

CEZARY DĘBEK^{*)}, JACEK MAGRYTA

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

Wpływ absorpcji oleju silnikowego na właściwości dynamiczne wulkanizatów mieszanin kauczuku naturalnego z butadienowo-akrylonitrylowym

Streszczenie — Zbadano wpływ absorpcji oleju silnikowego na właściwości dynamiczne wulkanizatów kauczuku naturalnego (NR), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) i ich mieszanin (NR/NBR) zawierających 50 lub 75 cz. mas. NBR oraz różne ilości sadzy. Wykazano, że nieznaczna absorpcja oleju przez wulkanizaty NBR powoduje wzrost kąta przesunięcia fazowego δ oraz spadek wartości modułu zespolonego G^* . Wysoki stopień absorpcji oleju obserwowany w przypadku wulkanizatów NR przyczynia się natomiast do znacznego zmniejszenia kąta δ a także modułu G^* . Właściwości dynamiczne wulkanizatów mieszanin NR/NBR nie są addytywne i różnią się w istotnym stopniu od właściwości indywidualnych wulkanizatów. Wpływ absorpcji oleju na badane właściwości zależy od zawartości sadzy i NBR w układzie. W przypadku wulkanizatów mieszaniny NR/NBR 25/75 z udziałem 50 cz. mas. sadzy, wartości zarówno kąta przesunięcia fazowego, jak i modułu zespolonego praktycznie biorąc nie ulegają zmianie.

Słowa kluczowe: kauczuk naturalny, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, mieszaniny kauczuków, absorpcja oleju, sadza, właściwości dynamiczne.

INFLUENCE OF OIL ABSORPTION ON THE DYNAMIC PROPERTIES OF VULCANATES OF NATURAL RUBBER AND NATURAL RUBBER/BUTADIENE-ACRYLONITRILE MIXTURES

Summary — The influence of engine oil absorption on the dynamic properties of NR, NBR and their mixtures containing 50 or 75 phr of NBR modified various amounts of carbon black as filler has been investigated. It was determined that a slight absorption of oil by the NBR vulcanizates leads to an increase in the space phase angles but a decrease in the value of the module G^* . A high degree of absorption of oil observed in the case of NR vulcanizates results however in a significant decrease in the δ angle as well as the G^* module. The dynamic properties of the NR/NBR mixture vulcanizates did not constitute a combination, but differ in a crucial manner from the properties of the individual vulcanizates. The influence of oil absorption on the properties the tested vulcanizates depends on both the filler (carbon black) as well as the NBR content in the system. However, in the case of the 25/75 NR/NBR vulcanizates with 50 phr of the filling carbon black, a change in the values of space phase angle and group module was not observed.

Keywords: natural rubber, butadiene-acrylonitrile rubber, rubber mixtures, oil absorption, carbon black, dynamic properties.

Wyroby gumowe pełniące role amortyzatorów lub wibroizolatorów są eksploatowane w warunkach obciążeń zmiennych w czasie. W przypadku zmiennych naprężeń właściwości gumy opisuje dynamiczny moduł zespolony G^* i kąt przesunięcia fazowego δ między naprężeniem a odkształceniem wyrobu.

Dynamiczny moduł zespolony (w notacji liczb zespolonych) w przypadku naprężeń ścinających można zapisać w postaci równania (1) i przedstawić graficznie (rys. 1)

$$G^* = G_1 + iG_2 \quad (1)$$

gdzie: G_1 — składowa rzeczywista (elastyczna) modułu zespolonego (odnosi się do cech elastycznych materiału), G_2 —

składowa urojona (lepka) modułu zespolonego (odnosi się do cech lepkich materiału).

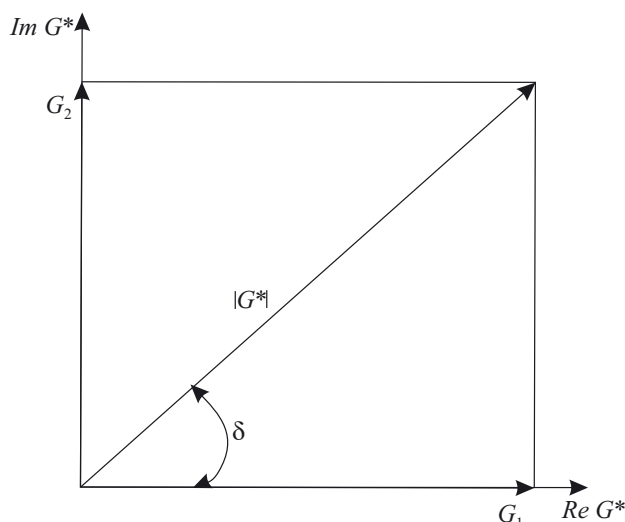
Składowe modułu zespolonego oblicza się następująco:

$$G_1 = |G^*| \cos \delta \quad G_2 = |G^*| \sin \delta \quad (2)$$

gdzie: δ — kąt przesunięcia fazowego między naprężeniem i odkształceniem.

Jak można zauważyć (por. rys. 1), wraz ze wzrostem kąta przesunięcia fazowego następuje wzrost udziału cech materiału lepkiego kosztem udziału cech charakteryzujących materiał elastyczny.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: c.debek@ipgum.pl



Rys. 1. Zespolony moduł dynamiczny G^* i jego składowe: rzeczywista (Re) G_1 (elastyczna) i urojona (Im) G_2 (lepka) na płaszczyźnie zespolonej

Fig. 1. Dynamic modulus G^* and its components: real (Re) G_1 (elastic) and imaginary (IM) G_2 (viscous)

Wartość bezwzględna modułu zespolonego wyraża równanie (3):

$$|G^*| = \delta_0 / \gamma_0 \quad (3)$$

gdzie: δ_0 — amplituda naprężenia ścinającego; γ_0 — amplituda odkształcenia względnego wyrażająca stosunek wartości odkształcenia próbki do jej wymiaru prostopadłego do kierunku odkształcenia [1].

W przypadku rozciągania, moduły i kąt przesunięcia fazowego oblicza się z podobnych zależności zastępując odkształcenie i naprężenie przy ścinaniu odpowiednimi wartościami przy rozciąganiu. Moduły przy rozciąganiu (zarówno zespolony, jak i jego składowe) oznaczane są zwykle literą E .

Amortyzatory podczas pracy mogą być narażone na działanie olejów, smarów i paliw. Części gumowe, które zwykle stanowią główne ich składniki są często nieodporne na działanie wymienionych substancji i pod ich wpływem ulegają pęcznieniu. Absorpcja olejów, smarów oraz paliw może powodować zmianę charakterystyki wytrzymałościowej [2, 3] oraz dynamicznej (moduł i kąt przesunięcia fazowego) [4–9] a w wyniku zmian właściwości także skrócenie czasu eksploatacji amortyzatorów gumowych.

Pomimo szerokiego asortymentu dostępnych w handlu elastomerów przemysł gumowy, także ze względu na wspomniane trudne warunki eksploatacyjne, często stosuje mieszaniny kauczuków. Mieszanie dwu lub więcej elastomerów ma na celu uzyskanie nowych cech, poprawę właściwości przerobowych lub obniżenie kosztu wyrobu. Dobrym przykładem jest tu układ kauczuk naturalny kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NR/NBR), albowiem kauczuk naturalny zapewnia wulkanizatom dobre właściwości dynamiczne, NBR zaś odporność na działanie olejów. Wulkanizaty mieszanin

tych kauczuków z przeważającym udziałem NBR (zawierającego ok. 30 % mas. związanego akrylonitrylu) są wykorzystywane wówczas, gdy wyroby gumowe mają się charakteryzować dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz niezłą odpornością na działanie olejów węglowodorowych [10].

We wcześniejszych publikacjach [2, 3] omówiliśmy statyczne właściwości mechaniczne oraz morfologię wulkanizatów NR/NBR, a także ich odporność na działanie oleju samochodowego. Z uzyskanych danych wynika, iż równowagowa absorpcja oleju przez wulkanizaty NR zależy od zawartości sadzy i znacznie pogarsza jego właściwości mechaniczne. W przypadku wulkanizatów NBR nie zaobserwowaliśmy pęcznienia, jednak pod wpływem działania oleju następowało niewielkie zmniejszenie ich twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie, malejące wraz z rosnącą zawartością sadzy. Stopień pęcznienia wulkanizatów mieszanin NR/NBR zależy natomiast od ilości zarówno NBR, jak i sadzy w mieszaninie kauczukowej. Wulkanizaty NR/NBR o udziale kauczuków 25/75 z zawartością sadzy nie mniejszą niż 30 cz. mas. wykazują dobrą odporność na wnikanie oleju, a także bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe. Spęcznione wulkanizaty z dodatkiem 50–70 cz. mas. sadzy praktycznie biorąc nie różnią się pod względem wytrzymałości mechanicznej od wulkanizatów niepoddanych działaniu oleju.

Wulkanizaty NR/NBR mogą zatem stanowić odpowiedni materiał do otrzymywania odpornych na działanie olejów (paliw i smarów) wyrobów gumowych, np. wibroizolatorów. Jednak, jak pokazują badania [4–9] nawet niewielka absorpcja cieczy może powodować niekorzystne zmiany charakterystyki dynamicznej materiału gumowego.

Niniejszy artykuł przedstawia wyniki badań dotyczących zmian dynamicznych właściwości mechanicznych wulkanizatów NR, NBR i ich mieszanin spowodowanych absorpcją oleju silnikowego. Badania te są kontynuacją prac przedstawionych w [2, 3] i wspólnie stanowią ocenę ryzyka pogorszenia statycznych i dynamicznych właściwości takich wulkanizatów w wyniku absorpcji węglowodorowego oleju.

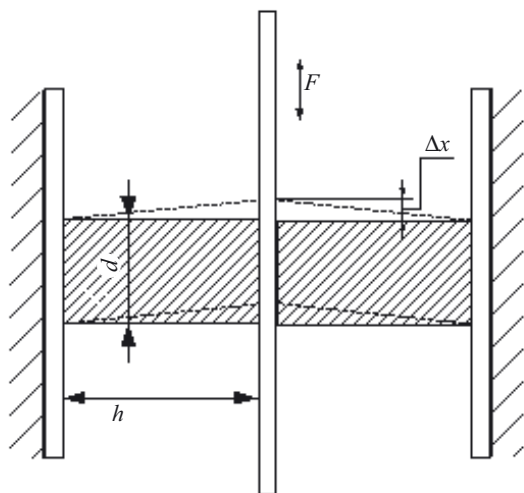
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Szczegółową charakterystykę zastosowanych materiałów, skład ilościowy oraz sposób sporządzania mieszanek kauczukowych przedstawiliśmy w [2].

Próbki do badań

Próbki do badań dynamicznych — walce o wysokości 25,4 mm i średnicy 18 mm wulkanizowano w prasie laboratoryjnej w temp. 150 °C, w ciągu ($t_{90} + 5$) min. Następnie, za pomocą kleju — cyjanoakrylanu — walce



Rys. 2. Schemat urządzenia do badań dynamicznych, z przyklejoną próbką o wymiarach: wysokość $h = 25,4$ mm, średnica $d = 18$; Δx — odkształcenie

Fig. 2. Schematic illustration of the dynamic properties measuring instrument to which a sample of height (h) = 25,4 mm and diameter (d) — 18 mm is attached. Sample deformation is expressed as Δx

te przyklejano do metalowej płytki, przy użyciu której odkształcano próbki, i do wymiennych ścianek bocznych urządzenia pomiarowego (rys. 2). Przechowywano je z dala od działania czynników zewnętrznych, np. światła słonecznego i w stanie nienaprężonym w ciągu 24 h, następnie montowano w urządzeniu i wykonywano pomiar. Zdemontowane próbki zanurzano w $0,5 \text{ dm}^3$ oleju (każdą próbkę w nowej porcji oleju), o temp. $70 \text{ }^\circ\text{C}$ na 24 h spęcznienia. Po ostudzeniu i usunięciu wierzchniej warstwy oleju (wytarcu bibułą) próbkę ponownie montowano w urządzeniu pomiarowym i wykonywano pomiar. Zmiany wymiarów próbek w wyniku pęcznienia uwzględniano w obliczeniach modułów.

Metody badań

— Pomiary wulkametryczne mieszanek kauczukowych przeprowadziliśmy wg metody opisanej w [2].

— Zdjęcia przełamów wulkanizatów techniką SEM wykonano zgodnie z [3].

— Mechaniczne właściwości dynamiczne, tj. moduł zespolony G^* , jego składowe: rzeczywistą G_1 i urojoną G_2 oraz kąt przesunięcia fazowego δ , oznaczaliśmy za pomocą zmodernizowanego aparatu D8 firmy H. W. Wallace; próbki poddawano ścinaniu ze względną amplitudą przemieszczenia ($\Delta x/h$, por. rys. 2) w zakresie $0,002$ — $0,365$, z częstotliwością $0,25 \text{ Hz}$, w temperaturze pokojowej (szczegółowy opis metody por. [11, 12]).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Jak już wspomnieliśmy, w pracach wcześniejszych [2, 3] przedstawiliśmy wyniki badań statycznych właści-

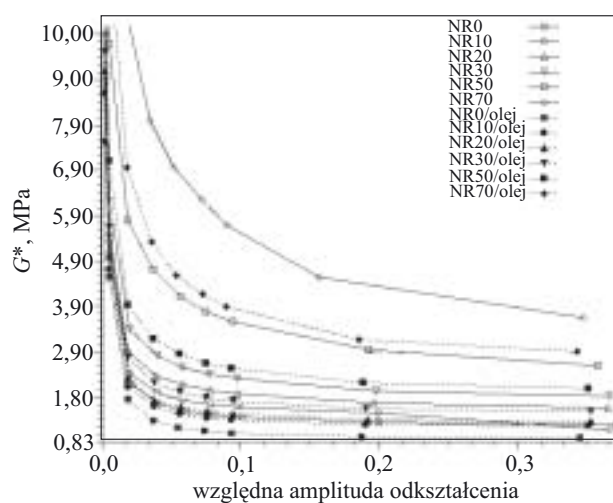
wości mechanicznych oraz morfologii wulkanizatów NR/NBR spęcznianych olejem silnikowym.

Poniżej omówiliśmy dynamiczne właściwości mechaniczne wulkanizatów NR, NBR oraz NR/NBR o udziale NBR 50 lub 75 % mas. [w odniesieniu do ilości kauczuków (100 %)] oraz zawartości sadzy 0 — 70 cz. mas./100 cz. mas. kauczuków, a także zmiany tych właściwości w wyniku równowagowej absorpcji oleju silnikowego.

Wulkanizaty NR

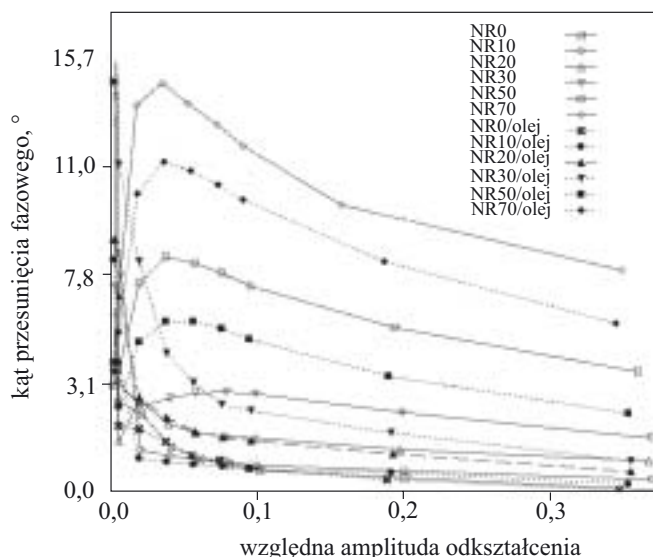
Wartości modułu zespolonego G^* i kąta przesunięcia fazowego δ wulkanizatów NR, przed i po spęcznieniu w oleju przedstawiają rys. 3 i rys. 4. Wartości pęcznienia wulkanizatów NR, NBR i mieszanin NR/NBR podano w [2].

W wyniku działania oleju wulkanizaty NR ulegają znacznemu pęcznieniu (przyrost masy od 111 % w przypadku wulkanizatu nienapełnionego do 48 % w przypadku zawartości sadzy równej 70 cz. mas.), co powoduje pogorszenie mechanicznych właściwości dynamicznych. Zmniejszenie wartości kąta δ , w całym zakresie amplitudy odkształcenia świadczy o wzroście odporności oddziaływań napełniacz — polimer lub napełniacz — napełniacz na niszczące działanie zewnętrznych naprężeń ścinających (mniej prawdopodobne) lub na częściowe zniszczenie w trakcie pęcznienia próbek (np. w wyniku ciśnienia wywołanego przez zaabsorbowany olej [5]). Na to ostatnie wskazują znacznie mniejsze wartości modułu G^* próbek spęcznionych niż próbek niepoddanych pęcznieniu oraz pogorszenie wytrzymałości tych wulkanizatów. Na wartości G^* wulkanizatów NR może wpływać, zmieniający się na skutek pęcz-



Rys. 3. Zmiany modułu zespolonego G^* w funkcji amplitudy odkształcenia w odniesieniu do wulkanizatów NR z różną zawartością sadzy, przed i po spęcznieniu w oleju

Fig. 3. Changes in the modulus G^* as a function of the relative deformation amplitude in relation to NR vulcanizates with various amounts of carbon black before and after oil absorption



Rys. 4. Zmiany kąta przesunięcia fazowego δ w funkcji amplitudy odkształcenia w odniesieniu do wulkanizatów NR z różną zawartością sadzy, przed i po spęcznieniu w oleju
Fig. 4. Changes in the space phase angle δ as a function of the relative deformation amplitude in relation to NR in various amounts of carbon black before and after oil absorption

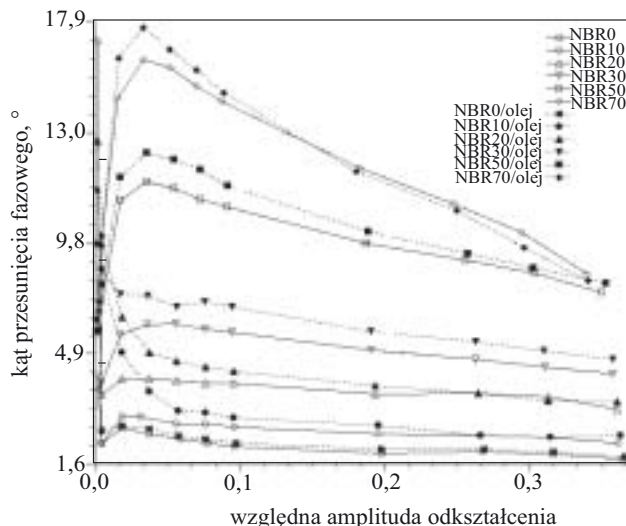
nienia, współczynnik kształtu [8], jednak w odniesieniu do próbek najbardziej absorbujących olej (nienapełnionych wulkanizatów NR) zmieniał się on nieznacznie (0,18–0,29) zatem jego wpływ można zaniedbać. Mniejszy kąt przesunięcia fazowego (czyli mniejsza liczba zdarzeń rozerwania wiązań napełniacz — napełniacz lub napełniacz — polimer) oznacza, że w mniejszym stopniu następuje zamiana energii mechanicznej na ciepło.

W przypadku próbek nienapełnionego wulkanizatu NR absorpcja oleju nie wpływa na wartości kąta δ (por. rys. 4), niewielkie zaś obniżenie się wartości modułów G^* próbek spęcznionych powoduje pogorszenie sztywności matrycy kauczukowej. Zaobserwowane duże zmiany wartości kątów δ napełnionych wulkanizatów NR nie wynikają zatem ze zmian zachodzących w kauczukowej matrycy.

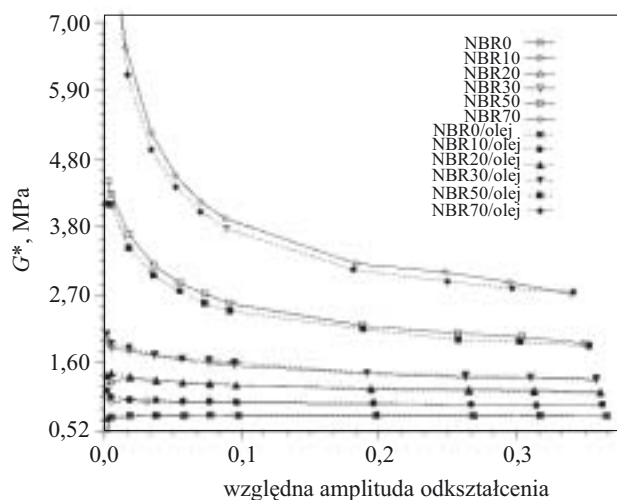
Wulkanizaty NBR

Zmiany wartości kąta przesunięcia fazowego δ oraz modułu zespolonego G^* wulkanizatów NBR pod wpływem działania oleju przedstawiają rys. 5 i rys. 6.

Pomimo nieznacznej absorpcji oleju (por. [2]) następuje wyraźny wzrost kąta przesunięcia fazowego δ próbek poddanych spęcznieniu (rys. 5). Biorąc pod uwagę mechanizm tłumienia polegający na „wewnętrznej tarcii” makrocząsteczek (*molecular slippage*) [13] uzyskany wynik jest zaskakujący. W spęcznionym wulkanizacie następuje bowiem rozluźnienie oddziaływań między łańcuchami elastomeru, zatem powinno nastąpić zmniejszenie wartości kąta δ . Odnotowany wzrost zgod-



Rys. 5. Zmiany kąta przesunięcia fazowego δ w funkcji amplitudy odkształcenia w odniesieniu do wulkanizatów NBR z różną zawartością sadzy, przed i po spęcznieniu w oleju
Fig. 5. Changes in the space phase angle δ as a function of the relative deformation amplitude in relation to NBR in various amounts of carbon black before and after oil absorption



Rys. 6. Zmiany wartości modułu zespolonego G^* w funkcji amplitudy odkształcenia w odniesieniu do wulkanizatów NBR z różną zawartością sadzy, przed i po spęcznieniu w oleju
Fig. 6. Changes in the modulus G^* as a function of the relative deformation amplitude in relation to NBR vulcanizates with various amounts of carbon black before and after oil absorption

ny jest natomiast z mechanizmem tłumienia proponowanym przez Payne'a, polegającym na niszczeniu i następnej odbudowie wiązań polimer–napełniacz i napełniacz–napełniacz [14]. Wzrost kąta δ oznacza, że w próbkach poddanych spęcznieniu większa liczba oddziaływań polimer–napełniacz ulega zniszczeniu podczas ściskania próbki.

Innym wyjaśnieniem otrzymanych wyników jest przyjęcie mechanizmu tłumienia proponowanego przez Wang [15] lub Fukahoriego [16]. Modele te zakładają

powstawanie warstwy kauczuku otaczającej cząstki napelnacza usztywnionej w wyniku oddziaływań z tymi cząstkami (tak zwanej „joint rubber shell”). Można przyjąć, że absorpcja oleju powoduje zmniejszenie sztywności tej powłoki i osłabienie jej oddziaływań z powierzchnią napelnacza, tym samym wzrost liczby niszczyjących połączeń polimer–napelnacz w trakcie odkształcania próbki, a zatem wzrost ilości przekształcanej na ciepło energii mechanicznej.

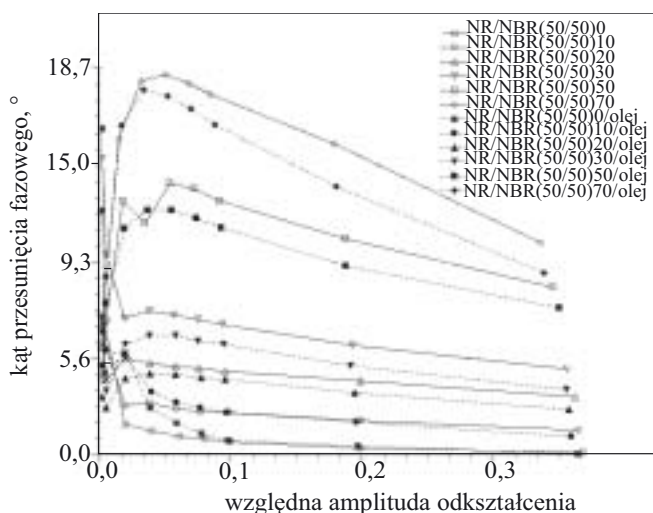
O osłabieniu wiązań polimer–napelnacz świadczy spadek wartości modułu G^* (rys. 6) spęcznianych próbek zawierających sadzę i brak zmian modułu próbek niezawierających sadzy (lub małe jej ilości).

Na podstawie stopnia absorpcji oleju przez wulkanizaty NR i NBR (por. [2]) można wnioskować, że w przypadku dużej absorpcji (wulkanizaty NR) następuje zerwanie części wiązań polimer–napelnacz i napelnacz–napelnacz a w konsekwencji zmniejszenie modułu badanego wulkanizatu, natomiast niewielki stopień absorpcji oleju (w wulkanizatach NBR) przyczynia się tylko do osłabienia oddziaływań polimer–napelnacz, co skutkuje wzrostem kąta δ i niewielkim spadkiem modułu G^* .

Wulkanizaty NR/NBR

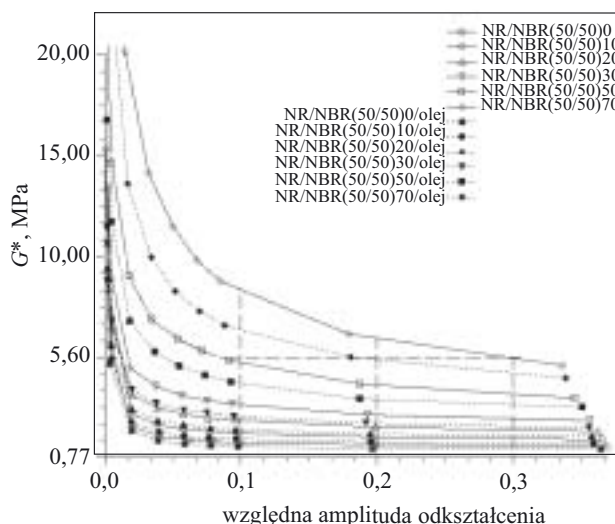
Dynamiczne właściwości mechaniczne wulkanizatów NR/NBR 50/50 i 25/75, przed i po spęcznieniu w oleju przedstawiają rys. 7–10.

Wartości kąta δ wulkanizatów NR/NBR o zawartości zarówno 50, jak i 75 cz. mas. NBR są wyraźnie większe



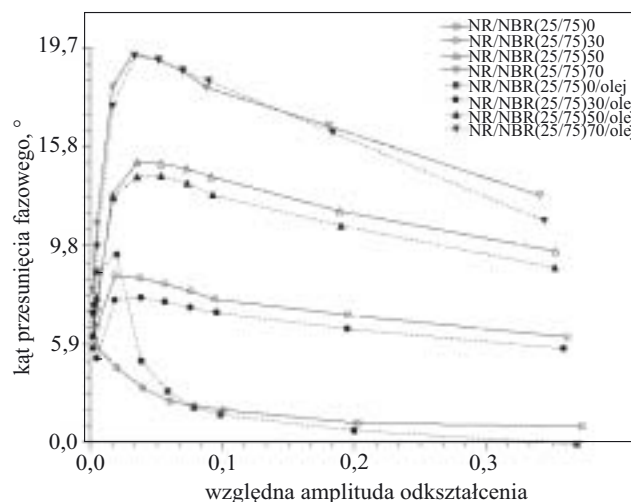
Rys. 7. Zmiany kąta przesunięcia fazowego δ w funkcji amplitudy odkształcenia w odniesieniu do wulkanizatów NR/NBR 50/50 z różną zawartością sadzy, przed i po spęcznieniu w oleju

Fig. 7. Changes in the space phase angle δ as a function of the relative deformation amplitude in relation to NR/NBR (50/50 %) in various amounts of carbon black before and after oil absorption



Rys. 8. Zmiany wartości modułu zespolonego G^* w funkcji amplitudy odkształcenia w odniesieniu do wulkanizatów NR/NBR 50/50 z różną zawartością sadzy, przed i po spęcznieniu w oleju

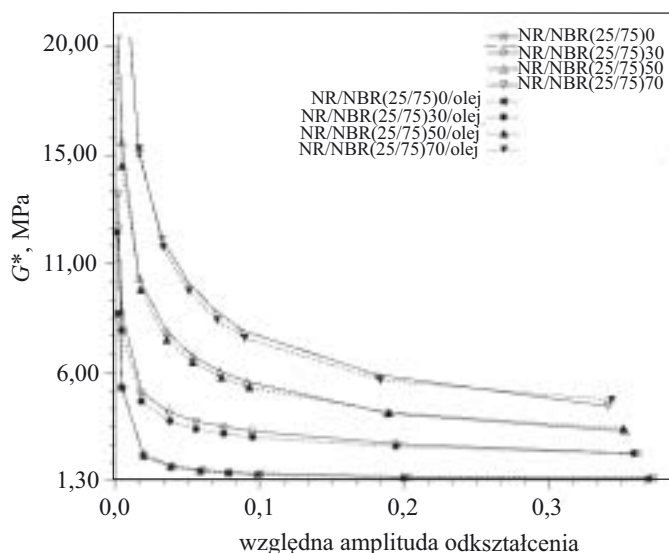
Fig. 8. Changes in the modulus G^* as a function of the relative deformation amplitude in relation to NR/NBR (50/50 %) vulcanizates with various amounts of carbon black before and after oil absorption



Rys. 9. Zmiany kąta przesunięcia fazowego δ w funkcji amplitudy odkształcenia w odniesieniu do wulkanizatów NR/NBR 25/75 z różną zawartością sadzy, przed i po spęcznieniu w oleju

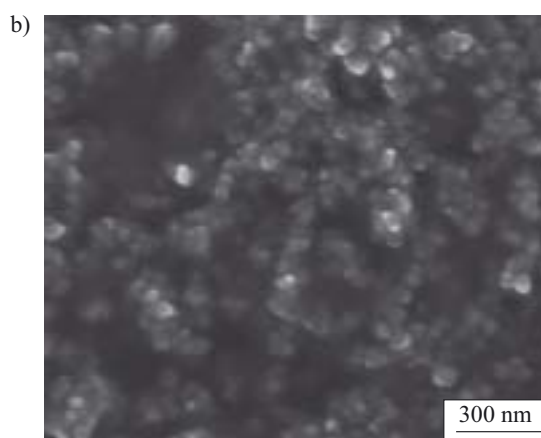
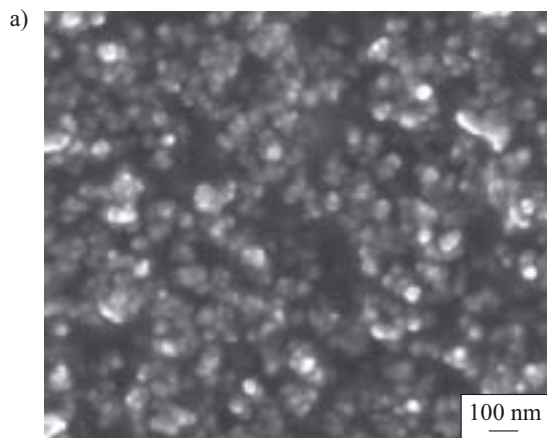
Fig. 9. Changes in the space phase angle δ as a function of the relative deformation amplitude in relation to NR/NBR (25/75 %) in various amounts of carbon black before and after oil absorption

niż wulkanizatów NBR. W warunkach odkształcenia względnego 0,2 w obu mieszaninach z udziałem 70 (i mniej) cz. mas. sadzy kąt δ jest większy (o ok. 3°) niż wulkanizatu NBR. Wartości modułu G^* wulkanizatów mieszanin w przypadku próbek napelnionych są ok. dwa razy większe. Wzrost zarówno wartości kąta prze-



Rys. 10. Zmiany wartości modułu zespolonego G^* w funkcji amplitudy odkształcenia w odniesieniu do wulkanizatów NR/NBR 25/75 z różną zawartością sadzy, przed i po spęcznieniu w oleju

Fig. 10. Changes in the modulus G^* as a function of the relative deformation amplitude in relation to NR/NBR (25/75 %) vulcanizates with various amounts of carbon black before and after oil absorption



Rys. 11. Zdjęcia SEM przelomów wulkanizatów zawierających 70 cz. mas. sadzy: NR (a) i NR/NBR 25/75 (b)
Fig. 11. SEM images of fractures of vulcanizates containing 70 phr of carbon black: (a) NR and (b) NR/NBR (25/75)

sunięcia fazowego δ , jak i modułu zespolonego G^* należy tłumaczyć nierównym udziałem sadzy w poszczególnych fazach elastomerów, co w odniesieniu do wulkanizatów zawierających 50 cz. mas. NBR wykazaliśmy w [2, 3]. Morfologię wulkanizatów zawierających 75 cz. mas. NBR przedstawia rys. 11b. Można dostrzec bardziej nierównomierne rozmieszczenie sadzy w wulkanizacie NR/NBR z udziałem 75 cz. mas. NBR niż w wulkanizacie NR (w przypadku wulkanizatów z zawartością 50 cz. mas. NBR różnica była bardziej wyraźna, por. [3]). Faza NR jest więc fazą bogatszą w sadzę, stąd o większej sztywności, z dużą liczbą oddziaływań polimer–napelniaz i napelniaz–napelniaz, zatem decyduje ona o

większej sztywności (moduły G^*) i zdolności do rozpraszania energii (określonej przez kąt δ) całości układu.

Wpływ absorpcji oleju na właściwości dynamiczne wulkanizatów mieszanin zależy od ich składu, czyli zawartości NBR i sadzy. W układzie NR/NBR 50/50 dość znaczna absorpcja oleju (por. tabela 4 w [2]) przez fazę NR powoduje obniżenie wartości kąta δ i modułu G^* . W wulkanizatach z udziałem 75 cz. mas. NBR i dodatkiem ≤ 50 cz. mas. sadzy, również obserwuje się spadek wartości δ i G^* , jest on jednak mniejszy niż w wulkanizatach mieszanin 50/50 co wynika z mniejszej zawartości nieodpornej na działanie oleju fazy NR. W przypadku wulkanizatu NR/NBR 25/75 napełnionego 70 cz. mas. sadzy, którego stopień absorpcji oleju jest mniejszy niż 2 % (por. [2]) wartościami kąta δ ani modułu G^* nie ulegają zmianie. Prawdopodobnie silne oddziaływania napełniacz–napełniacz (w warunkach takiej zawartości sadzy występuje już specyficzna sieć tych oddziaływań) ograniczają wpływ absorpcji oleju na właściwości wulkanizatu.

PODSUMOWANIE

— Nieznaczne spęcznienie wulkanizatów NBR w oleju silnikowym, zwłaszcza w przypadku próbek

zawierających 30 cz. mas. sadzy, powoduje wzrost kąta przesunięcia fazowego (większe rozpraszanie energii mechanicznej) i spadek wartości modułu zespolonego G^* . Tego zjawiska nie można wyjaśnić za pomocą mechanizmu „tarcia wewnętrznego” proponowanego w [13], zgodne jest ono natomiast z mechanizmem proponowanym przez Payne polegającym na niszczeniu i odbudowywaniu się wiązań napełniacz–napełniacz lub napełniacz–polimer [14] czy mechanizmem podawanym w pracach [15, 16] zakładającym istnienie tzw. *rubber shell*. Zmiany dynamicznych właściwości mechanicznych zwłaszcza kąta przesunięcia fazowego, w spęcznionych wulkanizatach zawierających powyżej 30 cz.

mas. sadzy są relatywnie mniejsze, co jest skutkiem występowania w nich silnych oddziaływań napełniacz–napełniacz, ograniczających penetrację oleju w strukturę wulkanizatu [2].

— Wysoki stopień absorpcji oleju obserwowany w wulkanizatach NR powoduje znaczne zmniejszenie wartości kąta δ . W przypadku tak dużej absorpcji cieczy prawdopodobnie dochodzi do osłabienia i niszczenia oddziaływań elastomer–napełniacz oraz napełniacz–napełniacz [2].

Absorpcja oleju powoduje zmiękczenie fazy kauczukowej jednak nie ma ono wpływu na wartości kątów przesunięcia fazowego.

— Właściwości dynamiczne wulkanizatów mieszanin NR/NBR, znacznie odbiegają od właściwości dynamicznych wulkanizatów indywidualnych kauczuków. Jest to spowodowane w dużej mierze różną zawartością sadzy w poszczególnych fazach elastomerów w wulkanizacie [2]. Wartości kąta przesunięcia fazowego i modułu sztywności wulkanizatów mieszanin w porównaniu z sumowanymi wartościami, odpowiednio, δ i G^* wulkanizatów indywidualnych kauczuków są dużo większe. Fakt ten należy uwzględnić konstruując z mieszanin elastomerów wyroby gumowe pracujące w warunkach odkształceń dynamicznych.

Z praktycznego punktu widzenia uzyskane wyniki skłaniają do starannego sprawdzania warunków pracy wibroizolatorów i amortyzatorów gumowych w celu właściwego opracowania składu mieszanek kauczukowych uwzględniającego zmiany ich charakterystyk dynamicznych w efekcie absorpcji oleju. Wzrost wartości kąta przesunięcia fazowego między naprężeniem a odkształceniem spowodowany pęcznieniem prowadzi bowiem do rozpraszania większej ilości energii mechanicznej podczas eksploatacji wyrobów, a w konsekwencji do

większego wzrostu temperatury wyrobów gumowych w czasie ich eksploatacji to z kolei wpływa nie tylko na zmianę charakterystyk naprężenie–odkształcenie, ale przede wszystkim, przyspiesza procesy starzenia i skracca czas eksploatacji materiału.

LITERATURA

1. Jaroszyńska D., Gaczyński R., Felczak B.: „Metody badań własności fizycznych gumy”, WNT, Warszawa 1978, str. 281–313.
2. Dębek C., Magryta J., Dębek D.: *Polimery* 2006, **51**, 58.
3. Dębek C., Magryta J., Dębek D.: *Elastomery* 2005, nr 2, 3.
4. Magryta J., Dębek C., Dębek D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **5**, 2010.
5. Gajewski M.: *Polimery* 1974, **19**, 24.
6. Busfield J. J. C., Deeprasertkul C., Thomas A. G.: *Polymer* 2000, **41**, 9219.
7. Rzymiski W. M., Jentzsch J.: *Plaste Kautschuk* 1990, **37**, 48.
8. Rzymiski W. M.: *Polimery* 1991, **36**, 409.
9. Shaefer R. J.: *Rubber World* 1995, **222**, 16.
10. Praca zbiorowa: „Blends of Natural Rubber” (red. Tinker A. J., Jones K. P.), Chapman & Hall Ltd., London 1998.
11. Magryta J.: Preprint — Eurofillers 2003, Alicante, 2003, A33.
12. Młóżniak D., Magryta J.: *Elastomery* 2004, nr 3, 18.
13. Dannenberg E. M.: *Rubber Chem. Technol.* 1975, **48**, 410.
14. Payne A. R., Whittaker R. E.: *Rubb. Chem. Technol.* 1971, **44**, 440.
15. Wang M.-J.: *Rubber Chem. Technol.* 1998, **71**, 520.
16. Fukahori Y.: *Rubber Chem. Technol.* 2007, **80**, 701.

Otrzymano 11 III 2009 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- A. Iwan — Termotropowe azometyny i poliazometyny o właściwościach ciekłokrystalicznych
- J. Skrobot, M. El Fray — Fotoczule wstrzykiwalne układy do zastosowań biomedycznych
- M. Podgórski, J. Książkowski, E. Chmielewska — Wpływ procesów cyklizacji i sieciowania na właściwości sieci polimerowych otrzymanych w fotoinicjowanej polimeryzacji wielofunkcyjnych (met)akrylanów stanowiących pochodne bezwodnika bursztynowego i ich kopolimeryzacji ze styrenem
- A. K. Tomasiak, M. Biernat, P. G. Parzuchowski — Silnie rozgałęzione żywice wielometakrylowe o małej lepkości i małej inhibicji tlenowej do zastosowań dentystrycznych (j. ang.)
- M. Zaborski, M. Skurska, M. Przybyszewska, T. Pingot, J. Zawadiak, B. Orlińska, D. Gillner — Nowe nadtlutki organiczne jako substancje sieciujące elastomery
- A. Ubowska, T. Szychaj — Kationowe kopolimery i terpolimery akryloamidu jako flokulanty modelowych suspensji wodnych (j. ang.)
- A. Borowska, T. Sterzyński, K. Piszczek — Ocena degradacji PVC-U poddanego przyspieszonemu starzeniu fotoooksydacyjnemu
- B. Czupryński, J. Liszkowska, J. Paciorek-Sadowska — Glikoliza sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (j. ang.)