

Krzysztof Potocki*, Michał Lewandowski*

Wpływ modyfikacji fizycznej sadzy piecowej na właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuków polarnych i niepolarnych

Badano właściwości mechaniczne wulkanizatów SBR i NBR zawierających aktywną sadzę piecową modyfikowaną i niemodyfikowaną. Zastosowaną sadzę modyfikowano powierzchniowo za pomocą silanu zawierającego grupy aminowe. Stwierdzono, że wulkanizaty NBR zawierające sadzę modyfikowaną wykazywały lepsze właściwości wytrzymałościowe w porównaniu z wulkanizatami z sadzą niemodyfikowaną.

Słowa kluczowe: sadza piecowa, SBR, NBR, silan, modyfikacja powierzchniowa, efekt wzmacniający

Influence of furnace black modification on physical properties of polar and nonpolar rubber

Strength properties of SBR and NBR vulcanizates filled with modified and unmodified furnace carbon black were investigated. Modification was carried out by use of silane containing polar amine groups. As a result of modification reinforcement effect of modified carbon black mixed with NBR rubber was found.

Key words: furnace carbon black, SBR, NBR, silane, modification, reinforcement effect

I. Wstęp

Kauczuki o dużym znaczeniu przemysłowym, do których zalicza się kauczuk butadienowo-styrenowy, butadienowo-akrylonitrylowy i butadienowy, nie wykazują po zwulkanizowaniu dobrych właściwości wytrzymałościowych, o ile nie zostaną wymieszane z odpowiednimi napełniaczami. Zastosowanie sadzy jako napełniacza mieszanek sporządzonych z wymienionych kauczuków pozwoliło znacznie poprawić właściwości mechaniczne wulkanizatów otrzymanych z tych mieszanek. Podjęte zostały udane próby dalszego polepszenia właściwości mechanicznych wulkanizatów poprzez chemiczną modyfikację sadzy kanałowej, charakteryzującej się dużą zawartością

grup funkcyjnych – m.in. karboksylowych i fenolowych – na powierzchni cząstek tej sadzy [1, 2, 3, 4]. Modyfikacja za pomocą związków zawierających grupy aminowe spowodowała zwiększenie polarności sadzy i w konsekwencji zwiększenie oddziaływań napełniacz – napełniacz.

Z kolei w wielu pracach starano się zwiększyć kompatybilność cząstek twardych z polimerem poprzez obniżenie energii powierzchniowej tych cząstek. W tym celu modyfikowano sadzę lub krzemionkę, osadzając na powierzchni tych napełniaczy cienki film polimerowy, np. metodą polimeryzacji plazmowej [5, 6, 7].

Kyriidis i Shim szczepili sadzę piecową grupami aryłowymi, zwiększając w ten sposób jej kompatybilność z kauczukami niepolarnymi [8].

2. Część badawcza

2.1. Cel badań

Celem naszej pracy było zbadanie możliwości polepszenia właściwości mechanicznych kauczuków polarnych i niepolarnych zawierających sadzę piecową poprzez modyfikację fizyczną tej sadzy za pomocą silanu zawierającego polarne grupy aminowe.

2.2. Zastosowane techniki badawcze

Zbadano właściwości mechaniczne wulkanizatów i oznaczono ilość kauczuku związanego w mieszankach.

Mgr inż. Krzysztof Potocki ukończył w 1996 roku Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Jest asystentem w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddziale Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie. Adres do korespondencji: Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumi, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów, tel.: (22) 723 60 25, tel. wew.: 244, e-mail: k.potocki@ipgum.pl



* Instytut IMPiB – Oddział Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie

Właściwości mechaniczne wulkanizatów: wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz naprężenie przy wydłużeniu 100%, 200% i 300% oznaczone były wg normy PN-ISO 37: 2007, wytrzymałość na rozdieranie wg normy PN-ISO 34-1:2007 met. B, a twardość wg normy ISO 7619-1: 2010. Zawartość kauczuku związanego oznaczono na podstawie badań zawartości frakcji żelowej w mieszankach kauczukowych wg PN-78/C-05053 oraz badań termogravimetrycznych (TG) żelu wg QPB 30 BLC wyd. 6 z dn. 30.07.2008.

2.3. Materiały i surowce użyte do badań

Napełniacze i środki modyfikujące

Do badań zastosowano sadzę piecową N330 wyprodukowaną przez firmę Grolman Group.

Do modyfikacji sadzy użyto *N*-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksyilanu. Silan wyprodukowany został przez Unisil S.A. w Tarnowie.

Kauczuki

Do badań zastosowano niepolarny kauczuk butadienowo-styrenowy o nazwie KER 1500 oraz polarny kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy o nazwie KER N-29. Oba kauczuki wyprodukowane zostały przez firmę Synthos Dwory Sp. z o.o. z Oświęcimia.

2.4. Przebieg modyfikacji sadzy

Modyfikację prowadzono, stosując 0,5 cz. wag. silanu na 10 cz. wag. sadzy oraz 1,0 cz. wag. silanu na 10 cz. wag. sadzy. W celu równomiernego pokrycia powierzchni sadzy środkiem modyfikującym, zastosowany środek mieszano z alkoholem etylowym w proporcji 1 cz. wag. środka modyfikującego na 10 cz. wag. alkoholu. Do kolby, zawierającej określoną porcję sadzy, dolewano odpowiednią ilość roztworu zawierającego rozpuszczony silan. Następnie kolbę ogrzewano przez 2 h za pomocą płaszcza grzewczego w temp. 60°C. Po wygrzewaniu sadzę umieszczano na aluminiowej tacce i odstawiano na 24 h.

2.5. Skład mieszanki bazowej SBR

Skład mieszanki bazowej, z której wykonane zostały mieszanki SBR zawierające sadzę podano w Tabeli 1. Z mieszanki bazowej sporządzono mieszanki gumowe o zawartości 40, 50 i 60 cz. wag. sadzy.

Tabela 1. Skład mieszanki bazowej SBR

Table 1. Formulation of the SBR basic compound

| Składniki mieszanki | Ilość składnika, cz. wag. |
|------------------------|---------------------------|
| Kauczuk Ker 1500 | 100 |
| ZnO | 3 |
| Stearyna | 1 |
| Przeciwutleniacz (TMQ) | 1 |
| Zmiękcacz (naftolen) | 4 |
| CBS | 0,8 |
| TMTD | 0,1 |
| Siarka | 1,8 |

2.6. Skład mieszanki bazowej NBR

Skład mieszanki bazowej, z której wykonane zostały mieszanki NBR zawierające sadzę znajduje się w Tabeli 2. Z mieszanki bazowej sporządzono mieszanki gumowe o zawartości 40, 50 i 60 cz. wag. sadzy.

Tabela 2. Skład mieszanki bazowej NBR

Table 2. Formulation of the NBR basic compound

| Składniki mieszanki | Ilość składnika, cz. wag. |
|-----------------------------|---------------------------|
| Kauczuk Ker N29 | 100 |
| ZnO | 3 |
| Stearyna | 1 |
| Przeciwutleniacz (TMQ) | 1 |
| Zmiękcacz (ftalan dibutyli) | 4 |
| CBS | 0,8 |
| TMTD | 0,1 |
| Siarka | 1,8 |

2.7. Skład i oznaczenia mieszanek SBR i NBR użytych do badania zawartości kauczuku związanego

Skład i oznaczenia mieszanek SBR znajdują się w Tabeli 3.

Skład i oznaczenia mieszanek NBR zamieszczono w Tabeli 4.

Tabela 3. Oznaczenia i skład mieszanek SBR użytych do badania zawartości kauczuku związanego

Table 3. Designation and formulation of SBR compounds applied to determine of bound rubber content

| | ML 04 | ML 05 | ML 06 | ML28 | ML29 | ML30 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mieszanka bazowa SBR, cz. wag. | 111,7 | 111,7 | 111,7 | 111,7 | 111,7 | 111,7 |
| Sadza N330, cz. wag. | 40 | 50 | 60 | 40 | 50 | 60 |
| Środek modyfikujący, cz. wag. | 4 | 5 | 6 | 2 | 2,5 | 3 |

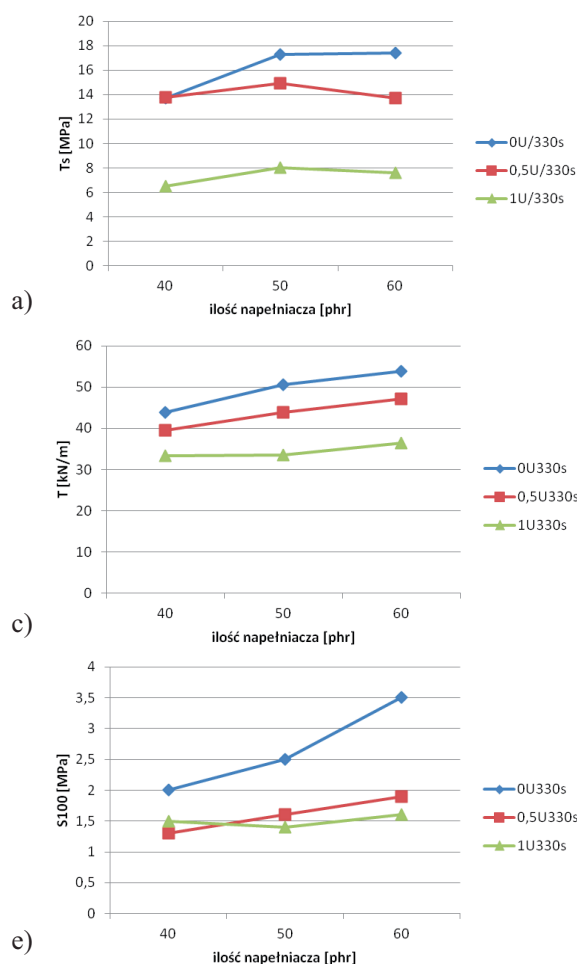
Tabela 4. Oznaczenia i skład mieszanek NBR użytych do badania zawartości kauczuku związanego
 Table 4. Designation and formulation of NBR compounds applied to determine of bound rubber content

| | ML 16 | ML 17 | ML 18 | ML 40 | ML 41 | ML 42 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mieszanka bazowa NBR, cz. wag. | 111,7 | 111,7 | 111,7 | 111,7 | 111,7 | 111,7 |
| Sadza N330, cz.wag. | 40 | 50 | 60 | 40 | 50 | 60 |
| Środek modyfikujący, cz. wag. | 4 | 5 | 6 | 2 | 2,5 | 3 |

3. Wyniki badań

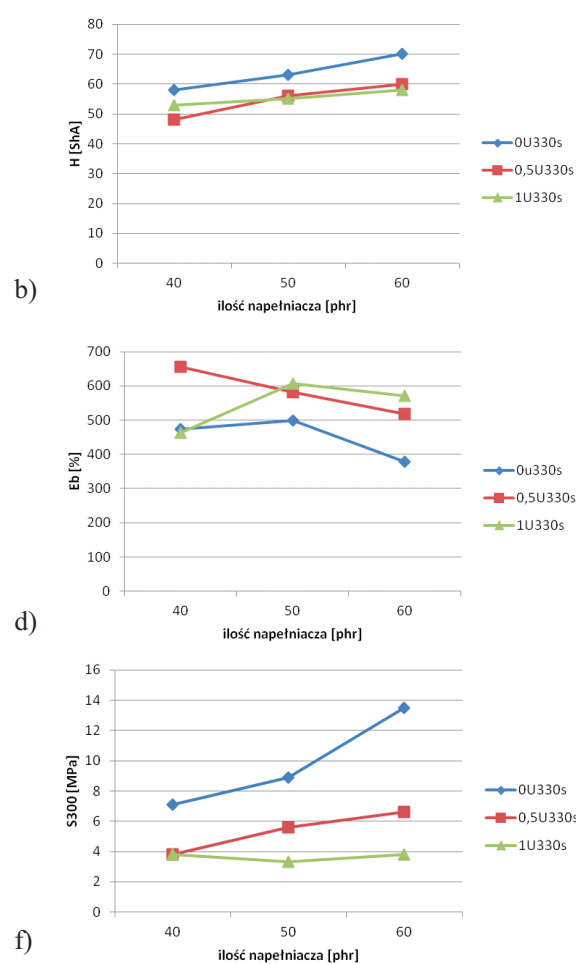
3.1. Właściwości mechaniczne wulkanizatów SBR

Wyniki badań zamieszczone są na rys. 1.



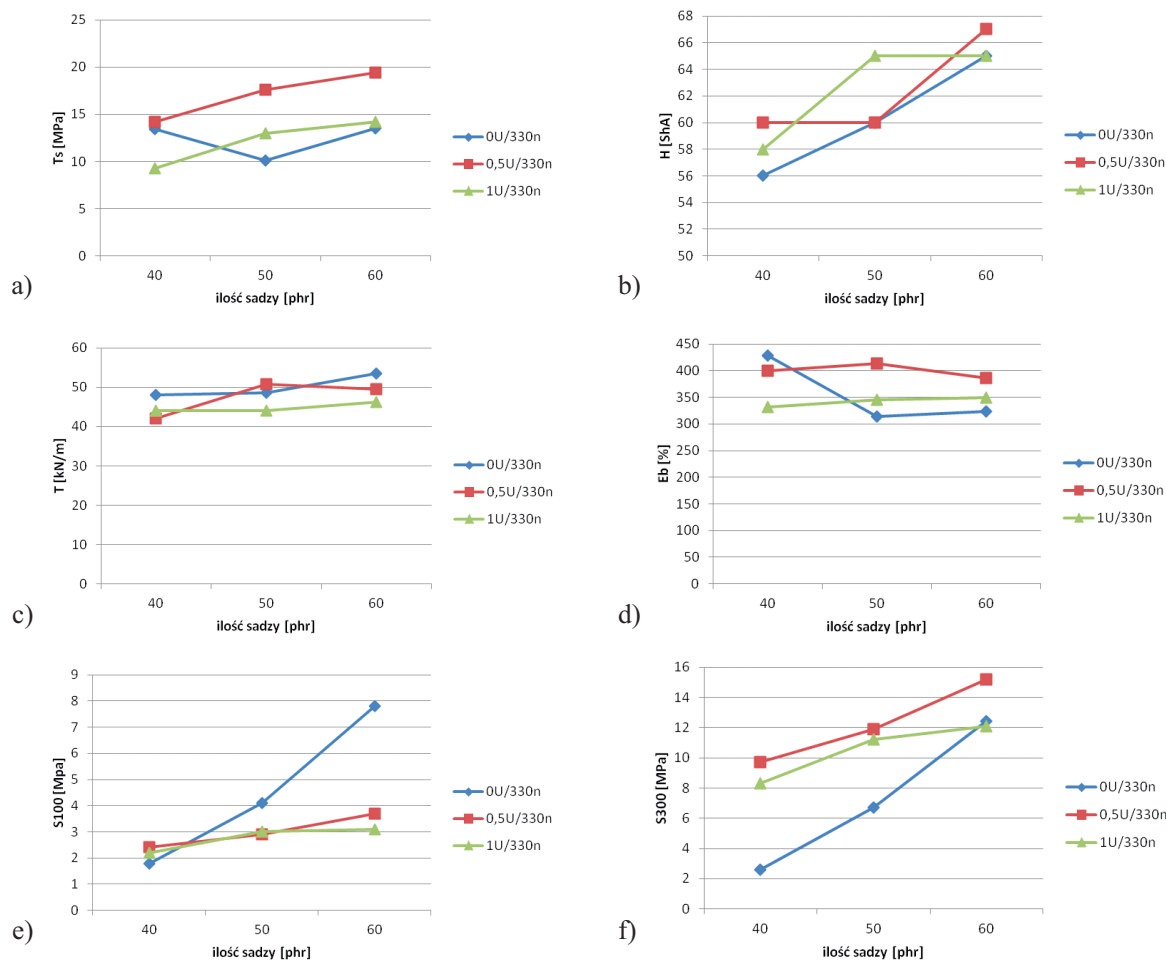
3.2. Właściwości mechaniczne wulkanizatów NBR

Wyniki badań zamieszczone są na rys. 2.



Rys. 1. Właściwości wulkanizatów SBR zawierających sadzę N330 niemodyfikowaną (0U330s), modyfikowaną za pomocą 0,5 cz. wag. modyfikatora na 10 cz. wag. sadzy (0,5U330s) oraz 1 cz. wag. modyfikatora na 10 cz. wag. sadzy (1U330s): a) wytrzymałość na rozciąganie, TS; b) twardość, H; c) wytrzymałość na rozdzieranie, T; d) wydłużenie przy zerwaniu, Eb; e) naprężenie przy wydłużeniu 100%, S_{100} ; f) naprężenie przy wydłużeniu 300%, S_{300}

Fig. 1. Properties of the SBR vulcanizates filled with unmodified N330 carbon black (0U330s), filled with N330 black modified with 0,5 parts by weight of silane per 10 parts by weight of black (0,5U330s) and filled with N330 black modified with 1 part by weight of silane per 10 parts by weight of black (1U330s): a) tensile strength, TS; b) hardness, H; c) tear strength, T; d) elongation at break, Eb; e) stress at 100% elongation, S_{100} ; f) stress at 300% elongation, S_{300}



Rys. 2. Właściwości wulkanizatów NBR zawierających sadzę N330 niemodyfikowaną (0U/330n), modyfikowaną za pomocą 0,5 cz. wag. modyfikatora na 10 cz. wag. sadzy (0,5U/330n) oraz modyfikowaną za pomocą 1 cz. wag. modyfikatora na 10 cz. wag. sadzy (1U/330n): a) wytrzymałość na rozciąganie, TS; b) twardość, H; c) wytrzymałość na rozdieranie, Ts; d) wydłużenie przy zerwaniu, Eb; e) napężenie przy wydłużeniu 100%, S_{100} ; f) napężenie przy wydłużeniu 300%, S_{300}

Fig. 2. Properties of the NBR vulcanizates filled with unmodified N330 carbon black (0U/330n), filled with N330 black modified with 0,5 parts by weight of silane per 10 parts by weight of black (0,5U/330n) and filled with N330 black modified with 1 part by weight of silane per 10 parts by weight of black (1U/330n): a) tensile strength, TS; b) hardness, H; c) tear strength, Ts; d) elongation at break, Eb; e) stress at 100% elongation, S_{100} ; f) stress at 300% elongation, S_{300}

3.3. Kauczuk związany

Wyniki badań ilości kauczuku związanego w mieszankach kauczukowych SBR i NBR znajdują się w Tabelach 7 i 8.

4. Omówienie wyników badań i wnioski

Wulkanizaty SBR zawierające sadzę modyfikowaną N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilanem wykazywały mniejszą twardość, mniejsze napężenia przy wydłużeniach 100, 200 i 300% oraz większe wydłużenie przy zerwaniu w porównaniu z wulkanizatami zawierającymi sadzę niemodyfikowaną. Różnica była tym

większa, im więcej silanu użyto do modyfikacji oraz im więcej sadzy zawierał wulkanizat (Rys. 1b, 1d, 1e, 1f).

Natomiast wulkanizaty SBR zawierające sadzę niemodyfikowaną wykazywały większą wytrzymałość na rozciąganie oraz większą wytrzymałość na rozdieranie w porównaniu z wulkanizatami z sadzą modyfikowaną N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilanem (Rys. 1a, 1c). Różnica wytrzymałości na rozciąganie oraz wytrzymałości na rozdieranie wulkanizatów z sadzą niemodyfikowaną w porównaniu z wulkanizatami z sadzą modyfikowaną była tym większa, im więcej silanu użyto do modyfikacji oraz im większa była zawartość sadzy w wulkanizacie.

Wulkanizaty NBR zawierające 50 i 60 phr sadzy N330 modyfikowanej mniejszą ilością silanu wykazywały większą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu

Tabela 5. Ilość kauczuku związanego w mieszankach SBR
Table 5. Volume fraction of bound rubber in SBR compounds

| Mieszanka | ML 04 | ML 05 | ML 06 | ML 28 | ML 29 | ML 30 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ilość kauczuku związanego, % | 2,6 | 5,4 | 7,9 | 0,3 | 0,4 | 5,8 |

Tabela 6. Ilość kauczuku związanego w mieszankach NBR
Table 6. Volume fraction of bound rubber in NBR compounds

| Mieszanka | ML 16 | ML 17 | ML 18 | ML 40 | ML 41 | ML 42 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ilość kauczuku związanego, % | 5,1 | 7,4 | 10,7 | 10,4 | 9,4 | 11,7 |

z wulkanizatami z sadzą niemodyfikowaną. Wulkanizaty NBR zawierające 50 i 60 phr sadzy modyfikowanej większą ilością silanu wykazywały podobną wytrzymałość na rozciąganie co wulkanizaty z sadzą niemodyfikowaną.

Wytrzymałość na rozdzieranie wulkanizatów z sadzą N330 niemodyfikowaną była podobna do wytrzymałości wulkanizatów z sadzą modyfikowaną mniejszą i większą ilością silanu dla każdej zawartości napełniacza w mieszance kauczukowej.

Wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów NBR zawierających 50 i 60 phr sadzy N330 modyfikowanej mniejszą ilością silanu było większe niż wydłużenie wulkanizatów z sadzą niemodyfikowaną. Wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów NBR zawierających 50 i 60 phr sadzy N330 modyfikowanej większą ilością silanu było podobne do wydłużenia wulkanizatów z sadzą niemodyfikowaną (Rys. 2).

W wyniku modyfikacji sadzy N330, ilość kauczuku związanego w mieszankach SBR zmniejszyła się, natomiast w mieszankach NBR zwiększyła się (Tab. 5 i 6).

Wyniki badania kauczuku związanego prowadzą do następujących wniosków:

Siły adhezji między cząsteczkami silanu a sadzą piecową miały najprawdopodobniej wyłącznie charakter słabych oddziaływań van der Waalsa. Tym niemniej inna ilość kauczuku związanego w mieszankach z sadzą niemodyfikowaną w porównaniu z mieszankami z sadzą modyfikowaną o tym samym stopniu napełnienia świadczyła o innych właściwościach powierzchniowych sadzy modyfikowanej i niemodyfikowanej po wrobieniu do kauczuku, a zatem, że siły adhezji między sadzą a przynajmniej częścią cząsteczek silanu były większe niż siły ścinające powstające w trakcie mieszania kauczuku z napełniaczem, dzięki czemu cząsteczki silanu wiązały się z sadzą w sposób trwały.

Ilość kauczuku związanego w mieszankach NBR była większa niż w mieszankach SBR. Wynikało to z faktu, że w przypadku mieszanek NBR powstawały stosunkowo silne wiązania wodorowe między grupą aminową silanu a grupą C-N kauczuku NBR, natomiast w przypadku mieszanek SBR wiązania między silanem a cząsteczkami kauczuku miały inny charakter i były słabsze.

Wulkanizaty SBR zawierające sadzę modyfikowaną większą ilością silanu wykazywały mniejszą twardość i mniejsze moduły a większe wydłużenie przy zerwaniu

w porównaniu z wulkanizatami z sadzą niemodyfikowaną. Wynikało to przede wszystkim z mniejszej ilości kauczuku związanego w mieszankach z sadzą modyfikowaną. Poza tym wulkanizaty z sadzą modyfikowaną wykazywały właściwości charakterystyczne dla wulkanizatów otrzymanych z mieszanek o większej zawartości zmiękczacza. Może to wynikać z tego, że część cząsteczek silanu, pod wpływem sił ścinających, odrywała się od powierzchni napełniacza i mieszała z kauczukiem, wykazując działanie podobne do działania zmiękczacza.

5. Podsumowanie

Podsumowując wyniki badań należy stwierdzić, że zastosowanie sadzy modyfikowanej silanem z grupami aminowymi (polarnymi) do napełniania mieszanek kauczuku butadienowo-styrenowego nie spowodowało polepszenia właściwości wytrzymałościowych wulkanizatów. Natomiast zastosowanie sadzy modyfikowanej silanem z grupami aminowymi do napełniania mieszanek kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego na ogół poprawiało właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów.

Literatura

- Potocki K., Magryta J., Zaborski M., „Wpływ silanów i amin na aktywność sadz kanałowych w kauczuku butadienowo-styrenowym”, *Elastomery*, 9, nr 3, 10 (2005).
- Potocki K., Magryta J., Zaborski M., „Wpływ modyfikacji sadzy kanałowej na gęstość usieciowania, ilość kauczuku związanego i składową elastyczną modułu dynamicznego kauczuku butadienowo-styrenowego”, *Elastomery*, 10, nr 1, 11 (2006).
- Potocki K., Zaborski M., „Wpływ modyfikacji sadzy silanami i aminą na właściwości fizyczne wulkanizatów NBR”, *Przemysł Chemiczny*, 91, nr 8, 1605–1607 (2012).
- Magryta J., Dębek C., Potocki K., Makuła K. „Napełniacze węglowe we wzmacnianiu elastomerów”, monografia, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil” (2006).
- Nah C. i in., *Polym. Int.*, 51, 510–8 (2002).
- Mathew G. i in., *Polym. Adv. Technol.*, 15, 400–8 (2004).
- Akovi G. i in., *Polymer*, 40, 7417–22 (1999).
- Kyriidis A., Shim A., *International Conference on Digital Painting Technologies and Digital Fabrication*, Pittsburgh, Pensylwania, s. 72–74, wrzesień 2008.