

ANNA KOSMAŁSKA^{*)}, MARIAN ZABORSKI, JOLANTA SOKOŁOWSKA

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny,
Instytut Technologii Polimerów i Barwników,
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Właściwości pigmentów kompozytowych SiO₂/barwnik i ich zastosowanie w kauczuku silikonowym

Streszczenie — W procesie modyfikacji krzemionki na drodze mechanicznego wcierania (szminkowania) barwników w jej powierzchnię, w warunkach intensywnego mieszania otrzymaliśmy trwałe pigmenty kompozytowe. Jako związki barwiące zastosowaliśmy pochodne antrachinonu, azobenzenu i perylenu oraz indygotiazynę. Szminkowanie krzemionki zmniejsza jej powierzchnię właściwą, tendencję do agregacji cząstek i tworzenia struktury, pogarsza też aktywność napełniacza wobec kauczuku silikonowego zmieniając oddziaływania międzyfazowe, co jest konsekwencją nierównomiernej dyspersji pigmentu kompozytowego w elastomerze. Wulkanizaty napełnione zmodyfikowaną krzemionką wykazywały zwiększoną odporność na zmiany barwy w wyniku starzenia atmosferycznego, jednak ich wytrzymałość mechaniczna uległa pogorszeniu w stosunku do wytrzymałości kauczuku z udziałem krzemionki niemodyfikowanej.

Słowa kluczowe: elastomery, kauczuk silikonowy, krzemionka pirogeniczna, adsorpcja barwników, pigmenty nieorganiczne.

THE PROPERTIES OF SiO₂/DYE COMPOSITE PIGMENTS AND THEIR APPLICATIONS FOR SILICONE RUBBER

The modification of silica performed by mechanical frictioning of dyes into its surface occurring during intensive mixing has led to stable composite pigments (Table 1). Azo dye, anthraquinone, perylene and indigothiazine derivatives were used as dyeing agents. „Surface crayoning” of silica reduces its specific surface area, particle aggregation tendency, and the formation of structures. It also lowers the filling activity towards silicon rubber thereby altering the interphase interaction resulting in an uneven dispersion of the composite pigments in the elastomer (Table 2, 3, Fig. 2, 3). Vulcanizates filled with the modified silica exhibited an increased resistance to color changes caused by weathering, however, their mechanical resistance decreased in comparison with rubber filled with unmodified silica (Table 4, 5).

Keywords: Elastomers, silicone rubber, fumed (amorphous) silica, dye adsorption, inorganic pigments.

Rozwój dziedziny wytwarzania i przetwórstwa polimerów wiąże się z rosnącym zapotrzebowaniem na pigmentowe środki barwiące. Interesującą z punktu widzenia zastosowania grupę stanowią tzw. pigmenty kompozytowe, w których organiczny układ chromoforowy jest osadzony na powierzchni nośnika nieorganicznego, takiego jak kaolin, tlenki glinu lub tytanu, krzemionka i żele krzemionkowe [1–7]. Pigmenty takie zalicza się do perspektywicznych środków barwiących ze względu na możliwość ich wykorzystania w układach elastomerycznych, gdzie spełniałyby podwójną funkcję — napełniacza i barwnika.

W charakterze nośnika układu chromoforowego używa się szczególnie przydatnej do tego celu krzemionki (SiO₂) o dużym stopniu rozdrobnienia. Modyfi-

kacja powierzchni krzemionki przez nanoszenie związków barwnych może prowadzić do uzyskania nowego typu pigmentów charakteryzujących się stosunkowo niską ceną i nieskomplikowaną technologią wytwarzania.

Powszechnie wiadomo, że z zastosowaniem krzemionki jako napełniacza elastomerów często, na etapie przetwórstwa mieszanek gumowych, wiążą się problemy technologiczne. Powodowane są one głównie słabą dyspersją i silną tendencją do aglomeracji cząstek napełniacza, co wynika z charakteru jego powierzchni. Nie bez znaczenia są także oddziaływania np. krzemionki z małocząsteczkowymi składnikami mieszanek gumowych [8–10]. Proces modyfikacji może zatem pozytywnie wpływać na dyspergowalność nanocząstek w ośrodku elastomerowym, a tym samym na właściwości barwnych wulkanizatów [11, 12].

^{*)} Autor do korespondencji: e-mail: anna.kosmalska@p.lodz.pl

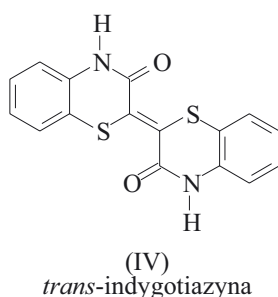
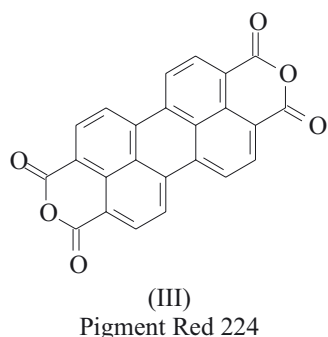
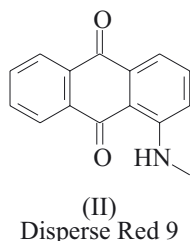
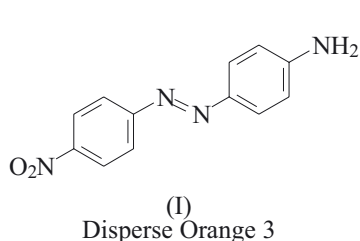
Celem przedstawionych badań była modyfikacja nanokrzemionki pirogeniczej (Aerosil 380) wybranymi barwnikami, a następnie ocena właściwości otrzymanych pigmentów kompozytowych pod kątem ich zastosowania w kauczuku silikonowym. Wykorzystaliśmy powszechnie dostępne w handlu barwniki z grupy barwników azowych, antrachinonowych oraz pochodną perylenu, a także uzyskany we własnym zakresie chromofor *trans*-indygotiazynowy (czerwony oranż). Pigment ten jest przedmiotem licznych patentów i charakteryzuje się dobrą opornością na działanie temperatury, światła oraz rozpuszczalników organicznych. Pomimo złożonej budowy, jego synteza przebiega jednoetapowo, szczegółowo opisano ją w literaturze [13–16].

Wszystkie wybrane przez nas środki barwiące odpowiadają wymaganiom stawianym „wysokotrwałym” pigmentom i stwarzają również perspektywę praktycznego ich wykorzystania w postaci struktur kompozytowych z krzemionką. Otrzymane pigmenty użyte w kompozycji z elastomerem spełniały rolę napełniacza oraz substancji barwiącej, a także modyfikatora oddziaływań międzyfazowych polimer–napełniacz.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— W charakterze związków barwiących zastosowaliśmy 4-(4-nitrofenylazo)-anilinę (Disperse Orange 3) — O3, 1-(metyloamino)-antrachinon (Disperse Red 9) — R9, bezwodnik kwasu perylenu-3,4,9,10-tetrakarboksyt-



lowego (Pigment Red 224) — P (wszystkie produkcji Aldrich), a także *trans*-2,2'-bis(3,4-dihydro-3-okso-2H-1,4-benzotiazynę) — BT syntezowaną we własnym zakresie. Strukturę związków przedstawiają wzory (I) — (IV).

— Nośnikiem barwy była krzemionka pirogeniczna Aerosil® 380, (Degussa-Hüls AG, Niemcy) o powierzch-

ni właściwej 380 m²/g i wymiarach cząstek pierwotnych ok. 7 nm. Tak bardzo rozbudowana powierzchnia stwarza możliwość adsorbowania przez krzemionkę różnych substancji.

— Mieszanki elastomerowe sporządzono na podstawie krajowego kauczuku metylowinylosilikonowego POLIMER MV 0,07 (Nowa Sarzyna), napełnianego krzemionką i sieciowanego nadtlaniem dikumylu (40-proc. DCP na kredzie, Aldrich).

Otrzymywanie pigmentów kompozytowych

Wysokotrwałe barwniki organiczne наносono na powierzchnię krzemionki metodą bezrozpuszczalnikową, w procesie tzw. „szminkowania”. Ta nowatorska metoda polegała na mechanicznym wcieraniu barwnika (w ilości 10 % mas. w stosunku do ilości krzemionki) w powierzchnię napełniacza, w toku intensywnego (z szybkością ok. 10 000 obr./min) mieszania składników kompozycji w mieszalniku wysokoobrotowym, podczas mieszania cząstki barwnika ulegają fragmentacji i zakleszczają się w porach krzemionki.

Sporządzanie wulkanizatów

Mieszanki elastomerowe kauczuku i krzemionki modyfikowanej (30 g/100 g kauczuku) wulkanizowano nadtlaniem dikumylu w ilości 1 g/100 g kauczuku, w temp. 160 °C, pod ciśnieniem 15 MPa, w ciągu 30 min w stalowych formach wulkanizacyjnych umieszczonych między półkami prasy hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie.

Metodyka badań

— Właściwości powierzchniowe krzemionki i otrzymanych z jej udziałem pigmentów kompozytowych określaliśmy oznaczając adsorpcję azotu. Powierzchnię właściwą materiałów oceniliśmy na podstawie izoterm adsorpcji BET (model adsorpcji wielowarstwowej) oraz Langmuira (adsorpcja na jednorodnej powierzchni) uzyskanych za pomocą aparatu Sorptomatic 1900 (FISON Instruments). Badania wykonano w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie.

— Wymiary cząstek zmodyfikowanej krzemionki w postaci dyspersji w oleju silikonowym, będącym modelem kauczuku silikonowego, wyznaczaliśmy przy użyciu aparatu Zetasizer Nano S90 (Malvern).

— Właściwości reologiczne zawiesin pigmentów kompozytowych (4 % mas.) w oleju silikonowym określaliśmy z zastosowaniem wiskozymetru RM 500 (Rheometric Scientific). Wykorzystując do obliczeń równanie Mooneya oceniliśmy wpływ modyfikacji krzemionki barwnikiem na jej tendencję do aglomeracji i tworzenia struktur.

— Zdjęcia mikroskopowe przełamów wulkanizatów napełnianych krzemionką modyfikowaną wykonano

metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Próbki do badań AFM poddano działaniu plazmy z powietrza przez ok. 30 minut. Obraz powstawał w modzie oscylacyjnym (*tapping mode*), częstotliwość rezonansowa oscylacji cantilevera wynosiła 247 kHz. Badania SEM wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego z emisją polową w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie na próbkach napyłanych węglem.

— Właściwości mechaniczne wulkanizatów przy rozciąganiu określaliśmy zgodnie z PN-ISO 37:1998, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK, model 1435, w odniesieniu do próbek w kształcie wioselek typu w-3.

— Gęstość węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów wyznaczaliśmy metodą pęcznienia równowagowego w toluenie, zgodnie z PN-74/C-04236.

— Badania kolorymetryczne realizowaliśmy za pomocą spektrofotometru Konica Minolta typ CM-3600d, stosując iluminant D65 jako widmowy wzorzec światła dziennego. Parametry barwy określano w układzie CIE-Lab.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ modyfikacji barwnikami na właściwości powierzchniowe krzemionki oceniliśmy metodą cieplnej adsorpcji i desorpcji azotu.

T a b e l a 1. Powierzchnia właściwa wytwarzanych pigmentów kompozytowych

T a b l e 1. Specific surface areas of the obtained composite pigments

Krzemionka/ barwnik	BET Multi-point ^{*)} , m ² /g	BET Single Point, m ² /g	Langmuir m ² /g
SiO ₂ /—	232,61	230,48	372,62
SiO ₂ /P	213,20	206,45	346,39
SiO ₂ /BT	199,69	195,65	322,19
SiO ₂ /R9	108,23	105,15	175,24
SiO ₂ /O3	104,33	101,77	168,69

*) BET — adsorpcja wielowarstwowa: wielopunktowa (Multipoint) adsorpcja azotu lub, w odniesieniu do jednej wartości ciśnienia — Single Point; Langmuir — adsorpcja na jednorodnej powierzchni.

Z analizy danych zamieszczonych w tabeli 1 wynika, że naniesienie związków barwnych na powierzchnię krzemionki powoduje zmniejszenie jej powierzchni właściwej. Zaobserwowany efekt jest największy w przypadku barwnika azowego (O3), w mniejszym zaś stopniu w przypadku pochodnej perylenu (P) lub benzotiazyny (BT). Prawdopodobnie osadzeniu barwnika na powierzchni krzemionki towarzyszy jednocześnie zasłonięcie porów. Zastosowana metoda modyfikacji powierzchni prowadzi zatem do blokowania porów napełniacza bez jednoczesnego wytrawiania powierzchni.

Konsekwencją zmniejszenia powierzchni właściwej, będącej jednym z podstawowych czynników odpowiedzialnych za wzmacniające działanie napełniaczy, stanowi spadek aktywności krzemionki wobec elastomerów. W napełnionych zwulkanizowanych układach może się to objawiać m.in. pogorszeniem właściwości mechanicznych.

Rozkład wymiarów ziarna jest ważnym parametrem charakteryzującym fizyczną postać pigmentów, a także fizyczne właściwości materiałów wytworzonych z ich udziałem. Na podstawie tego rozkładu szacuje się tendencję cząstek do agregacji i aglomeracji oraz łatwość tworzenia dyspersji [17].

Aktywność napełniaczy w ośrodku elastomerowym rośnie wraz ze zmniejszaniem się średnicy cząstek i zwiększeniem powierzchni właściwej. Modyfikacja ziaren krzemionki barwnikami wpływa na wartości zarówno powierzchni właściwej, jak i średnicy cząstek. W tabeli 2 zamieściliśmy wyniki badań dyspersji cząstek krzemionki zarówno niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej, w oleju silikonowym.

T a b e l a 2. Wymiary cząstek dyspersji krzemionek w oleju silikonowym

T a b l e 2. Particle size of dispersed silica in silicone oil

Krzemionka/ barwnik	Wymiar aglomeratów, nm	Wymiar najliczniejszej frakcji, nm
SiO ₂ /—	165 — 417	234
SiO ₂ /BT	58 — 165	73
SiO ₂ /O3	104 — 262	131
SiO ₂ /R9	147 — 372	208
SiO ₂ /P	185 — 591	417

T a b e l a 3. Właściwości reologiczne zawiesin krzemionek w oleju silikonowym^{*)}

T a b l e 3. Rheological properties of silica suspensions in silicone oil

Krzemionka/ barwnik	ϕ , %	ϕ/ϕ_0	η_{∞} , mPa · s
SiO ₂ /—	33	8,1	579
SiO ₂ /BT	19	4,7	171
SiO ₂ /O3	15	3,9	200
SiO ₂ /R9	13	3,2	154
SiO ₂ /P	4,5	1,1	112

*) ϕ — udział objętościowy agregatów napełniacza w oleju silikonowym, % obj.

ϕ_0 — rzeczywisty udział objętościowy krzemionki w oleju silikonowym = 4 % obj.

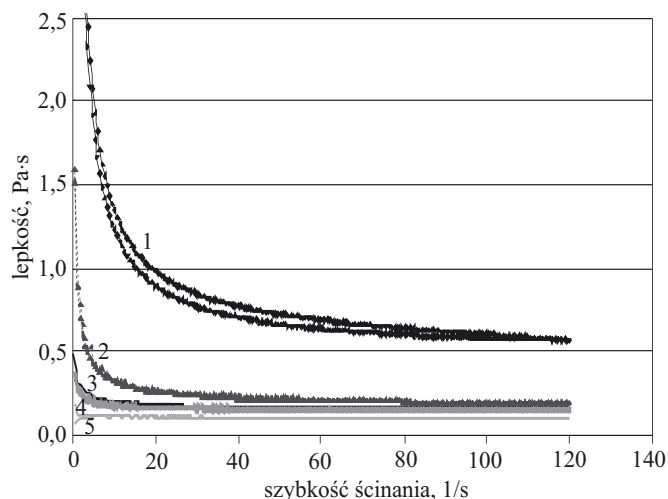
η_{∞} — lepkość zawiesin w warunkach nieskończonej dużej szybkości ścinania; lepkość oleju silikonowego = 102 mPa · s (20 °C).

Jak można zauważyć nanoszenie barwników na powierzchnię napełniacza na drodze mieszania składników w szybkoobrotowym blenderze powoduje rozbicie nietrwałych agregatów a zarazem ogranicza ich wtórną aglomerację. Uzyskane pigmenty kompozytowe charak-

teryzują się na ogół mniejszymi cząstkami (znacznie poniżej $0,5 \mu\text{m}$). Wyjątek stanowi krzemionka modyfikowana pochodną perylenu; w tym przypadku wymiar cząstek najliczniejszej frakcji zwiększa się o ok. 80 % (417 nm) w porównaniu z wymiarami cząstek najliczniejszej frakcji krzemionki niemodyfikowanej (234 nm).

Obserwacje te korelują z wynikami pomiarów właściwości reologicznych. Spośród zastosowanych do modyfikacji barwników, pochodna perylenu najwyraźniej zmniejszyła tendencję napelnacza do tworzenia struktury (tabela 3). Z reguły między większymi wymiarami cząstkami występują słabsze oddziaływania niż między cząstkami o wymiarach nanometrycznych, które w efekcie łatwiej łączą się w większe skupiska. Obecność pochodnej perylenu na powierzchni krzemionki powoduje ponad pięciokrotny spadek lepkości układu (112 mPa·s), zawartość aglomeratów zaś, obliczona na podstawie równania Mooneya, jest ponad 7-krotnie mniejsza ($\phi = 4,5\%$) niż krzemionki niemodyfikowanej ($\phi = 33\%$).

Zmiany lepkości badanych materiałów w oleju silikonowym w warunkach różnej szybkości ścinania ilustruje rys. 1. W przypadku krzemionki niemodyfikowanej zależność lepkości od szybkości ścinania jest bardziej wyraźna i wraz ze wzrostem tej szybkości widocznie następuje proces niszczenia „struktury”. Suspensje krzemionek modyfikowanych barwnikami zachowują się natomiast podobnie jak ciecze newtonowskie. W wyniku modyfikacji powierzchni krzemionki tendencja do tworzenia „struktury” wyraźnie maleje. W mniejszym stopniu zjawisko to dotyczy pigmentu z udziałem barwnika azowego Orange 3. Nieco większa lepkość układu A 380/O3 pozwala sądzić, że wytworzona w ten sposób krzemionka wykazuje większą tendencję do tworzenia

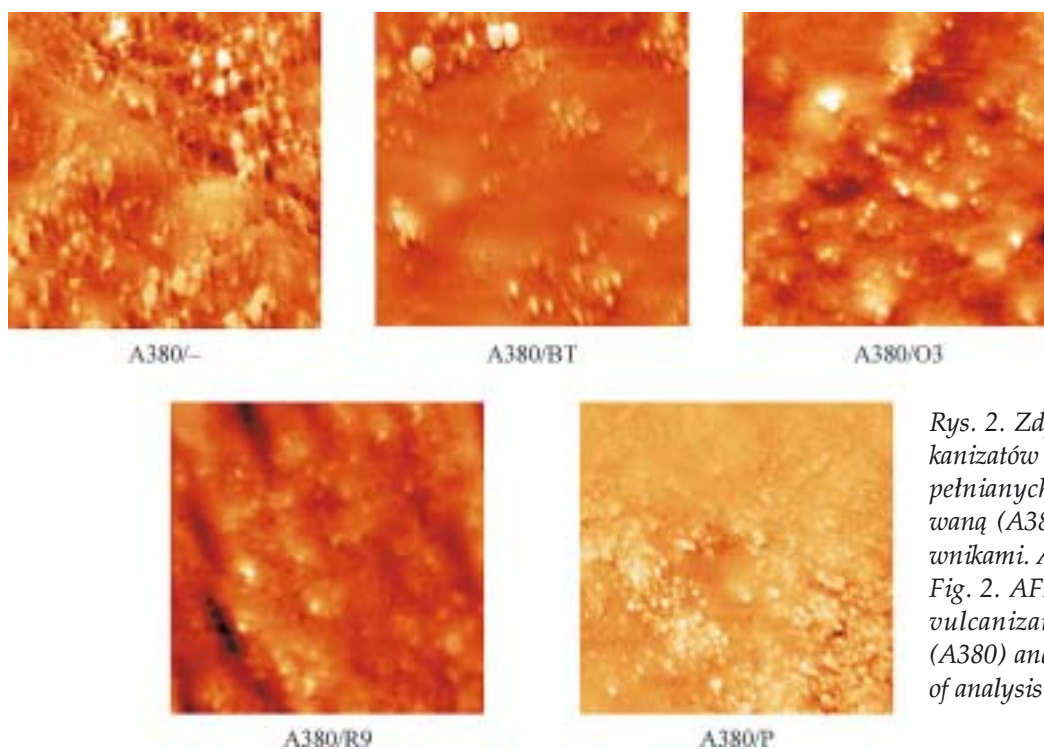


Rys. 1. Wpływ szybkości ścinania na lepkość zawiesin modyfikowanych krzemionek w oleju silikonowym: 1 — A380/-; 2 — A380/O3; 3 — A380/BT; 4 — A380/R9; 5 — A380/P

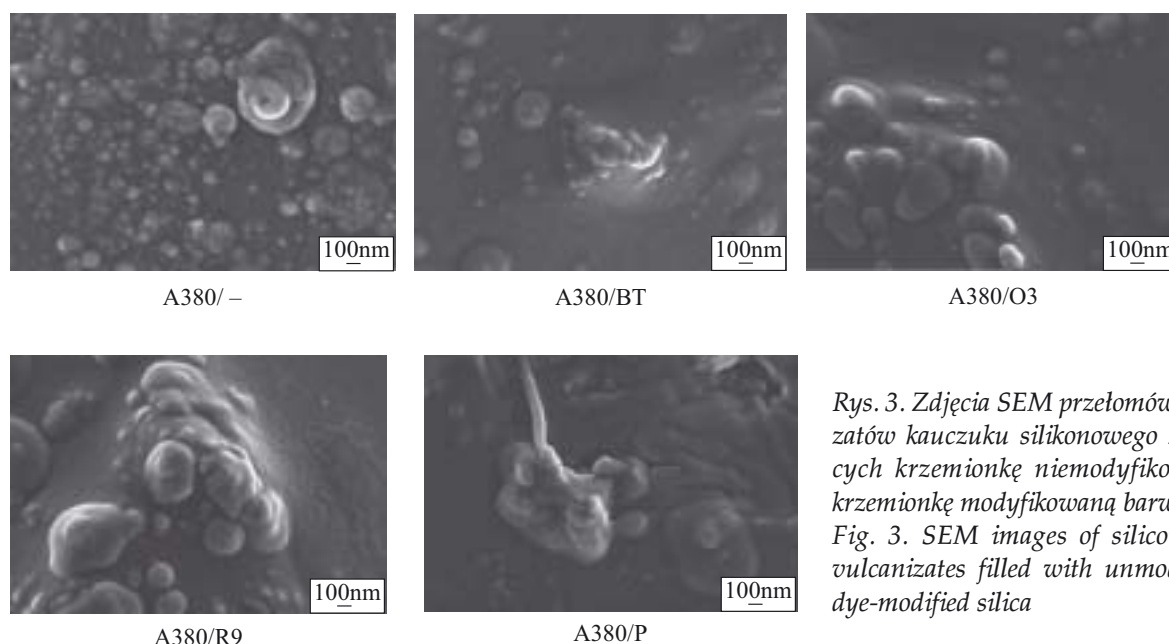
Fig. 1. Influence of shearing rate on the viscosity of silicone oil suspensions of modified silica: 1 — A380/-; 2 — A380/O3; 3 — A380/BT; 4 — A380/R9; 5 — A380/P

struktury niż krzemionki modyfikowane pozostałymi barwnikami.

Na podstawie zdjęć wykonanych metodą AFM jest możliwa obserwacja morfologii powierzchni na poziomie atomów lub cząstek, w warunkach większej rozdzielczości przestrzennej niż w mikroskopii elektronowej. Zdjęcia przelomów wulkanizatów napelnianych pigmentami kompozytowymi (rys. 2) ilustrują wyraźne zmiany w morfologii powierzchni oraz w kontraście



Rys. 2. Zdjęcia AFM przelomów wulkanizatów kauczuku silikonowego napelnianych krzemionką niemodyfikowaną (A380) oraz modyfikowaną barwnikami. Analizowany obszar $4 \times 4 \mu\text{m}$
Fig. 2. AFM images of silicone rubber vulcanizates filled with unmodified (A380) and dye-modified silica. Range of analysis $4 \times 4 \mu\text{m}$



Rys. 3. Zdjęcia SEM przetomów wulkanizatów kauczuku silikonowego zawierających krzemionkę niemodyfikowaną lub krzemionkę modyfikowaną barwnikami
Fig. 3. SEM images of silicone rubber vulcanizates filled with unmodified and dye-modified silica

fazowym, wywołane obecnością barwników naniesionych na powierzchnię napełniacza. Różny kontrast fazowy świadczy o odmiennych właściwościach mechanicznych charakteryzujących analizowane obszary każdej z próbek. Różnice te wynikają z różnej dyspersji napełniacza w środowisku elastomeru i z charakteru sieci, tworzącej się z udziałem kompozytowego pigmentu.

Zdjęcia SEM potwierdzają tę teorię (rys. 3). Cząstki krzemionki niemodyfikowanej są równomiernie zdyspergowane w elastomerze, a sieć utworzona z ich udziałem jest bardziej homogeniczna niż w przypadku pigmentów kompozytowych.

Adhezja cząstek zmodyfikowanej krzemionki do elastomeru wydaje się natomiast lepsza. Z drugiej strony dyspersja krzemionki modyfikowanej w elastomerze jest niejednorodna, obok obszarów o dość dużej gęstości cząstek napełniacza występują wyraźnie widoczne puste miejsca. Zjawisko to może być niekorzystne z punktu widzenia właściwości wytrzymałościowych napełnianych wulkanizatów [18]. Zarówno bowiem aglomeraty, jak i obszary niezawierające napełniacza stanowią centra mikropęknięć powstających pod wpływem odkształceń w polu siłowym, ponieważ sieć w tych obszarach jest niezdolna do przenoszenia naprężeń.

Na podstawie omówionych wyników można wywnioskować, że modyfikacja powoduje dezaktywację powierzchni krzemionki, a uzyskane na drodze „szminowania” napełniacze wykazują zmniejszoną tendencję do tworzenia struktury w ośrodku elastomerowym. Zanalizowaliśmy więc właściwości kompozytów kauczuku silikonowego, sporządzonych z udziałem otrzymanych pigmentów, w funkcji stężenia wybranego barwnika (R9) naniesionego na krzemionkę (tabela 4).

Jak widać potwierdza się niekorzystny wpływ modyfikacji powierzchni krzemionki na jej udział w tworzeniu sieci przestrzennej w wulkanizatach. Gęstość usieciowania wulkanizatów wzrasta wraz ze zmniejszaniem ilości nanoszonego barwnika. W wyniku zredukowania jego udziału do 3 % mas., wytrzymałość wulkanizatów zwiększyła się ponad trzykrotnie w porównaniu z wytrzymałością układu zawierającego 10 % mas. substancji barwiącej na powierzchni krzemionki.

Tabela 5 przedstawia właściwości mechaniczne wszystkich wulkanizatów otrzymanych z udziałem wytworzonych pigmentów kompozytowych. Wyniki porównaliśmy z wartościami odpowiadającymi wulkanizatom napełnionym odrębnie krzemionką niemodyfikowaną.

T a b e l a 4. Wybrane właściwości wulkanizatów kauczuku silikonowego napełnianych pigmentem kompozytowym R9 SiO₂ w funkcji zawartości barwnika^{*)}

T a b e l e 4. Influence of amount of dye on selected properties of silicone rubber vulcanizates filled with the composite pigment R9 SiO₂

Nr próbki	Udział barwnika w R9/ SiO ₂ , % mas.	$v_t \cdot 10^5$ mol/cm ³	SE ₁₀₀ , MPa	SE ₂₀₀ , MPa	SE ₃₀₀ , MPa	TS, MPa	EB, %
1	10,0	14,2	0,47	1,15	1,57	1,61	406
2	6,5	17,6	1,16	1,73	2,37	5,23	547
3	3,0	19,4	1,35	1,78	2,37	6,07	618
4	0,0	19,8	1,24	1,49	1,93	10,30	852

^{*)} v_t — gęstość usieciowania wulkanizatów wyznaczona na podstawie pęcznienia w toluenie, SE₁₀₀ — naprężenie przy wydłużeniu względnym 100 %, TS — wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie, EB — wydłużenie przy zerwaniu.

waną i barwnikiem, dodawanym w trakcie sporządzania mieszanek.

T a b e l a 5. Wybrane właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku silikonowego napełnianych pigmentami kompozytowymi lub mieszaniną krzemionka + barwnik^{*)}

T a b l e 5. Selected properties of silicone rubber vulcanizates filled with composite pigments or with a silica/dye mixture

Rodzaj napełniacza	SE_{100} , MPa	RI_{SE}	TS , MPa	RI_{TS}	EB , %
SiO ₂ /BT	0,53	6,09	1,66	14,95	695
SiO ₂ /P	1,40	16,09	2,20	19,82	350
SiO ₂ /R9	0,47	5,40	1,61	14,50	406
SiO ₂ /O3	0,50	5,75	1,08	9,73	490
SiO ₂ +BT	0,96	11,03	7,53	67,84	877
SiO ₂ +P	1,22	14,02	7,68	69,19	598
SiO ₂ +R9	0,94	10,80	3,13	28,20	787
SiO ₂ +O3	0,65	7,47	1,33	11,98	710

^{*)} RI — wskaźnik wzmocnienia polimeru; $RI = (N/N_0)/(zawartość\ napełniacza/100)$, gdzie N i N_0 — nominalne wartości oznaczone z pomiarów mechanicznych wulkanizatów z napełniaczem i bez napełniacza

Ocenie wpływu barwnika w postaci pigmentu kompozytowego lub indywidualnie wprowadzanej substancji barwiącej na właściwości mechaniczne napełnionych wulkanizatów posłużył wskaźnik wzmocnienia polimeru (RI — *Reinforcing Index*) uwzględniający wartości parametrów odnoszące się do wulkanizatów bez napełniacza [19]. Kauczuk silikonowy wykazuje szereg cennych zalet, niestety nie można do nich zaliczyć właściwości mechanicznych w temperaturze pokojowej [20]. W zależności od ciężaru cząsteczkowego kauczuku, składu

Zaobserwowano wprawdzie korzystny wpływ pigmentów kompozytowych na wytrzymałość na zerwanie wulkanizatów (RI) ale efekt wzmacniający jest słabszy niż w przypadku zastosowania odrębnie krzemionki i barwników dodawanych w toku sporządzania mieszanek (tabela 5).

Ocenę właściwości użytkowych sporządzanych pigmentów kompozytowych uzupełniliśmy o pomiary kolorymetryczne i badania odporności barwionych kompozytów na starzenie atmosferyczne (tabela 6). Wykazaliśmy przydatność zastosowanych substancji do barwienia kauczuku silikonowego. Wulkanizaty z udziałem benzotiazyny mają barwę pomarańczową, z udziałem pochodnej perylenu — czerwoną natomiast zawierające pochodną antrachinonu lub barwnik azowy — kolor brązowy.

Stwierdzono, że te same barwniki, w zależności od sposobu ich wprowadzenia do mieszanki z kauczukiem rozmaicie zabarwiają otrzymane wulkanizaty. Próbki różnią się intensywnością i odcieniem barwy, co jest szczególnie widoczne w przypadku zastosowania benzotiazyny BT. Parametry barwy uzyskanej za pomocą BT zmieniają się w sposób istotny zarówno w zakresie jasności barwy (L), jak i wskaźników definiujących jej odcień, mianowicie osi zieleni ($-a$); osi czerwieni ($+a$); osi błękitu ($-b$) oraz osi żółci ($+b$).

Barwniki i ich pigmenty wykazują zróżnicowaną odporność na starzenie atmosferyczne. Zmiany jasności barwy (dL^*) wulkanizatów otrzymanych z udziałem pigmentów zawierają się w przedziale od ok. 2 do ponad 27 %, w przypadku zaś zastosowania indywidualnych barwników — w większym zakresie, od 1,85 do ponad 34 %. Z uzyskanych danych wynika, że można,

T a b e l a 6. Wpływ starzenia atmosferycznego (400 h) na zmianę barwy napełnianych wulkanizatów kauczuku silikonowego^{*)}

T a b l e 6. Influence of weathering (400 h) on changes in the color of filled silicone rubber composites

Rodzaj napełniacza	Przed starzeniem			Po starzeniu atmosferycznym			Zmiana barwy wulkanizatów na skutek starzenia				
	L	a	b	L	a	b	dL	da	db	$dL^*%$	dE^* (D65)
SiO ₂ /BT	36,92	36,13	26,87	36,16	32,92	23,20	-0,76	-3,21	-3,67	2,06 ↓	4,93
SiO ₂ /P	32,95	42,16	20,89	34,70	39,93	18,43	1,75	-2,22	-2,46	5,31 ↑	3,75
SiO ₂ /R9	16,13	2,51	-0,31	20,59	1,26	-0,08	4,46	-1,25	0,23	27,65 ↑	4,63
SiO ₂ /O3	21,70	4,39	2,37	27,73	0,64	4,35	6,03	-3,76	1,98	27,79 ↑	7,38
SiO ₂ +BT	50,24	58,10	49,87	48,54	52,69	42,72	-1,70	-5,42	-7,16	3,38 ↓	9,13
SiO ₂ +P	35,76	49,08	26,40	36,42	47,18	24,84	0,65	-1,90	-1,56	1,85 ↑	2,55
SiO ₂ +R9	11,88	3,87	-1,10	13,08	1,24	-1,19	1,21	-2,64	-0,09	10,10 ↑	2,90
SiO ₂ +O3	21,84	9,75	3,30	29,37	0,84	2,36	7,53	-8,91	-0,55	34,48 ↑	11,70

^{*)} L — jasność (luminancja).

a i b — współrzędne chromatyczne barwy: $+a$ — udział koloru czerwonego, $-a$ — udział koloru zielonego, $+b$ — udział koloru żółtego, $-b$ — udział koloru niebieskiego.

$dL^*%$ — różnica wartości parametru L wyrażona jako udział (%) bezwzględnych wartości pierwotnych.

dE^* — całkowita różnica barwy będąca funkcją poszczególnych składowych.

mieszanki i sposobu jej sieciowania wytrzymałość na zerwanie wulkanizatów silikonowych i otrzymanych z nich wyrobów zawiera się w przedziale 2—12 MPa i na ogół jest dużo mniejsza niż wytrzymałość wielu odmian elastomerów organicznych.

stosując pigmenty kompozytowe, otrzymać kolorowe wulkanizaty bardziej odporne na zmiany parametrów barwy w warunkach atmosferycznych. W szczególności dotyczy to pigmentów kompozytowych wytworzonych przy użyciu benzotiazyny BT lub barwnika azowego

O3. Wulkanizaty zawierające wymienione pigmenty wykazują większą odporność na zmianę barwy (wartości dE^* wynoszą, odpowiednio, 4,93 i 7,38 jednostek CIELab) niż wulkanizaty z udziałem barwników (dE^* równe, odpowiednio, 9,13 i 11,70 jednostek CIELab).

Badane pigmenty mogą więc znaleźć zastosowanie jako „półaktywne” napelniacze oraz substancje barwiące w układzie z kauczukiem silikonowym wówczas, gdy duża wytrzymałość barwnych napelnionych wulkanizatów kauczuków nie jest parametrem kluczowym, liczy się natomiast trwałość koloru podczas ich eksploatacji w warunkach atmosferycznych.

WNIOSKI

Modyfikacja powierzchni krzemionki polegająca na wcieraniu barwników podczas intensywnego mieszania powoduje istotne zmiany jej właściwości.

W procesie tzw. „szminkowania” nastąpiło zmniejszenie powierzchni właściwej napelniacza, średnio o 33 %, a jednocześnie wypełnienie porów i przesłonięcie centrów aktywnych uczestniczących w tworzeniu sieci.

Pod wpływem modyfikacji krzemionki zmniejszyła się lepkość ośrodka dyspergującego (oleju silikonowego), a także tendencja napelniacza do agregacji cząstek i tworzenia „struktury”.

W przypadku większości zastosowanych barwników wymiary cząstek w pigmentach kompozytowych nie przekroczyły 0,5 μm .

Badania parametrów struktury i właściwości mechanicznych kompozytów kauczuku silikonowego sporządzonych z udziałem otrzymanych pigmentów potwierdziły, że na skutek modyfikacji następuje osłabienie aktywności napelniacza. Pigmenty kompozytowe zwiększają wytrzymałość na zerwanie badanych wulkanizatów, ale w stopniu dużo mniejszym niż niemodyfikowana krzemionka z odrębnie dodanym barwnikiem.

Wykazano przydatność pigmentów kompozytowych do barwienia kauczuku silikonowego i większą odporność na zmianę barwy w wyniku starzenia atmosferycznego wulkanizatów z ich udziałem niż zawierających indywidualne barwniki.

LITERATURA

1. El-Sabbagh S. H., Ahmed N. M., Selim M.: *Pigm. Resin Technol.* 2006, **35**, 119.
2. Jesionowski T., Bińkowski S., Krysztafkiewicz A.: *Dyes Pigm.* 2005, **65**, 267.
3. Tan J., Shen L., Fu X., Hou W., Chen X.: *Dyes Pigm.* 2004, **62**, 107.
4. Harris R. G., Wells J. D., Johnson B. B.: *Colloids Surf. A* 2001, **180**, 131.
5. Lin J., Siddiqui J. A., Ottenbrite R. M.: *Polym. Adv. Technol.* 2001, **12**, 285.
6. Parida S. K., Mishra B. K.: *Colloids Surf. A* 1998, **134**, 249.
7. Parida S. K., Mishra B. K.: *J. Colloid Interface Sci.* 1996, **182**, 473.
8. Zaborski M., Ślusarski L., Vidal A.: *Polimery* 1993, **38**, 109.
9. Zaborski M., Vidal A., Papirer E.: *Polimery* 1993, **38**, 319.
10. Zaborski M., Ślusarski L.: *Polimery* 1998, **43**, 465.
11. Giesche H., Matijevic E.: *Dyes Pigm.* 1991, **17**, 323.
12. Wu G., Koliadima A., Her Y. S., Matijevic E.: *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **195**, 22.
13. Kaul B. L.: *Helv. Chim. Acta* 1974, **57**, 2664.
14. *PCT Int. Appl.* WO 9 832 800 (1998).
15. *Europ. Pat. Appl.* EP 1 167 459 (2002).
16. Clariant International Ltd.: *Europ. Pat. Appl.* EP 1 416 018 (2004).
17. Bieliński D. M., Dobrowolski O., Ślusarski L.: *Polimery* 2007, **52**, 640.
18. Bieliński D. M., Dobrowolski O., Ślusarski L.: *Polimery* 2007, **52**, 546.
19. Ikeda Y., Tanaka A., Kohjiya S.: *J. Mater. Chem.* 1997, **7**, 1497.
20. Chruściel J., Leśniak E., Fejdyś M.: *Polimery* 2008, **53**, 817.

Wykonane badania były wspomagane finansowo przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Grant Nr 3 T08E 044 29.

Otrzymano 16 II 2009 r.