

JACEK MAGRYTA

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów
e-mail: j.magryta@rubikon.pl

Wpływ aerożelu na właściwości wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR)

Streszczenie – Zbadano wpływ dodatku handlowego aerożelu krzemionkowego na właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR). Sporządzono dwie serie mieszanek kauczukowych (NBR 1 i NBR 2) napełnionych krzemionką i aerożelem w ilości, odpowiednio, 70 lub 76 cz. mas. napełniacza na 100 cz. mas. kauczuku, przy czym mieszanka NBR 1 zawierała ponadto żywicę nowolakową (50 phr). Aerożel wprowadzono do mieszanek kauczukowych w typowy sposób, stosowany w przemyśle gumowym. Mimo bardzo dużej w porównaniu z krzemionką powierzchni właściwej aerożelu uzyskane wzmocnienie wulkanizatów było znacznie mniejsze od oczekiwanego. Obserwowano niewielkie zmiany twardości i wytrzymałości na rozciąganie, a charakter tych zmian zależał od obecności żywicy nowolakowej w mieszanke kauczukowej. Zastąpienie krzemionki aerożelem powodowało wzrost elastyczności przy odbiciu oraz zmniejszenie kąta stratności. Zmiany modułu dynamicznego były stosunkowo niewielkie i również zależne od obecności żywicy nowolakowej w mieszanke. Porównywalne wartości gęstości wulkanizatów badanych mieszanek kauczukowych z udziałem aerożelu lub krzemionki mogą świadczyć o tym, że część porowatej struktury aerożelu uległa zniszczeniu w trakcie procesu przygotowania mieszanek kauczukowych i próbek wulkanizatów.

Słowa kluczowe: kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy NBR, aerożel krzemionkowy, krzemionka, żywica nowolakowa, statyczne właściwości mechaniczne, dynamiczne właściwości mechaniczne.

EFFECT OF AEROGEL ON THE PROPERTIES OF ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER (NBR) VULCANIZATES

Summary – The effect of the addition of commercial silica aerogel (Table 1) on the mechanical properties of peroxide cured acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) was studied. Two series of rubber compounds (NBR 1 and NBR 2) were prepared, filled respectively with silica (70 phr) and aerogel (76 phr), additionally NBR 1 contained novolak resin (50 phr). The aerogel was introduced into the rubber compound in a manner typical for fillers in rubber industry. In spite of the very large surface area of the aerogel in comparison with the silica, the reinforcing effect was significantly weaker than expected. Slight changes in the hardness and tensile strength were observed, the character of these changes was dependent on the presence of novolak resin in the rubber compound (Table 2, 3, Fig. 1). The replacement of silica by aerogel resulted in the increased impact resilience and decreased loss angle in the simple shear dynamic tests as a function of the shear amplitude (Figs. 4, 5) or the aerogel content (Figs. 8, 9). Changes in the dynamic modulus were relatively minor and dependent on the presence of novolak resin in the rubber compound (Figs. 6, 7, 10, 11). The comparable density values for the vulcanizates with the silica and the aerogel may indicate that a part of the porous structure of the aerogel was destroyed during the preparation of rubber compounds and vulcanizates.

Keywords: butadiene-acrylonitrile rubber NBR, silica aerogel, silica, novolak resin, static and dynamic mechanical properties.

Aerożel (ang. *aerogel*) jest rodzajem sztywnej piany o wyjątkowo małej gęstości. Składa się w ponad 90 % z powietrza, resztę stanowi porowaty materiał tworzący

jego strukturę. Aerożele spośród obecnie znanych materiałów stałych wyróżniają się najmniejszą gęstością (1,9–150 mg/cm³) oraz najmniejszym współczynnikiem

przewodnictwa ciepła. Jako pierwszy aerozele otrzymał w 1931 r. Samuel Stephens Kistler, wówczas jednak nie znalazły one żadnego praktycznego zastosowania i prace Kistlera zostały w dużym stopniu zapomniane.

W charakterze składnika mieszanek kauczukowych przydatny wydaje się być zwłaszcza aerożel krzemionkowy, krzemionka bowiem jest szeroko stosowanym napełniaczem. Obecnie handlowo dostępne są aerozele krzemionkowe zawierające ok. 95 % powietrza (zatem o małej gęstości) i powierzchni właściwej ok. 800 m²/g. Cząstki takiego aerożelu mają wymiary 20–40 nm.

Publikacji dotyczących użycia krzemionkowego aerożelu w mieszkankach kauczukowych jest niewiele. K. Nićniński, G. Hermann i współpr. [1, 2] wykorzystywali aerozele o powierzchni właściwej 2-krotnie mniejszej niż obecnie dostępne, a ich produkcję zakończono w roku 1996. Nowszych publikacji z tej tematyki nie ma, ze starszych zaś wynika, że dodatek aerożelu powoduje zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i twardości wulkanizatów oraz poprawę ich izolacyjności termicznej i odporności na ścieranie. Można się spodziewać, iż mieszanki zawierające aerożel będą miały małą gęstość oraz interesujące właściwości dynamiczne (całkowity brak lub występowanie słabego efektu Payne'a oraz niewielkie zdolności tłumiące, o ile nie będą się tworzyły sieci słabych oddziaływań fizycznych) [1, 2]. W literaturze można jedynie znaleźć informacje o innych niż w cytowanych pracach zastosowaniach aerożeli, związanych z elastomerami. Aerozele używano, np. w celu wzmacniania wyrobów z kauczuku silikonowego [3], aerożel zaś otrzymany z glinokrzemianów wykorzystywano w wyrobach z lateksu kauczuku naturalnego [4, 5]. Mieszanki lateksowe sieciowano w sposób konwencjonalny (siarką w obecności przyspieszaczy), co w przypadku bardzo porowatego materiału, ze względu na jego słabe przewodnictwo cieplne, prowadziło do nierównomiernego usieciowania. W interesującej pracy [6] badano podobne kompozyty lateksu kauczuku naturalnego (NR) i glinokrzemianowego aerożelu uzyskane metodą liofilizacji wodnych zawiesin prekursorów aerożelu i następnego sieciowania w roztworze benzenu, z zastosowaniem dichloru disiarki (S₂Cl₂) jako środka sieciującego. Zbadano wpływ warunków sieciowania, tj. stężenia środka sieciującego i temperatury reakcji, jak również ilości poli-

meru na strukturę i właściwości produktów z udziałem aerożeli. Wytworzone materiały wykazywały korzystne właściwości mechaniczne i termiczne, metoda uzyskiwania takich aerożeli jest jednak skomplikowana i, moim zdaniem, nie ma możliwości zastosowania w praktyce przemysłowej.

Obecnie obserwuje się wzmożone zainteresowanie aerozelami. W większości publikacji (publikowanych głównie w *Journal of Non-Crystalline Solids*) autorzy skupiają uwagę na właściwościach i otrzymywaniu różnych rodzajów aerożeli (nie krzemionkowych), a nie na ich aplikacjach.

W przedstawionej pracy skoncentrowano się na zastosowaniu aerożelu krzemionkowego w charakterze napełniacza mieszanek kauczukowych NBR, uzyskanych przy użyciu typowych maszyn i metod postępowania w przemyśle gumowym. Zbadano właściwości otrzymanych mieszanek i porównano je z wynikami dotyczącymi analogicznych mieszanek kauczukowych z krzemionką. Podobne badania mieszanek i wulkanizatów SBR przedstawiono w publikacji [7].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Kauczuk NBR, KER N-29, Synthos Dwory Sp. z o.o., Oświęcim.

Wykorzystywane w tej pracy mieszanki kauczukowe zawierały taką samą ilość nadtlenku dikumylu (DiCup 40C) — 5 cz. mas. na 100 cz. mas. kauczuku (phr); zawartość substancji czynnej wynosiła 40 % mas.

— Aerożel Nanogel TLD201, Cabot Nanogel GmbH.

— Krzemionka Arsil, Zakłady Chemiczne „Rudniki” S.A.

— Żywica nowolakowa Bakelite® PF 9502 SP03, Hexion Specialty Chemicals GmbH (tabela 1).

Przygotowanie mieszanek kauczukowych

Modyfikowane, dwie produkcyjne mieszanki kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR), sieciowanego nadtlenkiem dikumylu, nie zawierały środków sprężających krzemionka-kauczuk (silanów). Ponieważ

T a b e l a 1. Właściwości aerożelu Nanogel TLD 201 i krzemionki Arsil

T a b l e 1. Properties of aerogel Nanogel TLD 201 and Arsil silica

Właściwość	Aerożel	Arsil	Metoda badawcza
Zawartość SiO ₂ , % mas.	87,1	85,0	BN-69/6064-03 p. 2.4.4
Liczba DBF (adsorpcja ftalanu dibutyłu), cm ³ /100 g	958	230	BN-79/6048-02.09
Zawartość wilgoci w temp. 105 °C, % mas.	1,9	6,2	BN-69/6064-03 p.2.4.2
pH zawiesiny wodnej	7,2	6–8	ASTM D 1512-95 met. A
Gęstość nasypowa, g/dm ³	30–50	150	ZN-73/MPCh/N-191
Powierzchnia właściwa, m ² /g	700–800	—	www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/ae/Nanogel%20TLD201%20Brochure_w_Insert2.pdf

liczne właściwości gumy zależą od ilości użytych napelniaczy, dlatego skład otrzymywanych mieszanek opracowano zastępując stopniowo krzemionkę aerozelem (w ilościach równoważnych masowo od 0–1). Badano dwie serie mieszanek NBR różniących się składem, mianowicie mieszanka NBR 1 zawierała 70 phr napelniacza oraz 50 phr żywicy nowolakowej, NBR 2 zaś 76 phr napelniacza. Mieszanki kauczukowe przygotowywano w standardowy sposób, w laboratoryjnej mieszarce zamkniętej (mikserze), o pojemności 1,5 dm³.

Metody badań

Twardość Shore'a, wytrzymałość przy rozciąganiu, wydłużenie przy zerwaniu, naprężenie przy 100 % wydłużeniu względnym oraz elastyczność (odbojność) wulkanizatów wyznaczano stosując znormalizowane metody badań, jedynie badanie właściwości dynamicznych przeprowadzono wykorzystując nietypowy aparat D8, wyprodukowany w 1970 r. przez firmę H. W. Wallace (WB) i modernizowany w Instytucie Przemysłu Gumowego „STOMIL” w latach 2000–2005. Badanie tą metodą wykonuje się ze stałą częstotliwością 0,25 Hz, a polega ono na odkształcaniu próbki (proste ścinanie) w kształcie walca (średnica ok. 18 mm, długość ok. 24 mm) i ciągłej rejestracji siły i odkształcenia. Oznaczone są: zespolony moduł dynamiczny i kąt przesunięcia fazowego między naprężeniem a odkształceniem (kąt stratności), sposób zaś obliczania wartości tych parametrów (a także składowych modułu) przedstawiono we wcześniejszych publikacjach, np. [8–10].

Wyniki badań właściwości dynamicznych wulkanizatów NBR, zawierających aerozel przedstawiano w

dwojaki sposób: w funkcji względnej amplitudy odkształcenia ścinającego (amplituda względna to iloraz największego przemieszczenia próbki od położenia równowagi i wysokości próbki, wyrażonych w takich samych jednostkach) oraz w funkcji zawartości aerozelu. Zastosowana metoda pozwala na wyznaczenie ważnych ze względu na cechy użytkowe gumy właściwości wulkanizatów. W przypadku występowania oddziaływań fizycznych napelniacz–napelniacz obserwuje się zmniejszanie modułu zespolonego ze wzrostem amplitudy odkształcenia (efekt Payne'a). Różnice modułów zmierzone przy najmniejszej i największej ze stosowanych amplitud odkształcenia uważa się za miarę oddziaływań napelniacz–napelniacz [11–16].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Właściwości podstawowe

Twardość Shore'a D wulkanizatów mieszanki NBR 1 zwiększa się nieco wraz ze wzrostem zawartości aerozelu (tabela 2), natomiast w przypadku NBR 2 zależność ta jest odwrotna. Niewielkie zatem różnice w składzie mieszanek, wynikające z obecności żywicy nowolakowej, powodują znaczne różnice oddziaływań aerozelu z matrycą kauczukową lub oddziaływań aerozel–aerozel, co jednak wydaje się być mniej prawdopodobne. Żywica nowolakowa bowiem będzie raczej znajdować się na granicy fazy matryca kauczukowa–napelniacz niż w obszarach napelniacza. W podobny sposób zmienia się także naprężenie przy 100 % wydłużeniu względnym wulkanizatów.

Wartości twardości zestawione w tabelach 2 i 3 dotyczą próbek o łącznej grubości ok. 6 mm, otrzymanych

T a b e l a 2. Twardość oraz właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanki NBR 1

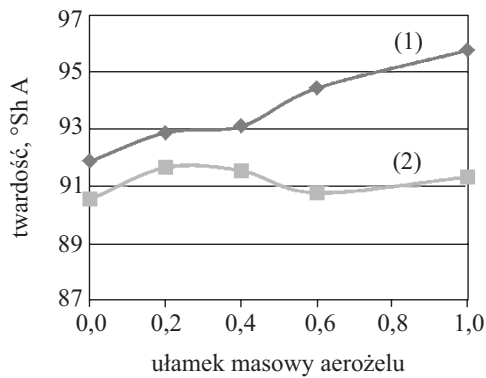
T a b l e 2. Hardness and mechanical properties of NBR 1 vulcanizates

Ułamek masowy aerozelu	Twardość °Sh D	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Naprężenie przy 100 % wydłużeniu MPa	Twardość °Sh A
0,0	48	13,4	130	11,8	94
0,2	48	16,5	171	11,5	93
0,4	50	17,0	170	11,9	94
0,6	48	17,2	196	11,2	94
1,0	53	14,2	115	12,9	95

T a b e l a 3. Twardość oraz właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanki NBR 2

T a b l e 3. Hardness and mechanical properties of NBR 2 vulcanizates

Ułamek masowy aerozelu	Twardość °Sh D	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Naprężenie przy 100 % wydłużeniu MPa	Twardość °Sh A
0,0	53	14,7	76	—	95
0,2	52	15,7	98	—	98
0,4	46	15,4	146	12,4	92
0,6	47	14,9	132	12,4	93
1,0	43	16,9	323	7,0	95



Rys. 1. Twardość próbek wulkanizatów NBR 1 (1) i NBR 2 (2) w postaci krążków do badania elastyczności Schoba

Fig. 1. Hardness of vulcanizate samples NBR 1 (1) and NBR 2 (2) in the form of discs for the measurement of resilience by Schob's method

w wyniku złożenia wyciętych „wiosełek”, służących do badania wytrzymałości na rozciąganie. Aby potwierdzić uzyskane dane dodatkowo wykonano badania twardości metodą Shore'a A na próbkach w postaci krążków stosowanych do badania elastyczności Schoba (rys. 1; średnie z 9 pomiarów: 3 próbki po 3 pomiary każdej próbki).

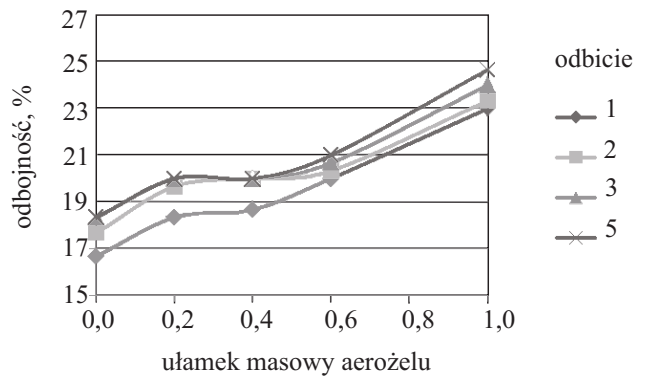
Charakter zmian twardości w obu przypadkach jest podobny (rys. 1, tabele 2 i 3). Być może obecna w mieszance żywica nowolakowa poprawia oddziaływanie aerożelu z kauczukiem wpływając tym samym na wzrost twardości wulkanizatu NBR 1 w funkcji zawartości aerożelu. Oddziaływania te są jednak znacznie słabsze niż można byłoby się spodziewać na podstawie różnicy powierzchni właściwej aerożelu i krzemionki.

Należy dodać, że oznaczona twardość Shore'a A (tabela 2 i 3) jest obarczona dużym błędem, uzyskane wartości znajdują się bowiem na granicy zakresu pomiarowego (95 °Sh A).

Napełniacz o dużej powierzchni właściwej wpływa zazwyczaj na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów. Tymczasem, nie tylko wytrzymałość, ale i wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów mieszanki NBR 2 wyraźnie rośnie wraz ze wzrostem udziału aerożelu. Podobną zależność obserwuje się także w przypadku wulkanizatów mieszanki NBR 1, ale tylko do zawartości aerożelu ok. 0,6. Spodziewano się, że zastąpienie części krzemionki aerożelem będzie prowadzić do wzrostu wytrzymałości próbki, wzrost wydłużenia przy zerwaniu jest natomiast korzystnym zaskoczeniem.

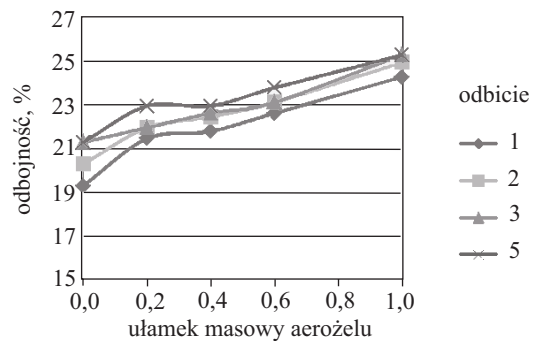
Elastyczność wg Schoba (odbojność)

Badanie odbojności jest najprostszym sposobem oceny właściwości dynamicznych wulkanizatów i zupełnie dobrze pozwala scharakteryzować zdolność gumy do tłumienia drgań o dużej amplitudzie. Standardowo elastyczność Schoba jest oznaczana na podstawie piątego odbicia (4 kolejne odbicia nie są mierzone). W przedstawio-



Rys. 2. Odbojności wulkanizatów NBR 1 w zależności od ułamka masowego aerożelu

Fig. 2. Resilience of NBR 1 vulcanizates depending on the weight fraction of the aerogel



Rys. 3. Odbojności wulkanizatów NBR 2 w zależności od ułamka masowego aerożelu

Fig. 3. Resilience of NBR 2 vulcanizates depending on the weight fraction of the aerogel

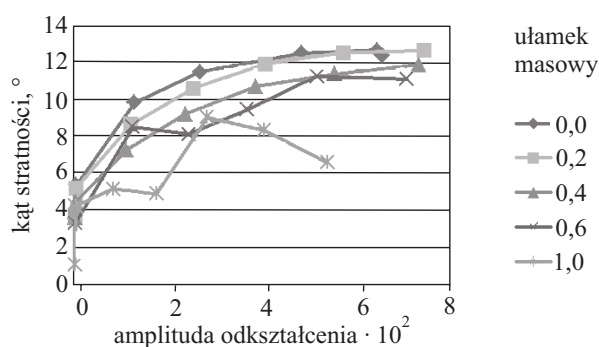
nych badaniach mierzono wysokość wszystkich odbić, rys. 2 i 3 ilustrują średnie wyniki wysokości 1., 2., 3. i 5. odbicia, uzyskane w przypadku 3 próbek. Wbrew oczekiwaniom różnica odbojności między 1. a 5. odbiciem próbek o różnej zawartości aerożelu wynosiła ok. 2 % we wszystkich przypadkach.

W przypadku wulkanizatów zarówno NBR 1, jak i NBR 2, wraz ze wzrostem zawartości w mieszance aerożelu poprawia się elastyczność przy odbiciu; dyssypacja energii mechanicznej jest zatem mniejsza. Świadczy to o prawdopodobnym zmniejszeniu się liczby słabych oddziaływań fizycznych napełniacz–napełniacz lub/i napełniacz–kauczuk wraz ze wzrostem zawartości aerożelu i pojawianiu się licznych, silnych oddziaływań, nieulegających rozerwaniu podczas deformacji. Wynik ten jest zaskakujący, ze względu bowiem na dużą powierzchnię właściwą aerożelu (znacznie większą niż zastosowanej krzemionki) można było się spodziewać większego niż w przypadku krzemionki wzrostu liczby oddziaływań, również tych słabych. Możliwe jest jednak, że duża powierzchnia właściwa aerożelu jest w znacznej części niedostępna dla kauczuku i nie bierze udziału we wzmacnianiu wulkanizatów NBR.

Mechaniczne właściwości dynamiczne

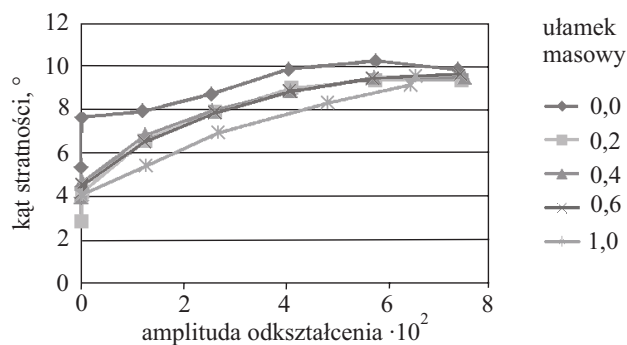
Pełną charakterystykę mechaniczną gumy uzyskuje się w wyniku oceny jej właściwości dynamicznych, w danej temperaturze i stałej częstotliwości odkształceń, jednoznacznie określanych przez moduł dynamiczny i kąt przesunięcia fazowego (kąt stratności). Właściwości gumy są bowiem silnie nieliniowe i moduł dynamiczny oraz kąt przesunięcia fazowego są zależne zarówno od temperatury i wielkości odkształcenia, jak i jego częstotliwości. W badaniach stosowano stosunkowo niską częstotliwość (0,25 Hz), ale duży zakres odkształceń w temperaturze otoczenia.

Kąt stratności wulkanizatów obydwu badanych mieszanek NBR rośnie wraz ze wzrostem amplitudy odkształcenia, wyjątkiem są wulkanizaty NBR 1, w których cała krzemionka została zastąpiona aerożelem (rys. 4, 5). W przypadku użycia sadzy technicznej, w tym zakresie amplitudy odkształceń występuje początkowy wzrost kąta stratności i następnie zmniejszenie do wartości odpo-



Rys. 4. Kąt przesunięcia fazowego w funkcji względnej amplitudy odkształcenia wulkanizatów mieszanek NBR 1, w zależności od ułamka masowego aerożelu

Fig. 4. Loss angle as a function of the relative strain amplitude of NBR 1 vulcanizates depending on the weight fraction of the aerogel



Rys. 5. Kąt przesunięcia fazowego w funkcji względnej amplitudy odkształcenia wulkanizatów mieszanek NBR 2, w zależności od ułamka masowego aerożelu

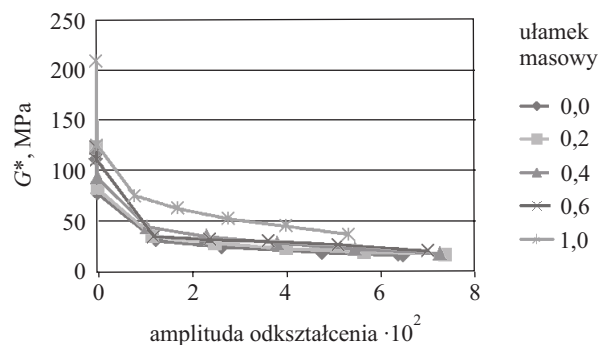
Fig. 5. Loss angle as a function of the relative strain amplitude of NBR 2 vulcanizates depending on the weight fraction of the aerogel

wiadających małym odkształceniami, np. [16, 17]. Maksimum kąta stratności przypada zatem w obszarze amplitudy odkształceń, w którym obserwuje się najszybsze zmniejszanie się modułu dynamicznego, a więc dodatkowo dyssypacja energii mechanicznej jest związana z rozrywaniem wiązań fizycznych zarówno typu napełniacz–napełniacz, jak i w mniejszym stopniu, napełniacz–matryca kauczukowa [12, 15–17]. W przypadku wulkanizatów zawierających krzemionkę i aerożel charakter tych zmian jest inny, a kąt stratności rośnie wraz ze wzrostem amplitudy odkształcenia, w całym jej zakresie (z wyjątkiem wspomnianego NBR 1).

Wiadomo, że im większy jest kąt stratności badanego materiału tym większe jest tłumienie drgań mechanicznych i większa dyssypacja energii mechanicznej. Zwiększenie zawartości aerożelu w badanych wulkanizatach powoduje wyraźny spadek wartości kąta stratności w niemal w całym zakresie amplitud odkształcenia, co prowadzi do poprawy elastyczności, a zatem zmniejszenia właściwości tłumiących wulkanizatów.

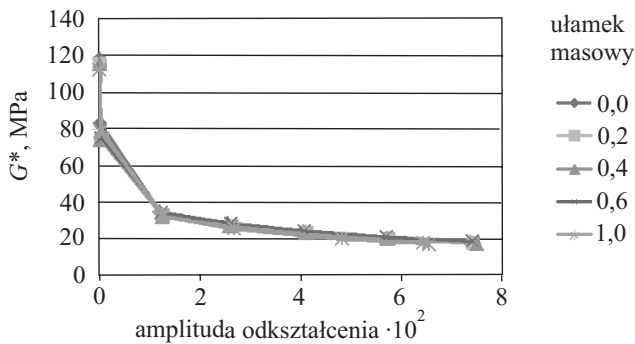
Wprowadzenie do mieszanek kauczukowych aerożelu zamiast krzemionki ma niewielki wpływ na wartości modułu dynamicznego ich wulkanizatów (rys. 6, 7). W odniesieniu do wulkanizatów mieszanki NBR 1 (z udziałem żywicy nowolakowej) występuje niewielki wzrost modułu, zwłaszcza w zakresie małych odkształceń, świadczący o tworzeniu się sieci napełniacz–napełniacz, rozleglejszej w przypadku aerożelu niż samej krzemionki. W podobny sposób zjawisko to oceniano, np. w pracach A. R. Payne'a i M.-J. Wanga [16, 17]. Moduł dynamiczny wulkanizatów mieszanki NBR 2 nie podlega natomiast istotnej zmianie wraz ze wzrostem udziału aerożelu.

Ponieważ w przypadku każdej próbki wulkanizatów NBR 1 i NBR 2 uzyskiwano nieco inne amplitudy odkształcenia (ustawienie mimośrodowo wymuszającego dokształcenie próbki jest przenoszone przez sprężyny, co powoduje, że rzeczywiste odkształcenia próbek nie są takie same), w celu przedstawienia wyników w funkcji



Rys. 6. Zespolony moduł dynamiczny (G^*) w funkcji względnej amplitudy odkształcenia wulkanizatów mieszanek NBR 1, w zależności od ułamka masowego aerożelu

Fig. 6. The complex dynamic modulus (G^*) as a function of relative strain amplitude of NBR 1 vulcanizates depending on the weight fraction of the aerogel

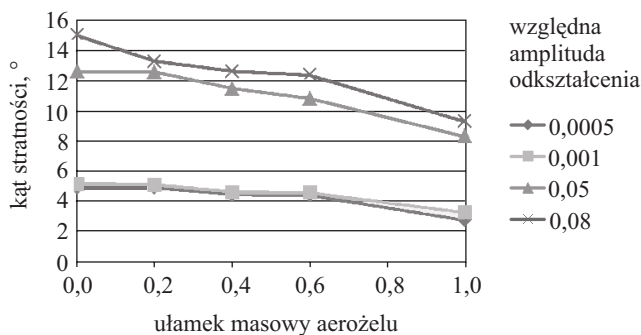


Rys. 7. Zespolony moduł dynamiczny (G^*) w funkcji względnej amplitudy odkształcenia wulkanizatów mieszanek NBR 2, w zależności od ułamka masowego aerożelu

Fig. 7. The complex dynamic modulus (G^*) as a function of relative strain amplitude of NBR 2 vulcanizates depending on the weight fraction of the aerogel

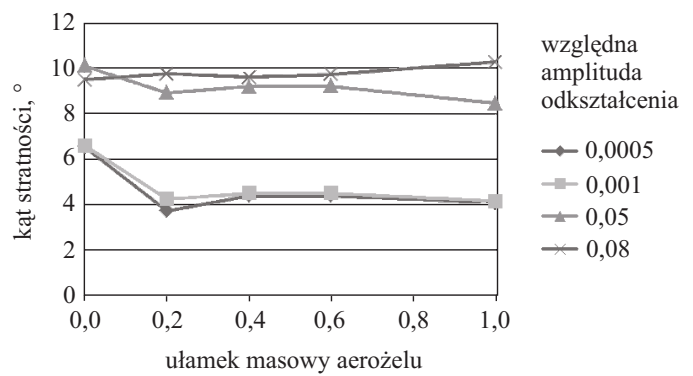
zawartości napełniacza dla różnych amplitud odkształcenia konieczne okazało się ich przeliczenie na wybrany szereg odkształceń. Dokonano więc aproksymacji wyników (modułów dynamicznych i kątów stratności w funkcji amplitudy odkształcenia) uzyskanych bezpośrednio z pomiarów. Aproksymacje danych przeprowadzono za pomocą funkcji najlepiej je opisującej (wielomianu stopnia 2 lub 3, funkcji potęgowej lub wykładniczej). Na podstawie otrzymanych wartości sporządzono wykresy zależności kąta stratności i zespolonego modułu dynamicznego od ułamka masowego aerożelu w badanych wulkanizatach dla wybranych wartości względnej amplitudy odkształcenia (najmniejszej, największej oraz dwóch pośrednich) (rys. 8–11).

Przebiegi zmian wartości kąta stratności (rys. 8 i 9) potwierdzają wcześniejsze wnioski. Wulkanizaty NBR 1 z większym udziałem aerożelu wykazują wyraźnie mniejsze wartości kąta stratności w odniesieniu do wszystkich amplitud odkształcenia. W przypadku wulkanizatów mieszanek NBR 2 zależność jest podobna, jednak nie dla każdej z analizowanych amplitud odkształcenia. Wyraźniejsze zmniejszanie się kąta stratności ze wzrostem



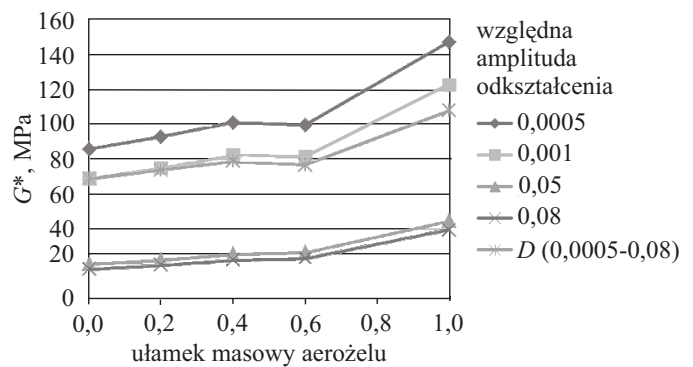
Rys. 8. Kąt stratności wulkanizatów mieszanek NBR 1 w funkcji zawartości aerożelu w zależności od względnej amplitudy odkształcenia

Fig. 8. Loss angle of NBR 1 vulcanizates as a function of the aerogel content depending on the relative strain amplitude



Rys. 9. Kąt stratności wulkanizatów mieszanek NBR 2 w funkcji zawartości aerożelu w zależności od względnej amplitudy odkształcenia

Fig. 9. Loss angle of NBR 2 vulcanizates as a function of the aerogel content depending on the relative strain amplitude

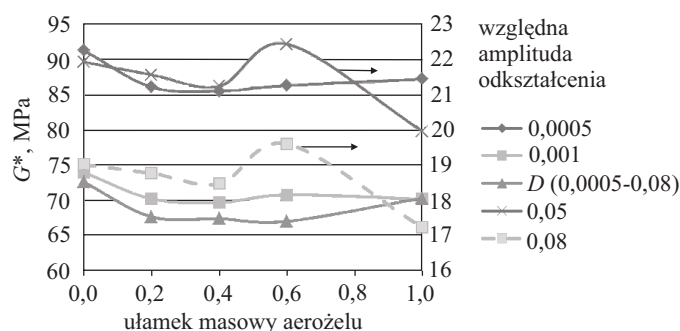


Rys. 10. Zespolony moduł dynamiczny (G^*) wulkanizatów mieszanek NBR 1 oraz różnica modułów przy najmniejszej i największej ze stosowanych amplitud odkształcenia D (0,0005–0,08), w funkcji zawartości aerożelu w zależności od względnej amplitudy odkształcenia

Fig. 10. The complex dynamic modulus (G^*) of NBR 1 vulcanizates and the difference of the modulus at minimum and maximum amplitude of the applied strain D (0,0005–0,08) as a function of the aerogel content depending on the relative strain amplitude

zawartości aerożelu dotyczy małych amplitud odkształcenia, natomiast gdy amplituda odkształcenia jest równa 0,08, zależność kąta stratności od udziału aerożelu w badanych wulkanizatach jest niewielka.

Tendencję zmian modułu wulkanizatów NBR 1 w zależności od zawartości aerożelu przedstawia rys. 10. W przypadku wszystkich amplitud odkształcenia ze wzrostem zawartości aerożelu w mieszanekach następuje zdecydowany przyrost modułu dynamicznego. Rośnie też wartość różnicy modułów przy najmniejszej i największej amplitudzie odkształcenia [D (0,0005–0,08)] uważana za miarę oddziaływań, głównie napełniacz–napełniacz [13–15]. Zatem potwierdza się sugestia, że sieć oddziaływań napełniacz–napełniacz w wulkanizatach zawierających więcej aerożelu jest rozleglejsza niż ma to



Rys. 11. Zespolony moduł dynamiczny (G^*) wulkanizatów mieszanki NBR 2 oraz różnica modułów przy najmniejszej i największej ze stosowanych amplitudzie odkształcenia D (0,0005–0,08), w funkcji zawartości aerożelu w zależności od względnej amplitudy odkształcenia

Fig. 11. The complex dynamic modulus (G^*) of NBR 2 vulcanizates and the difference of the modulus at minimum and maximum amplitude of the applied strain D (0,0005–0,08) as a function of the aerogel content depending on the relative strain amplitude

miejsce w przypadku krzemionki. W wulkanizatach NBR 2 (beż żywicy nowolakowej) zmiany modułu wraz ze wzrostem udziału aerożelu są niewielkie i raczej obserwuje się zmniejszenie wartości G^* i różnicy D (0,0085–0,08) (rys. 11). Niewielkie zmiany zarówno kąta stratności (rys. 9), jak i modułu dynamicznego (rys. 11) świadczą o tym, iż w tym przypadku nie tworzy się rozleglejsza niż w krzemionce sieć przestrzenna oddziaływań napełniacz–napełniacz.

Zastosowanie żywicy nowolakowej w mieszance NBR 1 nie miało co prawda na celu modyfikacji występujących w wulkanizatach oddziaływań, stało się jednak istotnym czynnikiem wpływającym na sposób oddziaływania aerożelu w mieszankach kauczukowych NBR.

Gęstość

Pod względem gęstości mieszanki zawierające krzemionkę lub aerożel różnią się nieznacznie (o ok. 8 %). Gęstości mieszanek NBR 1 i NBR 2 z udziałem krzemionki wyniosły ok. $1,26 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ a zawierających aerożel ok. $1,17 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Gęstość krzemionki jest równa $2,6 \text{ g/cm}^3$, gęstość pozorna aerożelu to $0,1 \text{ g/cm}^3$, zatem: albo w trakcie mieszania i wulkanizacji znaczna część porowatej struktury została zniszczona, albo w porach lokują się małocząsteczkowe składniki mieszanki kauczukowej, albo też obydwa te zjawiska występują równocześnie.

PODSUMOWANIE

Zastąpienie aerożelem krzemionki w wulkanizatach NBR sieciowanych nadtlenkiem dikumylu powoduje mniejsze zmiany badanych właściwości niż się spodziewano. Twardość wulkanizatów z udziałem żywicy

nowolakowej po wprowadzeniu aerożelu niewiele wzrasta, zaś w przypadku wulkanizatów bez udziału żywicy nawet nieco się zmniejsza.

Generalnie aerożel korzystnie wpływa na wytrzymałość na rozciąganie a także wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów NBR, a wpływ ten zaznacza się wyraźniej w odniesieniu do NBR 1.

Wprowadzenie aerożelu do badanych mieszanek NBR wyraźnie poprawiło elastyczność przy odbiciu ich wulkanizatów. Zmniejsza się również kąt stratności przy częstotliwości 0,25 Hz, co świadczy o lepszych właściwościach elastycznych.

Słabszy niż oczekiwano wzmacniający wpływ aerożelu może być skutkiem zniszczenia porowatej struktury aerożelu w trakcie sporządzania mieszanki kauczukowej, o czym świadczy niewielki spadek wartości gęstości wulkanizatów zawierających aerożel w stosunku do gęstości wulkanizatów z krzemionką. Z przeprowadzonych badań wynika, że żywica nowolakowa okazała się istotnym czynnikiem modyfikującym sposób oddziaływania cząstek aerożelu z matrycą kauczukową NBR oraz oddziaływania napełniacz–napełniacz.

Przedstawiona praca jest pierwszą publikacją dotyczącą stosowania aerożelu o tak dużej powierzchni właściwej w charakterze napełniacza mieszanek kauczukowych. Wyniki są interesujące a dalsze, prawdopodobnie poszerzone badania z zastosowaniem wulkanizatów z mieszanek o prostszym składzie, będą skoncentrowane na oddziaływaniach i strukturze tworzonej przez aerożel w wulkanizatach.

LITERATURA

- Niciński K.: *Rubber Rev.* 2007, **VII–IX**, 26.
- Herrmann G., Nimtz F., Faulhaber H.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1996, **49** (4), 289.
- Floess J. K., Field R., Rouanet S.: *J. Non-Cryst. Solids* 2001, **285** (1), 101.
- Pojanavaraphan T., Magaraphan R.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44** (7), 1968.
- Pojanavaraphan T., Schiraldi D. T., Magaraphan R.: *Appl. Clay Sci.* 2010, **50** (2), 271.
- Pojanavaraphan T., Liu L., Ceylan D., Okay O. i in.: *Macromolecules* 2011, **44** (4), 923.
- Magryta J.: *Elastomery* 2011, **15** (1), 10.
- Młodziński D., Magryta J.: *Elastomery* 2004, **8** (3), 18.
- Magryta J.: *Polimery* 1977, **22**, 271.
- Magryta J.: *Elastomery* 2006, **10** (1), 25.
- Dębek C., Magryta J.: *Polimery* 2010, **55**, 201.
- Potocki K.: *Elastomery* 2009, **13** (1), 12.
- Magryta J., Dębek C., Dębek D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99** (5), 2010.
- Magryta J.: *Macromol. Symp.* 2005, **221** (1), 197.
- Magryta J., Gaczyński R.: *Eur. Polym. J.* 1983, **19**, 205.
- Payne A. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1965, **9**, 2273.
- Wang M.-J.: *Rubber Chem. Technol.* 1998, **71**, 520.

Otrzymano 28 III 2011 r.