

DARIUSZ BIELIŃSKI^{*)}, PIOTR GŁĄB, JERZY CHRUSCIEL

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

Modyfikacja kauczuku butadienowo-styrenowego polimetylosiloksanami

Cz. II. UKŁADY NAPEŁNIONE KRZEMIONKĄ^{**)}

Streszczenie — Zbadano wpływ kilku modyfikatorów z grupy polimetylowodorosiloksanów (PMHS) na morfologię i niektóre właściwości wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) napełnionego krzemionką. Kinetyka sieciowania kauczuku ulega zmianie w wyniku blokowania przez cząsteczki reaktywnego modyfikatora centrów aktywnych na powierzchni krzemionki. Gęstość usieciowania wulkanizatów wzrasta wraz ze zwiększeniem reaktywności zastosowanego modyfikatora, wyrażonej stosunkiem ilości merów metyloodorosiloksanowych (D^H) do merów dimetylosiloksanowych (D) w jego cząsteczce. Wyniki badań stopnia zdyspergowania napełniacza w matrycy kauczukowej korelują z rezultatami oceny charakterystyki mechanicznej wulkanizatów. Mianowicie, lepsze zdyspergowanie krzemionki powoduje wyraźny wzrost wytrzymałości gumy na rozciąganie, w połączeniu z jedynie nieznacznym zmniejszeniem wydłużenia względnego przy zerwaniu. Badane PMHS spełniają zatem w napełnionym SBR podwójną rolę: dyspergatora i koagenta sieciowania. Stwierdzono ponadto migrację modyfikatorów na powierzchnię gumy, co powoduje zmniejszenie współczynnika tarcia materiału. Zaobserwowano, że efekt ten jest tym większy, im mniejszą reaktywność wykazuje zastosowany modyfikator; przedstawiono interpretację tego zjawiska.

Słowa kluczowe: kauczuk butadienowo-styrenowy, krzemionka, polimetylowodorosiloksany, modyfikacja, morfologia, gęstość usieciowania, właściwości mechaniczne, współczynnik tarcia.

MODIFICATION OF STYRENE-BUTADIENE RUBBER WITH POLYMETHYLSILOXANES. PART II. SYSTEMS FILLED WITH SILICA

Summary — The effects of several modifiers, from the group of polymethylhydrosiloxanes (PMHS, Table 1), on the morphology and selected properties of styrene-butadiene rubber (SBR) vulcanizates filled with silica (Table 2) were studied. The kinetics of rubber crosslinking changes as a result of blocking of active centers on the silica surface by the particles of reactive modifier (Table 3). Crosslinking density of vulcanizate increases with an increase in reactivity of modifier used, expressed as a ratio of the amounts of methylhydrosiloxane mers (D^H) and dimethylsiloxane ones (D) in its particle (Table 4). The results of investigations of degree of filler dispersion in the rubber matrix (Fig. 1 a—e) correspond with the results of an estimation of vulcanizates' mechanical characteristics (Table 5). Namely, better silica dispersion causes clear increase in rubber tensile strength with just slight decrease in relative elongation at break. So PMHS investigated play a double role in the filled SBR as dispersants and crosslinking co-agents. Migration of modifiers to the rubber surface, causing decrease in friction factor (Fig. 2), was also found. This effect is the greater the lower reactivity of modifier used. An interpretation of this phenomenon is presented.

Key words: styrene-butadiene rubber, silica, polymethylhydrosiloxanes, modification, morphology, crosslinking density, mechanical properties, friction factor.

Związki krzemoorganiczne stosuje się w technologii gumy przede wszystkim w celu ułatwienia zdyspergowania w kauczuku krzemionki (stosowanej w charakterze napełniacza) oraz zwiększenia oddzia-

ływań na granicy faz pomiędzy niepolarną matrycą a polarnym napełniaczem [1, 2]. W kauczukach napełnionych krzemionką stopień zdyspergowania napełniacza nie jest jedynym czynnikiem wpływającym na właściwości wulkanizatów, albowiem sorpcja zespołu sieciującego na powierzchni krzemionki może zmniejszać wydajność sieciowania, tym samym powodować

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

^{**)} Cz. I — por. [9].

więc pogorszenie mechanicznej charakterystyki gumy [3]. W literaturze przedmiotu można znaleźć również doniesienia dotyczące powstawania wokół cząstek napełniacza warstwy silniej usieciowanego kauczuku [4], która spełnia rolę wielofunkcyjnego węzła sieci, zwiększając zdolność gumy do rozpraszania naprężeń mechanicznych [5]. Uzasadnia to stosowanie w procesie sporządzania mieszanek kauczukowych zawierających krzemionkę wielofunkcyjnych związków krzemooorganicznych, których działanie poprawia stopień zdyspersgowania napełniacza, zwiększa oddziaływania międzyfazowe z kauczukiem oraz wspomaga procesy sieciowania. Celem przedstawionej poniżej pracy było zbadanie wpływu polimerycznych krzemooorganicznych modyfikatorów na morfologię i właściwości napełnionego krzemionką kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiekt badań

Obiektem naszych badań był obecnie napełniony krzemionką (typu „Ultrasil VN3”, producent firma Degussa, Niemcy) [6] kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR „Ker 1500”, producent Firma Chemiczna Dwory SA, Polska), zmodyfikowany dodatkiem polimetylowodorosiloksanów (PMHS) i usieciowany zespołem siarkowym (obejmującym siarkę, przyspieszacze i aktywatory). Krzemionka charakteryzowała się następującymi właściwościami: powierzchnia właściwa 234 m²/g, średnia średnica cząstek 16 nm, gęstość 1,95 g/cm³.

Synteza modyfikatorów

Krzemooorganiczne modyfikatory (oznaczone dalej jako 102, 103 i 104) otrzymano metodą hydrolytycznej

polikondensacji organicznych chlorosilanów: (CH₃)₂SiCl₂, CH₃(H)SiCl₂ i (CH₃)₃SiCl. Do mieszaniny monomerów wkraplano w temp. od -8 do 0 °C w ciągu ok. 2 h odpowiednią ilość wody destylowanej a następnie mieszaninę poreakcyjną rozcieńczano niewielką ilością heksanu i eteru dietylowego. Po oddzieleniu utworzonego kwasu solnego produkty reakcji przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną, aż do uzyskania odczynu obojętnego. Otrzymany hydrolizat odwadniano nad bezwodnym siarczanem magnezu, odsączano MgSO₄ i z przesączu usuwano rozpuszczalniki na drodze rektyfikacji pod normalnym ciśnieniem. Zawarte w pozostałości oligomeryczne liniowe i cykliczne siloksany usuwano z liniowego polimeru na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (końcowa wartość 1–2 mm Hg, czyli 0,133–0,266 kPa) z łaźni olejowej ogrzewanej do temp. 150 °C. Wydajność, z jaką otrzymywano liniowe PMHS, wynosiła 58–66 %. Budowę chemiczną produktów reakcji potwierdzono metodami spektroskopowymi FT-IR i NMR (¹H i ²⁹Si) [7, 8].

Uzyskane przez nas modyfikatory siloksanowe różniły się reaktywnością (zawartością grup funkcyjnych Si-H), wyrażoną stosunkiem zawartości merów metylo-wodorosiloksanowych (D^H), czyli (CH₃)(H)SiO do merów dimetylosiloksanowych (D) — (CH₃)₂SiO i mieszczącą się w zakresie 0–0,45 (tabela 1). Zróżnicowanie budowy modyfikatorów miało na celu zbadanie zależności oddziaływania PMHS z krzemionką od reaktywności tego rodzaju modyfikatorów.

Sporządzanie mieszanek

Modyfikatory wprowadzano do kauczuku razem z napełniaczem za pomocą walcarki laboratoryjnej (firmy David Bridge, W. Brytania), stosując szybkość obrotową przedniego walca 20 obr./min oraz frykcję 1,1. Całkowity czas sporządzania mieszanki kauczukowej zale-

T a b e l a 1. Charakterystyka stosowanych modyfikatorów polimetylosiloksanowych
T a b l e 1. Characteristics of polymethylsiloxane modifiers used

Symbol	Reaktywność D ^H /D	Wzór sumaryczny ¹⁾	Ciężar cząsteczkowy ²⁾ g/mol	Lepkość cP	Zawartość grup Si-H ³⁾ , mol/100 g	
					obl. ^{a)}	ozn. ^{b)}
102	0,45	M ₂ D ₂₂ D ^H ₁₀	M _n = 2750 M _w = 9100	30,9	0,4175	0,4998
103	0,15	M ₂ D ₆₆ D ^H ₁₀	M _n = 4260 M _w = 12 200	79,5	0,1767	0,2379
104	0,09	M ₂ D ₁₁₀ D ^H ₁₀	M _n = 4360 M _w = 16 900	151,7	0,1121	0,1441
50 ⁴⁾	0,00	M ₂ D _n	M _n = 3800	50	—	—

¹⁾ M — (CH₃)₃SiO_{0,5}; D — (CH₃)₂SiO; D^H — CH₃HSiO.

²⁾ Oznaczany metodą chromatografii żelowej (SEC) w toluenie za pomocą aparatu „Waters 410” z detektorem refraktometrycznym (RI); kalibrację przeprowadzono z zastosowaniem wzorców polistyrenowych („Ultrastyrogel”).

³⁾ a) Obliczana w odniesieniu do założonego wzoru sumarycznego; b) oznaczana zmodyfikowaną metodą grawimetryczną Fritza wg Kreschkov A. P., Bork V. A., Shvyrkova L. A.: *Zavod. Lab.* 1962, 28, 151.

⁴⁾ Olej silikonowy „Polsil OM50” (Zakłady Chemiczne „Silikony Polskie”, Sp. z o.o.).

zał od jej składu, ale nigdy nie przekraczał 15 min. Skład oraz symbole mieszanek podano w tabeli 2.

T a b e l a 2. Skład i symbole badanych mieszanek kauczukowych oraz parametry ich wulkanizacji
T a b l e 2. Compositions and symbols of the rubber blends and vulcanization parameters

Składnik	Symbol				
	S ^{**)}	102/S	103/S	104/S	50/S
SBR	100	100	100	100	100
102	—	4	—	—	—
103	—	—	4	—	—
104	—	—	—	4	—
50 ^{*)}	—	—	—	—	4
ZnO	5	5	5	5	5
Siarka	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS (N-cykloheksylo-benzotiazolilosulfenamid)	1	1	1	1	1
Kwas stearynowy	1	1	1	1	1
Krzemionka „Ultrasil VN3”	30	30	30	30	30
Czas wulkanizacji w temp. 160 °C (ISO 3417), min	25	30	50	50	25

^{*)} Olej silikonowy „Polsil OM50” (Zakłady Chemiczne „Silikony Polskie”, Sp. z o.o.).

^{**)} Mieszanka bez modyfikatora.

Metody badań

Zastosowana przez nas metodyka badawcza została szczegółowo opisana w pierwszej części pracy [9].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wprowadzenie otrzymanych przez nas PMHS jako krzemooorganicznych modyfikatorów kauczuku spowodowało poprawę stopnia zdyspersgowania krzemionki w matrycy SBR. Krzemionka dodana do kauczuku bez zastosowania modyfikatora wykazuje tendencję do aglomeracji cząstek pierwotnych. Powstają mianowicie aglomeraty o nieregularnych kształtach i o wymiarach rzędu 5–10 μm (rys. 1a). Niereaktywny olej silikonowy PDMS — o lepkości ok. 50 cP (tj. zbliżonej do lepkości badanych modyfikatorów) — wprowadzony do układu na etapie sporządzania mieszanki kauczukowej nie wywołał poprawy zdyspersgowania krzemionki. W jego obecności zmienił się natomiast kształt aglomeratów napełniacza, które przybrały formę kulistą (rys. 1b).

W odróżnieniu od dodatku oleju silikonowego, obecność reaktywnych modyfikatorów krzemooorganicznych (PMHS) spowodowała znaczną poprawę stopnia zdyspersgowania w matrycy kauczuku. Jednorodność morfologiczna badanych wulkanizatów zwiększała się ze wzrostem zawartości grup funkcyjnych Si-H w użytych modyfikatorach, tj. w szeregu 104/S < 103/S < 102/S (rys. 1c–e). Polimetylowodorosiloksany adsorbują się bowiem na powierzchni krzemionki tym łatwiej, im więcej merów metylo-wodorosiloksanowych zawierają w swojej cząsteczce, utrudniając tym samym aglomerację napełniacza.

Potwierdzeniem zmiany struktury aglomeratów, następującej wraz ze zmianą reaktywności zastosowanego modyfikatora, są wyniki analizy fraktalnej obrazów AFM. Wymiar fraktalny (*D*) aglomeratów krzemionki rośnie wraz ze wzrostem reaktywności modyfikatora od 1,50 do 1,73 (wartość *D* określa zależność $P = S^{D/2}$, gdzie *P* — obwód aglomeratu, czyli tzw. perymetr, *S* — powierzchnia aglomeratu).

Pośrednim dowodem na istnienie zależności pomiędzy reaktywnością modyfikatora (PMHS) a zdolnością do jego oddziaływań z powierzchnią krzemionki jest zaobserwowana zmiana przebiegu kinetyki wulkanizacji. Krzemionka wprowadzona do kauczuku bez dodatku modyfikatora prawdopodobnie adsorbuje na swojej powierzchni zespół sieciujący [10]. Przejawia się to zmianą rzędu reakcji sieciowania z drugiego, charakterystycznego dla zastosowanego zespołu sieciującego w nienapełnionych mieszankach, na pierwszy. Blokowanie przez cząsteczki modyfikatora centrów aktywnych znajdujących się na powierzchni krzemionki powoduje przywrócenie drugiego rzędu reakcji wskutek utrudnienia adsorpcji zespołu sieciującego na powierzchni napełniacza.

Wraz ze wzrostem reaktywności modyfikatora rośnie stała szybkości reakcji sieciowania (tabela 3). Potwierdza to fakt, że bardziej reaktywny modyfikator przyczynia się do zwiększenia siły oddziaływania między kauczukiem a powierzchnią krzemionki. Jednak modyfikator o największej reaktywności nie był w stanie całkowicie zablokować powierzchni krzemionki, o czym świadczy fakt, że stała szybkości reakcji sieciowania nie osiąga wartości wyznaczonej przez nas wcześniej w przypadku układu nienapełnionego ($k = 1,14 \cdot 10^{-1}$) [9].

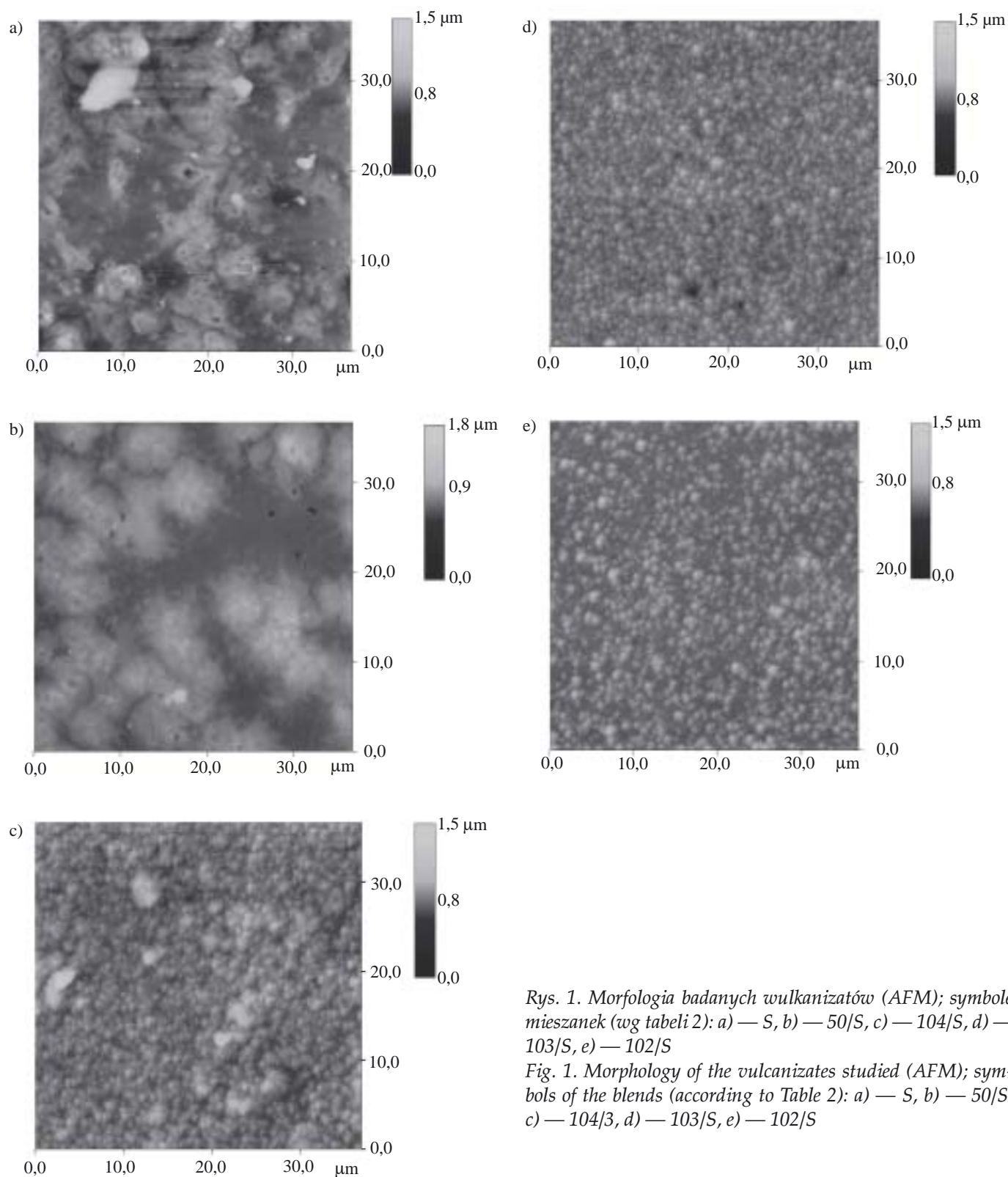
Zjawisko adsorpcji cząsteczek modyfikatora na powierzchni napełniacza znalazło również odzwierciedlenie w gęstości usieciowania wulkanizatów (tabela 4). Jej

T a b e l a 3. Parametry charakteryzujące kinetykę wulkanizacji mieszanek gumowych zawierających modyfikator
T a b l e 3. Parameters characterizing the kinetics of vulcanization of modifier containing rubber blends

Mieszanka (symbole wg tabeli 2)	S ^{**)}	102/S	103/S	104/S	50/S
Charakterystyka kinetyczna, k/n^s)	$2,05 \cdot 10^{-3}/I$	$5,19 \cdot 10^{-2}/II$	$6,25 \cdot 10^{-2}/II$	$2,31 \cdot 10^{-2}/II$	$2,22 \cdot 10^{-2}/II$

^{s)} *k* — stała szybkości reakcji, 1/s; *n* — rząd reakcji.

^{**)} Kinetykę wulkanizacji mieszanki niezawierającej modyfikatora (S) zbadano dla porównania.



Rys. 1. Morfologia badanych wulkanizatów (AFM); symbole mieszanek (wg tabeli 2): a) — S, b) — 50/S, c) — 104/S, d) — 103/S, e) — 102/S

Fig. 1. Morphology of the vulcanizates studied (AFM); symbols of the blends (according to Table 2): a) — S, b) — 50/S, c) — 104/S, d) — 103/S, e) — 102/S

wzrost postępujący wraz ze zwiększaniem reaktywności użytego modyfikatora, może jednak po części wynikać z działania samych modyfikatorów jako koagentów sieciowania, co zaobserwowaliśmy w badaniach mieszanek niezawierających krzemionki [9]. Biorąc jednak pod uwagę, iż gęstość usieciowania nawet w przypadku naj-

bardziej reaktywnego modyfikatora nie osiąga wartości odnoszącej się do mieszanki nienapełnionej ($v = 146 \text{ mmol/dm}^3$) [7], można przyjąć, że przeważająca część zaobserwowanego efektu jest jednak związana z oddziaływaniem modyfikatorów z powierzchnią napełniacza. Nie sposób w tym miejscu nie zwrócić uwagi

na dużą różnicę między wartościami gęstości usieciowania oznaczonymi metodą pęcznienia równowagowego w toluenie i heksanie. Wynika to przede wszystkim z zastosowania przez nas do obliczeń wartości współczynników μ_0 i β zaczerpniętych z literatury (por. [9]), które przy tym odnoszą się do kauczuku nienapełnionego.

T a b e l a 4. Gęstość usieciowania (ν) wulkanizatów SBR oznaczana metodą pęcznienia równowagowego w toluenie lub heksanie

T a b l e 4. Crosslinking density (ν) of SBR vulcanizates, determined by the method of equilibrium swelling in toluene or hexane

Wulkanizat	Wartość ν ⁾ mmol/dm ³	Odchylenie standardowe S_ν , mmol/dm ³
S	51,0/156	3,8/35
102/S	135,4/362	8,0/70
103/S	100,8/287	3,8/49
104/S	109,3/316	8,4/70
50/S	99,6/277	5,8/58

⁾ Dane w kolumnach odnoszą się odpowiednio do heksanu/toluenu.

Zilustrowana na rys. 1a—e poprawa stopnia zdyspergowania krzemionki w kauczuku znajduje swoje odbicie we właściwościach mechanicznych wulkanizatów, zestawionych w tabeli 5. Wraz ze wzrostem reaktywności krzemioorganicznego modyfikatora następuje wyraźne polepszenie wytrzymałości gumy na rozciąganie, któremu towarzyszy tylko nieznaczne zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu.

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne wulkanizatów SBR (PN-ISO 37)⁾

T a b l e 5. Mechanical properties of SBR vulcanizates (PN-ISO 37)

Wulkanizat	Właściwość				
	S_{e100} , MPa	S_{e200} , MPa	S_{e300} , MPa	TS_b , MPa	E_b , %
S	0,57	0,79	1,05	5,10	770
102/S	0,85	1,27	1,82	9,98	673
103/S	0,82	1,17	1,61	7,39	693
104/S	0,83	1,17	1,60	6,44	673
50/S	0,79	1,09	1,46	5,55	680

⁾ S_{e100} , S_{e200} , S_{e300} — naprężenie przy wydłużeniu, odpowiednio, 100, 200 lub 300 %; TS_b — wytrzymałość na rozciąganie; E_b — wydłużenie przy zerwaniu.

T a b e l a 6. Energia powierzchni (γ) wulkanizatów i jej składowe⁾

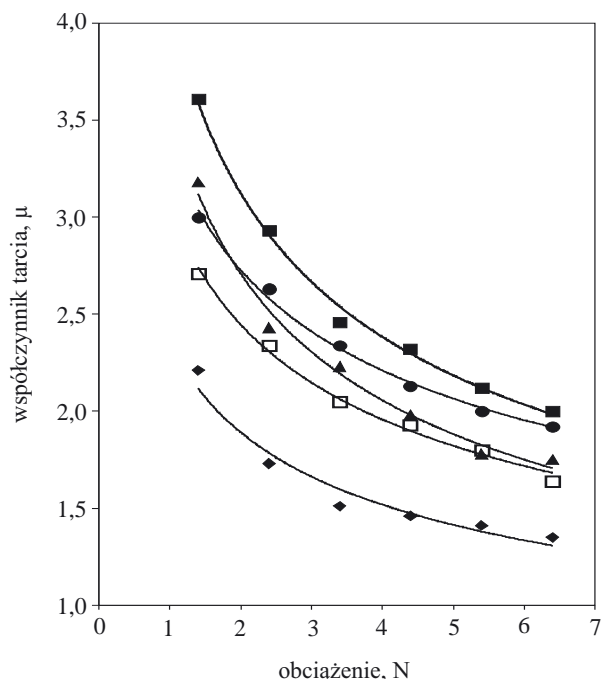
T a b l e 6. Surface energy (γ) and its components⁾

Wartości γ i jej składowych	Wulkanizat				
	S	102/S	103/S	104/S	50/S
γ , mJ/m ²	74,3	34,8	34,1	33,0	36,5
γ^d , mJ/m ²	25,7	23,1	23,1	22,4	23,2
γ^p , mJ/m ²	48,6	11,7	11,0	10,6	13,3

⁾ γ — całkowita energia powierzchni, γ^d — składowa dyspersyjna γ , γ^p — składowa polarna γ .

Zastosowanie PMHS wpływa również na właściwości warstwy wierzchniej gumy. Metodą mikroskopii w podczerwieni (FT-IR) potwierdzono obecność na powierzchni wulkanizatów warstewki słabo związanego z podłożem modyfikatora, która spowodowała wyraźne zmniejszenie wartości składowej polarnej oraz nieznaczne zmniejszenie wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchni gumy (tabela 6). Sytuacja ta różni się od przypadku wpływu polimetylowodorosiloksanu na wulkanizaty siarkowe nienapełnionego SBR, kiedy to składowa polarna nieznacznie wzrasta, a składowa dyspersyjna wyraźnie maleje [9].

Oczekiwaliśmy, że spadek wartości składowej polarnej oraz dobre właściwości smarne PMHS wpłyną na zmniejszenie współczynnika tarcia gumy [11]. Wyniki badań trybologicznych potwierdziły to przypuszczenie w odniesieniu do reaktywnych modyfikatorów (rys. 2). Współczynnik tarcia maleje jednak tym bardziej im mniejsza jest reaktywność zastosowanego polisiloksanu (najbardziej w przypadku 104). Jest to prawdopodobnie spowodowane słabszymi oddziaływaniami pomiędzy cząstkami napełniacza a modyfikatorem, co sprzyja jego pojawieniu się na powierzchni gumy w większych ilościach. Wzrost wartości współczynnika tarcia zaobserwowany w przypadku użycia niereaktywnego oleju silikonowego (PDMS, 50) stanowi na-



Rys. 2. Wpływ modyfikacji SBR na przebieg zależności współczynnika tarcia wulkanizatów od obciążenia normalnego; rodzaj wulkanizatu: ● — S, ■ — 50/S, ◆ — 104/S, □ — 103/S, ▲ — 102/S

Fig. 2. Effect of SBR modification on the course of dependence of vulcanizate's friction factor on normal load; vulcanizate type: ● — S, ■ — 50/S, ◆ — 104/S, □ — 103/S, ▲ — 102/S

szym zdaniem przejaw wzrostu histerezy gumy, wywołany obecnością dużych aglomeratów krzemionki w matrycy kauczuku (por. rys. 1).

PODSUMOWANIE

Użyte przez nas modyfikatory krzemooorganiczne — polimetylowodorosiloksany — spełniają rolę dyspergatorów krzemionki w kauczuku butadienowo-styrenowym. Im większa jest reaktywność (zawartość grup Si-H) w modyfikatorze, tym wyraźniejsza staje się poprawa stopnia zdyspergowania napelniacza. Wpływ reaktywnych (PMHS) i niereaktywnych (PDMS) polisiloksanów na właściwości wulkanizatów jest złożony. Substancje te bowiem nie tylko zwiększają stopień zdyspergowania napelniacza w kauczuku, ale również blokują centra aktywne na powierzchni krzemionki, utrudniając adsorpcję zespołu sieciującego i zwiększając tym samym szybkość oraz wydajność reakcji sieciowania. Działają zatem jednocześnie jako dyspergatory i koagenty sieciowania. Dodatkową korzyść wynikającą z wprowadzenia tych modyfikatorów do mieszanki kauczukowej, stanowi zmniejszenie współczynnika tarcia wulkanizatów.

LITERATURA

1. Wang M. J., Wolff S., Donnet J.-B.: *Rubber Chem. Technol.* 1991, **64**, 714.
2. Zaborski M., Baryń W.: *Polimery* 1994, **39**, 704.
3. Bomo F.: *Makromol. Chem.: Makromol. Symp.* 1989, **23**, 321.
4. Straube E., Matzen D.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 1992, **45**, 264.
5. Glober J. H., McGill W. J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1994, **32**, 287.
6. Żarczyński A., Dmowska A.: „Napełniacze mieszanek gumowych”, WNT, Warszawa 1970.
7. Chruściel J.: *Polimery* 1999, **44**, 462.
8. Fejdyś M., Chruściel J., Miazga A.: *Polimery* 2006, **51**, 48.
9. Bieliński D., Głąb P., Chruściel J.: *Polimery* 2007, **52**, nr 3.
10. Zaborski M., Baryń W., Ślusarski L.: *Polimery* 1991, **36**, 66.
11. Bik J., Rzymiski W. M., Chruściel J.: *Elastomery* 2003, **7**, nr 6, 9.

Otrzymano 9 III 2006 r.