

# Wpływ procesów starzenia termo- i fotooksydacyjnego na właściwości mechaniczne magnetoreologicznych kompozytów elastomerowych

Marcin Masłowski<sup>1),\*</sup>, Marian Zaborski<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.264](http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.264)

**Streszczenie:** Zbadano wpływ procesów starzenia termo- i fotooksydacyjnego na gęstość usieciowania oraz właściwości mechaniczne kompozytów magnetoreologicznych kauczuków: etylenowo-propylenowego (EPM), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) oraz silikonowego (MVQ), napełnionych różną ilością mikrometrycznych cząstek magnetytu, z dodatkiem cieczy jonowych z grupy soli alkiloamonio-nych. Wykazano, że obecność napełniacza wpływa na zwiększenie gęstości usieciowania kompozytów oraz ich wytrzymałości na rozciąganie. Na podstawie gęstości usieciowania i właściwości mechanicznych wulkanizatów stwierdzono, że zastosowany napełniacz nie powoduje pogorszenia ich odporności na starzenie termo- i fotooksydacyjne. Dodatek do mieszanki kauczukowej cieczy jonowych z grupy soli alkiloamonio-nych, zwiększa wzmacniające działanie mikrometrycznego tlenku żelaza. Obecność cieczy jonowych w kompozytach wpływa na zwiększenie ich gęstości usieciowania, poprawę właściwości wytrzymałościowych oraz odporności na starzenie.

**Słowa kluczowe:** elastomery magnetoreologiczne, magnetyt, ciecze jonowe, starzenie termooksydacyjne, starzenie fotooksydacyjne, właściwości mechaniczne.

## Effect of thermooxidative and photooxidative aging processes on mechanical properties of magnetorheological elastomer composites

**Abstract:** The effect of thermooxidative and photooxidative aging processes on the crosslinking density and mechanical properties of ethylene-propylene (EPM), butadiene-acrylonitrile (NBR) and silicone (MVQ) magnetorheological rubber composites filled with various amounts of the micrometric magnetite particles using ionic liquids based on alkylammonium salts as additives. It was shown that the presence of the filler resulted in an increase in the crosslinking density and tensile strength of the composites. On the basis of these determinations it was found that the used filler did not deteriorate the thermo- and photooxidative aging resistance of the vulcanizates. The addition of ionic liquids based on alkylammonium salts to the rubber blend increased the reinforcing action of micrometric iron oxide. The vulcanizates containing ionic liquids showed increased crosslinking density, improved strength properties and resistance to aging processes.

**Keywords:** magnetorheological elastomers, magnetite, ionic liquids, thermooxidative aging, photooxidative aging, mechanical properties.

Magnetoreologiczne (MR) ciecze, pianki i elastomery należą do klasy materiałów inteligentnych, które w wyniku działania pola magnetycznego mogą zmieniać właściwości reologiczne w sposób ciągły, gwałtowny i odwracalny. Bazą materiałów MR jest zawiesina cząstek magnetycznie polaryzowalnych, zazwyczaj związków żelaza, w niemagnetycznym medium [1].

Elastomery magnetoreologiczne (MRE) odpowiadające na pole magnetyczne są analogami cieczy MR,

w których olej zastąpiono ośrodkiem polimerowym bądź żelem. W obu przypadkach – cieczy i elastomerów magnetoreologicznych – zjawisko fizyczne odpowiedzialne za wrażliwość na pole magnetyczne jest podobne. Mechanizm „pracy” wspomnianych rodzajów materiałów MR jednak się różni. Kompozyt elastomerowy zawsze pracuje w pierwotnym łańcuchowym uporządkowaniu cząstek, podczas gdy ciecze odpowiadające na pole magnetyczne pracują w uporządkowaniu powstałym na skutek ścinania lub płynięcia. Siłę odpowiedzi na pole magnetyczne elastomerów MRE typowo charakteryzują zmiany modułu zachowawczego oraz modułu stratności. Reakcją cieczy magnetoreologicznej na oddziaływanie pola magne-

<sup>1)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [marcin.maslowski@p.lodz.pl](mailto:marcin.maslowski@p.lodz.pl)

tycznego jest przesunięcie granicy płynięcia, natomiast elastomeru magnetoreologicznego — wzrost modułu sprężystości [1–5]. Główną zaletą MRE jest możliwość kontrolowanej zmiany modułu zachowawczego oraz kształtu po wpływie pola magnetycznego.

Rozmieszczone w ośrodku elastomerowym cząstki ferromagnetyczne porządkują się w polu magnetycznym, co wpływa na zmianę właściwości elastomeru [6].

Znane dwa typy elastomerów magnetoreologicznych różniące się właściwościami magnetycznymi, są to: elastomery z cząstkami magnetycznie miękkimi (ferroplasty) oraz elastomery z cząstkami magnetycznie twardymi (magnetoelasty) [7].

Ze względu na rodzaj siły magnetycznej spowodowanej ruchem elektronów (elektromagnetyczna lub kwantowo-mechaniczna) można wyróżnić magnesy twarde, zachowujące swoje właściwości magnetyczne nawet bez obecności pola, i magnesy miękkie — wykazujące magnetyzm tylko pod wpływem działania pola [8].

Degradacja (rozkład) polimerów zachodzi w wyniku działania wielu czynników fizycznych, chemicznych lub biologicznych: podwyższonej temperatury (degradacja termiczna), obecności powietrza/tlenu (degradacja termooksydacyjna), światła słonecznego — promieni UV/Vis (fotodegradacja), promieniowania jonizującego — promieni X,  $\gamma$  (degradacja radiacyjna), naprężeń mechanicznych, a szczególnie cyklicznie zmieniających się naprężeń dynamicznych (prowadzących do zmęczenia materiału), wpływających na pogorszenie pierwotnych właściwości użytkowych (mechanodegradacja), ultradźwięków (degradacja ultradźwiękowa), działania tlenu (cząsteczkowego, atomowego, singletowego), ozonu (degradacja oksydacyjna), wody, kwasów, zasad (degradacja hydrolityczna), czynników korozyjnych (degradacja korozyjna), czynników atmosferycznych (degradacja atmosferyczna), czynników biologicznych (biodegradacja) [9].

Pojęcie degradacji obejmuje procesy, w wyniku których następuje zarówno zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego, jak i sieciowanie bądź powstawanie struktur rozgałęzionych. W niektórych przypadkach w pierwszej fazie degradacji czynnik degradujący może — paradoksalnie — wpłynąć na poprawę pewnych właściwości materiału (na przykład wytrzymałości mechanicznej) w wyniku dodatkowego usieciowania tworzywa, na przykład pod wpływem ciepła. Dopiero w późniejszej fazie degradacji efekty zachodzących procesów, np. nadmierne usieciowanie lub zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego polimeru powodują pogorszenie badanych właściwości. Pierwsze, widoczne na powierzchni polimerów efekty zmian strukturalnych zachodzących podczas przetwórstwa, magazynowania oraz eksploatacji polimeru dotyczą barwy (np. żółknięcie) i połysku (zmatowienie) [10].

W przypadku materiałów magnetoreologicznych duża zawartość żelaza, umożliwiająca uzyskanie odpowiedniego efektu magnetoreologicznego, może nieko-

rzystnie wpływać na długotrwałą stabilność takich materiałów. Jony żelaza inicjują bowiem dysocjację wodorotlenków obecnych w elastomerach, co przyspiesza proces ich utleniania [11, 12].

Lokander, Reitberger i Standberg badali stabilność oksydacyjną kompozytów magnetoreologicznych wytworzonych z kauczuku naturalnego napełnionego cząstkami żelaza [13]. Jednoznacznie stwierdzili, że odporność na starzenie oksydacyjne takich kompozytów zmniejsza się drastycznie wraz ze wzrostem zawartości cząstek żelaza w ośrodku elastomerowym.

Kruzelak, Hudec i Dosoudil badali natomiast wpływ dodatku innego napełniacza — ferrytu strontowego ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) — na odporność kompozytów elastomerowych z kauczuku naturalnego i butadienowego [11] na działanie ozonu oraz czynników termooksydacyjnych. Autorzy wykazali, że zarówno ferryt, jak i ferryt z dodatkiem sadzy, zastosowane jako napełniacze magnetoreologiczne elastomerów, modyfikują właściwości wytworzonych kompozytów w różnorodny sposób. Na podstawie analizy krzywych termogravimetrycznych stwierdzili też, że degradacja termiczna badanych materiałów nie zależy od stężenia ferrytu w elastomerze, ani od domieszkania ferrytu sadzą. Oceniany wpływ dodatku ferrytów na odporność kompozytów z kauczuku naturalnego lub butadienowego na działanie ozonu jest niejednoznaczny.

Związki metali przejściowych to obecnie jedna z najszerszej stosowanych grup przyspieszaczy degradacji polimerowej, dzięki ich zdolności do katalizowania rozpadu wodoronadtlenków na wolne rodniki [14]. Najczęściej wykorzystywane są związki żelaza, kobaltu i magnezu. Jony żelaza szczególnie efektywnie przyspieszają proces fotodegradacji, natomiast jony magnezu i kobaltu — degradacji termicznej [15].

Analiza danych literaturowych wykazała, że obecność w materiale cząstek metalu o zmiennej wartościowości wpływa na przyspieszenie procesów starzenia termicznego, fotoooksydacyjnego czy atmosferycznego. Jak już wspomniano, w przypadku materiałów magnetoreologicznych duża zawartość cząstek żelaza jest niezbędna do uzyskania odpowiednich właściwości magnetycznych kompozytu, może ona jednak pogarszać długotrwałą stabilność termooksydacyjną takich materiałów, a więc także ich późniejszą eksploatację. Celem przedstawionej pracy była poprawa odporności wulkanizatów magnetoreologicznych, ocenianej na podstawie zmian właściwości mechanicznych, na starzenie termo- i fotoooksydacyjne.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Elastomery:

— kauczuk etylenowo-propylenowy EPM (Dutral CO 054, Montedison Ferrara, Włochy), zawartość merów

propylenowych — 40 %, lepkość wg Mooneya [ML(1+4), 125 °C] — 44;

— kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy NBR (PERBUNAN 2845 F, Lanxess, Niemcy), zawartość akrylonitrylu — 28 %, lepkość Mooneya [ML(1+4), 100 °C] — 45;

— kauczuk metylwinylosilikonowy MVQ (Polimer MV 007, Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o.o., Nowa Sarzyna, Polska), zawartość grup winylowych — 0,07 %, lepkość wg Mooneya [ML(1+4), 100 °C] — 15.

Substancje sieciujące:

— nadtlenek dikumylu DCP (Sigma Aldrich), stopień czystości 99,0 %,  $M = 270,37$  g/mol;

— siarkowy zespół sieciujący zawierający siarkę rombowa (Siarkopol), tlenek cynku (Huta Będzin), merkaptobenzotiazol MBT (Dolnośląskie Zakłady Chemiczne Organika) i stearynę (POCH).

Napełniacz:

— tlenek żelaza(II) diżelaza(III),  $Fe_3O_4$  (magnetyt, Sigma Aldrich), magnetyzacja nasycenia ok.  $100$  Am<sup>2</sup>/kg, wielkość cząstek <5 μm, gęstość 4,8–5,1 g/cm<sup>3</sup> w 25 °C.

Ciecze jonowe:

— chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy  $C_8H_{15}ClN_2$  (Sigma Aldrich);

— chlorek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy  $C_{10}H_{19}ClN_2$  (Sigma Aldrich);

— dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy  $C_{10}H_{21}N_2O_4P$  (Sigma Aldrich).

Skład typowej kompozycji mieszanki gumowej: elastomer — 100 phr, DCP — 2 phr w przypadku sieciowania nadtlenkowego (kauczuki EPM i MVQ), lub siarkowy zespół sieciujący (kauczuk NBR) — siarka 2 phr, ZnO 5 phr, MBT 2 phr, stearyna 1 phr, ciecz jonowa 2 phr,  $Fe_3O_4$  0–100 phr.

### Otrzymywanie kompozytów magnetoreologicznych

Mieszanki gumowe bez udziału cieczy jonowych wytwarzano przy użyciu walcarki laboratoryjnej. Parametry walcarki: długość walców  $L = 300$  mm, średnica walców  $D = 140$  mm, szerokość szczeliny między walcami 1,5–3 mm, szybkość obrotowa walca przedniego 16 obr/min, frykcja 1,0–1,2, średnia temperatura walców 40 °C. Kauczuk wstępnie uplastyczniano przez ok. 4 min, następnie wprowadzano pozostałe składniki. Całkowity czas sporządzania mieszanek gumowych wynosił średnio 15 min.

Mieszanki elastomerowe z dodatkiem cieczy jonowych, ze względu na osadzanie cienkiej warstwy olejistej cieczy na walcach, sporządzano za pomocą mieszarki laboratoryjnej firmy Brabender GmbH & Co. KG. Czas mieszania wynosił średnio 10 min.

Parametry mieszarki: objętość komory 80 cm<sup>3</sup>, zakres pomiarowy momentu obrotowego 0–200 Nm, stosunek obrotowy wirników 2:3, medium grzewcze olej parafinowy, masa próbki 70–80 g, temperatura komory mieszania 60 °C.

### Wulkanizacja mieszanek elastomerowych w polu magnetycznym — sporządzanie kompozytów anizotropowych

Mieszanki elastomerowe, formowane w postaci płyt o grubości ok. 7 mm, przechowywano w temperaturze pokojowej w ciągu 24 h (czas „odpoczynku” mieszanek) a następnie poddawano je wulkanizacji.

Wulkanizację mieszanek gumowych w polu magnetycznym prowadzono za pomocą magnesów samarowo-kobaltowych (o dużej wytrzymałości temperaturowej), umieszczanych między ogrzewanymi elektrycznie półkami prasy hydraulicznej. Wartość pola magnetycznego wytworzonego przez magnesy — 1 Tesla.

Odwagowaną na wadze analitycznej porcję mieszanki gumowej obkładano z dwóch stron folią teflonową, zabezpieczającą próbkę przed adhezją do metalu, po czym sieciowano ją w temp. 160 °C pod ciśnieniem 15 MPa, w czasie określonym na podstawie pomiarów reometrycznych.

### Starzenie termooksydacyjne wulkanizatów

Wytworzone wulkanizaty umieszczano w suszarce serii FD firmy Binder, a następnie poddawano działaniu temperatury. Badania prowadzono wg normy PN-82/C-04216 w temp. 110 °C, w ciągu 7 dni.

### Starzenie fotoooksydacyjne wulkanizatów

Płytki zwulkanizowanych kompozytów kauczukowych poddawano działaniu promieni ultrafioletowych generowanych przez aparat UV2000, firmy Atlas w ciągu 5 dni.

Parametry procesu:

— symulacja dzienna: moc UV 0,7 W/m<sup>2</sup>, temperatura 60 °C, czas symulacji 8 h;

— symulacja nocna: moc UV 0,0 W/m<sup>2</sup>, temperatura 50 °C, czas symulacji 4 h.

### Metodyka badań

— Gęstość węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów wyznaczano metodą pęcznienia równowagowego zgodnie z normą PN-74/C-04236, stosując toluen jako rozpuszczalnik. Gęstość usieciowania obliczono wg wzoru Flory’ego-Rehnera [16] z wykorzystaniem parametrów oddziaływań polimer–rozpuszczalnik, uzyskanych z wcześniejszych pomiarów:  $\mu = 0,425 + 0,340 V_r$  dla oddziaływań kauczuk etylenowo-propylenowy/toluen w temp. 25 °C,  $\mu = 0,381 + 0,671 V_r$  dla oddziaływań kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy/toluen w temp. 25 °C,  $\mu = 0,45$  dla oddziaływań kauczuk silikonowy/toluen w temp. 25 °C.

— Badania wytrzymałości na rozciąganie ( $TS$ ) i wydłużenia względnego przy zerwaniu ( $EB$ ) wulkanizatów prowadzono za pomocą maszyny wytrzymałoś-

ciowej firmy Zwick, model 1435, zgodnie z normą PN-ISO 37:1998, z zastosowaniem siły wstępnej 0,1 N i prędkości rozciągania 500 mm/min. Przedstawione wyniki są medianą z 5 prób. Zastosowano próbki w postaci wiosełek typu W-2, o grubości ok. 1 mm i szerokości 4 mm.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Wpływ procesów starzenia na gęstość usieciowania kompozytów elastomerowych

Tabele 1–3 przedstawiają wyniki badań pęcznienia równowagowego i gęstości usieciowania kompozytów kauczuków: etylenowo-propylenowego, butadieno-akrylonitrylowego i silikonowego, z różną zawartością magnetytu przed i po procesie starzenia.

**T a b e l a 1.** Pęcznienie równowagowe i gęstość usieciowania wulkanizatów kauczuku etylenowo-propylenowego z różną zawartością magnetytu, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 1.** Equilibrium swelling and crosslinking density of ethylene-propylene rubber vulcanizates with various content of magnetite, subjected to aging processes

Zawartość magnetytu phr	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>
	przed starzeniem		po starzeniu termooksydacyjnym		po starzeniu fotoooksydacyjnym	
0	2,60	7,5	3,03	6,5	3,09	6,4
60	2,41	8,3	2,87	7,2	2,96	7,0
80	2,42	8,3	2,68	7,5	2,75	7,3
100	2,40	8,4	2,49	8,3	2,53	8,0

$Q_z$  – zredukowane (o udział napełniacza) pęcznienie równowagowe w toluenie [-],  $v_e$  – gęstość usieciowania wulkanizatów (mol/cm<sup>3</sup>).

$Q_z$  – reduced (of the filler content) equilibrium swelling in toluene [-],  $v_e$  – the crosslinking density of the vulcanizates (mol/cm<sup>3</sup>).

**T a b e l a 2.** Pęcznienie równowagowe i gęstość usieciowania wulkanizatów kauczuku butadieno-akrylonitrylowego z różną zawartością magnetytu, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 2.** Equilibrium swelling and crosslinking density of butadiene-acrylonitrile rubber vulcanizates with various content of magnetite, subjected to aging processes

Zawartość magnetytu phr	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>
	przed starzeniem		po starzeniu termooksydacyjnym		po starzeniu fotoooksydacyjnym	
0	2,39	6,8	2,40	6,9	2,42	6,7
60	1,97	7,9	2,05	7,8	2,24	7,3
80	1,85	8,4	1,80	8,6	1,93	7,9
100	1,39	11,3	1,50	10,1	1,67	9,4

Zestawione wartości wykazują, że dodatek mikro-metrycznych cząstek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powoduje wzrost gęstości usieciowania wulkanizatów, niezależnie od rodzaju użytego kauczuku, w porównaniu z gęstością sieciowania próbki nienapełnionej.

**T a b e l a 3.** Pęcznienie równowagowe i gęstość usieciowania wulkanizatów z kauczuku silikonowego z różną zawartością magnetytu, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 3.** Equilibrium swelling and crosslinking density of silicone rubber vulcanizates with various content of magnetite, subjected to aging processes

Zawartość magnetytu phr	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>
	przed starzeniem		po starzeniu termooksydacyjnym		po starzeniu fotoooksydacyjnym	
0	2,08	21,0	2,22	18,4	2,01	26,3
60	1,43	43,8	1,59	36,3	1,36	50,8
80	1,26	55,6	1,64	40,1	1,21	58,5
100	1,21	60,0	1,35	53,5	1,13	61,6

W przypadku wszystkich wytworzonych wulkanizatów – niezależnie od rodzaju ośrodka elastomerowego – zwiększenie udziału magnetytu wpływa na sukcesywny wzrost stężenia węzłów sieci w kompozycie.

Przeprowadzone procesy starzeniowe nie powodują istotnych zmian w gęstości sieci przestrzennej badanych wulkanizatów. Działanie zarówno temperatury, jak i promieniowania ultrafioletowego wywołuje tylko niewielką zmianę wartości pęcznienia równowagowego i gęstości usieciowania, z zachowaniem tendencji wzrostu wartości wraz z udziałem magnetytu w wulkanizatach.

Na podstawie badań pęcznienia równowagowego można wnioskować, że otrzymane kompozyty magneto-reologiczne są odporne na starzenie termo- i fotoooksydacyjne.

### Wpływ procesów starzenia na właściwości mechaniczne kompozytów elastomerowych

W tabelach 4–6 zamieszczono wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu przed i po procesie starzenia, a rys. 1–3 przedstawiają współczynniki starzenia termicznego ( $K_{term.}$ ) i fotoooksydacyjnego ( $K_{UV}$ ) – obliczone wg równania (1) – wulkanizatów kauczuków EPM, NBR i MVQ z udziałem cząstek magnetytu żelaza (0–100 phr).

$$K = \frac{TSst \cdot EBst}{TS \cdot EB} \quad (1)$$

gdzie:  $TSst$  – wytrzymałość na rozciąganie (MPa),  $EBst$  – wydłużenie względne przy zerwaniu (%) wulkanizatu po starzeniu,  $TS$  – wytrzymałość na rozciąganie (MPa),  $EB$  – wydłużenie względne przy zerwaniu (%) wulkanizatów przed starzeniem.

**T a b e l a 4.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku etylenowo-propylenowego napełnionych cząstkami magnetytu, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 4.** Mechanical properties of ethylene-propylene rubber vulcanizates filled with magnetite particles, subjected to aging processes

Zawartość magnetytu, phr	TS MPa	EB %	TS <sub>term.</sub> MPa	EB <sub>term.</sub> %	TS <sub>UV</sub> MPa	EB <sub>UV</sub> %
0	1,3	324	1,1	290	1,2	301
60	6,9	679	6,4	639	6,2	599
80	9,5	639	8,9	575	9,5	638
100	9,4	572	8,5	487	8,9	502

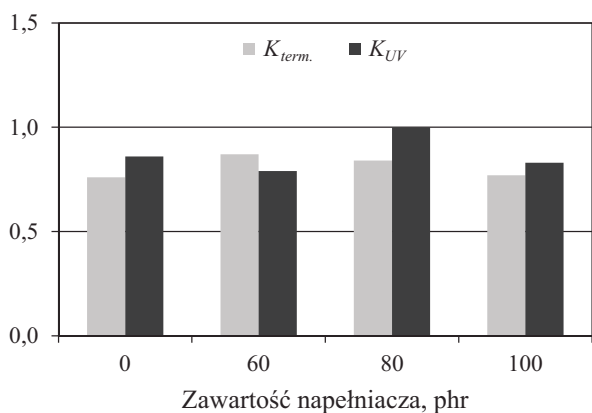
TS/TS<sub>term.</sub>/TS<sub>UV</sub> – wytrzymałość na rozciąganie przed starzeniem/po starzeniu termooksydacyjnym/po starzeniu UV, EB/EB<sub>term.</sub>/EB<sub>UV</sub> – wydłużenie przy zerwaniu przed starzeniem/po starzeniu termooksydacyjnym/po starzeniu UV.

TS/TS<sub>term.</sub>/TS<sub>UV</sub> – tensile strength before aging/after thermooxidative aging/after UV aging (MPa), EB/EB<sub>term.</sub>/EB<sub>UV</sub> – elongation at break before aging/after thermooxidative aging/after UV aging (%).

**T a b e l a 5.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego napełnionych cząstkami magnetytu, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 5.** Mechanical properties of butadiene-acrylonitrile rubber vulcanizates filled with magnetite particles, subjected to aging processes

Zawartość magnetytu, phr	TS MPa	EB %	TS <sub>term.</sub> MPa	EB <sub>term.</sub> %	TS <sub>UV</sub> MPa	EB <sub>UV</sub> %
0	4,1	394	3,5	396	3,9	369
60	7,2	688	5,6	564	5,6	610
80	4,2	525	4,6	375	4,1	378
100	5,2	507	5,2	462	5,2	481



**Rys. 1.** Współczynniki starzenia termooksydacyjnego ( $K_{term.}$ ) i fotoooksydacyjnego ( $K_{UV}$ ) wulkanizatów kauczuku etylenowo-propylenowego z różną zawartością magnetytu

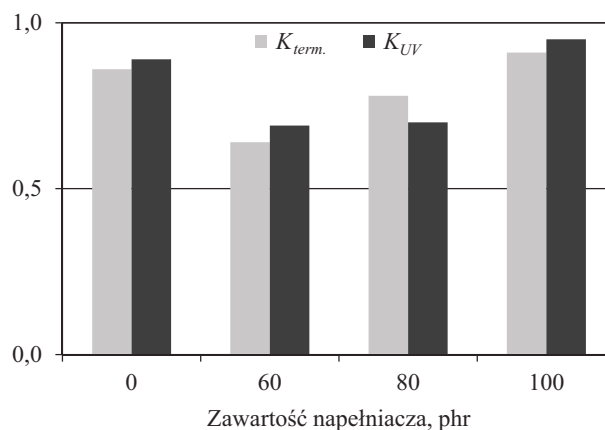
**Fig. 1.** Thermooxidative ( $K_{term.}$ ) and photooxidative ( $K_{UV}$ ) aging factors of ethylene-propylene rubber vulcanizates with various content of magnetite

**T a b e l a 6.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku silikonowego napełnionych cząstkami magnetytu, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 6.** Mechanical properties of silicone rubber vulcanizates filled with magnetite particles, subjected to aging processes

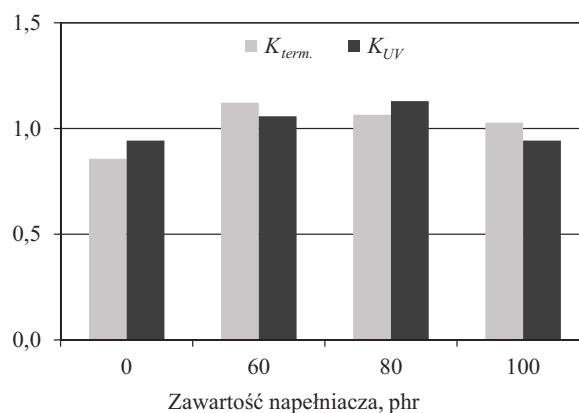
Zawartość magnetytu, phr	TS MPa	EB %	TS <sub>term.</sub> MPa	EB <sub>term.</sub> %	TS <sub>UV</sub> MPa	EB <sub>UV</sub> %
0	2,7	468	2,5	433	2,6	458
60	3,1	445	3,3	469	3,2	456
80	3,6	415	3,7	430	3,8	444
100	4,2	380	4,1	400	4,4	342

Uzyskane wyniki wskazują, że dodatek mikrometrycznych cząstek magnetytu powoduje poprawę właści-



**Rys. 2.** Współczynniki starzenia termooksydacyjnego ( $K_{term.}$ ) i fotoooksydacyjnego ( $K_{UV}$ ) wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego z różną zawartością magnetytu

**Fig. 2.** Thermooxidative ( $K_{term.}$ ) and photooxidative ( $K_{UV}$ ) aging factors of butadiene-acrylonitrile rubber vulcanizates with various content of magnetite



**Rys. 3.** Współczynniki starzenia termooksydacyjnego ( $K_{term.}$ ) i fotoooksydacyjnego ( $K_{UV}$ ) wulkanizatów kauczuku silikonowego z różną zawartością magnetytu

**Fig. 3.** Thermooxidative ( $K_{term.}$ ) and photooxidative ( $K_{UV}$ ) aging factors of silicone rubber vulcanizates with various content of magnetite

wości mechanicznych badanych wulkanizatów, niezależnie od rodzaju kauczuku. Odzwierciedleniem polepszenia właściwości wytrzymałościowych jest wzrost wytrzymałości na rozciąganie.

W przypadku wulkanizatów kauczuku butadieno-wo-akrylonitrylowego wytrzymałość na rozciąganie próbek rośnie z udziałem napełniacza, gdy jego wartość jest większa niż 60 phr – maleje do wartości mniejszej od wytrzymałości kauczuku nienapełnionego (tabela 5).

Elastyczność wszystkich wulkanizatów, mierzona wartością wydłużenia przy zerwaniu, zwiększa się ze wzrostem zawartości cząstek magnetytu.

W świetle dotychczas publikowanych danych naukowych otrzymane wyniki dotyczące właściwości mechanicznych wulkanizatów kauczuków napełnionych cząstkami  $Fe_3O_4$  poddanych procesom starzenia termooksydacyjnego lub fotoooksydacyjnego, są bardzo interesujące.

Jak wiadomo, wszystkie zastosowane w tej pracy kauczuki zalicza się do grupy materiałów odpornych na procesy starzeniowe, różnice polegały na sposobie wykorzystywania metali przejściowych jako przyspieszaczy procesu degradacji elastomerów. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić jednoznacznie, że dodatek do kauczuków mikrometrycznych cząstek  $Fe_3O_4$  nie powoduje pogorszenia właściwości mechanicznych wytworzonych wulkanizatów. Wartości *TS* i *EB* próbek, oznaczane po procesie starzenia, nie różnią się w sposób istotny od wartości odpowiadających próbkom przed starzeniem, zarówno termo-, jak i fotoooksydacyjnym. Potwierdzają to także obliczone wartości współczynników starzenia, oscylujące wokół jedności, niezależnie od rodzaju kauczuku. Najprawdopodobniej na powierzchni przygotowanych próbek wulkanizatów nie są obecne jony żelaza  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ , wykazujące zdolność do przyspieszania starzenia materiałów gumowych.

### Wpływ cieczy jonowych na gęstość usieciowania wulkanizatów elastomerowych z dodatkiem mikrometrycznych cząstek $Fe_3O_4$

W tabelach 7–9 umieszczono wartości pęcznienia równowagowego i gęstości usieciowania – przed i po procesie starzenia – wulkanizatów kauczuków etyleno-wo-propylenowego, butadieno-wo-akrylonitrylowego i silikonowego, zawierających 60 phr cząstek magnetytu i dodatek cieczy jonowych.

Oznaczone wartości pęcznienia równowagowego wskazują, że dodatek wybranych cieczy jonowych powoduje wzrost gęstości usieciowania wulkanizatów, niezależnie od rodzaju kauczuku, w porównaniu do gęstości usieciowania kompozytów z udziałem tylko cząstek magnetytu.

Stwierdzono, że wulkanizaty zawierające cieczy jonowe wykazują odporność na przeprowadzone procesy starzenia termo- oraz fotoooksydacyjnego. Gęstości sieci przestrzennej wulkanizatów z dodatkiem soli alkiloamo-

**T a b e l a 7.** Pęcznienie równowagowe i gęstość usieciowania wulkanizatów kauczuku etyleno-wo-propylenowego napełnionego 60 phr cząstek magnetytu, z dodatkiem cieczy jonowych, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 7.** Equilibrium swelling and crosslinking density of ethylene-propylene rubber vulcanizates with magnetite filler (60 phr) and ionic liquid additives, subjected to aging processes

Rodzaj cieczy jonowej	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>
	przed starzeniem		po starzeniu termooksydacyjnym		po starzeniu fotoooksydacyjnym	
–	2,41	8,3	2,57	7,2	2,46	8,2
BMIMCl	1,80	16,1	1,84	15,4	1,98	13,3
HMIMCl	1,84	15,3	1,82	15,6	1,96	13,4
EMIMDEP	1,94	13,6	1,61	18,3	1,79	16,7

BMIMCl – chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, HMIMCl – chlorek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, EMIMDEP – dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy.

BMIMCl – 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, HMIMCl – 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride, EMIMDEP – 1-ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate.

**T a b e l a 8.** Pęcznienie równowagowe i gęstość usieciowania wulkanizatów kauczuku butadieno-wo-akrylonitrylowego napełnionego 60 phr cząstek magnetytu z dodatkiem cieczy jonowych, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 8.** Equilibrium swelling and cross-linking density of butadiene-acrylonitrile rubber vulcanizates with magnetite filler (60 phr) and ionic liquids additives, subjected to aging processes

Rodzaj cieczy jonowej	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>
	przed starzeniem		po starzeniu termooksydacyjnym		po starzeniu fotoooksydacyjnym	
–	1,97	8,0	2,05	7,4	2,04	7,5
BMIMCl	1,06	16,9	1,18	14,0	1,25	12,8
HMIMCl	1,17	14,4	1,26	12,6	1,12	15,6
EMIMDEP	1,20	13,9	1,23	13,4	1,39	11,6

**T a b e l a 9.** Pęcznienie równowagowe i gęstość usieciowania wulkanizatów kauczuku silikonowego napełnionego 60 phr cząstek magnetytu z dodatkiem cieczy jonowych, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 9.** Equilibrium swelling and crosslinking density of silicone rubber vulcanizates with magnetite filler (60 phr) and ionic liquids additives, subjected to aging processes

Rodzaj cieczy jonowej	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>	$Q_z$	$v_e \cdot 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>
	przed starzeniem		po starzeniu termooksydacyjnym		po starzeniu fotoooksydacyjnym	
–	1,43	43,8	1,49	39,3	1,46	41,8
BMIMCl	1,14	67,0	1,16	63,0	1,24	51,2
HMIMCl	0,93	69,0	1,29	49,4	1,12	61,1
EMIMDEP	1,27	54,8	1,09	67,1	1,21	58,7

niowych poddanych procesom starzenia nie różnią się w istotnym stopniu od wartości  $v_e$  wulkanizatów przed starzeniem.

### Wpływ cieczy jonowych na właściwości mechaniczne wulkanizatów elastomerowych z dodatkiem mikrometrycznych cząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4$

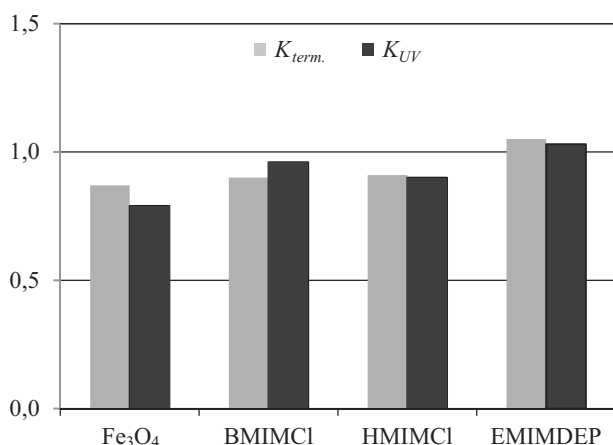
W tabelach 10–12 oraz na rysunkach 4–6 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu, przed i po starzeniu termo- oraz fotooksydacyjnym, a także współczynniki starzenia —  $K_{term.}$  i  $K_{UV}$  wulkanizatów kauczuków EPM, NBR i MVQ napełnionych cząstkami magne-tytu (60 phr), z dodatkiem wybranych cieczy jonowych.

**T a b e l a 10.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku etylenowo-propylenowego z dodatkiem 60 phr cząstek magne-tytu i cieczy jonowych, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 10.** Mechanical properties of ethylene-propylene rubber vulcanizates with magnetite filler (60 phr) and ionic liquids additives, subjected to aging processes

Rodzaj cieczy jonowej	TS MPa	EB %	$TS_{term.}$ MPa	$EB_{term.}$ %	$TS_{UV}$ MPa	$EB_{UV}$ %
—	6,9	679	6,4	639	6,2	599
BMIMCl	7,7	546	8	475	7,8	520
HMIMCl	8	577	7,8	539	7,7	542
EMIMDEP	7,6	578	7,9	608	7,8	578

Dodatek soli alkiloamoniowych wpływa na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie badanych wulkanizatów, w porównaniu z wartościami wytrzymałości wul-



**Rys. 4.** Współczynniki starzenia termooksydacyjnego ( $K_{term.}$ ) i fotooksydacyjnego ( $K_{UV}$ ) wulkanizatów kauczuku etylenowo-propylenowego napełnionych magne-tytem z dodatkiem cieczy jonowych

**Fig. 4.** Thermooxidative ( $K_{term.}$ ) and photooxidative ( $K_{UV}$ ) aging factors of ethylene-propylene rubber vulcanizates with magnetite filler and ionic liquids additives

kanizatów z dodatkiem tylko napełniacza. Można więc stwierdzić, że zastosowane cieczy jonowe zwiększają wzmacniające działanie cząstek magne-tytu.

**T a b e l a 11.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego z dodatkiem 60 phr cząstek magne-tytu i cieczy jonowych, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 11.** Mechanical properties of butadiene-acrylonitrile rubber vulcanizates with magnetite filler (60 phr) and ionic liquids additives, subjected to aging processes

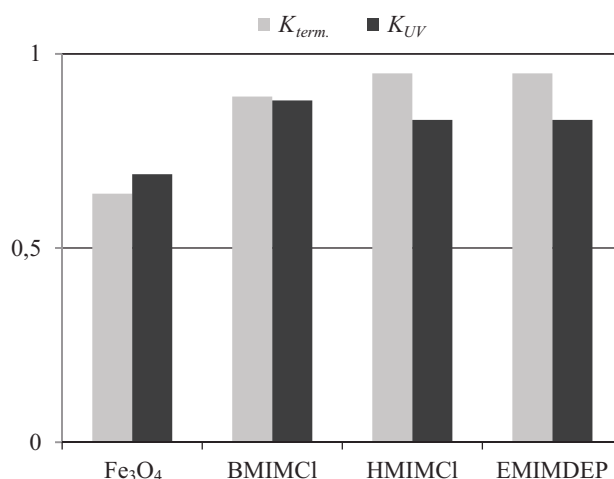
Rodzaj cieczy jonowej	TS MPa	EB %	$TS_{term.}$ MPa	$EB_{term.}$ %	$TS_{UV}$ MPa	$EB_{UV}$ %
—	7,2	688	5,6	564	5,6	610
BMIMCl	9,3	391	8,8	366	9,1	350
HMIMCl	10,4	322	10,1	315	9,4	295
EMIMDEP	10	431	9,9	415	9,6	371

**T a b e l a 12.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku silikonowego z dodatkiem 60 phr cząstek magne-tytu i cieczy jonowych, poddanych procesom starzenia

**T a b l e 12.** Mechanical properties of silicone rubber vulcanizates with magnetite filler (60 phr) and ionic liquids additives, subjected to aging processes

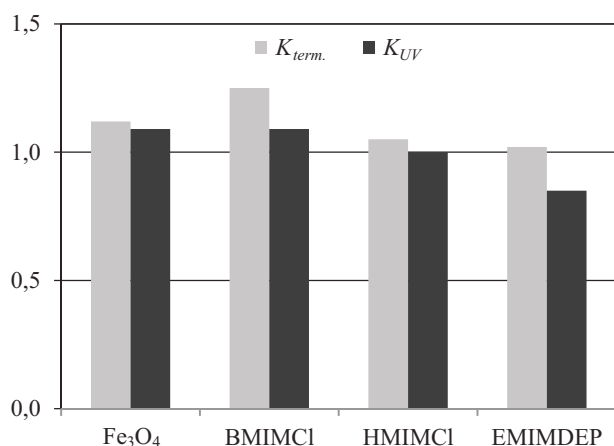
Rodzaj cieczy jonowej	TS MPa	EB %	$TS_{term.}$ MPa	$EB_{term.}$ %	$TS_{UV}$ MPa	$EB_{UV}$ %
—	3,1	445	3,3	469	3,2	480
BMIMCl	4,3	481	4,7	548	4,2	539
HMIMCl	4,3	475	4,4	488	4,3	476
EMIMDEP	4,2	469	4,1	489	3,9	430

Kompozyty magnetoreologiczne z dodatkiem cieczy jonowych, niezależnie od rodzaju kauczuku, nie wyka-



**Rys. 5.** Współczynniki starzenia termooksydacyjnego ( $K_{term.}$ ) i fotooksydacyjnego ( $K_{UV}$ ) wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego napełnionych magne-tytem z dodatkiem cieczy jonowych

**Fig. 5.** Thermooxidative ( $K_{term.}$ ) and photooxidative ( $K_{UV}$ ) aging factors of butadiene-acrylonitrile rubber vulcanizates with magnetite filler and ionic liquids additives



Rys. 6. Współczynniki starzenia termooksydacyjnego ( $K_{term}$ ) i fotoooksydacyjnego ( $K_{UV}$ ) wulkanizatów kauczuku silikonowego napełnionych magnetytem z dodatkiem cieczy jonowych  
 Fig. 6. Thermooxidative ( $K_{term}$ ) and photooxidative ( $K_{UV}$ ) aging factors of silicone rubber vulcanizates with magnetite filler and ionic liquids additives

zują tendencji do degradacji, o czym świadczą oznaczone wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu badanych próbek, a także wartości wskaźników  $K_{term}$  oraz  $K_{UV}$  oscylujące w granicach jedności.

#### WNIOSKI

– Dodatek mikrometrycznych cząstek magnetytu wpływa na zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatów kauczuku EPM, NBR i MVQ, a także poprawę ich właściwości mechanicznych.

– Zastosowany mikrometryczny Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nie powoduje pogorszenia stabilności termo- i fotoooksydacyjnej wulkanizatów, czego dowodem są wartości ich wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu mierzone przed i po procesie starzenia a także bliskie jedności wartości współczynników starzenia, niezależnie od rodzaju kauczuku.

– Dodatek do kompozytów magnetoreologicznych cieczy jonowych zwiększa wzmacniające działanie cząstek magnetytu, wpływa także na wzrost gęstości usieciowania badanych wulkanizatów.

Udział cieczy jonowych w wulkanizatach kauczuków EPM, NBR i MVQ napełnionych cząstkami magnetytu powodował zwiększenie odporności otrzymanych materiałów na zastosowane procesy starzeniowe.

#### LITERATURA

- [1] Li W.H., Zhang X.Z., Du H.: "Magnetorheological elastomers and their applications" w "Advances in Elastomer I" (red. Visakh P.M.), Springer Berlin Heidelberg 2013, str. 357–374. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3\\_12](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3_12)
- [2] Milecki A., Hauke M.: *Mechanical Systems and Signal Processing* **2012**, 28, 528. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ymsp.2011.11.008>
- [3] Li W., Zhou Y., Tian T., Alici G.: *Frontiers of Mechanical Engineering* **2010**, 5 (3), 341. <http://dx.doi.org/10.1007/s11465-010-0096-8>
- [4] Wang X.J., Gordaninejad F.: *Proceedings of the ASME conference on smart materials, adaptive structures and intelligent systems* **2009**, str. 869–874.
- [5] Lu X., Qiao X., Watanabe H. i in.: *Rheologica Acta* **2012**, 51 (1), 37. <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-011-0582-x>
- [6] Boczkowska A., Awietjan S.: *Polimery* **2009**, 54, 26.
- [7] Danas K., Kankanala S.V., Triantafyllidis N.: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2012**, 60, 2869. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2011.09.006>
- [8] Borin D.Y., Stepanov G.V., Odenbach S.: *Journal of Physics: Conference Series* **2013**, 412, 012040. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/412/1/012040>
- [9] Shanti K.: *International Journal of Mathematical Sciences, Technology and Humanities* **2013**, 82, 937.
- [10] Praca zbiorowa: „Starzenie i stabilizacja polimerów” (red. Nejman M.B.), WNT, Warszawa 1996.
- [11] Kruželák J., Hudec I., Dosoudil R.: *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 921. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2012.03.025>
- [12] Zhang W., Gong X.L., Jiang W.Q., Fan Y.C.: *Smart Materials and Structures* **2010**, 19, 085008. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/19/8/085008>
- [13] Lokander M., Reitberger T., Standberg B.: *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 86, 467. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2004.05.019>
- [14] Eyenga I.I., Focke W.W., Prinsloo L.C., Tolmay A.T.: *Macromolecular Symposia* **2002**, 178, 139. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900\(200202\)178:1%3C139::AID-MA-SY139%3E3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900(200202)178:1%3C139::AID-MA-SY139%3E3.0.CO;2-I)
- [15] Ammala A., Bateman S., Dean K. i in.: *Progress in Polymer Science* **2011**, 36, 1015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>
- [16] Flory P.J., Rehner J.: *Journal of Chemical Physics* **1943**, 11, 521. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1723791>

Otrzymano 1 IV 2014 r.