

SYLWIA KRZEMIŃSKA¹⁾, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI^{2),*)}

Wpływ glinokrzemianów warstwowych na właściwości barierowe kauczuku butylowego

Streszczenie — Zbadano wpływ rodzaju i ilości nanonapełniaczy warstwowych modyfikowanych bentonitów Nanofil 15 oraz nowych produktów krajowych: Nanobent ZR1 i Nanobent ZR2 na przenikanie polarnego octanu butylu i niepolarnego cykloheksanu przez kompozyty usieciowanego kauczuku butylowego (IIR) — niepolarnego elastomeru specjalnego. Właściwości barierowe oceniano na podstawie czasu przebiccia (t_p) próbki usieciowanego elastomeru przez ciecz. Wszystkie zastosowane napełniacze wyraźnie zwiększają wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) usieciowanego IIR. Nie stwierdzono natomiast wpływu użytych nanonapełniaczy na zwiększenie relatywnie krótkiego czasu przebiccia ($t_p = 18–22$ min) wulkanizatów IIR przez cykloheksan — rozpuszczalnik o zbliżonej polarności i dużym podobieństwie termodynamicznym do kauczuku, nawet w przypadku zwiększonej do 10 cz. mas. ilości Nanobentu ZR1. Czas przebiccia przez polarny octan butylu usieciowanego IIR, zawierającego 5 cz. mas. nanonapełniacza Nanobent ZR1, Nanofil 15 lub sadzy HAF wynosił $t_p = 139–152$ min i jest statystycznie taki, jak czas przebiccia wulkanizatu bez napełniacza ($t_p = 140$ min). Wprowadzenie do kauczuku IIR 5 cz. mas. nanonapełniacza Nanobent ZR2 spowodowało zwiększenie o ok. 15 % czasu przebiccia przez tę ciecz. Korzystny wpływ nanonapełniacza Nanobent ZR1 na zwiększenie czasu przebiccia przez polarny octan butylu obserwuje się dopiero w przypadku zawartości napełniacza równej 7,5 lub 10 cz. mas.

Słowa kluczowe: kauczuk butylowy, nanonapełniacze, glinokrzemiany warstwowe, materiały barierowe, przenikanie substancji chemicznych, odzież ochronna.

EFFECT OF LAYERED ALUMINOSILICATES ON THE BARRIER PROPERTIES OF BUTYL RUBBER

Summary — The effect of the type and amount of layered nanofillers (modified bentonites Nanofil 15 as well as new domestic products Nanobent ZR1 and Nanobent ZR2; Table 1.) on the permeation of polar butyl acetate and non-polar cyclohexane through composites of cross-linked butyl rubber (IIR), non-polar special elastomer, was studied. The barrier properties were assessed on the basis of breakthrough time (t_p) of the liquid through the cured elastomer sample. Every filler used considerably increased the tensile strength (TS_b) of cured IIR (Tables 2, 3.). However, no effect of nanofiller was found on the increase in relatively short breakthrough time ($t_p = 18–22$ min) of cyclohexane — a solvent with similar polarity and high thermodynamic affinity to the rubber (Fig. 1) — through IIR vulcanizates, even when the amount of Nanobent ZR1 was increased to 10 wt. % (Fig. 3). The breakthrough time of cross-linked IIR containing 5 phr (weight parts per 100 parts of IIR) Nanobent ZR1, Nanofil 15, or HAF carbon black against polar butyl acetate was in the range of $t_p = 139–152$ min and was statistically the same as the breakthrough time for non-filled vulcanizate ($t_p = 140$ min). The addition of 5 phr nanofiller Nanobent ZR2 to IIR rubber gave an increase of about 15 % in the breakthrough time for this liquid (Fig. 2). A favourable effect of the nanofiller Nanobent ZR1 on the increase in breakthrough time for polar butyl acetate was observed only at 7.5 or 10 phr filler content (Fig. 3).

Keywords: butyl rubber, nanofillers, layered aluminosilicates, barrier materials, permeation of chemicals, protective clothing.

¹⁾ Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy (CIOP-PIB), Zakład Ochron Osobistych, ul. Wierzbowa 48, 90-130 Łódź.

²⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

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

WPROWADZENIE

Wpływ napełniaczy o wymiarach nanometrycznych (nanonapełniaczy) na właściwości materiałów elastomerycznych stanowi ostatnio przedmiot zainteresowań wielu ośrodków naukowych. Korzystne oddziaływanie nano-

napełniaczy na charakterystykę wytwarzanych z ich udziałem kompozytów, m.in. zwiększenie ich modułu elastyczności, wytrzymałości na rozciąganie, twardości, odporności na ścieranie i przewodności cieplnej, a także poprawa niepalności oraz zmniejszenie przepuszczalności gazów, uzyskiwane w warunkach ich znacznie mniejszej zawartości niż napełniaczy konwencjonalnych opisano już w [1–6]. W nanokompozytach polimerowych są stosowane głównie glinokrzemiany warstwowe, w tym montmorylonit, hektoryt, bentonit i saponit, w mniejszym zaś stopniu dwuwarstwowe hydroksytlenki metali [1, 2, 7]. Udział nanogliniek w wytwarzaniu elastycznych nanomateriałów sięga obecnie 70 % ogólnego zużycia nanonapełniaczy [1]. Taki korzystny wpływ nanonapełniaczy warstwowych na właściwości barierowe kompozytów elastomerowych wykorzystano zatem w materiałach stosowanych do produkcji środków ochrony indywidualnej, zapewniających pracownikom bezpieczeństwo w sytuacjach narażenia na oddziaływanie szkodliwych substancji chemicznych.

Ocena przydatności barierowych materiałów elastomerowych do wytwarzania odzieży, rękawic i obuwia ochronnego, wymaga znajomości ich odporności na przenikanie substancji chemicznych, określanej na podstawie czasu przebicia materiału (t_p) przez daną substancję. Zgodnie z PN-EN ISO 6529 jest on definiowany jako „czas upływający od chwili kontaktu badanej próbki z substancją chemiczną, do momentu pojawienia się określonej ilości substancji po drugiej stronie materiału barierowego”. Badania wpływu rodzaju napełniacza na przenikanie substancji chemicznych przez materiały elastomerowe prowadzono, jak dotąd w zakresie ograniczonym, przede wszystkim do przenikania gazów [8, 9]. Z doniesień literaturowych wynika, że czynnikiem decydującym o stopniu przenikania gazów [10] lub rozpuszczalników [11–13] przez kompozyty elastomerowe jest struktura fizyczna materiału, zależna w znacznym stopniu od rodzaju i ilości wprowadzonego do elastomeru nanonapełniacza, a także warunki oddziaływania cieczy z kompozytem [14].

Takahashi [15] stwierdził, że wprowadzenie do kauczuku butylowego (IIR) wermikulitu (minerału ilastego z grupy glinokrzemianów warstwowych, o gęstości $2,3 \text{ g/cm}^3$) w ilości do 30 % mas. zmniejsza ponad 20-krotnie przepuszczalność helu, wodoru, tlenu, azotu, metanu i ditlenku węgla oraz o dwa rzędy wielkości wartości współczynników dyfuzji tych gazów przez wulkanizaty tego kauczuku w porównaniu z przepuszczalnością próbek wulkanizatów bez napełniacza. Stwierdzony wpływ nanonapełniaczy na przepuszczalność gazów przez materiały elastomerowe nie może być jednak bezpośrednio odniesiony do przenikania cieczy, ze względu na różną wielkość i kształt cząsteczek ciekłych substancji, a także odmienną ich budowę chemiczną i powinowactwo termodynamiczne do elastomerów.

Wprowadzenie do elastomeru aktywnego napełniacza powoduje zazwyczaj zmniejszenie pęcznienia wul-

kanizatów w cieczach organicznych oraz współczynnika dyfuzji cieczy przez taki materiał. Dubey i współpr. [16] stwierdzili, że wulkanizaty IIR, napełnionego do 35 cz. mas. sadzą, talkiem, kredą lub glinokrzemianem warstwowym charakteryzują się znacznie większym czasem przebicia przez iperyt [siarczek di-(2-chloroetylowy)] lub jego tlenowy analog [eter di-(2-chloroetylowy)] (bojowe środki trujące) niż nienapełnione wulkanizaty. Ponadto maksymalny czas przebicia wulkanizatów odpowiada ściśle określonej, nie zawsze największej, zawartości napełniacza. Czas przebicia wulkanizatu bez napełniacza przez iperyt wynosił 450 min, zaś wulkanizatu zawierającego 15 lub 30 cz. mas. glinokrzemianu warstwowego, odpowiednio, 815 min i 510 min. Maksymalną wartość czasu przebicia przez iperyt, napełnionego sadzą wulkanizatu IIR, osiągnięto w przypadku zawartości sadzy równej 20 cz. mas. i była ona pięciokrotnie większa niż próbek bez napełniacza. Autorzy pracy wiąжали ten fakt ze wzrostem gęstości usieciowania IIR, ale nie poparli tego wynikami stosownych badań. El-Tantawy [17] stwierdził, że wprowadzenie do kauczuku IIR 20 cz. mas. nanowęglika tytanu (TiC) ponad 20-krotnie (do wartości $0,12 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) zmniejszyło współczynnik dyfuzji nafty przez taki kompozyt.

Z wcześniejszych badań własnych [18] wynika, że dodatek do kauczuku butylowego (IIR) 20 cz. mas. glinokrzemianu warstwowego Nanofil 15 powoduje wzrost czasu przebicia usieciowanego IIR przez polarny octan butylu ze 129 do 164 min, zastosowanie natomiast 20 cz. mas. konwencjonalnej krzemionki Ultrasil VN3 skraca czas przebicia do 118 min. Nie stwierdzono natomiast wpływu ani Nanofilu 15, ani konwencjonalnej krzemionki na czas przebicia wulkanizatów IIR przez szybko przenikający niepolarny cykloheksan.

W przypadku usieciowanego uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) zaobserwowano [19], że wprowadzenie tylko 5 cz. mas. glinokrzemianu warstwowego (Nanofil 15, Nanobent ZR1, Nanobent ZR2) lub konwencjonalnej sadzy typu N330, zwiększa czas przebicia usieciowanego kompozytu przez niepolarny cykloheksan o, odpowiednio, 25, 20, 35 lub 25 %, a przez polarny octan butylu o 40, 130, 65 lub tylko o 15 %, w porównaniu z czasem przebicia usieciowanego HNBR bez napełniacza. Oznacza to, że wszystkie zastosowane nanonapełniacze warstwowe korzystniej niż sadza poprawiają właściwości barierowe kompozytów HNBR wobec polarnego octanu butylu, natomiast wpływ wszystkich badanych nanonapełniaczy na przenikanie niepolarnego cykloheksanu przez usieciowane nanokompozyty jest porównywalny.

Różnice w zależności właściwości barierowych usieciowanych kompozytów IIR i HNBR od rodzaju napełniacza skłoniły nas do zbadania sposobu oddziaływania wybranych nanonapełniaczy z grupy glinokrzemianów warstwowych (modyfikowanych bentonitów, w tym dwóch nowych, opracowanych w Polsce), na barierowość membran wytworzonych z elastomeru IIR wobec

wytypowanych ciekłych substancji chemicznych. Do badań wybrano dwa, dość często stosowane na stanowiskach pracy w przemyśle rozpuszczalniki: niepolarny cykloheksan i polarny octan butylu, substancje o odmiennym powinowactwie termodynamicznym do IIR oraz znanym i potwierdzonym wchłanianiu przez skórę [20, 21].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Obiektem badań był kauczuk butylowy (IIR) BK 1675 N [gęstość 0,9 g/cm³; zawartość popiołu 0,4 % mas.; lepkość Mooneya 45–56 ML 1+8 (125 °C); zawartość wiązań podwójnych 1,4–1,8 % mol] produkcji rosyjskiej firmy Togliattikauchuk. Kauczuk sieciowano przy użyciu konwencjonalnego zespołu sieciującego, zawierającego 1,5 cz. mas. siarki, 0,8 cz. mas. disiarczku dibenzotiazolilu, 1,0 cz. mas. tetrametylotiuramu oraz 5,0 cz. mas. ZnO i 1,0 cz. mas. kwasu stearynowego.

Nanonapełniacze

Do kauczuku wprowadzono określoną ilość jednego z wymienionych niżej nanonapełniaczy warstwowych:

- Nanofil 15, produkt firmy Süd-Chemie PORO Additive, bentonit modyfikowany chlorkiem dimetylodistyaryloamoniowym;
- Nanobent ZR1, produkt firmy ZGM „Zębic” S.A., bentonit modyfikowany chlorkiem dimetylobenzylol(C_{12–18})alkiloamoniowym;

– Nanobent ZR2, produkt firmy ZGM „Zębic” S.A., bentonit modyfikowany chlorkiem dimetylodidecyloamoniowym

lub konwencjonalnej sadzy typu N330 (Degussa Poland SA).

Wybrane właściwości nanonapełniaczy zestawiono w tabeli 1.

Substancje chemiczne

Rozpuszczalniki organiczne (POCh S.A.): niepolarny i lotny cykloheksan (cz., temperatura wrzenia $t_w = 80,8$ °C) o dużym podobieństwie termodynamicznym do IIR (parametr rozpuszczalności $\delta = 16,4$ MPa^{0,5}, $\delta_{IIR} = 15,7$ MPa^{0,5}) oraz polarny, mniej lotny octan butylu (cz.d.a.; $t_w = 127$ °C) o mniejszym podobieństwie termodynamicznym do IIR ($\delta = 17,4$ MPa^{0,5}) [22].

Sporządzenie próbek do badań

Mieszanki kauczukowe sporządzano w konwencjonalny sposób za pomocą walcarki laboratoryjnej i sieciowano w temp. 433 K w ciągu 30 min – czasie wyznaczonym na podstawie oznaczeń wulkametrycznych (wulkametr WG-02), zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994. Do badań przenikania stosowano folie o grubości $0,35 \pm 0,03$ mm, wytworzone metodą prasowania i wulkanizacji mieszanek w formie, pod ciśnieniem.

Metodyka badań

Odległości międzypłytkowe nanonapełniaczy w postaci proszku i w usieciowanych kompozytach ozna-

T a b e l a 1. Wybrane właściwości nanonapełniaczy z grupy glinokrzemianów warstwowych

T a b l e 1. Selected properties of layered aluminosilicate nanofillers

Właściwość	Nanobent ZR1*)	Nanobent ZR2*)	Nanofil® 15**)
Postać	proszek		proszek
Barwa	kremowa		kremowa
Gęstość nasypowa, g/cm ³	<0,6	<0,6	0,48
Gęstość, g/cm ³	2,01–2,03	2,01–2,03	brak danych
Analiza sitowa	pozostałość na sicie, % mas.		brak danych
	100 μm	0	0
	63 μm	≤40	≤35
Rodzaj sita	45 μm	≤40	≤40
	20 μm	≥20	≥25
Wilgotność, %	≤2,0	≤2,0	<3,0
Odległość międzypłytkowa, Å	19,1	21,0	28,0
pH zawiesiny wodnej	6,5–7,0	6,5–7,0	brak danych
Ubytek masy w 550 °C, % mas.	25–30	25–30	brak danych
Ubytek masy w 220–400 °C, % mas.	22	29	brak danych
Temperatura rozkładu, °C	220	210	>250
Sorpcja ksylenu, % obj.	>5	>20	brak danych

*) Na podstawie danych ze sprawozdania z realizacji projektu 3.R.07.

***) Średnia wielkość cząstki 28 μm; dane udostępnione przez firmę Süd-Chemie AG.

czono metodą szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS). Badania wykonano na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej, stosując dyfraktometr DRON 2,0, wyposażony w lampę z miedzianą anodą generującą promieniowanie $K_{\alpha 1}$ o długości fali 0,1541 nm, przy napięciu 20 kV i natężeniu ~ 20 mA, por. [6].

Do oznaczeń czasu przebiecia wulkanizatów IIR przez rozpuszczalniki zastosowano stanowisko badawcze (por. [18, 23, 24]) złożone z:

- chromatografu gazowego z detektorem płomienio-jonizacyjnym,
- zaworów nastrożkowych połączonych z dozownikiem i detektorem chromatografu,
- oprogramowania komputerowego do zbierania, archiwizacji i analizy danych pomiarowych (analiza w systemie *on-line*),
- celki do umieszczania próbki podczas badania.

Badania odporności usieciowanego IIR na przenikanie rozpuszczalników prowadzono wykorzystując zalecenia normy PN-EN 6529:2005. Z folii z usieciowanego IIR o grubości 0,35 mm wycinano próbkę o średnicy 40 mm i po zmierzeniu jej grubości, umieszczano w celce do badania przenikania w taki sposób, aby jedna strona próbki kontaktowała się bezpośrednio z cieczą napełniającą komorę celki pomiarowej (por. [24]). Próbki folii oraz rozpuszczalniki termostatowano w ciągu 30 min w temperaturze badania, tj. w $T = 296 \pm 3$ K.

Badanie rozpoczynało się z chwilą napełnienia górnej komory celki 10 cm^3 cieczy i jednocześnie uruchomienia przepływu ($8 \text{ cm}^3/\text{min}$) strumienia czystego powietrza przez dolną komorę, zbierającego cząsteczki przenikającego rozpuszczalnika, kierowane następnie do analizy chromatograficznej prowadzonej w systemie *on-line* z zastosowaniem oprogramowania komputerowego. Rejestrowano czas i stężenie przenikającej substancji w postaci pików na chromatogramach. Okresowo, zawór nastrożkowy automatycznie pobierał i wprowadzał do dozownika chromatografu gazowego określoną objętość powietrza omywającego od dołu badaną próbkę, przez którą przenikał rozpuszczalnik. Na podstawie wyznaczonych wcześniej krzywych wzorcowych, z chromato-

gramów odczytywano, definiowany zgodnie z normą PN-EN ISO 6529, czas przebiecia.

Oznaczone wartości analizowano z punktu widzenia statystycznej istotności wyników, w celu oceny wpływu rodzaju zastosowanego nanonapełniacza na czas przebiecia badanych materiałów przez wytypowane rozpuszczalniki. Do wnioskowania statystycznego wykorzystano analizę wariancji ANOVA oraz program Excel, przy przyjętym poziomie istotności $p = 0,05$.

Właściwości mechaniczne wulkanizatów oceniano zgodnie z normą PN-ISO 37:1998 za pomocą maszyny wytrzymałościowej INSTRON model 4880, wyposażonej w ekstensometr i głowicę pomiarową o zakresie do 100 N. Prędkość przesuwu szczęk wynosiła $500 \text{ mm}/\text{min}$. Do badań stosowano próbki o grubości 1 mm o kształcie wiosełek typu B i szerokości odcinka pomiarowego 4 mm.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na pierwszym etapie pracy zbadano wulkanizaty IIR zawierające tylko 5 cz. mas. nanonapełniacza warstwowego lub, w celach porównawczych, 5 cz. mas. konwencjonalnej sadzy [18, 24].

Metodą WAXS stwierdzono, że podczas mieszania i dyspergowania badanych nanonapełniaczy w elastomerowej matrycy oraz późniejszego sieciowania kauczuku IIR, pierwotna odległość między płytkami nanonapełniacza w postaci proszku, równa 2,80 oraz 2,10 nm, zwiększyła się o 0,41 i 0,74 nm, w kompozycie zawierającym, odpowiednio, Nanofil 15 lub Nanobent ZR2. Wskazuje to na interkalację i częściową eksfoliację tych nanonapełniaczy przez łańcuchy IIR. W przypadku nanonapełniacza Nanobent ZR1 pierwotna odległość między płytkami nanonapełniacza w postaci proszku równa 1,91 nm zwiększyła się w stopniu niemożliwym do oznaczenia, co świadczy o dużej eksfoliacji tego nanonapełniacza przez łańcuchy IIR, por. [19]. Otrzymane wulkanizaty z udziałem zastosowanych nanonapełniaczy można zatem traktować jako nanokompozyty co najmniej interkalowane, a w znacznym stopniu także eksfoliowane. O wzmacniającym działaniu użytych nanonapełniaczy świadczą oz-

T a b e l a 2. Właściwości wulkanizatów kauczuku IIR zawierającego 5 cz. mas. napełniacza

T a b l e 2. Properties of IIR rubber vulcanizates containing 5 phr filler

Napełniacz	Pęcznienie objętościowe ^{*)} , cm^3/cm^3		$TS_b^{**})$, MPa	$E_b^{**})$, %	$S_{e100}, S_{e200}, S_{e300}^{***})$, MPa		
	Q_v^T	Q_v^C			S_{e100}	S_{e200}	S_{e300}
–	$2,08 \pm 0,02$	$3,83 \pm 0,07$	$2,81 \pm 0,4$	370 ± 50	$0,84 \pm 0,12$	$1,25 \pm 0,08$	$1,78 \pm 0,30$
Nanobent ZR1	$2,40 \pm 0,01$	$4,54 \pm 0,02$	$18,2 \pm 1,4$	610 ± 14	$1,00 \pm 0,13$	$1,30 \pm 0,18$	$1,59 \pm 0,18$
Nanobent ZR2	$2,30 \pm 0,04$	$4,19 \pm 0,12$	nie badano	nie badano	nie badano	nie badano	nie badano
Nanofil 15	$2,26 \pm 0,03$	$4,12 \pm 0,05$	$7,76 \pm 3,50$	$774,7 \pm 103,0$	$0,91 \pm 0,00$	$1,27 \pm 0,09$	$1,62 \pm 0,09$
Sadza HAF	$1,98 \pm 0,07$	$3,60 \pm 0,09$	$6,32 \pm 2,10$	$550,3 \pm 30,5$	$1,06 \pm 0,06$	$2,03 \pm 0,15$	$2,93 \pm 0,15$

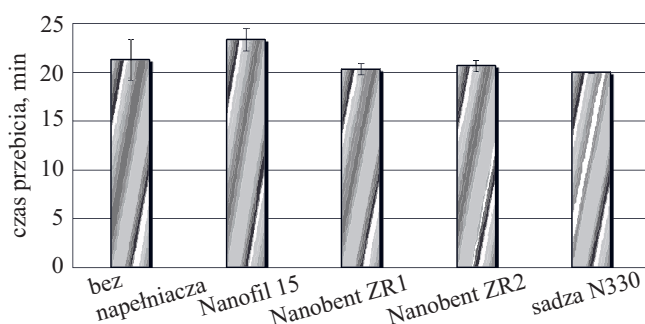
^{*)} Q_v^T, Q_v^C – równowagowe pęcznienie objętościowe w toluenie lub cykloheksanie.

^{**)} TS_b, E_b – wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu.

^{***)} $S_{e100}, S_{e200}, S_{e300}$ – napężenie przy wydłużeniu 100, 200 i 300 %.

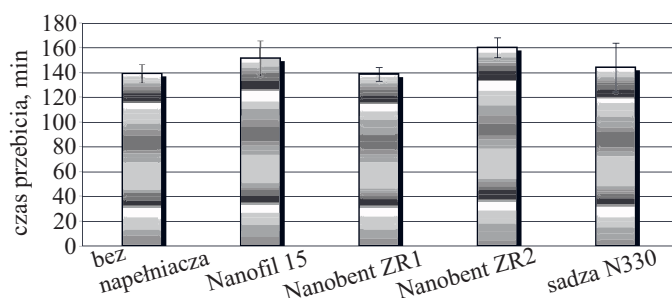
naczone wartości naprężenia przy wydłużeniu S_{100} , S_{200} i S_{300} oraz wytrzymałość na rozciąganie (TS_{br} , E_{br} , tabela 2) usieciowanych kompozytów IIR. Są one znacznie większe niż wulkanizatu bez napełniacza lub zawierającego sadzę. Z oznaczeń pęcznienia równowagowego w toluenie i cykloheksanie wynika, że jedynie zastosowanie sadzy powodowało niewielki wzrost stopnia usieciowania IIR, natomiast badane nanonapełniacze warstwowe zmniejszają nieco efektywność zespołu sieciującego. Ponieważ jednak wytworzone wulkanizaty charakteryzują się bardzo zbliżonymi wartościami pęcznienia równowagowego w toluenie lub cykloheksanie, to w dalszych rozważaniach można pominąć zależność oznaczanego czasu przebicia od stopnia usieciowania IIR (por. [19, 23]).

Korzystny wpływ badanych nanonapełniaczy oraz sadzy na właściwości mechaniczne nie przekłada się jednak na wzrost czasu przebicia wulkanizatów IIR przez szybko przenikający, niepolarny cykloheksan, o dużym podobieństwie termodynamicznym do kauczuku (rys. 1), nie stwierdzono także korzystnego wydłużenia czasu przebicia wulkanizatów IIR z udziałem 5 cz. mas. Nanofilu 15, Nanobentu ZR1 lub konwencjonalnej sadzy N 330



Rys. 1. Wpływ rodzaju napełniacza na czas przebicia kompozytów usieciowanego kauczuku butylowego przez cykloheksan; zawartość napełniacza 5 cz. mas./100 cz. mas. IIR

Fig. 1. Effect of filler type on the breakthrough time of cyclohexane through cross-linked butyl rubber composites; filler content 5 phr (weight parts per 100 parts of IIR)



Rys. 2. Wpływ rodzaju napełniacza na czas przebicia kompozytów usieciowanego kauczuku butylowego przez octan butylu; zawartość napełniacza 5 cz. mas./100 cz. mas. IIR

Fig. 2. Effect of filler type on the breakthrough time of butyl acetate through cross-linked butyl rubber composites; filler content 5 phr (weight parts per 100 parts of IIR)

przez polarny, wolniej przenikający octan butylu, o mniejszym niż cykloheksan podobieństwie termodynamicznym do IIR (rys. 2). We wcześniejszych pracach stwierdziliśmy, że dopiero wprowadzenie 20 cz. mas. sadzy HAF do niepolarnego IIR pozwala na istotne zwiększenie czasu przebicia wulkanizatu przez te ciecze [18, 24].

Wyznaczone czasy przebicia przez polarny octan butylu wulkanizatów IIR, zawierających tylko 5 cz. mas. nanonapełniacza zawierają się w przedziale $t_p = 139$ – 152 min i są statystycznie równe czasowi przebicia nienapełnionego wulkanizatu tego kauczuku $t_p = 140$ min. Tylko w przypadku wprowadzenia do IIR 5 cz. mas. nanonapełniacza ZR2 uzyskano istotne, o ok. 15 %, zwiększenie czasu przebicia przez polarny octan butylu. Różnice w oddziaływaniu różnych nanonapełniaczy na barierowość wytworzonych kompozytów mogą być związane zarówno z rodzajem i zawartością soli amoniowej modyfikującej ziarna napełniacza, jak i ze zwiększoną pojemnością sorpcyjną napełniacza Nanobent ZR2 (por. wartości sorpcji ksyleny przez Nanobent ZR1 i ZR2, tabela 1). Warto tu przypomnieć, że w przypadku HNBR stwierdzono wyraźne, zależne od rodzaju napełniacza, zwiększenie czasu przebicia kompozytów zarówno przez niepolarny cykloheksan (od 30 do 35 %), jak i przez polarny octan butylu (od 20 do 120 %) [19]. Jedną z przyczyn zaobserwowanych różnic może być znacznie lepsza adhezja makrocząstek polarnego HNBR niż niepolarnego IIR, do polarnej powierzchni cząstek zastosowanych glinokrzemianów warstwowych.

Charakterystyczne dla nanonapełniaczy warstwowych, podobnie jak dla napełniaczy konwencjonalnych, jest występowanie takiego poziomu zawartości napełniacza w elastomerze, przy którym jego wulkanizat cechuje się, m.in. największą wytrzymałością mechaniczną, odpornością na ścieranie i rozdieranie. We wcześniejszej pracy [19] stwierdziliśmy, że największy wzrost czasu przebicia usieciowanego IIR przez polarny octan butylu obserwuje się w przypadku zawartości w kompozycie nanonapełniacza Nanofil 15, równej 10–20 cz. mas. Za celowe zatem uznaliśmy zbadanie wpływu takiej ilości nowego nanonapełniacza Nanobent ZR1 na właściwości barierowe wytworzonego z jego udziałem kompozytu usieciowanego IIR. Ten rodzaj nanonapełniacza wybrano ze względu na eksfoliacyjny charakter otrzymanych kompozytów (por. tabela 1).

Zgodnie z modelem krętej ścieżki Nielsena [25], poprawa właściwości barierowych nanokompozytów elastomerowych zawierających glinokrzemiany warstwowe jest związana z wydłużeniem drogi dyfuzji cząstek przenikającej substancji, napotykających fizyczną barierę w postaci płytek glinokrzemianów (przy założeniu ich jednolitego i całkowitego rozproszenia w matrycy elastomerowej oraz nieprzenikalności substancji przenikającej przez cząstki nanonapełniacza. Można było zatem oczekiwać, że poprawa właściwości barierowych kompozytów elastomerowych nastąpi w wyniku wprowadzenia

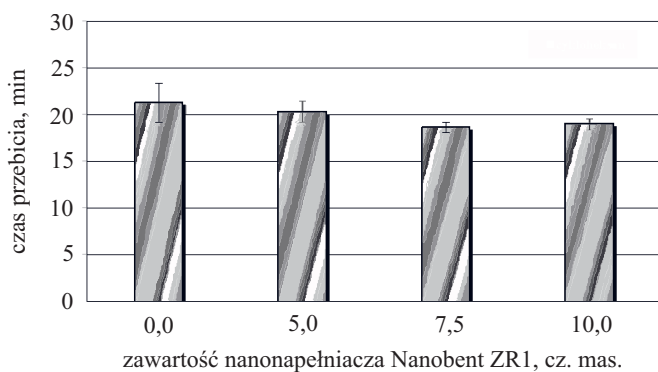
Tabela 3. Wpływ ilości nanonapełniacza na wybrane właściwości kompozytów usieciowanego IIR z udziałem Nanobentu ZR1
Table 3. Effect of nanofiller content on selected properties of cross-linked IIR composites containing Nanobent ZR1

Zawartość napełniacza cz. mas.	Pęcznienie objętościowe, cm ³ /cm ³		TS _b , MPa	E _b , %	S _{e100} , S _{e200} , S _{e300} , MPa		
	Q _v ^r	Q _v ^c			S _{e100}	S _{e200}	S _{e300}
0,0	2,08 ± 0,02	3,83 ± 0,07	2,8 ± 0,4	370 ± 50	0,84 ± 0,12	1,25 ± 0,08	1,78 ± 0,30
5,0	2,40 ± 0,01	4,54 ± 0,02	18,2 ± 1,4	610 ± 14	1,00 ± 0,13	1,30 ± 0,18	1,59 ± 0,18
7,5	nie badano	nie badano	20,4 ± 1,2	1055 ± 55	0,87 ± 0,05	1,15 ± 0,14	1,46 ± 0,17
10,0	nie badano	nie badano	15,1 ± 1,4	1155 ± 20	1,16 ± 0,22	1,37 ± 0,17	1,62 ± 0,17

do elastomeru większej ilości nanonapełniacza Nanobent ZR1 niż proponowane w literaturze 3–5 cz. mas. W dalszej części pracy ocenie poddano więc właściwości barierowe wulkanizatów IIR z udziałem do 10 cz. mas. ZR1.

Wyniki badań wskazują, że zastosowanie 5–10 cz. mas. nanonapełniacza Nanobent ZR1 korzystnie wpływa na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie usieciowanego IIR (tabela 3), jednak wzrost jego zawartości powyżej 7,5 cz. mas. powoduje już spadek wartości wytrzymałości nanokompozytów. Różnica wartości TS_b usieciowanego nanokompozytu z udziałem 5 lub 7,5 cz. mas. nanonapełniacza nie jest statystycznie istotna, jest więc z tego względu najkorzystniejsza.

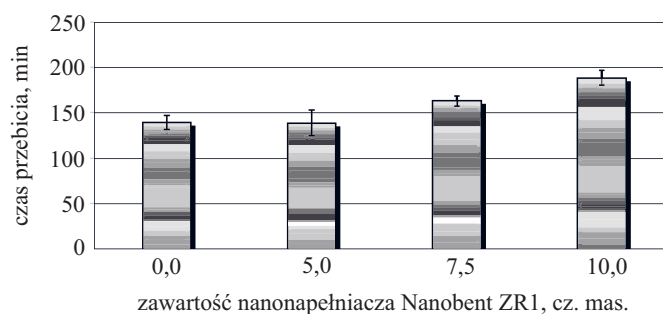
Wbrew oczekiwaniom nie stwierdzono wydłużenia czasu przebicia wulkanizatów z udziałem rosnącej ilości nanonapełniacza ZR1, przez szybko przenikający cykloheksan, a zaobserwowano nawet tendencję, jakkolwiek statystycznie nieistotną, do pogarszania się właściwości barierowych takich kompozytów. Czas przebicia przez cykloheksan wulkanizatów IIR, niezależnie od ilości wprowadzonego Nanobentu ZR1 (0–10 cz. mas.) wynosił $t_p = 20 \pm 1$ min (rys. 3). Oznacza to, że proponowany w [25] model krętej ścieżki nie może być stosowany do opisu przenikania przez usieciowany kompozyt kauczuku, niepolarniej cieczy o dużym podobieństwie termodynamicznym do elastomeru.



Rys. 3. Wpływ zawartości nanonapełniacza warstwowego Nanobentu ZR1 na czas przebicia usieciowanego kauczuku butylowego przez cykloheksan

Fig. 3. Effect of layered nanofiller Nanobent ZR1 content on the breakthrough time of cyclohexane through cross-linked butyl rubber

Odnotowano natomiast korzystny wpływ zawartości większej niż 5 cz. mas. nanonapełniacza ZR1 na przenikanie przez wulkanizaty IIR polarnego octanu butylu (rys. 4). Czas przebicia tej cieczy przez nanokompozyt zawierający 7,5 lub 10 cz. mas. nanonapełniacza wynosił,



Rys. 4. Wpływ zawartości nanonapełniacza warstwowego Nanobentu ZR1 na czas przebicia usieciowanego kauczuku butylowego przez octan butylu

Fig. 4. Effect of layered nanofiller Nanobent ZR1 content on the breakthrough time of butyl acetate through cross-linked butyl rubber

odpowiednio, $t_p = 164$ i $t_p = 189$ min, i był o 15–35 % większy niż nienapełnionego wulkanizatu ($t_p = 140$ min). Przyczyną takiego zjawiska może być zwiększona adsorpcja octanu butylu na polarnej powierzchni coraz większej liczby cząstek warstwowego glinokrzemianu, a także wypieranie i zastępowanie cząstek chlorku dimetylobenzylu(C_{12–18})alkiloamoniowego (polarnej modyfikatora napełniacza ZR1) przez cząstki octanu butylu.

PODSUMOWANIE

Zwiększenie czasu przebicia nanokompozytów elastomerowych zawierających nanonapełniacze warstwowe obserwuje się jedynie w przypadku cieczy o odmiennej niż elastomer polarności, przenikających przez błonę elastomerową relatywnie wolniej niż cieczy o dużym podobieństwie termodynamicznym do kauczuku. Zwiększenie czasu przebicia zależy także od rodzaju użytego nanonapełniacza, w tym od rodzaju soli amoniowej modyfikującej jego cząstki. Udział napełniacza

poprawiający właściwości barierowe wytworzonych kompozytów kauczuku IIR jest zwykle większy niż ilość wystarczająca do poprawy jego wytrzymałości na rozciąganie.

Publikacja opracowana na podstawie wyników I etapu programu wieloletniego, pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, sfinansowanego w latach 2008–2010 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych, ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Koordynatorem programu był Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

LITERATURA

1. Zaborski M., Kunert A. w: „Elastomery i przemysł gumowy” (red. Parasiewicz W., Rzymiski W. M.), Inst. Przem. Gum. „STOMIL” Piastów–Łódź 2006, str. 229–246.
2. Pinnavaia T. J., Beall G. W.: „Polymer – Clay nanocomposites”, Chichester, Wiley Series in Polymer Science, Casula Australia 1997, str. 207–222, 267–285.
3. Gołbiewski J.: *Przem. Chem.* 2004, **83**(1), 15.
4. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: „Barrier properties of hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber vulcanizates exposed to organic solvents”, 4th European Conference on Protective Clothing (ECPC) and NOKEBETEF 9 „Performance and Protection”, Papendal, Holandia 2009, str. 50.
5. Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J.: *Polimery* 2006, **51**, 617.
6. Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: „Polymer nanocomposites containing modified smectites”, European Conference E-MRS Fall Meeting, Warszawa 2006, str. 105.
7. Mai Y.-W., Yu Z.-Z.: „Polymer nanocomposites”, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, Wielka Brytania 2006, str. 297–321.
8. Almquist C. B., Hwang S. T.: *J. Membr. Sci.* 1999, **153**(1–3), 57.
9. Stephen R., Ranganathaiah C., Varghese S., Joseph K., Thomas S.: *Polymer* 2006, **47**, 858.
10. Takahashi S., Golberg H. A., Feeney C. A., Karim D. P., Farrel M., O’Leary K., Paul D. R.: *Polymer* 2006, **47**, 3083.
11. Unnikrishnan G., Thomas S.: *Polymer* 1996, **37**(13), 2687.
12. Dubey V., Rao N. B. S. N., Maiti S. N., Gupta A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 503.
13. El-Tantawy F.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2001, **73**, 289.
14. Krzemińska S.: *Bezpieczeństwo Pracy* 2011, **7–8**, 32.
15. Takahashi S., Golberg H. A., Feeney C. A., Karim D. P., Farrel M., O’Leary K., Paul D. R.: *Polymer* 2006, **47**, 3083.
16. Dubey V., Rao N. B. S. N., Maiti S. N., Gupta A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 503.
17. El-Tantawy F.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2001, **73**, 289.
18. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009, **146**, 012007 (6 pp).
19. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *Mater. Sci. Poland* 2011, **29**(4), 285–291; DOI: 10.2478/s13536-011-0046-0.
20. Kostrzewski P., Gromiec J. P.: „Methodological recommendations for assessment of working environment in case of exposure to organic solvents absorbed by inhalation and through the skin”, Institute of Labour Medicine, Łódź 2000, str. 5–12.
21. Vermeulen R., Kromhout H., Bruynzeel D. P., de Boere. M., Brunekreef B.: *Epidemiology* 2001, **11**, 350.
22. Barton A. F. M.: *Chem. Rev.* 1975, **75**(6), 751.
23. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *JOSE* 2011, **17**(1), 41.
24. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *Polimery* 2008, **53**, 60.
25. Nielsen L. E.: *J. Macromol. Sci. (Chem.) A* 1967, **1**(5), 929.

Otrzymano 25 VIII 2011 r.