

Kompozyty elastomerowe zawierające ciecze jonowe

Magdalena Maciejewska^{1), *)}, Alicja Krzywania-Kaliszewska¹⁾, Marian Zaborski¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.501](https://doi.org/10.14314/polimery.2015.501)

Streszczenie: Ciecze jonowe w postaci soli benzyloimidazoliowych, alkilopirydyniowych, alkilopiroli-dyniowych i alkilopiperidyniowych zastosowano jako substancje zwiększające stopień zdyspergowania nanocząstek aktywatora wulkanizacji (tlenku cynku) i napełniacza (krzemionki) w elastomerze butadie-nowo-styrenowym (SBR). W celu zmniejszenia zawartości tlenku cynku w wyrobach gumowych, za-miast tradycyjnego mikrometrycznego ZnO, zastosowano cząstki tlenku cynku o wymiarach nanome-trycznych. Dodatek do mieszanek kauczukowych cieczy jonowych pozwolił na otrzymanie jednorodnej dyspersji nanocząstek w SBR. Dzięki temu uzyskano skrócenie czasu i obniżenie temperatury wulkani-zacji oraz zwiększenie gęstości usieciowania, stabilności termicznej i odporności na starzenie pod wpły-wem promieniowania UV wytworzonych wulkanizatów. Wulkanizaty te charakteryzowały się o 60 % mniejszą zawartością tlenku cynku niż próbki referencyjne.

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, elastomer butadienowo-styrenowy, stopień zdyspergowania.

Elastomer composites containing ionic liquids

Abstract: Ionic liquids (ILs), such as benzyloimidazolium, alkylpyrrolidinium, alkylpyridinium and al-kylpiperidinium salts, were applied to improve the degree of dispersion of vulcanization activator nano-particles (zinc oxide) and silica filler in butadiene-styrene elastomer (SBR). In order to reduce the amount of zinc oxide in rubber products, nanosized zinc oxide was used instead of traditional microsized ZnO activator. It was found that the addition of ILs to rubber compounds allowed the formation of homoge-nous dispersion of nanoparticles in SBR, resulting in a shortened vulcanization time and decreased vul-canization temperature as well as increased crosslink density, thermal stability and resistance to UV age-ing compared to traditional vulcanizates. Moreover, the amount of zinc oxide in rubber compounds was reduced by 60 % in comparison with reference samples containing micrometer-sized ZnO.

Keywords: ionic liquids, butadiene-styrene elastomer, dispersion degree.

Zastosowanie dodatku napełniaczy wzmacniających do elastomerów pozwala na otrzymanie wyrobów gu-mowych o żądanej wytrzymałości na rozciąganie, odpor-ności na ścieranie i twardości. Podstawowym warunkiem uzyskania wzmocnienia jest wytworzenie jednorodnej dyspersji cząstek napełniacza w ośrodku elastomero-wym, skutkujące efektywnymi oddziaływaniami elasto-mer/napełniacz i dobrą adhezją międzyfazową [1]. W os-tatnich latach kompozyty polimerowe zawierające nano-napełniacze, takie jak: krzemionka, sadza, krzemiany warstwowe lub nanorurki węglowe, skupiają coraz więk-sze zainteresowanie dzięki swoim właściwościom – fi-zycznym i chemicznym [2–5]. Niestety, nanonapełnia-cze obdarzone znaczną energią powierzchniową wyka-zują dużą tendencję do aglomeracji w ośrodku elasto-merowym [6–8]. Uzyskanie homogenicznej dyspersji nanocząstek w elastomerze jest więc technologicznie trudne.

Tlenek cynku (ZnO) jest szeroko stosowany jako akty-wator wulkanizacji elastomerów za pomocą siarki lub donorów siarki. Wpływa na zwiększenie ilości siarki związanej, a w konsekwencji na wydajność sieciowania, skrócenie czasu wulkanizacji mieszanek elastomero-wych, poprawę ich przetwórstwa oraz właściwości użyt-kowych wulkanizatów. Mimo jednak tak ważnej roli tlen-ku cynku w procesie wulkanizacji, jego zawartość w wy-robach gumowych musi zostać zredukowana. Najistot-niejsza w technologii elastomerów Dyrektywa Komisji Europejskiej – 2003/105/EC – uznaje bowiem wyroby gumowe zawierające więcej niż 2,5 % mas. związków cynku za wysoce toksyczne dla ekosystemów wodnych [5]. Mechanizm wulkanizacji siarkowej [9] zakłada, że cząsteczki siarki i przyspieszaczy dyfundują w głąb elas-tomeru i adsorbują się na powierzchni tlenku cynku z utworzeniem kompleksów przejściowych. Parametrami decydującymi o aktywności ZnO w procesie wulkaniza-cji przebiegającej według takiego mechanizmu są: dys-persja w elastomerze, wielkość i morfologia cząstek, oraz wielkość i stopień rozwinięcia ich powierzchni właściwej. Zawartość jonów cynku w kompozytach elasto-merowych można ograniczać w wyniku zwiększenia

¹⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwni-ków, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

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

powierzchni kontaktu między cząstkami tlenku cynku a pozostałymi składnikami zespołu sieciującego w elastomerze, dzięki zastosowaniu nanometrycznego tlenku cynku, o wymiarach cząstek poniżej 100 nm. Duża energia powierzchniowa ZnO jest przyczyną aglomeracji nanocząstek w ośrodku elastomerowym, zmniejszającej aktywność tlenku w procesie sieciowania [6]. Uzyskanie homogenicznej dyspersji cząstek tlenku cynku w elastomerze stanowi duże wyzwanie technologiczne. Tradycyjnie w charakterze substancji dyspergującej ZnO jest używany kwas stearynowy [10]. Podczas wulkanizacji w obecności kwasu stearynowego tworzy się kompleks koordynacyjny złożony z cynku, przyspieszacza i wspomnianego kwasu tłuszczowego. Zarówno ten kompleks, jak i inne składniki zespołu sieciującego, wykazują dużą polarność i tendencję do aglomeracji w elastomerze. Przebieg procesu sieciowania i jego wydajność zależy od ruchliwości jonów cynku w kompleksie, a także od szybkości dyfuzji pozostałych składników zespołu sieciującego w elastomerze [11]. Wprowadzenie ligandów o większej sile solwacyjnej w stosunku do kationów cynku niż aniony stearylowe powinno więc wpłynąć na poprawę dyspersji składników zespołu sieciującego i kompleksu cynk-przyspieszcz, a w konsekwencji doprowadzić do zwiększenia szybkości i wydajności sieciowania.

Ciecze jonowe są coraz szerzej wykorzystywane w celu poprawy stopnia zdyspersgowania nanocząstek w polimerach [12–14]. W pracy [14] do zwiększenia stopnia zdyspersgowania sadzy w elastomerze użyto chlorku 1-allilo-3-metyloimidazoliowego. Oddziaływania elektronów π , struktur obecnych na powierzchni cząstek sadzy, z kationami cieczy jonowej zmniejszyły tendencję cząstek sadzy do aglomeracji i spowodowały utworzenie sieci napelnacza, przenikającej się z łańcuchami elastomeru. Zaobserwowano również działanie plastyfikujące chlorku 1-allilo-3-metyloimidazoliowego i wyraźne zwiększenie przewodnictwa jonowego wytworzonego

kompozytu. Sorbinian 1-metyloimidazoliowy, zastosowany jako modyfikator krzemionki w celu zwiększenia oddziaływań międzyfazowych napelnacz/SBR, wpłynął na wyraźną poprawę właściwości mechanicznych kompozytu [15]. Podobne wyniki uzyskano w przypadku metakrylanu 1-metyloimidazoliowego, który uczestniczył w kopolimeryzacji i szczepieniu na łańcuchach SBR w trakcie wulkanizacji. Skutkowało to osłabieniem oddziaływań międzycząsteczkowych w krzemionce, a tym samym zwiększeniem stopnia jej zdyspersgowania oraz poprawą właściwości mechanicznych wulkanizatów, szczególnie zdolności do tłumienia drgań [12]. Ciecze jonowe wpływają na wzrost kompatybilności nanorurek węglowych z elastomerami i stopień ich zdyspersgowania, dzięki czemu jest możliwe uzyskanie kompozytów przewodzących z kauczuku polichloroprenowego [13], mieszanin SBR z polibutadienem [16], polistyrenu [17]. W wyniku ograniczenia tendencji do aglomeracji, nanorurki węglowe tworzą w ośrodku polimerowym sieć przewodzącą, wyraźnie zwiększającą przewodnictwo kompozytu.

Zastosowanie cieczy jonowych, aktywnych w reakcjach jonowych przebiegających na granicy faz, do zwiększenia stopnia zdyspersgowania nanocząstek napelnacza, oraz tlenku cynku jako aktywatora wulkanizacji powinno więc spowodować wzrost wydajności sieciowania i skrócenie czasu wulkanizacji mieszanek elastomerowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach zastosowano elastomer butadieno-styrenowy (SBR) KER 1500, firmy Synthos-Dwory, o zawartości styrenu 22–25 % mas. Mieszanki elastomero- sieciowano za pomocą siarki z Zakładów Chemicznych Siarkopol Tarnobrzeg Sp. z o.o., z zastosowaniem

T a b e l a 1. Zastosowane ciecze jonowe

T a b l e 1. Ionic liquids used in this study

Ciecz jonowa	Symbol
Bromek 1-etylo-1-metylopirolidyniowy	EMPYROLBr
Heksafluorofosforan 1-etylo-1-metylopirolidyniowy	EMPYROLPF ₆
Chlorek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy	BMPYROLCl
Bromek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy	BMPYROLBr
Heksafluorofosforan 1-butylo-1-metylopirolidyniowy	BMPYROLPF ₆
Tetrafluoroboran 1-butylo-1-metylopirolidyniowy	BMPYROLBF ₄
Heksafluorofosforan 1-benzylo-3-metyloimidazoliowy	BenMIBF ₄
Tetrafluoroboran 1-benzylo-3-metyloimidazoliowy	BenMIPF ₆
Chlorek 1-butylo-4-metylopirydyniowy	BMPYRCl
Heksafluorofosforan 1-butylo-4-metylopirydyniowy	BMPYRPF ₆
Tetrafluoroboran 1-butylo-4-metylopirydyniowy	BMPYRBF ₄
Heksafluorofosforan 1-butylo-1-metylopiperydydniowy	BMPIPPF ₆
Tetrafluoroboran 1-butylo-1-metylopiperydydniowy	BMPIPPBF ₄

2-merkaptobenzotiazolu (MBT, Aldrich) i *N*-cykloheksylo-2-benzotiazylsulfenamidu (CBS, Aldrich) w charakterze przyspieszaczy. Tlenek cynku o wymiarach nanometrycznych (wielkość cząstek 234 nm) i powierzchni właściwej 42,5 m²/g (NZnO, Qinetiq Ltd.), alternatywnie do mikrometrycznego ZnO (wymiar cząstek 2,1 μm, powierzchnia właściwa 10,0 m²/g, Aldrich) zastosowano jako aktywator wulkanizacji. Mieszanki elastomerowe napełniano nanometryczną krzemionką (Aerosil 380, Evonic Industries). W celu poprawy stopnia zdyspersgowania cząstek składników zespołu sieciującego i napełniacza użyto cieczy jonowych (IoLiTec) o czystości 99 % i zawartości wody 2–3 % (tabela 1).

Sporządzanie mieszanek elastomerowych

Mieszanki elastomerowe o składzie podanym w tabeli 2 sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej o długości walców 330 mm i średnicy 140 mm. Szybkość obrotowa walca przedniego wynosiła 20 obr/min, frykcja 1,1, średnia temperatura walców ok. 40 °C.

T a b e l a 2. Skład mieszanek elastomerowych
T a b l e 2. Composition of elastomer compounds

Składnik	Mieszanka referencyjna R1, phr ^{a)}	Mieszanka referencyjna R2, phr	Mieszanki z cieciami jonowymi (M1–M13), phr
SBR	100	100	100
Siarka	2	2	2
MBT	1	1	1
CBS	1	1	1
Krzemionka	30	30	30
ZnO	5	—	—
NZnO	—	2	2
Ciecz jonowa	—	—	2

^{a)} phr ≡ cz. mas./100 cz. mas. kauczuku.

^{a)} phr ≡ parts by weight per hundred parts of rubber.

Wulkanizację mieszanek kauczukowych prowadzono przy użyciu prasy hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie. Probki wulkanizowano w temp. 160 °C, pod ciśnieniem 15 MPa, w czasie wyznaczonym na podstawie pomiarów reometrycznych.

Metody badań

— Właściwości reometryczne mieszanek oceniano zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994, za pomocą reometru z oscylującym rotorem typu WG-02, w temp. 160 °C. Kąt oscylacji rotora wynosił 3°, a częstotliwość oscylacji 1,7 ± 0,1 Hz.

— Zakres temperatury wulkanizacji oraz efekt cieplny procesu oznaczano z zastosowaniem różnicowego

kalorymetru skaningowego DSC1 (Mettler Toledo). Pomiar prowadzono w zakresie temp. -60 °C–250 °C, z szybkością grzania 10 °C/min.

— Gęstość usieciowania wulkanizatów określano metodą pęcznienia równowagowego, zgodnie z normą PN-74/C-04236, z wykorzystaniem wzoru Flory'ego-Rehnera [18], dla parametrów oddziaływań elastomer-rozpuszczalnik określonych wzorem $\mu = 0,37 + 0,56 V_r$, gdzie V_r oznacza udział objętościowy elastomeru w spęcznionym żelu.

— Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu próbek wulkanizatów w kształcie wiosełek typu w-3 wyznaczano zgodnie z normą PN-ISO 37:1998, za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK, model 1435.

— Proces starzenia wulkanizatów pod wpływem UV badano z zastosowaniem aparatury UV 2000 firmy Atlas, w ciągu 120 h. Stosowano dwa naprzemienne segmenty: dzienny (moc promieniowania 0,7 W/m², temp. 60 °C, czas trwania 8 h) oraz nocny (bez promieniowania UV, temp. 50 °C, czas trwania 4 h). Po procesie starzenia ponownie wyznaczono właściwości mechaniczne i gęstość usieciowania wulkanizatów. Określono współczynnik starzenia *S*, będący miarą zmiany energii deformacji materiału na skutek starzenia [równanie (1)].

$$S = \frac{(TS \cdot EB)_{\text{po starzeniu}}}{(TS \cdot EB)_{\text{przed starzeniem}}} \quad (1)$$

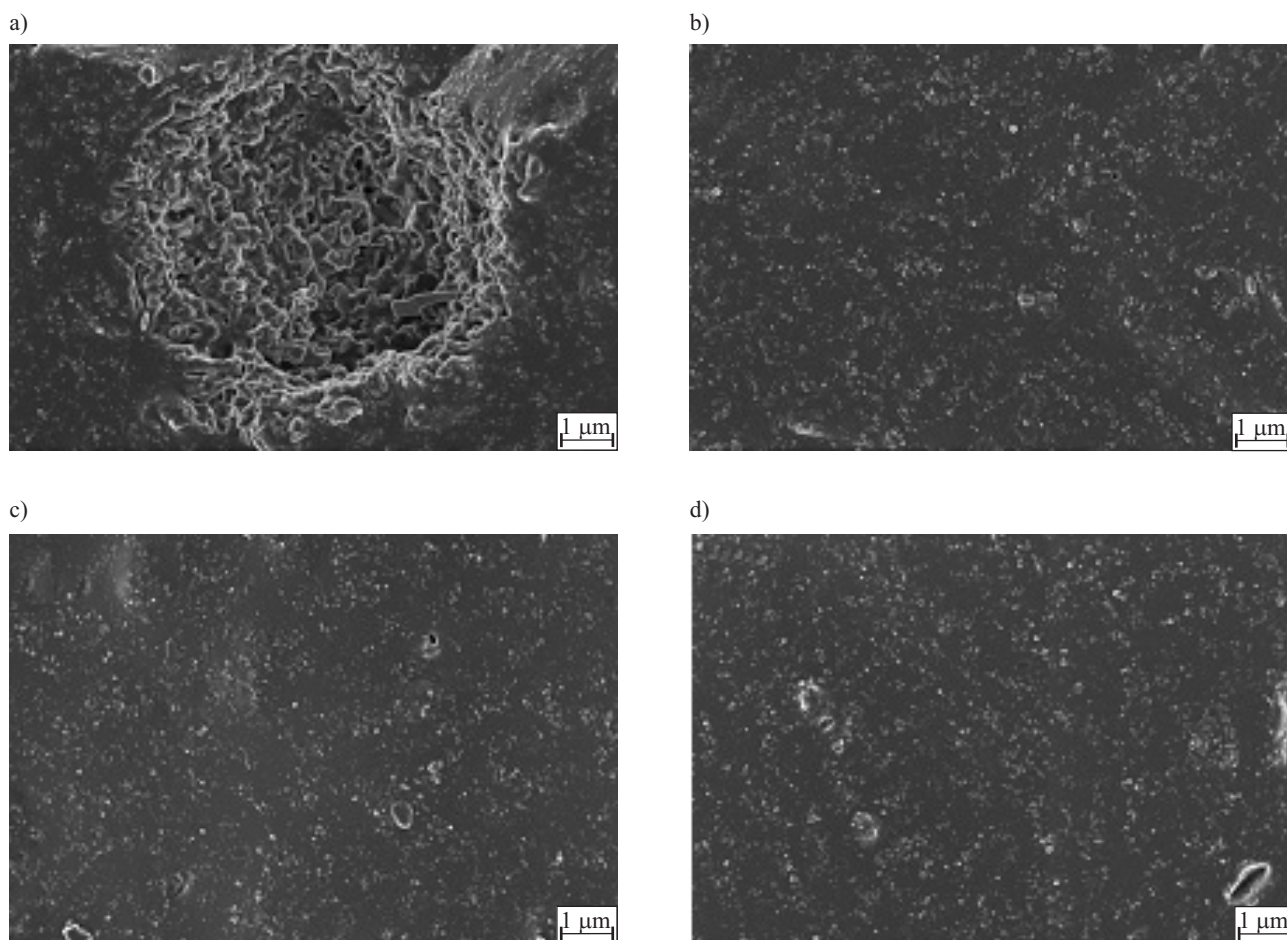
gdzie: *TS* — wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie (MPa), *EB* — względne wydłużenie odcinka pomiarowego przy zerwaniu (%).

— Stabilność termiczną wulkanizatów oznaczano za pomocą analizatora TGA/DSC1 (Mettler Toledo) skali-browanego przy użyciu standardowych wzorców (ind, cynk). Probki ogrzewano z szybkością 10 °C/min w strumieniu gazu obojętnego (argonu) o szybkości przepływu 60 cm³/min w zakresie temperatury 25–600 °C.

— Zdjęcia SEM przełomu wulkanizatów wykonano skaningowym mikroskopem elektronowym LEO 1530. Metodą spektrometrii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS) analizowano morfologię przełomów kruchych wulkanizatów otrzymanych w atmosferze ciekłego azotu. Przed pomiarem próbki napyłano węglem.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Nanometryczne cząstki tlenku cynku (NZnO) o większej energii powierzchniowej niż energia elastomeru wykazują tendencję do aglomeracji w takim ośrodku. Podobnie zachowują się cząstki siarki. Na zdjęciu SEM wulkanizatu zawierającego NZnO bez dodatku cieczy jonowej są widoczne skupiska cząstek o wielkości kilku μm (rys. 1a). Analiza EDS tego wulkanizatu wykazała, że są to aglomeraty cząstek siarki i tlenku cynku (rys. 2), możliwe też że częściowo są to cząstki siarczku cynku powstałego jako produkt uboczny wulkanizacji za pomocą siarki. Wysokie pasmo intensywności Si w widmie EDS jest charakterystyczne dla wulkanizatów napełnionych



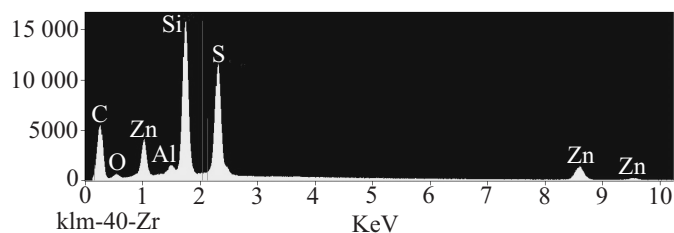
Rys. 1. Zdjęcia SEM przełomu wulkanizatów zawierających: a) NZnO bez cieczy jonowej (R2), b) NZnO + EMPYROLPF6 (M2), c) NZnO + BenMIPF6 (M8), d) NZnO + BMPYRPF6 (M10)

Fig. 1. SEM images of the fracture surfaces of vulcanizates containing: a) NZnO without ionic liquid (R2), b) NZnO and EMPYROLPF6 (M2), c) NZnO and BenMIPF6 (M8), d) NZnO and BMPYRPF6 (M10)

krzemionką. Aglomeracja cząstek zespołu sieciującego (aktywator, siarka, przyspieszacz) jest zjawiskiem niekorzystnym, ponieważ zmniejsza powierzchnię kontaktu pomiędzy aktywatorem i pozostałymi składnikami zespołu sieciującego, a tym samym ich aktywność w procesie sieciowania. Ciecze jonowe wyraźnie ograniczają podatność cząstek zespołu sieciującego do aglomeracji w SBR. Poprawiają również stopień zdyspersowania nanocząstek napełniacza (rys. 1b–d, rys. 3).

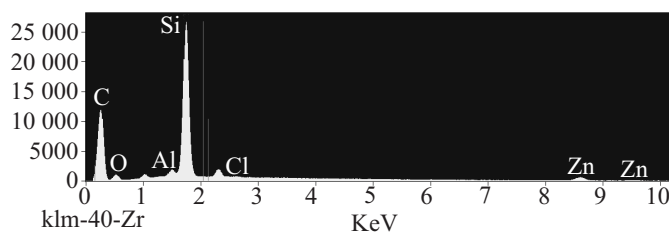
Aktywność nanometrycznego tlenku cynku oraz cieczy jonowych w procesie wulkanizacji oceniono na podstawie właściwości reometrycznych mieszanek SBR (tabela 3).

Zastosowanie zredukowanej ilości (2 phr) cząstek tlenku cynku o wymiarach nanometrycznych nie wpłynęło w istotnym stopniu na minimalny moment reometryczny, jego przyrost w toku wulkanizacji, a także czas podwulkanizacji mieszanek elastomerowych, w odnie-



Rys. 2. Widmo EDS wulkanizatu zawierającego NZnO bez cieczy jonowej (R2)

Fig. 2. EDS spectrum of vulcanizate containing NZnO without ionic liquid (R2)



Rys. 3. Widmo EDS wulkanizatu zawierającego NZnO + EMPYROLPF6 (M2)

Fig. 3. EDS spectrum of vulcanizate containing NZnO and EMPYROLPF6 (M2)

Tabela 3. Właściwości reometryczne mieszanek SBR w 160 °C
Table 3. Rheometric properties of SBR compounds at 160 °C

Symbol mieszanek	Ciecz jonowa	G_{min} dNm	ΔG dNm	t_{90} min	t_p min
R1	—	29,9	65,9	60	3,7
R2	—	32,8	63,7	37	3,6
M1	EMPYROLBr	29,5	48,9	25	2,1
M2	EMPYROLPF ₆	33,6	74,1	20	3,7
M3	BMPYROLCl	34,0	81,5	20	2,6
M4	BMPYROLBr	37,2	45,7	16	2,7
M5	BMPYROLPF ₆	34,0	73,0	20	3,4
M6	BMPYROLBF ₄	33,1	49,1	17	3,0
M7	BenMIBF ₄	32,0	54,6	15	3,2
M8	BenMIPF ₆	32,5	71,3	20	4,2
M9	BMPYRCl	31,1	76,8	17	2,2
M10	BMPYRPF ₆	31,3	78,0	15	4,1
M11	BMPYRBF ₄	28,0	53,7	13	2,2
M12	BMPIPF ₆	34,0	70,1	20	4,0
M13	BMPIBF ₄	32,0	59,3	15	2,8

G_{min} — minimalny moment obrotowy rotora w procesie wulkanizacji, ΔG — przyrost momentu obrotowego rotora, t_{90} — optymalny czas wulkanizacji mieszanek elastomerowej, t_p — czas podwulkanizacji mieszanek elastomerowej.

G_{min} — minimum rotor torque in the vulcanization process, ΔG — increment of rotor torque, t_{90} — optimum vulcanization time of elastomer compound, t_p — scorch time of elastomer compound.

sieniu do analogicznych parametrów dotyczących mieszanek elastomerowej zawierającej 5 phr mikrometrycznego ZnO. Spowodowało natomiast skrócenie optymalnego czasu wulkanizacji o 23 min. Po dodaniu cieczy jonowych nieznacznie zmienił się minimalny moment obrotowy, a więc zmiana uległa też lepkość mieszanek kauczukowych. Wpływ obecności cieczy jonowych na przyrost momentu reometrycznego, który jest pośrednią miarą stopnia usieciowania elastomeru, ściśle zależy od struktury cieczy jonowej, a zwłaszcza od rodzaju anionu. Chlorki i heksafluorofosforany powodują zwiększenie, natomiast bromki i tetrafluoroborany — zmniejszenie ΔG w stosunku do wartości ΔG mieszanek z udziałem tylko tlenku cynku. Czas podwulkanizacji mieszanek zawierających cieczy jonowe jest porównywalny, bądź nieco krótszy niż czas t_p mieszanek referencyjnych. Katalityczne oddziaływanie cieczy jonowych na proces wulkanizacji, a także wpływ na zwiększenie stopnia zdyspersjonowania nanocząstek aktywatora przejawia się w skróceniu czasu t_{90} mieszanek SBR nawet do kilkunastu minut, a także w obniżeniu temperatury, w której rozpoczyna się sieciowanie (tabela 4). W przypadku użycia soli imidazoliowych, pirydyniowych i piperydyniowych obserwuje się zmniejszenie ilości ciepła wydzielanego w procesie wulkanizacji.

Ciecze jonowe, w odróżnieniu od innych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego, wywierają korzyst-

ny wpływ na kinetykę wulkanizacji mieszanek SBR. Etery koronowe i aminy, proponowane w pracy [19], przyspieszają wprowadzenie sieciowania, ale zwiększają rewersję, w przypadku więc zredukowania ilości ZnO w mieszanek elastomerowych jest konieczne użycie substancji antyrewersyjnych.

Tabela 4. Temperatura i efekt cieplny wulkanizacji mieszanek SBR

Table 4. Temperature and heat effect of vulcanization of SBR compounds

Symbol mieszanek	Ciecz jonowa	Zakres temperatury wulkanizacji, °C	Ciepło wulkanizacji J/g
R1	—	179–232	10,0
R2	—	183–226	9,1
M1	EMPYROLBr	147–238	8,1
M2	EMPYROLPF ₆	155–238	9,8
M3	BMPYROLCl	145–238	10,5
M5	BMPYROLPF ₆	165–238	8,1
M8	BenMIPF ₆	164–232	6,5
M10	BMPYRPF ₆	155–236	4,8
M12	BMPIPF ₆	160–232	5,0

Tabela 5. Właściwości mechaniczne i gęstość usieciowania wulkanizatów SBR

Table 5. Mechanical properties and crosslink density of SBR vulcanizates

Symbol mieszanek	Ciecz jonowa	TS, MPa	EB, %	$v_t \cdot 10^{-5}$ mol/cm ³
R1	—	19,7	777	3,15
R2	—	20,1	781	3,60
M1	EMPYROLBr	17,6	534	4,77
M2	EMPYROLPF ₆	20,0	695	4,59
M3	BMPYROLCl	17,7	576	4,12
M4	BMPYROLBr	16,9	585	4,87
M5	BMPYROLPF ₆	17,2	690	4,99
M6	BMPYROLBF ₄	16,2	539	4,81
M7	BenMIBF ₄	18,2	547	4,66
M8	BenMIPF ₆	20,0	688	4,00
M9	BMPYRCl	16,7	592	4,13
M10	BMPYRPF ₆	21,6	649	4,14
M11	BMPYRBF ₄	21,7	605	3,83
M12	BMPIPF ₆	18,9	615	4,01
M13	BMPIBF ₄	13,3	518	4,38

TS — wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie, EB — wydłużenie przy zerwaniu, v_t — gęstość usieciowania.

TS — tensile strength of vulcanizates, EB — elongation at break, v_t — crosslink density.

Zredukowanie zawartości tlenku cynku nie wpłynęło wyraźnie na wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie

przy zerwaniu czy gęstość usieciowania wulkanizatów (tabela 5). Uzyskanie jednorodnej dyspersji cząstek składników zespołu sieciującego i napelnacza dzięki zastosowaniu dodatku cieczy jonowych nie spowodowało spodziewanej poprawy wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów, prawdopodobnie na skutek znacznego zwiększenia gęstości ich usieciowania, a w konsekwencji również zmniejszenia wydłużenia przy zerwaniu.

Metodą TGA oceniano wpływ dodatku cieczy jonowych na stabilność termiczną wulkanizatów (tabela 6). Jako temperaturę początku rozkładu termicznego przyjęto temperaturę odpowiadającą 2-proc. ubytkowi masy próbki (T_{02}).

T a b e l a 6. Stabilność termiczna wulkanizatów SBR oznaczona metodą TGA

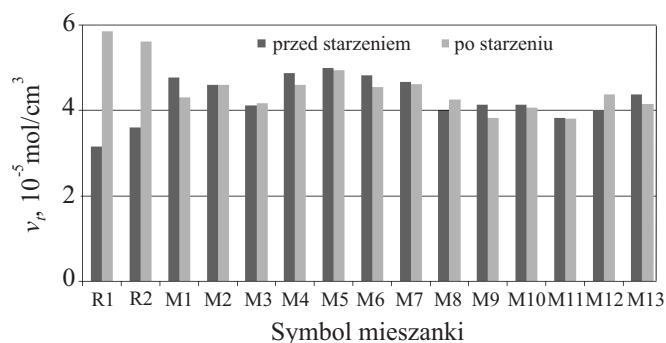
T a b l e 6. Thermal stability of SBR vulcanizates determined by TGA

Symbol mieszkanki	Ciecz jonowa	T_{02} , °C	T_{05} , °C	T_{50} , °C	Δm , %
R1	—	335	362	442	74,2
R2	—	333	360	442	76,9
M1	EMPYROLBr	358	383	459	76,2
M2	EMPYROLPF ₆	355	380	459	76,2
M3	BMPYROLCl	359	379	459	76,6
M5	BMPYROLPF ₆	362	380	459	76,2
M8	BenMIPF ₆	360	381	459	74,9
M10	BMPYRPF ₆	355	380	460	75,5
M12	BMPIPPF ₆	359	379	459	75,4

T_{02} — temperatura odpowiadająca 2-proc. ubytkowi masy próbki, T_{05} — temperatura odpowiadająca 5-proc. ubytkowi masy próbki, T_{50} — temperatura odpowiadająca 50-proc. ubytkowi masy próbki, Δm — całkowity ubytek masy próbki.

T_{02} — temperature of 2 % mass loss of the sample, T_{05} — temperature of 5 % mass loss, T_{50} — temperature of 50 % mass loss, Δm — total mass loss of the sample.

Zastosowanie cząstek tlenku cynku o wymiarach nanometrycznych nie wpłynęło na stabilność termiczną wulkanizatów SBR. Dodatek do mieszanek kauczukowych cieczy jonowych spowodował podwyższenie temperatury początku rozkładu termicznego elastomeru o ponad 20 °C w porównaniu z wartością T_{02} wulkanizatów referencyjnych. Zwiększyła się również temperatura odpowiadająca 5-proc. i 50-proc. ubytkowi masy wulkanizatów. Nie zaobserwowano natomiast wyraźnej zmiany całkowitego ubytku masy SBR w trakcie rozkładu termicznego. Wzrost stabilności termicznej może wynikać z lepszego zdyspergowania nanocząstek w ośrodku elastomerowym. Homogenicznie rozmieszczone nanocząstki napelnacza tworzą barierę ograniczającą dyfuzję gazów i gazowych produktów rozkładu termicznego i tym samym zwiększają stabilność termiczną kompozytów.



Rys. 4. Wpływ procesu starzenia UV na gęstość usieciowania (v_p) wulkanizatów SBR

Fig. 4. Effect of UV aging on the crosslink density (v_p) of SBR vulcanizates

Wyroby gumowe z SBR w trakcie użytkowania narażone są na działanie promieniowania UV. Zbadano więc wpływ dodatku nanometrycznego tlenku cynku i cieczy jonowych na odporność wulkanizatów na długotrwałe działanie promieniowania UV. Odporność na starzenie oceniono na podstawie zmiany właściwości mechanicznych oraz gęstości usieciowania wulkanizatów.

Skutkiem działania promieniowania UV na wulkanizaty SBR zawierające tlenek cynku było znaczne zwiększenie ich gęstości usieciowania. W przypadku wulkanizatów z udziałem cieczy jonowych promieniowanie UV nie wpływało w istotnym stopniu na gęstość węzłów sieci (rys. 4). Promieniowanie UV spowodowało wzrost sztywności i kruchości wulkanizatów, a w konsekwencji zmniejszenie ich wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu (tabela 7).

T a b e l a 7. Właściwości mechaniczne wulkanizatów SBR poddanych starzeniu UV i współczynnik starzenia (S)

T a b l e 7. Mechanical properties of SBR vulcanizates after UV aging and aging factor (S)

Symbol mieszkanki	Ciecz jonowa	TS, MPa	EB, %	S
R1	—	12,3	450	0,36
R2	—	11,5	437	0,32
M1	EMPYROLBr	11,5	396	0,48
M2	EMPYROLPF ₆	14,7	489	0,52
M3	BMPYROLCl	12,1	405	0,48
M4	BMPYROLBr	10,9	407	0,45
M5	BMPYROLPF ₆	14,1	458	0,54
M6	BMPYROLBF ₄	10,4	402	0,48
M7	BenMIBF ₄	11,0	426	0,47
M8	BenMIPF ₆	15,0	486	0,53
M9	BMPYRCl	14,7	485	0,72
M10	BMPYRPF ₆	14,4	505	0,52
M11	BMPYRBF ₄	13,8	458	0,48
M12	BMPIPPF ₆	13,7	448	0,53
M13	BMPIPB ₄	11,6	373	0,63

Liczbową miarą odporności wulkanizatów na starzenie jest współczynnik starzenia S , określany jako zmiana energii deformacji materiału wskutek starzenia (tabela 7). Współczynnik ten, w przypadku zdegradowanych na skutek działania promieniowania UV wulkanizatów SBR, przybiera wartości $S \ll 1$. Dodatek cieczy jonowych, zwłaszcza heksafluorofosforanów, w wyniku zwiększenia gęstości usieciowania, powoduje niewielkie zwiększenie odporności wulkanizatów na starzenie pod wpływem promieniowania UV.

WNIOSKI

Zastąpienie mikrometrycznego tlenku cynku w mieszankach elastomerowych cząstkami ZnO o wymiarach nanometrycznych pozwala na zmniejszenie jego zawartości o 60 %, bez pogorszenia właściwości fizykochemicznych wytworzonych wulkanizatów. Dodane do mieszanki kauczukowej cieczy jonowe, w postaci soli benzyloimidazoliowych, alkilopirydyniowych, alkilopirolidyniowych i alkilopiperydyniowych, wyraźnie poprawiają stopień zdyspergowania cząstek składników zespołu sieciującego i napełniacza w SBR. Skutkuje to skróceniem czasu wulkanizacji mieszanek kauczukowych, a także obniżeniem temperatury, w której rozpoczyna się ten proces. Wulkanizaty zawierające cieczy jonowe charakteryzują się zwiększoną gęstością usieciowania, większą stabilnością termiczną i lepszą odpornością na starzenie pod wpływem promieniowania UV.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu LIDER/19/108/L-3/11/NCBR/2012.

LITERATURA

- [1] Sabu T., Ranimol S.: "Rubber nanocomposites. Preparation, properties and applications", John Wiley & Sons, Singapore 2010, str. 8—9.
- [2] Gong H., Liu J., Baskaran S. i in.: *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 1049. <http://dx.doi.org/10.1021/cm9906396>
- [3] Sterzyński T., Tomaszewska J., Piszczek K., Skórczewska K.: *Composites Science and Technology* **2010**, 70, 966. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.02.013>
- [4] Bula K., Jesionowski T.: *Composites Interfaces* **2010**, 17, 603. <http://dx.doi.org/10.1163/092764410X513332>
- [5] Dondero W.E., Gorga R.E.: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, 44, 864. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.20743>
- [6] Przybyszewska M., Krzywania A., Zaborski M., Szynkowska M.I.: *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216, 5284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.04.094>
- [7] Jesionowski T., Bula K., Janiszewski J., Jurga J.: *Composites Interfaces* **2003**, 10, 225. <http://dx.doi.org/10.1163/156855403765826883>
- [8] Bula K., Jesionowski T., Krysztafkiewicz A., Janik J.: *Colloid and Polymer Science* **2007**, 285, 1267. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-007-1687-8>
- [9] Chapman A., Johnson T.: *Kautschuk Gummi, Kunststoffe* **2005**, 58, 358.
- [10] Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T.: *Materials* **2014**, 7, 2833. <http://dx.doi.org/10.3390/ma7042833>
- [11] Nieuwenhuizen P.J.: *Applied Catalysis A: General* **2001**, 207, 55. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00613-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00613-X)
- [12] Lei Y.D., Tang Z.H., Guo B.C., Zhu L.X., Jia D.M.: *eXPRESS Polymer Letters* **2010**, 4, 692. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.84>
- [13] Subramaniam K., Das A., Heinrich G.: *Composites Science and Technology* **2011**, 71, 1441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.05.018>
- [14] Kreyenschulte H., Richter S., Götze T. i in.: *Carbon* **2012**, 50, 3649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.037>
- [15] Guo B., Chen F., Lei Y. i in.: *Applied Surface Science* **2009**, 255, 7329. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.092>
- [16] Das A., Stöckelhuber K.W., Jurk A. i in.: *Carbon* **2009**, 47, 3313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.052>
- [17] Bellayer S., Gilman J.W., Eidelman N. i in.: *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 910. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400441>
- [18] Flory P.J., Rehner J.: *The Journal of Chemical Physics* **1943**, 11, 521. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1723792>
- [19] Pyskło L., Pawłowski P. w: „Elastomery i przemysł gumowy” (red. Parasiewicz W., Rzymiski W.M.), Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Instytut Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, Piastów — Łódź 2006, str. 176.

Otrzymano 4 VII 2014 r.