglomeratów o dużych rozmiarach (od 10 do 50 μm) występują drobniejsze aglomeraty poniżej 10 μm i drobne cząstki, które są dostatecznie dobrze zwilżone polimerem (Rys. 3). Ze zdjęć SEM wynika, że nanonapełniacz w wulkanizacie

IIR występuje nie tylko w postaci aglomeratów, ale również w postaci drobnych pojedynczych cząstek.

Podobne wyniki badań struktury nanokompozytów kauczuku butylowego uzyskał Rajasekar. Powierzchnia przełomu próbek zawierających glinokrzemian obserwowana pod mikroskopem elektronowym była szorstka i nierówna [14]. Natomiast, badania morfologii wykazały częściową eksfoliację z jednoczesną aglomeracją. Badania struktury nanokompozytów HNBR z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wskazują również, że ma ona charakter w większości interkalacyjny i znacznie rzadziej eksfoliacyjny [15].

Znacznie korzystniejsze rezultaty uzyskał Zheng z zespołem [16], który otrzymał nanokompozyty z uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego z dodatkiem modyfikowanego glinokrzemianu, charakteryzujący się jednorodną dyspersją płytek glinokrzemianów w polimerze. Nanokompozyty wykazywały bardzo dobre właściwości mechaniczne, związane bezpośrednio z dyspersją w skali nanometrycznej i silnym oddziaływaniem między HNBR i nanonapełniaczem. Kompozyty charakteryzowały się także dobrą odpornością na oleje, wzrastającą wraz z zawartością nanonapełniacza.

Występowanie sporej ilości aglomeratów nanonapełniacza w badanych nanokompozytach IIR i lateksu XNBR powoduje niezbyt dobrą dyspersję glinokrzemianu i może być przyczyną małej poprawy właściwości barierowych, charakteryzowanych niewielką różnicą pęcznienia w oleju błony z kauczuku butylowego bez glinokrzemianu i błony zawierającej glinokrzemian.

Na odpowiednią strukturę nanokompozytów zwracał w swoich badaniach Liang z zespołem [7]. Zaobserwował on, że wprowadzenie montmorylonitu do kauczuku butylowego znacznie poprawia jego właściwości barierowe wobec gazów. Jako uzasadnienie podawał, że glinokrzemiany zdyspergowane w polimerze przyczyniają się do tworzenia „krętych ścieżek”, powodujących hamowanie przenikania cząsteczek gazu przez kompozyt. Ponadto, struktura eksfoliacyjna i interkalacyjna kompozytu stanowi silne ograniczenie ruchu łańcuchów polimeru, prawdopodobnie zmniejszając współczynnik dyfuzji cząsteczek gazu. Podobne wnioski wyciągnął Razzaghi-Kashaani [17] prowadząc badania przenikania dwutlenku węgla przez próbki kauczuku butylowego napełnionego montmorylonitem w zmiennej ilości 3, 6, 9, 12 lub 15 cz. wag. Nanokompozyt charakteryzował się strukturą interkalacyjną i eksfoliacyjną. Obecność warstwowych glinokrzemianów w materiale powoduje zwiększenie krętości drogi gazu w wyniku wnikięcia kauczuku do przestrzeni między galeriami płytek.

Na duże znaczenie odpowiedniej dyspersji składników w kauczuku wskazywał również Gatos [8]. Badając przenikanie tlenu przez nanokompozyty uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego odnotował on, że w sytuacji zbliżonej dyspersji różnego rodzaju glinokrzemianów współczynnik kształtu staje się dominujący. Jeśli dyspersja składników jest podobna, znaczną rolę odgrywa modyfikacja powierzchni glinokrzemia-

nów, która wpływa na ich właściwości i właściwości otrzymanego wulkanizatu. Stwierdził też, że w przypadku nanokompozytów charakteryzujących się dobrą odpornością na przenikanie, w warunkach podwyższonej wilgotności „kręte ścieżki” stworzone przez płytki glinokrzemianów kompensują podatność polarnego HNBR na wychwytywanie wilgoci. Gatos wskazywał, że różnice w przenikalności tlenu przez różne nanokompozyty zależą od stopnia dyspersji nanonapełniaczy i obszarów na granicy faz [9]. Małe różnice właściwości barierowych nanokompozytów z udziałem glinokrzemianów mogą wynikać z minimalnych rozbieżności w obszarach międzywarstwowych.

Badania pęcznienia kompozytów w oleju będące przedmiotem publikacji prowadzone były przy wilgotności od 45 do 60%. Wilgotność rzędu 60% uznawał Gatos za dość wysoką. Mała różnica w pęcznieniu błon z lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego bez i z modyfikowanym bentonitem może więc wynikać także z właściwości samego kauczuku, w tym z jego polarności.

Badania prowadzone przez Zhanga z zespołem [10] dotyczące określenia struktury nanokompozytów HNBR i ich właściwości mechanicznych oraz odporności na starzenie w kontakcie z ropą naftową wykazały, że optymalne jest napełnienie na poziomie 10 cz. wag. Taka zawartość montmorylonitu pozwalała na uzyskanie najkorzystniejszej wytrzymałości mechanicznej po procesie starzenia. Bardzo dobre właściwości barierowe według Zhanga wynikały z dobrej dyspersji płytek montmorylonitu, które blokowały najkrótsze ścieżki, którymi mogłyby przenikać cząsteczki ropy naftowej.

Celowe więc byłoby kontynuowanie badań i skupienie się na poprawie dyspersji wprowadzanego bentonitu do IIR i lateksu XNBR. Korzystniejsza dyspersja glinokrzemianu powinna bowiem przyczynić się do obniżenia pęcznienia w oleju i polepszenia właściwości barierowych względem tego rodzaju mediów. Nie bez znaczenia jest także zastosowanie zróżnicowanej ilości glinokrzemianu.

4. Podsumowanie

Badania olejoodporności materiałów z wykorzystaniem metody pęcznienia wskazują, że dodatek nanonapełniacza glinokrzemianowego do lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego może przyczynić się do poprawy ochrony przed działaniem oleju mineralnego. Zmniejszenie równowagowego pęcznienia objętościowego wskazuje bowiem na polepszenie właściwości barierowych materiału. Widoczne są jednak trudności związane z próbą znacznie większego zwiększenia olejoodporności błon przez wprowadzenie do mieszanki większej ilości modyfikowanego glinokrzemianu. Przypuszcza się, że występowanie sporej ilości aglomeratów nanonapełniacza wskazuje na niezbyt dobrą jego dyspersję i może być przyczyną niedostatecznej poprawy właściwości barierowych w stosunku do ilości użytego napełniacza, charakteryzowanych niewiel-

ką różnicą pęcznienia w oleju. Dotyczy to również błon z kauczuku butylowego bez glinokrzemianu i zawierającej glinokrzemian.

Wskazane byłoby rozszerzenie zakresu badań nanokompozytów ze zróżnicowaną zawartością nanonapełniacza w celu określenia jego optymalnej ilości. Badania w kierunku aplikacji nanonapełniaczy w celu zwiększenia barierowości chemicznej w odniesieniu do olejów mineralnych są kontynuowane. Niniejsza publikacja stanowi fragment prac z tego zakresu.

Podziękowania

Publikacja została opracowana na podstawie wyników II etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2011-2013 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Literatura

1. Nielsen J.B., Sørensen J.A.: *Science of the Total Environment* 2012, **417-418**, 87-91.
2. Irzmańska E., Dyńska-Kukulska K.: *Rev. Anal. Chem.* 2012, **31**, 113-122.
3. Lewandowski M., Kleps T., Piaskiewicz M.: *Przem. Chem.* 2012, **8**, 1591-1595.
4. Kucharska-Jastrzębek A., Janowska G.: *Przem. Chem.* 2010, **12**, 1683-1687.
5. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *Mat. Science – Poland*, 2011, **29(4)**, 285-291.
6. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *Elastomery* 2007, **11**, 5(66), 3-9.
7. Liang Y., Wang Y., Wu Y., Lu Y., Zhang H., Zhang L.: *Polymer Testing* 2005, **24**, 12-17.
8. Gatos K.G., Karger-Kocsis J.: *Eur Polym J.* 2007, **43**, 1097-1104.
9. Gatos, K.G., Szazdi L., Pukanszky B., Karger-Kocsis J.: *Macromol. Rapid Commun.* 2005, **26(11)**, 915-919.
10. Zhang R.L. *J Appl Polym Sci.* 2010, **117**, 2870-2876.
11. Lipińska M., Zaborski M., Dębek C.: *Przem. Chem.* 2011, **90/5**, 890-895.
12. Halim S.F., Lawandy S.N., Nour M.A.: *Polym. Composites* 2013, **34(9)**, 1559-1565.
13. Rajasekar R., Nayak G.C., Malas A., Sahoo S., Das C.K.: *Elastomery* 2011, **15**, 3(88), 3-13.
14. Rajasekar R., Malas A., Das C.K.: *Elastomery* 2012, **16**, 4(93), 22-28.
15. Gatos K.G., Sawanis N.S., Apostolov a.A., Thomann R., Karger-Kocsis J.: *Macromol. Mater. Eng.* 2004, **289(12)**, 1079-1086.
16. Zheng G., Guojun S., Weisheng L., Shujing Y., Jianming G.: *Clays Clay Miner.* 2010, **58** (1), 72-78.
17. Razzaghi-Kashaani M., Hasankhani H., Kokabi M.: *Iran Polym. J.* 2007, **16** (10), 671-679.