

DARIUSZ M. BIELIŃSKI<sup>\*)</sup>, OTMAR DOBROWOLSKI, LUDOMIR ŚLUSARSKI

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

## Dyspersja napelniacza w mieszance gumowej

### Cz. I. OPIS PROCESU DYSPERGOWANIA

**Streszczenie** — W artykule przeglądowym (91 poz. lit.) omówiono proces dyspergowania napelniacza w mieszankach gumowych, które mogą być stosowane jako materiały konstrukcyjne. Na wstępie zdefiniowano podstawowe pojęcia stosowane do opisu tego procesu. Dalej omówiono metody charakterystyki napelniaczy zwracając uwagę na wpływ ich rozdrobnienia i równomiernego rozproszenia w matrycy na właściwości fizyczne otrzymanywanych materiałów. Podkreślono znaczenie parametrów technologicznych procesu sporządzania mieszanek gumowych. Opisano różne mechanizmy dyspergowania i określono warunki ich występowania. Przytoczono proste modele i równania opisujące wspomniane mechanizmy.

**Słowa kluczowe:** mieszanka gumowa, napelniacz, dyspergowanie, aglomerat, agregat, stopień dyspersji, stopień dezaglomeracji.

DISPERSION OF A FILLER IN THE RUBBER BLEND. PART I. DISPERGATION PROCESS DESCRIPTION

**Summary** — In the review (91 references) the process of a filler dispergation in the rubber blends, which can be used as constructional materials, was discussed. In the introduction the basic notions used for the process description were defined. Then the methods of the fillers' characteristics were discussed. Especially the effects of filler size reduction and its uniform dispersion in the matrix on the physical properties of the materials obtained were noticed. An importance of technical parameters of the process of rubber blends' preparation was stressed. Various mechanisms of the dispergation process were described and the conditions of their presence were determined. The simple models and equations describing the mechanisms mentioned were given.

**Key words:** rubber blend, filler, dispergation, agglomerate, aggregate, dispersion degree, deagglomeration degree.

Materiały polimerowe znajdują coraz więcej zastosowań konstrukcyjnych. W celu poprawy parametrów eksploatacyjnych takich materiałów poddaje się je modyfikacji polegającej na wprowadzeniu fazy stałej do matrycy polimeru. Właściwości cząstek napelniacza oraz stopień napełnienia polimeru decydują o wielkości oddziaływań międzyfazowych i morfologii układu, które wpływają na właściwości konstrukcyjne materiałów. Istotną grupę wśród materiałów polimerowych stanowią elastomery. W odróżnieniu od częściowo krystalicznych polimerów konstrukcyjnych, amorficzne elastomery wymagają wzmocnienia przez wytworzenie wewnętrznej sieci złożonej z fazy stałej lub dzięki powstaniu silnych oddziaływań pomiędzy dobrze zdyspergowanymi cząstkami napelniacza a makrocząsteczkami matrycy. Guma jest układem wieloskładnikowym i wie-

lofazowym. Jej właściwości zależą nie tylko od rodzaju i zawartości składników, ale również, i to nierzadko nawet w większym stopniu, od sposobu sporządzania i warunków przetwórstwa mieszanki gumowej [1—3]. Ze źle sporządzonej mieszanki gumowej, pomimo zastosowania składników bardzo dobrej jakości, nie da się uzyskać materiału o pożądanych właściwościach eksploatacyjnych. Duża liczba czynników wpływających na jakość mieszanek i właściwości gumy utrudnia ocenę znaczenia poszczególnych czynników np. stopnia dyspersji i stopnia dystrybucji fazy stałej w ośrodku kauczukowym. Z tego zapewne powodu dotychczasowe poglądy na temat dyspergowania napelniaczy i konsekwencji tego procesu są prezentowane w sposób uproszczony. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod badań, a w szczególności skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM) możliwe jest dokładniejsze poznanie morfologii mieszanek gumowych i wulkanizatów.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: dbielin@p.lodz.pl

W literaturze przedmiotu używa się szeregu pojęć dotyczących napełnionych elastomerów, które mogą być rozumiane niejednoznacznie. Proponujemy zatem definicje podstawowych terminów, dotyczących morfologii napełnionych elastomerów.

Cząstką pierwotną nazywamy najmniejszą, niezaglomerowaną cząstkę napełniacza powstającą w szeroko pojętym procesie jego syntezy. Może ona mieć wymiary np. w przypadku sadzy od kilkunastu do kilkuset nm [4—7], a w przypadku krzemionki od kilku do kilkudziesięciu nm [4, 6, 7]. Cząstki pierwotne w formie niezaglomerowanej występują w warunkach rzeczywistych niezmiernie rzadko. Na skutek związania siłami wzajemnego oddziaływania natury fizykochemicznej kilku do kilkunastu cząstek pierwotnych napełniacza, powstaje agregat. Jest on formą najczęściej występującą w warunkach rzeczywistych. Skupisko liczące od kilku do kilkunastu agregatów, powiązanych siłami wzajemnego oddziaływania natury fizycznej lub chemicznej tworzy aglomerat. Aglomeracja jest zatem procesem łączenia się agregatów w aglomeraty. Dezaglomeracja natomiast to proces odwrotny polegający na redukcji rozmiaru aglomeratów, zachodzący podczas homogenizacji składników mieszanki pod wpływem działania naprężeń ścinających. Jej stopień zależy przede wszystkim od zużytej w procesie mieszania energii, wielkości naprężeń przetwórczych, zwilżalności napełniacza przez kauczuk i energii kohezji aglomeratów.

Przestrzenne rozmieszczenie cząstek napełniacza (agregatów — skala mikro, aglomeratów — skala makro, w matrycy kauczuku) określa dystrybucja napełniacza. W zależności od skali, w której oznaczamy równomierność dystrybucji napełniacza, można mówić o homogeniczności mieszanki na poziomie mikro- lub makroskopowym. Pod pojęciem struktury napełniacza rozumiemy własną sieć przestrzenną napełniacza w matrycy kauczuku. Zależy ona od zawartości napełniacza i jego aktywności. Parametry struktury charakteryzują morfologię układu w skali mikroskopowej.

#### CHARAKTERYSTYKA NAPEŁNIACZY

Podstawowymi składnikami mieszanek gumowych, oprócz kauczuków i zespołu sieciującego, są napełniacze [8]. Działanie wzmacniające napełniacza zależy zarówno od jego własnej struktury jak i rodzaju matrycy elastomerowej [9]. Należy przy tym uwzględnić budowę cząstek pierwotnych agregatów i aglomeratów oraz ich powierzchnię właściwą, stopień upakowania i charakterystykę energetyczną, które determinują zdolność do oddziaływań z kauczukiem i tworzenie własnej przestrzennej sieci wzmacniającej, tzw. struktury.

Cząstki napełniacza próbowano charakteryzować za pomocą analizy fraktalnej [10], jednak nie przyniosło to żadnych zastosowań praktycznych. Sporo uwagi poświęcono analizie fraktalnej powierzchni cząstek napełniacza [11] oraz jego sieci przestrzennej [12, 13]. Do nie-

dawna w celu scharakteryzowania napełniacza oznaczano rozmiar i kształt jego cząstek, wielkość adsorpcyjnej powierzchni właściwej (metoda BET) oraz tzw. liczbę olejową (adsorpcja DBP) jako wskaźnik wspomnianej już struktury. Jako adsorbenty stosowano substancje gazowe ( $N_2$ ,  $CO_2$ , *n*-butan) i z tego powodu oznaczana powierzchnia właściwa uwzględnia również powierzchnię wewnętrzną kapilar o rozmiarach nanometrycznych, niedostępnych dla makrocząstek kauczuku. Pewnym postępowaniem było więc zastosowanie jako adsorbenta bromku trimetylocetyloamoniowego (CTAB), którego przekrój dyfuzyjny zbliżony jest do rozmiarów cząstek polimeru. Stwierdzono, że istotną rolę w ocenie napełniaczy odgrywa również ich zdolność do sorpcji małowielkościowych składników zespołu sieciującego, co prowadzi do bimodalnego rozkładu gęstości sieci przestrzennej wulkanizatów [9, 14]. Od wielkości powierzchni właściwej i struktury napełniacza oraz wielkości oddziaływań na granicy faz zależy ilość frakcji nierozpuszczalnej czyli tzw. kauczuku związanego (ang. *bound rubber*, BdR), odpowiedzialnego w pewnym stopniu za tłumienie drgań i właściwości histerezyjne gumy [15, 16]. Charakterystyka tribologiczna gumy niewątpliwie zależy od efektywności rozpraszania energii naprężeń mechanicznych w obszarze oddziaływań międzyfazowych napełniacz–polimer, czyli we frakcji kauczuku związanego, ale zależność ta nie jest poznana ilościowo.

Zakłada się, że dobrze sporządzona mieszanka gumowa nie powinna zawierać aglomeratów cząstek napełniacza o rozmiarach przekraczających 3  $\mu m$ . W 1880 roku skonstruowano specjalny aparat optyczny Disper-Grader o zdolności rozdzielczej wystarczającej do przemysłowej kontroli jakości mieszanek gumowych [17]. W V Programie Ramowym Unii Europejskiej podjęto prace nad unowocześnieniem procesu sporządzania mieszanek gumowych. Ustanowiono w tym celu dwa projekty:

— SATPRO (System Analysis for the Production of Technical Rubber Goods and Tires), w którym zbadano możliwości zastosowania wytłaczarek do sporządzania mieszanek gumowych w procesie ciągłym,

— ROTOR, który doprowadził do poprawy jakości mieszanek gumowych dzięki poznaniu mechanizmu zjawisk zachodzących w procesie mieszania składników w mieszkach zamkniętych i udoskonaleniu konstrukcji tych maszyn.

Odpowiedni stopień dyspersji napełniacza w matrycy elastomeru jest niezbędny zarówno z punktu widzenia makroskopowej jednorodności materiału jak i efektywności jego działania wzmacniającego. Do tej pory aglomeraty traktowano jako cząstki o rozmiarach większych niż charakteryzujący dany rodzaj napełniacza (zwykle 10—100  $\mu m$ ), nie wnikając w ich strukturę wewnętrzną [18]. W wyniku badań stwierdzono jednak, że to ta struktura istotnie wpływa na właściwości materiału.

## Stopień dyspersji i stopień aglomeracji napelniacza

Przez stopień dyspersji napelniacza w matrycy elastomeru (definiowany jako stosunek powierzchni fazy rozproszonej do objętości tej fazy) należy rozumieć stopień redukcji rozmiarów cząstek fazy stałej oraz równomierność ich dystrybucji w objętości materiału. Natomiast stopień aglomeracji napelniacza oznacza stopień złożoności wtórnych struktur przestrzennych stanowiących skupiska jego cząstek (aglomeraty) zbudowane z agregatów i cząstek pierwotnych. Często równomiernej dystrybucji może towarzyszyć bardzo różny stopień dyspersji i aglomeracji napelniacza. Tak więc, aby w pełni scharakteryzować morfologię mieszanki gumowej, od której zależą właściwości mechaniczne sporządzonego z niej później wulkanizatu, należy obok stopnia dyspersji (ang. *dispersion index* — DI, ISO 11345) uwzględnić i scharakteryzować także stopień aglomeracji napelniacza. DI stosowany jest powszechnie jako kryterium jakości sporządzonej mieszanki, nie dostarcza jednak pełnej informacji na temat morfologii gumy, ponieważ nie pozwala na analizę struktury wewnętrznej aglomeratów oraz ich oddziaływania z matrycą elastomeru.

## Wpływ stopnia dyspersji i aglomeracji napelniacza na właściwości fizyczne gumy

Powszechnie wiadomo, że właściwości fizyczne gumy zależą od stopnia zdyspergowania oraz stopnia aglomeracji cząstek napelniacza. Szczególne znaczenie przypisuje się występowaniu aglomeratów fazy stałej o rozmiarach większych niż 10  $\mu\text{m}$ . Poprawa efektywności procesu homogenizacji w mieszarkach zamkniętych i wytłaczarkach jest ostatnio przedmiotem intensywnych badań prowadzonych zarówno w Europie (programy „ROTOR” i „SATPRO”) jak i w USA [19]. Mają one na celu zaprojektowanie takiej geometrii rotorów bądź ślimaków, która ograniczyłaby czas trwania, zapewniłaby powtarzalność i poprawiła skuteczność procesu mieszania kompozycji, nie powodując zarazem degradacji kauczuku [20]. Pozwoliło to na uzyskanie dyspersji i osiągnięcie optymalnej dystrybucji cząstek napelniacza za pomocą jednego urządzenia. W przemyśle oponiarskim do tej pory standardowo sporządza się mieszanki dwuetapowo: w mieszarkach zamkniętych mających zapewnić dezaglomerację cząstek napelniacza do postaci peletek (ang. *dispersive mixing*), a następnie równomierną dystrybucję jego cząstek pierwotnych i agregatów (ang. *distributive mixing*). Ograniczenie technologii sporządzania mieszanek gumowych do jednego „uniwersalnego” procesu przyniosłoby wymierne korzyści ekonomiczne. Lepsza dyspersja napelniacza (na którą składa się równomierna dystrybucja i ograniczona aglomeracja) zapewnia zwiększenie oddziaływań napelniacz-matryca [21]. Pewną rolę odgrywa w tym przypadku wielkość obszarów zasięgu oddziaływań międzyfazowych, którą można oszacować oznaczając ilość

całkowitego kauczuku związanego [22—25] lub wykorzystując takie techniki eksperymentalne jak magnetyczny rezonans jądrowy w ciele stałym [26], anihilację pozytonów [27, 28] albo rozpraszanie neutronów [29—31].

Od stopnia dyspersji napelniacza zależą podstawowe właściwości fizyczne [32—38], które często są również parametrami eksploatacyjnymi wyrobów gumowych. Wraz ze wzrostem stopnia dyspersji wyrobów napelnionych poniżej tzw. progu perkolacji, który w przypadku sadzy wynosi ok. 30 phr, rośnie wytrzymałość mechaniczna, oporność elektryczna oraz odporność na zużycie ścierne wulkanizatów.

## PROCES DYSPERGOWANIA NAPELNIACZA

### Pomiar stopnia dyspersji

Sformułowanie kryterium jakości mieszanek gumowych, zawierających napelniacz proszkowy, stanowi bardzo trudne zadanie. Jest to konsekwencją istnienia wielu równoległych funkcjonujących definicji stopnia dyspersji [39, 40]. Jedną z trudności, na jakie napotyka się podczas próby sformułowania pełnej i precyzyjnej definicji stopnia dyspersji, jak również metody jego ilościowej oceny jest fakt, że najczęściej to agregaty, a nie cząstki pierwotne, stanowią podstawowe jednostki strukturalne fazy stałej. Sytuacja taka występuje np. w odniesieniu do sadzy i krzemionki [8, 41]. Powierzchnia agregatów fazy stałej ma wpływ zarówno na formowanie przestrzennej sieci wzmacniającej jak i na oddziaływanie z elastomerem [12, 42, 43]. Z tego względu dyspersja napelniacza powinna być definiowana i mierzona w skali odpowiadającej rozmiarom podstawowych jednostek wzmacniających, tzn. cząstek pierwotnych lub ich agregatów, czyli w skali submikronowej. W tym celu konieczne jest zastosowanie do pomiarów najnowocześniejszych metod umożliwiających uzyskanie dużych powiększeń i rozdzielczości. Należą do nich m.in. wspomniane już TEM i AFM, a także spektroskopia anihilacji pozytonów (PAS).

Jako miara jakości sporządzonej mieszaniny posłużyć może jej jednorodność. W świetle ostatnich badań [44, 45], dystrybucja cząstek napelniacza w matrycy kauczuku wydaje się nawet bardziej istotna od zakresu dezaglomeracji. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że makroskopowy pomiar DI według ISO 11345, przeprowadza się często podczas procesu technologicznego. Takie postępowanie nie uwzględnia kinetycznego charakteru zjawisk zachodzących podczas sporządzania mieszanki gumowej oraz braku równowagi termodynamicznej układu, który osiągany jest dopiero po pewnym czasie już po opuszczeniu linii produkcyjnej.

### Parametry technologiczne procesu sporządzania mieszanek

W procesie sporządzania mieszanki gumowej ogromną rolę odgrywa zależna od temperatury lepkość

[46], która wpływa na wartość naprężeń zewnętrznych koniecznych do zastosowania w celu wymieszania ze sobą składników mieszanki. Lepkość, którą można zdefiniować jako zmianę naprężenia stycznego w funkcji szybkości ścinania, w danych warunkach ciśnienia i temperatury jest wielkością stałą w przypadku cieczy newtonowskich, ale w polimerach, stanowiących przykład płynów nienewtonowskich, nie przyjmuje ona stałej wartości. W takiej sytuacji należy posługiwać się terminem tzw. lepkości pozornej, która maleje wraz ze wzrostem temperatury w komorze mieszarki. Należy jednak zaznaczyć, że pewien udział w zmniejszeniu lepkości kompozycji może mieć jej degradacja mechanochemiczna. Wprowadzenie napelniaczy do elastomeru znacznie zwiększa jego lepkość. Gdy zastosujemy izotropowe napelniacze nieaktywne, tj. kredę czy kaolin, lepkość układu spełnia równanie Einsteina-Gutha-Golda:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \Phi + 14,1 \Phi^2) \quad (1)$$

gdzie:  $\eta$  — lepkość pozorna polimeru napelnionego,  $\eta_0$  — lepkość pozorna polimeru nienapelnionego,  $\Phi$  — udział objętościowy napelniacza w kompozycji.

Równania (1) nie stosuje się natomiast do opisu mieszanek zawierających napelniacze aktywne. Ich lepkość zależy od stopnia napelnienia, wielkości cząstek napelniacza oraz ich struktury.

Proces sporządzania mieszanki gumowej w skali przemysłowej prowadzi się przeważnie w komorze mieszarki zamkniętej [39, 40], której zasada działania, zaproponowana przez firmę Banbury w 1916 r. nie uległa zmianie do chwili obecnej. Ogromny postęp nastąpił natomiast w geometrii rotorów i komory mieszania (w tym stempla i układu rozładunkowego). Do technologicznych parametrów pracy mieszarki należą: prędkość obrotowa rotorów, czas mieszania, sekwencje procesu (kolejność i sposób wprowadzania składników), docisk stempla, stopień wypełnienia komory (ang. *feel factor*, FF), efektywność ogrzewania i chłodzenia mieszanki.

Geometria rotorów i komory wpływa na szybkość ścinania i wielkość naprężeń ścinających, od których zależy stopień homogenizacji układu. Dobierając właściwą geometrię można ograniczyć do minimum tzw. martwe strefy (ang. *dead zones*) w komorze mieszarki, w których intensywność mieszania jest niewystarczająca. W rozwiązaniach przemysłowych rotory występują w układach niezazębiających się (ang. *tangential*), stosowanych najczęściej w przemyśle oponiarskim lub zazębiających się (ang. *intermeshing*), używanych powszechnie przez producentów gumowych elementów technicznych [39]. Bezpośrednie porównanie efektywności pracy rotorów obydwu typów nie jest możliwe z uwagi na odmienną koncepcję mieszania, które w przypadku rotorów niezazębiających się zachodzi w jednym kierunku — od góry do dołu komory, podczas gdy rotory zazębiające się kierują strumień mieszanki z przeciwnych stron. Więcej informacji na temat konstrukcji rotorów mieszarek zamk-

niętych można znaleźć w opisie patentu [47] lub w pracy [48].

Panuje przekonanie, że na jakość sporządzanej mieszanki gumowej największy wpływ wywiera FF komory mieszarki oraz prędkość obrotowa rotorów. Przy danej prędkości obrotowej rotorów, stopień dyspersji dąży do osiągnięcia maksymalnej wartości wraz ze wzrostem FF komory. Po przekroczeniu pewnej optymalnej wartości FF, jakość uzyskanej mieszanki ulega jednak pogorszeniu. Nadmierne wypełnienie komory powoduje, że część materiału znajduje się poza strefą efektywnego przepływu, w warunkach małej intensywności mieszania. Znaczną rolę odgrywa również geometria układu rozładowania miksera. Odległość pomiędzy krańcem skrzydła rotora a klapą drzwi rozładujących oraz kształt kanału są optymalizowane z punktu widzenia warunków przepływu mieszanki. Zwiększenie intensywności procesu mieszania można również osiągnąć przez zwiększenie szybkości rotorów z jednoczesnym zmniejszeniem FF komory i utrzymaniem stałej temperatury wsadu. Znaczenie ma również docisk stempla. Wzrost ciśnienia stempla powoduje poprawę DI, ale nie obserwujemy znacznego wzrostu temperatury. W przypadku zastosowania rotorów o różnej geometrii, ale zachowaniu tych samych wartości parametrów technologicznych, o których była mowa powyżej, uzyskany DI zależy przede wszystkim od nakładu energetycznego [39, 40, 49—51].

Efektywność pracy mieszarki zamkniętej o danej konstrukcji zależy również od składu mieszanki gumowej. Efektywność można oczywiście poprawić poprzez zmianę parametrów pracy maszyny, ale nie daje się jej zoptymalizować. Dlatego projektując geometrię rotorów i komory mieszarki dąży się do otrzymywania mieszanki o pewnej granicznej jakości, mierzonej stopniem dyspersji i dystrybucji napelniacza.

Na DI otrzymanej mieszanki wpływa również szybkość chłodzenia [52]. Wyższa temperatura cieczy chłodzącej powoduje skrócenie czasu dyspergowania napelniacza. Zmniejszenie lepkości mieszanki pozwala na szybsze wypełnienie wolnych przestrzeni w aglomeratach fazy stałej, ale z drugiej strony powoduje zmniejszenie wartości naprężeń ścinających, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia stopnia dyspersji.

Wydłużenie czasu mieszania i zwiększenie prędkości obrotowej rotorów powoduje znaczny wzrost stopnia dyspersji tylko w początkowym etapie mieszania, dalej jego wartość stabilizuje się na określonym poziomie.

### Oddziaływania na granicy faz kauczuk–napelniacz

Właściwości eksploatacyjne gotowych wyrobów gumowych są konsekwencją oddziaływań nano- i mikroskopowych pomiędzy segmentami makrocząsteczek elastomeru a powierzchnią cząstek napelniacza. Często warunkiem sprzyjającym wystąpieniu takich oddziaływań jest dobre zwilżenie powierzchni cząstek fazy stałej

przez segmenty makrocząsteczek matrycy [53—56]. Ułatwia ono powstanie oddziaływań natury fizycznej oraz chemicznej. Należy zaznaczyć, że do efektywnej immobilizacji często wystarcza aby makrocząsteczka polimeru była związana jedynie z kilkoma punktami aktywnymi na powierzchni napełniacza. Ze względu na wzajemny stosunek rozmiarów łańcuchów polimeru i cząstek napełniacza oddziaływania te często mają charakter lokalny. Po usieciowaniu gotowego wyrobu efekt immobilizacji staje się jeszcze intensywniejszy.

Znaczny wpływ na występujące oddziaływania wywierają obecne na powierzchni napełniacza grupy funkcyjne. Obok procesów sorpcji i chemisorpcji kauczuku na powierzchni napełniacza, okluzji kauczuku w przestrzeniach międzyziarnowych, powstania kauczuku związanego czy warstwy adhezyjnej na granicy międzyfazowej zachodzić mogą reakcje chemiczne z grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni napełniacza. Przykładem napełniacza jest sadza techniczna, która ma strukturę krystalograficzną grafitu, tzw. strukturę turbostratyczną. Pokryta jest ona warstwami grafitowymi, zdelokalizowanymi względem siebie. Ich krawędzie są miejscami aktywnymi na powierzchni, a ich budowę można porównać do układów organicznych [16]. Zarówno obszary krystaliczne jak i amorficzne zawierają różne grupy chemiczne. Powierzchnię sadzy można porównać do zdegradowanych aromatycznych węglowodorów policyklicznych z grupami o różnym stopniu utlenienia, co jest powodem ich wysokiej reaktywności. Grupy te mogą mieć charakter akceptorowy (np. grupa karboksylowa, bezwodnikowa, laktonowa, laktolowa, hydroksylowa czy karbonylowa) jak również donorowy (np. struktura  $\gamma$ -pironu). Obecnie panuje pogląd, że grupy tlenowe nie odgrywają większej roli we wzmocnieniu elastomerów (wyjątek stanowi kauczuk butylowy), istotne są natomiast atomy wodoru obecne na krawędziach powierzchni grafitowych.

Drugim, najpowszechniej stosowanym napełniaczem jest krzemionka. Na jej powierzchni występują grupy silanolowe, zarówno pojedyncze, jak i bliźniacze, a także mostki siloksanowe. Centrami aktywnymi krzemionki są defekty struktury, a więc atomy krzemu z deficytem elektronów lub niesparowane elektrony.

Aby ułatwić zwilżanie i dyspergowanie cząstek napełniacza stosuje się środki dyspergujące, które często spełniają również funkcję sprzęgającą. Takie działanie w odniesieniu do krzemionki przejawiają silany, natomiast jako promotory adhezji sadzy do kauczuku stosowano nitrozoaminy [57—67]. Efekt wzmacniający sadzy w mieszanke gumowej i wulkanizacji [68, 69] jest również następstwem utworzenia ścieżki perkolacyjnej, w odpowiedni sposób zorganizowanej przestrzennie w matrycy, odpowiedzialnej za oddziaływania typu napełniacz-napełniacz. Są to oddziaływania odmienne niż wymienione wcześniej oddziaływania typu kauczuk-napełniacz, które wywołują inne skutki mikro- i makroskopowe. W przypadku danego rodzaju sadzy wielkość

napełnienia odpowiadającego progowi perkolacji zależy od ośrodka dyspersyjnego [10, 16, 41] oraz od technologii sporządzania mieszanki, ale zwykle przekracza 30 phr. Jako miarę oddziaływań zachodzących na granicy faz elastomer-napełniacz często przyjmuje się ilość kauczuku immobilizowanego na powierzchni cząstek fazy rozproszonej czyli tzw. kauczuku związanego [15, 16, 22—25]. Jego zawartość w mieszanke gumowej rośnie wraz z postępowaniem mieszania składników. Dzieje się tak aż do momentu osiągnięcia pewnej wartości granicznej, która jest wielkością charakterystyczną dla danego układu kauczuk-napełniacz [10, 16, 41, 50] i może posłużyć do wyznaczenia kinetyki dyspergowania.

Na podstawie analizy literatury przedmiotu [39, 40, 50] można dojść do przekonania, że celowe jest skorelowanie ilości powstającego kauczuku związanego z nakładem energetycznym procesu homogenizacji. Podejście to wydaje się być uniwersalnym sposobem monitorowania przebiegu procesu mieszania i osiągniętego stopnia dyspersji napełniacza. Z opublikowanych rezultatów badań wynika, że kompletne zdyspergowanie 50 phr sadzy N 330 w kauczuku butadienowo-styrenowym (SBR) wymaga wydatku energetycznego rzędu  $1800 \text{ MJ/m}^3$  [70], natomiast w kauczuku butadienowym (BR) tylko ok.  $1200 \text{ MJ/m}^3$  [11]. Autorzy cytowanych prac przedstawili zależność nakładu energii podczas procesu mieszania od rosnącej zawartości kauczuku związanego w mieszanke. Ponieważ ekstrapolując krzywą wydatku energii do zerowej zawartości kauczuku związanego, uzyskano wartości ujemne, dowodzi to występowania etapu indukcji, związanego prawdopodobnie z koniecznością wstępnego zwilżenia cząstek napełniacza przez kauczuk, czy jego mastykacji. Trzeba pamiętać, że podczas procesu homogenizacji zachodzi równolegle wiele złożonych procesów oraz reakcji chemicznych pomiędzy składnikami sporządzanej mieszanki gumowej. Zwilżanie i dystrybuowanie cząstek napełniacza są początkowymi etapami procesu dyspergowania, które zachodzą tym szybciej im bardziej rozwinięta jest powierzchnia fazy stałej, a poprzedzają one wystąpienie oddziaływań o charakterze topologicznym z makrocząsteczkami elastomeru. Istota mechanizmu zwilżania nie została w pełni poznana, niewątpliwie jednak zjawisko to zależy od stopnia rozwinięcia powierzchni fazy stałej i jej charakteru chemicznego oraz energetycznego, warunkujących wielkość i rodzaj oddziaływań z makrocząsteczkami elastomeru. Optymalny DI napełniacza w mieszanke gumowej, ustalony po pewnym czasie mieszania, jest charakterystyczny dla danego składu ilościowego i jakościowego kompozycji.

Analizując proces mieszania można spodziewać się, że zwilżanie będzie zachodziło wcześniej lub przynajmniej równocześnie z dystrybuowaniem. W literaturze znaleźć można wyniki badań kinetyki procesu dystrybuowania napełniacza w matrycy elastomeru uzyskane przy użyciu stosunkowo prostych, makroskopowych technik pomiarowych [18, 50]. Jako przykład przytoczyć

można eksperyment, w którym postęp i przebieg mieszania analizowano w oparciu o tzw. krzywą poboru mocy przez laboratoryjną mieszarkę zamkniętą [32]. Zarejestrowany przebieg mieszania kauczuku z sadzą cechuje występowanie dwóch charakterystycznych maksimów. Pierwsze jest konsekwencją wstępnego przemieszania składników i mastykacji kauczuku. Stwierdzono, że na tym etapie 97 % powierzchni sadzy zostaje zwilżone przez makrocząsteczki kauczuku, ale większość cząstek sadzy ciągle jeszcze występuje w postaci aglomeratów o średnicy większej niż 100  $\mu\text{m}$ . Ich rozpad na agregaty następuje dopiero po pojawieniu się drugiego pików. W tym zakresie krzywa zmian momentu obrotowego, wprost proporcjonalnego do poboru mocy zaczyna maleć wykładniczo aż do osiągnięcia pewnej ustalonej wartości, co należy przypisać postępującemu dyspergowaniu cząstek sadzy. Ta część wykresu daje się opisać równaniem:

$$\ln[(P_t - P_\infty)/(P_2 - P_\infty)] = -kt \quad (2)$$

gdzie:  $P_t$  — wartość momentu obrotowego w czasie  $t$ ,  $P_\infty$  — wartość momentu obrotowego po „nieskończeniu długim” czasie mieszania,  $P_2$  — wartość momentu obrotowego w chwili wystąpienia drugiego pików poboru mocy,  $k$  — stała szybkości procesu proporcjonalna do szybkości z jaką sadza ulega dyspergowaniu,  $t$  — czas trwania procesu.

Równanie opisuje proces, który przebiega zgodnie z kinetyką reakcji I-go rzędu. Wynika z tego, że po wstępnej dezaglomeracji i makroskopowej homogenizacji składu oraz zwilżeniu powierzchni napelniacza przez segmenty elastomeru, dalszy rozpad aglomeratów zachodzi z szybkością proporcjonalną do ich ilości w danej chwili trwania procesu. W literaturze można znaleźć także inne metody opisu kinetyki dyspergowania sadzy w kauczuku [3, 69]. Próbki pobrane z komory mikromieszarki w kolejnych etapach trwania procesu poddawano ocenie wartości DI metodą mikroskopii optycznej, wykorzystując metodę zbliżoną do testu Philipsa [70, 71]. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano równanie opisujące kinetykę procesu dyspergowania:

$$DI_t = DI_\infty - \exp[(\alpha - kt)/n] \quad (3)$$

gdzie:  $DI_t$  — stopień dyspersji w danej chwili  $t$ ,  $DI_\infty$  — stopień dyspersji po „nieskończeniu długim” czasie mieszania,  $\alpha$  — parametr zależny od czasu indukcji, po upływie którego rozpoczyna się proces dyspergowania,  $n$  — stała empiryczna, wiążąca ilość niezdypergowanego napelniacza ze stopniem dyspersji,  $k$  — stała szybkości procesu.

Równanie dobrze opisuje kinetykę procesu dyspergowania sadzy w wielu powszechnie stosowanych kauczukach, np.: butadienowo-styrenowym (SBR), etylenowo-propylenowo-dienowym (EPDM), izoprenowym (IR), czy butadienowym (BR). Stała szybkości procesu dyspergowania ( $k$ ) w danym kauczuku zależy od rodzaju sadzy. Sadze odznaczające się wyższą strukturą, posiadające większe wartości średnicy cząstek (druga pozycja w oznaczeniu według ASTM D 1765-05 Classifica-

tion System for Carbon Blacks Used in Rubber Products), przyspieszają dyspergowanie. Analogiczny eksperyment wykonano w skali przemysłowej, rejestrując pobór energii przez silniki mieszarki w czasie procesu sporządzania serii mieszanek z EPDM i NR napelnionych sadzą [18]. Zastosowano zmodyfikowaną procedurę mieszania polegającą na sporządzeniu przedmieszki nie zawierającej napelniacza, do której wprowadza się dopiero w drugim etapie mieszania. Taka strategia postępowania umożliwia określenie energii koniecznej do zdyspergowania napelniacza we wstępnie uplastycznionej przedmieszce, nie zawyżonej o wartość energii potrzebnej do mastykacji matrycy. Zaobserwowano, że w chwili osiągnięcia optymalnej wartości DI, krzywa poboru mocy zmienia swoje nachylenie, ulegając wypłaszczeniu. Autorzy zaproponowali równanie opisujące zawartość kauczuku związanego —  $[\%BdR]_{ME}$  w funkcji nakładu energii, w formie równania kinetyki reakcji chemicznej I-go rzędu:

$$[\%BdR]_{ME} = [\%BdR_\infty][1 - k_2/(k_2 - k_1) \exp(-k_1ME) + k_1/(k_2 - k_1) \exp(-k_2ME)] \quad (4)$$

gdzie:  $[\%BdR_\infty]$  — maksymalna ilość kauczuku związanego możliwa do uzyskania podczas nieskończenia długiego procesu homogenizacji,  $ME$  — energia mieszania ( $\text{MJ}/\text{m}^3$  wsadu),  $k_1$  — stała szybkości procesu zwilżania powierzchni napelniacza,  $k_2$  — stała szybkości procesu powstawania kauczuku związanego (dyspergowania sadzy).

Wartości stałych  $k_1$  i  $k_2$  silnie zależą od składu kompozycji. Jeśli mamy do czynienia z sytuacją, w której wartość  $k_1 \approx k_2$  oznacza to, że procesy zwilżania i dyspergowania napelniacza mają stosunkowo wolny przebieg, w konsekwencji czego kauczuk związany zaczyna tworzyć się z pewnym opóźnieniem. Zaprezentowany model sugeruje stosunkowo wysoki nakład energii mieszania, który wydaje się być niemożliwy do osiągnięcia w warunkach przemysłowych. Należy jednak pamiętać, że proces produkcji mieszanki gumowej nie kończy się w mikserze. Po wyjęciu z komory mieszarki poddawana jest ona kolejnym zabiegom technologicznym, w trakcie których do mieszanki nie będącej jeszcze w stanie równowagi termodynamicznej, dostarczana jest dodatkowa ilość energii.

Równania zaproponowane do opisu mieszania sadzy mogą nie opisywać prawidłowo kinetyki procesu dyspergowania innych napelniaczy w kauczuku. Spowodowane jest to m.in. występowaniem silnych oddziaływań pomiędzy cząstkami napelniacza mineralnego, np. krzemionki. Równie istotne jest to, że w przypadku krzemionki oddziaływania napelniacz-elastomer mają znacznie bardziej złożony charakter, a ich natura często bywa chemiczna. Wielkość tych oddziaływań determinują głównie budowa chemiczna i stopień rozwinięcia powierzchni napelniacza, często charakteryzowany przez wymiar fraktalny. Zauważono, że oddziaływania krzemionki z matrycą SBR są różne, w zależności od tego czy zastosowany kauczuk pochodzi

z polimeryzacji rozpuszczalnikowej czy emulsyjnej [18]. Jak zasygnalizowano to wcześniej, w celu zwiększenia powinowactwa termodynamicznego do makrocząstek matrycy, powierzchnię cząstek napełniacza poddaje się modyfikacji chemicznej [56, 58, 59]. Zwilżanie oraz częściowa infiltracja są zjawiskami fizycznymi, warunkującymi późniejsze procesy dezintegracji aglomeratów napełniacza i dystrybucji jego agregatów w ośrodku dyspersyjnym. Mogą one przebiegać według różnych mechanizmów w zależności od rodzaju napełniacza [72—83], które zostaną bliżej omówione w dalszej części pracy.

### Infiltracja aglomeratów napełniacza kauczukiem

Obok omawianego już zwilżania powierzchni napełniacza przez kauczuk, które ma charakter adhezyjny, istotnym czynnikiem, mającym wpływ na procesy rozpadu i dyspergowania napełniacza jest możliwość przenikania makrocząstek do wnętrza aglomeratów napełniacza, określone w literaturze przedmiotu terminem zwilżania immersyjnego [77—83]. Bierze się również pod uwagę możliwość wnikania makrocząstek kauczuku do kapilar o rozmiarach nanoskopowych, występujących w cząstkach napełniacza, które związane jest z tzw. zwilżaniem rozpraszającym. Proces infiltracji ma charakter kinetyczny i w zależności od składu kompozycji jest on w różnym stopniu „wrażliwy” na lepkość matrycy. Stopień infiltracji jest determinowany przez rozkład naprężeń hydrodynamicznych występujących podczas mieszania [3]. Zaobserwowano zachodzące równoległe pęknięcie i reorganizację struktury aglomeratów napełniacza, spowodowane obecnością infiltrującego je ośrodka o dużej lepkości. Na mechanizm dyspergowania i jego kinetykę mają wpływ m.in. napięcie powierzchniowe, kąt pod jakim matryca elastomerowa, stanowiąca przykład cieczy o dużej lepkości, przenika do wnętrza porowatego aglomeratu oraz charakterystyka lepkościowa matrycy decydująca o dystrybucji cząstek fazy stałej w kauczuku. Oddziaływania pomiędzy fazą rozpraszaną a ośrodkiem dyspersyjnym mają również bardzo istotny wpływ na przebieg infiltracji. Infiltracja aglomeratów sadzy przez matrycę o charakterze polarnym jest znacznie mniej intensywna niż w przypadku, gdy ośrodek ma charakter niepolarny.

Kolejne czynniki, które należy uwzględnić są związane z rodzajem napełniacza i morfologią jego cząstek [3]. Istotny wpływ wywiera np. gęstość upakowania przestrzennego agregatów w aglomeratach, co potwierdzono eksperymentalnie w odniesieniu do porowatych aglomeratów krzemionki o różnej gęstości. Podatność na infiltrację jest również zdecydowanie większa w przypadku sadzy nieaktywnej niż jej odmian aktywnych, co wynika z odmiennej budowy wewnętrznej aglomeratów [84, 85]. Zjawisko infiltracji można rozpatrywać również z punktu widzenia warunków hydrodynamicznych panujących w sporządzonej kompozycji, bę-

dących siłą sprawczą procesu ich dezintegracji [69]. Przepływ w przestrzeni wokół aglomeratów zachodzi zgodnie z prawem Stokesa, natomiast w ich wnętrzu można go opisać za pomocą uogólnionego prawa Brickmana, w sposób zaproponowany przez Darcy'ego [6]. Kinetykę procesu infiltracji przedstawia równanie [69]:

$$2(R/a)^3 - 3(R/a)^2 + 1 = \Gamma t \quad (9)$$

gdzie:  $R$  — promień niezwilżonego „rdzenia” aglomeratu,  $a$  — promień całego aglomeratu,  $\Gamma$  — szybkość infiltracji,  $t$  — czas trwania procesu.

Poznanie mechanizmów dezintegracji aglomeratów i agregatów napełniacza w nienewtonowskim ośrodku o wysokiej lepkości jest istotne z punktu widzenia możliwości kontroli jakości sporządzanej mieszanki gumowej [73, 86].

### Mechanizmy dyspergowania napełniacza

Według danych dostępnych w literaturze przedmiotu można wyróżnić kilka mechanizmów rozpadu aglomeratów napełniacza [86—88]. Występowanie określonego mechanizmu nie jest zdeterminowane jedynie charakterystyką cząstek pierwotnych, a zależy od właściwości całego układu. Dzięki zastosowaniu reometru z wbudowanym układem optycznym, skonstruowanego w Ecole des Mines de Paris (Francja) [73], możliwe stały się bezpośrednie badania polegające na rejestracji optycznej mechanizmów dyspergowania napełniacza, czyli dezintegracji i dystrybucji agregatów cząstek pierwotnych. Aparat składa się z dwu równoległych płyt szafirowych, które obracając się w przeciwne strony generują w przestrzeni pomiędzy nimi gradient szybkości ścinania. Układ wyposażono w mikroskop optyczny z systemem akwizycji obrazu. Pomimo występowania gradientu prędkości ścinania jedynie w płaszczyźnie pomiędzy płytami reometru (co nie odwzorowuje w pełni warunków mieszania w komorze mieszarki zamkniętej) metoda ta jest bardzo przydatna z uwagi na możliwość bezpośredniej obserwacji i rejestracji zachodzących procesów. Za pomocą tego aparatu zbadano mechanizmy dyspergowania dwu stosowanych najpowszechniej w przemyśle gumowym napełniaczy, czyli sadzy [72, 73] i krzemionki [74, 75] w matrycy odpowiednio SBR i EPDM. Do badań użyto napełniaczy w formie speletyzowanej. Stwierdzono występowanie kilku różnych mechanizmów dezaglomeracji. W przypadku aglomeratów sadzy ich dezintegracja zachodzi według trzech głównych mechanizmów [53—55, 89]:

— Gwałtownego rozpadu (ang. *rupture*), do którego dochodzi gdy naprężenia hydrodynamiczne wywierane na powierzchnię aglomeratu przekroczą wartość jego wytrzymałości kohezji [72].

— Erozji (ang. *erosion*) zachodzącej w warunkach niższych naprężeń, nie przekraczających granicy kohezji. Procesy erozyjne zachodzą wolniej, w porównaniu z gwałtownym rozpadem.

— Kolidzji (ang. *collision*) w następstwie zderzeń między aglomeratami [74]. Mechanizm ten występuje najczęściej w układach silnie napełnionych, w których statystycznie prawdopodobne staje się bezpośrednie oddziaływanie mechaniczne pomiędzy cząstkami napełniacza. Niewątpliwie i w tym przypadku wymagana jest odpowiednia wartość naprężeń hydrodynamicznych, warunkująca intensywny przepływ i homogenizację.

Zaobserwowano ponadto, że procesowi mieszania nierzadko towarzyszy zjawisko rozwarstwiania (ang. *debonding*), czyli zaniku adhezji pomiędzy powierzchnią cząstek napełniacza a matrycą kauczuku.

W odróżnieniu od gwałtownego pęknięcia dezintegracja aglomeratów, zachodząca według mechanizmu erozyjnego, polega na odwarstwieniu się od powierzchni macierzystego aglomeratu jego mniejszych fragmentów — agregatów. Zaobserwowano, że przy zachowaniu odpowiedniego reżimu procesu dyspergowania, niewielkie agregaty oddzielają się od powierzchni aglomeratu na podobieństwo „obierania cebuli z łusek”. Pomimo, że warunki hydrodynamiczne i fizykochemiczne, mające wpływ na przebieg procesu, nie zostały w pełni scharakteryzowane, obserwacje jakościowe pozwoliły na zaproponowanie równań empirycznych, opisujących przebieg dyspergowania sadzy i krzemionki w lepkich cieczach [86].

W przypadku sadzy zaobserwowano występowanie etapu gwałtownego rozpadu aglomeratów na kilka większych fragmentów, po którym następuje ich dalsza dezaglomeracja, zachodząca już według mechanizmu erozyjnego [90]. Zaproponowano równanie opisujące zmianę rozmiaru aglomeratów napełniacza podczas procesu mieszania:

$$\ln(R_t/R_0) = kt\dot{\gamma} \quad (6)$$

gdzie:  $R_0$  — promień cząstek pierwotnych,  $R_t$  — promień cząstek po czasie  $t$  prowadzenia mieszania,  $k$  — stała liczbowa,  $\dot{\gamma}$  — szybkość ścinania.

W literaturze przedmiotu odnaleźć można również trochę inne równanie służące do opisu kinetyki dyspergowania napełniacza [16]:

$$R_0 - R_t = kt\dot{\gamma} \quad (7)$$

Jego autorzy badali erozyjny mechanizm rozpadu aglomeratów sadzy N 134 w matrycy kauczuku poliizobutylenowego o lepkości 1000 Pa · s. Zaobserwowano, że w polu działania naprężeń ścinających pomiędzy płytami reometru, aglomeraty sadzy o sferycznym kształcie zaczynają obracać się wokół osi prostopadłej do płaszczyzny płyt a ciemna chmura agregatów o niewielkich rozmiarach oddziela się od ich powierzchni. Erozja zachodzi szczególnie intensywnie w płaszczyznach zorientowanych pod kątem 45° i 225° względem płaszczyzny, w której generowany jest gradient szybkości ścinania. W tych obszarach panują największe naprężenia hydrodynamiczne. Rozpad erozyjny powoduje, że kuliste aglomeraty zmieniają swój kształt na wrzecionowa-

ty, zorientowany w płaszczyźnie obrotu tarcz reometru. Wiadomo, że stopień orientacji cząstek niesymetrycznych w polu działania naprężeń ścinających zależy przede wszystkim od lepkości ośrodka dyspersyjnego. W przypadku użytego do badań kauczuku izobutylenowego, cząstki napełniacza zawsze przyjmują orientację w kierunku przepływu. Ustawienie dłuższej przekątnej cząstki w kierunku przepływu jest również spowodowane brakiem naprężeń, które mogłyby powodować rotację aglomeratów. Należy przypuszczać, że takie właśnie warunki czynią najbardziej prawdopodobnym mechanizm erozyjny. Obserwowano zachowanie się aglomeratów o różnych kształtach. Potwierdzono, że aglomerat o wydłużonym, elipsoidalnym kształcie łatwiej orientuje się w kierunku płynięcia, a produkty jego erozyjnego rozpadu są bardziej równomiernie rozdystrybuowane. Kinetykę erozyjnego mechanizmu rozpadu cząstek napełniacza próbowano przedstawić w funkcji szybkości zmniejszania się promienia aglomeratów sadzy. Uzyskane dane nie spełniały jednak zależności opisanych równaniami (6) i (7). Dopiero redukcja wymiarów cząstek wyrażona jako:  $R_0^3 - R_t^3$ , potraktowana jako funkcja iloczynu czasu trwania procesu i szybkości ścinania, przedstawia zależność liniową. Współczynnik kierunkowy uzyskanej prostej należy interpretować jako miarę ilości agregatów oddzielających się od powierzchni aglomeratu w zależności od intensywności deformacji wywołanych naprężeniami ścinającymi. Parametr ten łączy w sobie dwie zmienne kontrolujące proces:

— wartość działających lokalnie naprężeń powodujących rozpad aglomeratu według mechanizmu erozyjnego i proporcjonalnych do iloczynu  $\eta \cdot \dot{\gamma}$ , gdzie  $\eta$  oznacza lepkość ośrodka dyspersyjnego,

— oddziaływania spajające, determinowane przez kohezję.

Niestety na podstawie tego parametru trudno jest porównać napełniacze ze względu na związek z wieloma czynnikami natury fizykochemicznej oraz wynikającymi z przetwórstwa.

Eksperymenty z udziałem sadzy wskazują na mechanizm gwałtownego rozpadu i następującą po nim erozję jej aglomeratów. Analogiczne badania krzemionki ujawniły występowanie kolejnego, trzeciego z możliwych mechanizmów — rozpadu aglomeratów na fragmenty w następstwie zderzeń [74]. Proces zachodzi przy dużo niższych wartościach naprężeń działających na aglomerat, w porównaniu z pozostałymi dwoma, omówionymi wcześniej mechanizmami. Stwierdzono, że stopień koncentracji fragmentów aglomeratów powstałych w wyniku ich zderzeń, jest proporcjonalny do kwadratu szybkości ścinania. Badania kauczuku butylenowego napełnionego krzemionką w ilości 5 phr potwierdziły występowanie jedynie kolizyjnego mechanizmu dyspersji. W tym przypadku nie dochodzi do gwałtownego i dalej erozyjnego rozpadu cząstek fazy stałej, ponieważ naprężenia wywierane na aglomeraty krzemionki są niższe od krytycznych wartości kohezji-



nych. W celu określenia ilości fragmentów powstających w wyniku zderzeń aglomeratów, mierzono wartość transmitancji optycznej układu ( $T$ ), zakładając, że ilość nowo powstałych agregatów jest proporcjonalna do wartości  $T$ . Przeprowadzone pomiary potwierdziły, że częstotliwość zderzeń ( $C$ ) rośnie wraz ze wzrostem koncentracji aglomeratów:

$$C = 32(\dot{\gamma} R^3 n)/3 \quad (8)$$

gdzie:  $\dot{\gamma}$  — szybkość ścinania,  $R$  — promień pierwotnego aglomeratu,  $n$  — ilość cząstek w jednostce objętości.

Jak należało się spodziewać wartość  $C$  rośnie nie tylko wraz ze zwiększeniem stopnia napełnienia, ale i ze wzrostem szybkości ścinania.

#### PODSUMOWANIE

Dyspergowanie napełniacza jest zjawiskiem złożonym, będącym wypadkową wielu czynników materiałowych i przetwórczych: rodzaju napełniacza, budowy kauczuku, oraz warunków prowadzenia procesu mieszania. Ważną rolę odgrywa zwilżalność cząstek fazy stałej przez kauczuk i oddziaływania na granicy faz. Wspólnie z parametrami technologicznymi, decydują one o mechanizmie i efektywności infiltracji oraz o dezaglomeracji/dezagregacji cząstek napełniacza. Zjawiska towarzyszące dyspergowaniu zachodzą w skali submikronowej, a więc pomiar DI, powinien być wykonany za pomocą metod o wysokiej rozdzielczości.

W tej części artykułu omówiono zjawiska zachodzące podczas procesu sporządzania mieszanek gumowych. Zjawiska te determinują właściwości wulkanizatów i dlatego należy badać możliwości wpływania na nie w celu uzyskania materiałów o pożądanej charakterystyce [91].

#### LITERATURA

[1] Medalia A. J., Kraus G.: „Science and Technology of Rubber” (red. Mark J. E., Erman B., Eirich F. R.), wyd. II, Academic Press, San Diego 1994, str. 387—418. [2] Limper A.: „New developments in the mill room of rubber processing plants”, Materiały Konferencji Naukowo-Techn. ELASTOMERY '03 „Nauka dla Przemysłu”, Pułtusk 12—13 czerwiec 2003. [3] Coran A. Y., Donet J. B.: *Rubber Chem. Technol.* 1992, **65**, 973. [4] Wypych G.: w „Handbook of Fillers”, wyd. II, Chem. Tech. Publishing, Toronto 1999, str. 324. [5] Studebaker M. L.: w „Reinforcement of Elastomers” (red. Kraus G.), Interscience Publishers, New York—London—Sydney 1965, str. 324. [6] „Technical Bulletin of Pigments”, No. 60: „Significance and Existence of Primary Particles in Highly Dispersed Materials”, Degussa, Niemcy. [7] Mouri H.: w „Poradnik Technologia Gumy” (red. White J. R., De S. K.), Wyd. IPGum, Piastów 2003, str. 155. [8] Praca zbiorowa: „Guma. Poradnik Inżyniera i Technika” (red. Gaczyński R.), Wyd. II, WNT, Warszawa 1973, str. 7—10. [9] Zaborski

M., Baryń W., Ślusarski L.: *Polimery* 1991, **36**, 66. [10] Mehaute A. L., Gerspacher M., Tricot C.: w „Carbon Black. Science and Technology” (red. Donnet J.-B., Bansal R. C., Wang M. J.), wyd. II, Marcel Dekker Inc., New York 1993, str. 290.

[11] Raab H., Fröhlich J., Göritz D.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 2000, **53**, 137. [12] Klüppel M., Schuster R. H., Heinrich G.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, **70**, 243. [13] Leblanc J. L., Stragliati B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **63**, 959. [14] Ślusarski L., Zaborski M.: „Proc. of the Kautschuk-Herbst-Kolloquium”, DIK, Hannover 1996, A21, str. 10. [15] Leblanc J. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 1541. [16] Gerspacher M., O'Farrel C. P.: *Tire Technol. Int.* 1999, 43. [17] Lövgren P., Persson S.: *Tire Technol. Int.* 1994, 49. [18] Leblanc J. L.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 627. [19] „Proc. of the Conference on European Rubber Research” — „Practical Improvements of the Mixing Process”, Paderborn 25—26 January 2005. [20] Avalosse Th., Alsteens B., Legat V.: *Elastomery* 2005, **9**, 16.

[21] Nikiel L., Gerspacher M., Yang H., O'Farrel C. P.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 249. [22] French Standard AFNOR T45-114: „Determination du caoutchouc lie au noir de carbone”, June 1989. [23] Leblanc J. L., Hardy P.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 1991, **44**, 1119. [24] Levresse P., Feke D. L., Manas-Zloczower I.: *Polymer* 1998, **39**, 3919. [25] Choi S.-S., Kim I.-S.: *Europ. Polym. J.* 2002, **38**, 1265. [26] Kenny J. C., McBrierty V. J., Riabi Z., Douglas D. C.: *Macromolecules* 1991, **24**, 436. [27] Semaan M. E., Quarles C. A., Nikiel L.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2002, **73**, 259. [28] Pethrick R. A.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 1. [29] Botti A., Pyckhout-Hintzen W., Richter D., Straube E., Urban V., Kohlbrecher J.: *Physica B* 2000, **276/278**, 371. [30] Urban V., Botti A., Pyckhout-Hintzen W., Richter D., Straube E.: *Appl. Phys.* 2002, **A74**, 510.

[31] Schaefer D. W., Suryawanshi Ch., Pakdel P., Ilavsky J., Jemian P. R.: *Physica* 2002, **A314**, 686. [32] O'Farrel C. P., Gerspacher M., Nikiel L.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 2000, **53**, 12. [33] Noordermeer W., Fröhlich J., Hadde-man M.: „Influence of soft black on the electrical properties of rubber compound”, Materiały Konferencji Naukowo-Techn. ELASTOMERY '03 „Nauka dla Przemysłu”, Pułtusk, 12—13 czerwiec 2003. [34] Gilman J. W.: *Appl. Clay Sci.* 1999, **15**, 31. [35] Gilman J. W., Jackson C. L., Morgan A. B., Harris R. Jr., Manias E., Giannelis E. P., Wuthenow M., Hilton D., Philips S. H.: *Chem. Mater.* 2000, **12**, 1866. [36] Porter D., Metcalfe E., Thomas M. J. K.: *Fire Mater.* 2000, **24**, 45. [37] Zanetti M., Lomakin S., Camino G.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, **27**, 1. [38] Gerspacher M., Nikiel L., Yang H. H., O'Farrel C. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, **71**, 17. [39] Schmid H. M.: „Rubber technology. Processing and optimizing of rubber mixing in internal mixers”, Werner & Pfleiderer Ed., Stuttgart 1999. [40] Bhowmick A., Hall M., Benarey H.: „Rubber products, manufacturing, technology”, rozdz. 3 w „Mixing Machinery for the Rubber Industry” (red. Pohl J., Limper A.), Marcel Dekker Inc., New York—Basel—Hong Kong 2003.

- [41] Donnet J. B., Voet A.: „Carbon Black. Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement”, Marcel Dekker Inc., New York 1976. [42] Ismail H., Freakley P. K., Sheng E.: *Eur. Polym. J.* 1995, **11**, 1049. [43] Yatsuganagi F., Suzuki N., Ito M., Kaidou H.: *Polymer* 2001, **42**, 9523. [44] Wang T. K., Wang C. C., Donnet J.-B., Custodéro E., Lapra S. A.: „Proc. Kautschuk-Herbst-Kolloquium”, DIK, Hanover 30.10—01.11.2002, str. 135. [45] Klüppel M.: *Macromol. Symp.* 2003, **194**, 39. [46] Jurkowski B., Jurkowska B.: „Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki”, WNT, Warszawa 1995, str. 38. [47] *Patent niem.* DE 738 787, 1943 (2004). [48] Kodhiran Ch., White J. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 1551. [49] Leblanc J. L., Evo C., Lionnet R.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 1994, **47**, 401. [50] Cotten G. R.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **33**, 57.
- [51] „ROTOR” — Internal Progress Report: „Kinetics of Carbon Black Dispersion in an Internal Mixer Studied with the DisperGrader”, Politechnika Łódzka 25.5.2002. [52] Schuster R. H.: „Dispersion of Nano Scaled Fillers and its Impact to Elastomer Performance”, Materiały Konferencji Naukowo-Techn. ELASTOMERY '05, Warszawa, 20—21.10.2005. [53] „ROTOR” — Intermediate Report: „On description of disagglomeration and physical laws”, Politechnika Łódzka, 31.07.2002. [54] Leblanc J. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 2257. [55] Mele P., Marceau S., Brown D., De Puydt Y., Aberola N. D.: *Polymer* 2002, **43**, 5577. [56] Papirer E., Lacroix R., Donnet J. B.: *Carbon* 1996, **12**, 1521. [57] Sheng E., Sutherland J., Bradley R. H., Freakley P. K.: *Eur. Polym. J.* 1996, **1**, 35. [58] Park S.-J., Cho K.-S.: *J. Colloid Interf. Sci.* 2003, **267**, 86. [59] Zaborski M., Lipińska M.: „Properties of elastomers containing fillers modified with silanes”, Proc. of the Int. Conf. SILICA '01, Mulhouse, 3—6 September 2001. [60] Zaborski M., Ślusarski L., Vidal A.: *Polimery* 1993, **38**, 263.
- [61] Vidal A., Hao S. Z., Donnet J. B.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 2001, **54**, 159. [62] Park S.-J., Kim J.-S., Rhee K.-Y., Min B.-G.: *Mater. Phys. Mech.* 2001, **4**, 81. [63] Brinke J. W., Debnath S. C., Reuvekamp L. A. E. M., Noordermeer J. W. M.: *Composities Sci. Technol.* 2003, **63**, 1165. [64] Bondyopadhyay S., De P. P., Tripathy D. K., De S. K.: *Polymer* 1996, **2**, 353. [65] Fekete E., Pukanszky B.: *J. Colloid Interf. Sci.* 1997, **194**, 353. [66] Park S.-J., Kim J.-S.: *Carbon* 2001, **39**, 2011. [67] Meissner B., Karasek L.: *Polymer* 1998, **39**, 3083. [68] Moshev V. V., Evlampieva S. E.: *Int. J. Solids and Structures* 2003, **40**, 4549. [69] Coran A. Y., Donnet J. B.: *Rubber Chem. Technol.* 1992, **65**, 997. [70] ISO 11345 (2006): „Rubber. Assessment of carbon black and carbon black/silica dispersion — Rapid comparative methods”.
- [71] ASTM 2663: „Standard test methods for carbon black dispersion in rubber”. [72] Seyvet O., Navard P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **10**, 1627. [73] Collin V., Peuvrel-Disdier E.: *Elastomery* 2005, **9**, 9. [74] Seyvet O., Navard P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 1130. [75] Aranguren M. I., Mora E., Macosko Ch. W.: *J. Colloid. Interf. Sci.* 1997, **195**, 329. [76] Tatek Y., Pefferkorn E.: *Colloid Polym. Sci.* 2001, **279**, 1183. [77] Popovich L. L., Feke D. L., Manas-Zloczower I.: *Powder Technol.* 1999, **104**, 68. [78] Raab A. L., Manas-Zloczower I., Feke D. L.: *J. Colloid Interf. Sci.* 1997, **189**, 131. [79] Levresse P., Manas-Zloczower I., Feke D. L.: *Chem. Eng. Sci.* 2001, **56**, 3211. [80] Levresse P., Manas-Zloczower I., Feke D. L., Bomal Y., Bortzmeyer D.: *Powder Technol.* 1999, **106**, 62.
- [81] Bohin F., Feke D. L., Manas-Zloczower I.: *Powder Technol.* 1995, **83**, 159. [82] Yamada H., Manas-Zloczower I., Feke D. L.: *Chem. Eng. Sci.* 1998, **11**, 1963. [83] Yamada H., Manas-Zloczower I., Feke D. L.: *Powder Technol.* 1997, **92**, 163. [84] Biliński D., Ślusarski L., Dobrowolski O., Głab P., Dryzek E.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2004, **57**, 579. [85] Biliński D., Ślusarski L., Dobrowolski O., Głab P., Dryzek E.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2005, **58**, 239. [86] Rwei S. P., Feke D. L., Manas-Zloczower I.: *Polym. Eng. Sci.* 1991, **31**, 558. [87] Rwei S. P., Feke D. L., Manas-Zloczower I.: *Polym. Eng. Sci.* 1990, **30**, 701. [88] Astruc M., Vervoort S., Nouatin H., Coupez T., De Puydt Y., Navard P., Peuvrel-Disdier E.: *Rheologica Acta* 2003, **42**, 421. [89] Pomchaitaward C., Manas-Zloczower I., Feke D. L.: *Chemical Eng. Sci.* 2003, **58**, 1853. [90] Kao S. V., Mason S. G.: *Nature* 1975, **253**, 69.
- [91] Putman M. C., Putman J. B.: *Rubber World* 2006, **233**, 39.

Otrzymano 8 V 2006 r.