

DARIUSZ M. BIELIŃSKI^{*)}, OTMAR DOBROWOLSKI, LUDOMIR ŚLUSARSKI

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

Dyspersja napełniacza w matrycy kauczuku

Cz. II. METODY OCENY STOPNIA DYSPERSJI

Streszczenie — Artykuł przeglądowy (83 pozycje literaturowe) został poświęcony omówieniu metod badań, które mogą znaleźć zastosowanie do oceny stopnia dyspersji napełniacza w matrycy kauczuku. Dokonano systematycznego omówienia tych metod grupując je z punktu widzenia zjawisk i właściwości układu będących przedmiotem badań. Zwrócono uwagę na fakt, że stopień dyspersji napełniacza (*DI*) to efekt wypadkowy, na który składa się aglomeracja/agregacja jak i równomierność dystrybucji napełniacza w matrycy kauczuku. Na podstawie wyników badań uzyskanych za pomocą nowoczesnych technik pomiarowych wskazano na możliwość wpływu budowy wewnętrznej aglomeratów na właściwości fizyczne gumy. Przedstawiono także kilka modeli matematycznych stosowanych do oceny stopnia dyspersji napełniacza.

Słowa kluczowe: guma, napełniacz, stopień dyspersji, aglomerat, agregat.

DISPERSION OF A FILLER IN THE RUBBER BLEND. PART II. METHODS OF DISPERSION DEGREE ASSESSMENT

Summary — In the review (83 references) the methods useful for assessment of dispersion degree of filler in a rubber matrix were presented. Systematic discussion of the methods, grouped from the phenomena and properties of the systems tested points of view, has been done. It was marked that dispersion degree of filler is a resultant of agglomeration/aggregation and uniformity of a filler distribution in rubber matrix. On the basis of the results of investigations carried out using modern measuring techniques the possibility of effect of agglomerate structure on physical properties of a rubber was indicated. Several mathematic models applied for evaluation of dispersion degree of filler were also presented.

Key words: rubber blend, filler, dispersion degree, agglomerate, aggregate.

W pierwszej części pracy [1] omówiono proces dyspersji napełniacza w mieszkankach gumowych przytaczając podstawowe modele i równania opisujące mechanizmy tego procesu. W tej części przedstawimy metody oceny stopnia dyspersji napełniacza. Metody oznaczania stopnia dyspersji napełniacza obejmują zarówno ocenę aglomeracji/agregacji jak również dystrybucji cząstek fazy stałej w matrycy elastomeru. Metody te można ogólnie podzielić na następujące grupy:

- reologiczno-energetyczne, wykorzystywane w monitoringu przetwórstwa [2—17],
- mechaniczne, polegające na pomiarach wykonywanych w warunkach statycznych [18, 19],
- geometryczne, oparte na pomiarach chropowatości powierzchni przekroju [20—24],
- dynamiczne, zarówno mechaniczne jak i cieplne [6, 7, 15, 25],
- optyczne (głównie mikroskopowe) [15, 16, 20, 21, 25—31],

- dielektryczne [14, 21, 32],
- wykorzystujące oddziaływania materii z sondą, rozpuszczalnikiem czy innym czynnikiem zewnętrznym (oznaczanie ilości fazy przejściowej napełniacza-matryca [32—42] jak również struktury wewnętrznej aglomeratu [43]).

Dokonując oceny stopnia dyspersji należy określić skalę, której ta ocena dotyczy. Pomiar prowadzone przy powiększeniach nieprzekraczających 100× służą głównie do makroskopowej oceny dystrybucji i stopnia aglomeracji cząstek, podczas gdy badania wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), mikroskopu sił atomowych (AFM) lub tunelowego (STM) pozwalają na analizę struktury wewnętrznej aglomeratu/agregatu.

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

METODY REOLOGICZNO-ENERGETYCZNE

W celu oceny stopnia dyspersji napełniacza najczęściej oznacza się lepkość mieszanki, ale w literaturze można znaleźć także informacje na temat zastosowania do tego pomiarów właściwej energii mieszania [2, 3]. Metoda ta polega na porównaniu przebiegów krzywych właściwej energii mieszania (odniesionych do jednostki objętości mieszanki) w funkcji czasu. Umożliwia to monitorowanie procesu sporządzania kompozycji w mieszarce zamkniętej. Większość teorii opisujących wpływ zawartości napełniacza na właściwości reologiczne kompozycji polimerowych dotyczy układów napełnionych w małym lub średnim stopniu. Jedną z teorii wykorzystuje podejście hydrodynamiczne zaproponowane przez Einsteina, Gutha i Golda [4]. Nie można jej jednak stosować do układów silnie napełnionych, a więc także do mieszanek gumowych, w których cząstki napełniacza znajdują się w bezpośrednim kontakcie, tworząc wzmacniającą sieć przestrzenną. Wyniki wielu prac dowodzą, że teoria ta nie opisuje również poprawnie układów zawierających nawet niewielką ilość napełniacza aktywnego. W latach 70. i 80. ubiegłego wieku po wprowadzeniu do teorii modyfikacji [5, 25] udało się uzyskać zgodność z danymi eksperymentalnymi, ale tylko w przypadku dużych odkształceń, gdy sieć wewnętrzna napełniacza uległa już zniszczeniu. Brak dobrego opisu innych przypadków jest konsekwencją nieuwzględnienia w objętości efektywnej napełniacza występowania warstwy kauczuku związanego. Powiększenie wartości efektywnej objętości napełniacza o immobilizowaną warstwę kauczuku daje dobrą zgodność przewidywań modelu z danymi eksperymentalnymi [8].

Payne [6, 7] stwierdził, że trójwymiarowa sieć przestrzenna, złożona z agregatów sadzy, w znacznym stopniu zmienia właściwości lepkosprężyste mieszanek gumowych. Mimo, że wyniki oznaczeń nie są bezpośrednio powiązane z rozkładem odległości międzycząsteczkowych, to właściwości reologiczne napełnionych mieszanek gumowych, oznaczone za pomocą lepkościomierza Mooney'a (ISO 289), stanowią doskonałe i tanie źródło informacji o właściwościach przerobowych napełnionych elastomerów. Ma to niebagatelne znaczenie technologiczne.

BADANIA MECHANICZNE W WARUNKACH DYNAMICZNYCH

Oceny stopnia dezaglomeracji i zdyspergowania napełniacza proszkowego w matrycy elastomeru oraz tworzonych przez niego struktur nadcząsteczkowych czy sieci przestrzennej, można dokonać także na podstawie badań właściwości mechanicznych wulkanizatów w warunkach dynamicznych [9]. Korzystając z prac Payne'a Kraus zaproponował półempiryczną teorię uwzględniającą wpływ ilości i właściwości napełniacza na moduł dynamiczny gumy i jego składowe [10]. Właści-

wości dynamiczne gumy są niezwykle ważnym kryterium decydującym o możliwości zastosowań praktycznych. Metoda oceny oparta jest na pomiarze składowej rzeczywistej modułu zespolonego (G'), zwanego modułem zachowawczym, w zależności od częstotliwości odkształcenia. Wyniki pomiarów wartości G' wykonane w warunkach wysokich częstotliwości i małej amplitudy odkształceń umożliwiają stwierdzenie obecności i rodzaju struktury tworzonej przez napełniacz w kauczuku, która jest powiązana ze stopniem dyspersji. Czasem używa się tzw. względnego modułu zachowawczego (G'_r) [10], który został zdefiniowany jako stosunek modułu rzeczywistego badanej kompozycji (G'_c) do modułu rzeczywistego matrycy (G'_p) już w latach 30. ubiegłego wieku w pracach Gutha i Golda i od tego czasu jest powszechnie stosowany.

Trójwymiarowa, wzmacniająca sieć przestrzenna napełniacza w matrycy elastomeru jest zdolna do przeniesienia naprężeń mechanicznych w polu sił zewnętrznych [44] oraz, w przypadku napełniaczy przewodzących, do transportu elektronów w polu elektrycznym [45]. Jest zatem oczywiste, że efektywne działanie formującego się w wyniku oddziaływań napełniacz–napełniacz „szkieletu” odpowiada wysokiej wartości modułu zachowawczego, jak również wysokiej wartości przewodności elektrycznej. Pomiary właściwości dynamicznych wykonuje się za pomocą uniwersalnego spektrometru dynamicznego, w szerokim zakresie częstotliwości 0,1–100 rad/s, ze stałą amplitudą odkształcenia. Metodą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) można przeprowadzić badania zależności tangensa kąta stratności ($\tan\delta = G''/G'$) w funkcji częstotliwości odkształcenia (ν) [46]. Na wykresie zależności $\tan\delta = f(\nu)$ pojawia się charakterystyczne maksimum, związane z rozpadem sieci przestrzennej napełniacza [47]. Wartość funkcji w maksimum maleje wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. Jednak wyniki uzyskane za pomocą DMA należy traktować z pewną rezerwą. Częstotliwość deformacji, przy której prowadzi się pomiar, nie przekracza zwykle 200–300 Hz, podczas gdy największe zmiany tarcia (najprawdopodobniej inicjujące zużycie ściernie gumy) przypadają w zakresie częstotliwości rzędu 600–1000 Hz [częstotliwość zmian siły tarcia (*stick-slip*)]. Należy zwrócić uwagę na fakt, że zmiany zachodzące w sieci napełniacza bardziej zależą od wielkości amplitudy niż od częstotliwości (np. badania Payne'a były wykonywane przy znacznie niższych częstotliwościach, a dały rewelacyjne wyniki [6, 7]). Zgodnie z zasadą superpozycji czasowo-temperaturowej, badając polimery przy większej częstotliwości uzyskuje się taki sam efekt jak przy obniżeniu ich temperatury. Oczywiście oddziaływanie napełniacz–napełniacz i napełniacz–kauczuk mają wpływ na charakterystykę dynamiczną gumy (moduł czy kąt przesunięcia fazowego), ale ich rozdzielenie nie jest proste.

Nasze badania potwierdziły możliwość zastosowania mikroindentacji dynamicznej do jakościowej oceny

struktury aglomeratów napełniacza w gumie [48]. Zmieniając szybkość indentacji dP/dt w przedziale 0,06—0,44 mN/s, uzyskano widma mikromechaniczne, które różniły się rozkładem twardości (H) i modułu mechanicznego (E) w zależności od budowy wewnętrznej aglomeratów sadzy występujących w badanych próbkach materiału. Mikroindentacja umożliwia otrzymanie relaksacyjnej mapy powierzchni przekroju układów napełnionych [49]. Porównując uzyskane tą metodą wyniki z obrazami AFM lub mappingiem SEM z analizą pierwiastków za pomocą rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX) można uzyskać informacje o rozkładzie i wielkości oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w aglomeratach międzycząsteczkowych kauczuk–napełniacz oraz sieci przestrzennej napełniacza.

POMIARY MECHANICZNE W WARUNKACH STATYCZNYCH

Wyniki pomiarów właściwości mechanicznych w warunkach statycznych także mogą służyć do określenia stopnia dyspersji napełniacza w gumie [18]. W tym celu bada się zależności naprężenia (relaksacje) i wydłużenia (pełzanie) wulkanizatów od czasu. Wyniki oznaczeń prowadzonych w warunkach statycznych są jednak mniej miarodajne niż wyniki badań dynamicznych. Wpływ struktury i sieci przestrzennej napełniacza nie ujawnia się przy dużych odkształceniach jakim poddaje się próbki gumy podczas statycznych badań wytrzymałościowych. Pomimo to, wyniki badań eksperymentalnych oraz praktyka eksploatacyjna potwierdzają, że wraz ze wzrostem stopnia dyspersji napełniacza poprawie ulegają również właściwości mechaniczne gumy [19]. Wykonane przez nas ostatnio badania świadczą, że sprawa nie jest tak jednoznaczna jak się powszechnie sądzi [27]. Metoda oznaczeń właściwości mechanicznych gumy w próbie statycznego rozciągania opisana w normie ISO 37 zaleca bowiem odrzucenie wyników pomiarów znacznie odbiegających od pozostałych. Konsekwencją zwiększenia liczby pomiarów, znacznie ponad wymagania normy, jest rosnąca liczba wyników odbiegających od mediany wytrzymałości gumy na rozciąganie, które mogą być przejawem rozkładu statystycznego towarzyszącego zjawisku aglomeracji napełniacza. W niektórych próbkach mogą znaleźć się tzw. fatalne aglomeraty, odpowiedzialne za mniejszą wytrzymałość materiału. Wstępne badania wykonane metodami SEM i PAS (spektroskopia anihilacji pozytonów) potwierdzają tę hipotezę [7].

BADANIA TRIBOLOGICZNE

W myśl aktualnie obowiązującej teorii, siła tarcia gumy jest sumą dwóch składowych: adhezyjnej i histerezyjnej [50]. Jeśli przyjmiemy, że składowa adhezyjna jest stała (założenie jak najbardziej słuszne w przypadku

jednorodnego składu gumy), to siła tarcia powinna zależeć jedynie od swej składowej histerezyjnej, o której decydują właściwości reologiczne materiału. Właściwości te ulegają z kolei zmianie wskutek zmiany stopnia dyspersji napełniacza. Analiza przebiegu funkcji siły tarcia od czasu, o ile pomiary dokonywane są z dużą częstotliwością, może dostarczyć jakościowej informacji na temat morfologii wulkanizatów [51]. Transformacja funkcji siły tarcia z dziedziny czasu do dziedziny częstotliwości pozwala uzyskać tzw. energetyczne widmo tarcia gumy [52]. Autorzy pracy przyjęli założenie, że w zakresie odkształceń o małej amplitudzie, energia absorbowana przez sieć napełniacza (E) jest wynikiem jej odkształceń sprężystych:

$$E = k(A_F)^2 \quad (1)$$

gdzie: k — stała sprężystości, A_F — amplituda deformacji.

Ponieważ amplituda siły tarcia zależy od częstotliwości jej zmian (ν), zatem precyzyjne wyznaczenie energii towarzyszącej deformacjom w procesie tarcia byłoby niezwykle żmudne i pracochłonne [wymagałoby znajomości charakterystyki $A_F = f(\nu)$]. Przyjęto zatem założenie upraszczające, w myśl którego:

$$E \approx (A_F)^2 \nu \quad (2)$$

gdzie: ν — częstotliwość zmian siły tarcia (*stick-slip*).

Pozwoliło to uzyskać rozkład energii rozpraszanej w procesie tarcia gumy. Z przeprowadzonej analizy wynika, że można w ten sposób nie tylko lepiej scharakteryzować zjawiska tarcia i zużycia ściernego gumy ale również ocenić jakość materiału [52]. Gumy o złej i dobrej dyspersji napełniacza różnią się wyraźnie charakterystyką częstotliwości zmian siły tarcia.

DYNAMICZNE BADANIA TERMOMECHANICZNE

Zastosowanie dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA) do badania stopnia dyspersji napełniacza w gumie oraz oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w obrębie fazy stałej i międzycząsteczkowych typu napełniacz–matryca zostało wyczerpująco opisane w pracy przeglądowej Wanga [53]. Autor przedstawił parametry związane z budową fizyczną cząstek napełniacza (tj. wielkość, kształt, powierzchnię właściwą, strukturę aglomeratów) oraz omówił wielkość i charakter oddziaływań międzyfazowych, a także ich wpływ na właściwości dynamiczne gumy. W swoich rozważaniach wykorzystał istniejące modele tworzenia się sieci napełniacza w kauczuku [25, 55—58]. Wang doszedł do wniosku, że nie jest możliwe uzyskanie metodą DMTA jednoznacznych informacji dotyczących zmian zachodzących na poziomie budowy wewnętrznej aglomeratów napełniacza. Autor tłumaczy to nakładaniem się na siebie efektów pochodzących od różnych form kauczuku związanego: kauczuku immobilizowanego, zaokludowanego oraz otaczającego cząstki napełniacza w aglomeracie. Z wykonanych przez nas metodą DMTA pomiarów wiadać jednak wyraźne różnice pomiędzy krzemionką i sa-

dzą pod względem zdolności do rekonstrukcji swojej sieci wewnętrznej [27].

OZNACZENIA GEOMETRII POWIERZCHNI PRZEKROJU

Oznaczenie stopnia dyspersji napełniacza można wykonać także metodą profilometrii [20–23]. Badaną powierzchnię skanuje się penetratorem wyposażonym w końcówkę stalową o średnicy 5 μm . Przesuwa się on po powierzchni badanej próbki na długości 10 000 μm z prędkością 10 $\mu\text{m/s}$, a przyłożony nacisk ma wartość 3 mN. Pomiar polega na analizie profilu mikronierówności powierzchni przekroju powstającego w konsekwencji „wystawiania” bądź „wyłupywania się” twardych cząstek napełniacza z matrycy w wyniku przecięcia próbki. Uzyskane wyniki poddaje się obróbce komputerowej wg procedury opisanej w normie ASTM D 2663. Wartość stopnia dyspersji (*DI*) wyznacza się z zależności:

$$DI = 100 - 10\exp[A\log(f^2h) + B] \quad (3)$$

gdzie: *A*, *B* — stałe liczbowe charakteryzujące badany układ polimer–napełniacz (ich wartość zależy m.in. od rodzaju polimeru, typu napełniacza oraz innych składników kompozycji), *f* — częstotliwość występowania na profilogramie pików odpowiadających mikronierównościom powierzchni, *h* — średnia wartość wysokości pików mikronierówności.

Oprócz opisanej powyżej procedury stosowane są także inne metody opracowywania matematycznego danych uzyskanych z pomiarów profilometrycznych. Ich porównaniem zajął się w swojej pracy dyplomowej Wehmeier [24].

Najpoważniejszym źródłem błędów metody profilometrycznej utrudniającym analizę danych, są artefakty, obecne na przekroju próbki po jej przecięciu. Zaproponowano co prawda statystyczne metody ich eliminacji [24], niemniej jednak bardzo istotne wydaje się stosowanie specjalnych, ostrych noży i zunifikowanej procedury cięcia próbek.

METODY MIKROSKOPOWE

Na przestrzeni lat opracowano wiele metod mikroskopowej analizy stopnia dyspersji napełniaczy, szczególnie dotyczących układów napełnionych sadzą. Należy tu wymienić metodę odbiciową Cabota (RL) wykorzystującą do oznaczeń optyczny mikroskop odbiciowy (tzw. bezcieniowy mikroskop metalograficzny — test Philipsa) [26, 29] oraz metodę transmisyjną Cabota (TL) wykorzystującą mikroskop transmisyjny [20, 21]. Do oznaczania stopnia dyspersji napełniaczy zgodnie z normą ISO 11345 (test Philipsa) stosowany jest powszechnie aparat „DisperGraderTM”, produkowany przez amerykańską firmę Tech-Pro (poprzednio Optigrade A.B., Szwecja). Przeciętą powierzchnię próbki mieszanki lub gumy oświetloną wiązką koherentną pod kątem 30°, poddaje się obserwacji przy powiększeniach 30× lub

100× (w zależności od rodzaju napełniacza i homogeniczności próbki), a uzyskane obrazy porównuje się do standardów wykorzystując procedury komputerowej analizy obrazu. Używa się tu skali X porównującej dystrybucje cząstek napełniacza do wygenerowanych sztucznie wzorców, którym przypisano numery w skali od 1 do 10 (im większy numer tym lepszy stopień dyspersji napełniacza) oraz skali Y opartej na zliczaniu dużych aglomeratów, tj. o rozmiarach powyżej 20 μm (przy powiększeniu 30×) lub powyżej 23 μm (przy powiększeniu 100×). Niestety rozdzielczość metody, z uwagi na stosowane powiększenia, nie przekracza 3 μm , co praktycznie uniemożliwia badanie budowy wewnętrznej aglomeratów. Analizowane obiekty są w rzeczywistości aglomeratami napełniacza otoczonymi warstwą kauczuku, co wyjaśnia ich duże rozmiary, znacznie większe niż wynikałoby to z analizy zdjęć uzyskanych metodami SEM lub AFM. Putman wprowadził na określenie takich aglomeratów termin *nodge* [59]. W swojej pracy przeprowadził on rozumowanie udowadniające równoważność rozkładu wielkości *nodge* z rozkładem wielkości aglomeratów napełniacza. Firma Tech-Pro zaproponowała ostatnio nowe oprogramowanie komputerowe do aparatu DisperGrader, przedstawiające dodatkowo dyspersję napełniacza w postaci histogramu liczbowego wielkości cząstek oraz zajmowanej przez nie powierzchni. Wykonane przez nas badania potwierdzają, że nowa metoda pozwala lepiej scharakteryzować makrodyspersję napełniacza w kauczuku w porównaniu z wynikami konwencjonalnego testu Philipsa (ISO 11345) [60]. Firma Michelin zaproponowała, aby do oceny jakości mieszanek gumowych za pomocą aparatu DisperGrader wykorzystać tzw. parametr *Z*, związany z wielkością mikronierówności powierzchni przekroju pochodząca od wystających bądź „wyłupanych” aglomeratów cząstek napełniacza, powodujących odbicie pomiarowej wiązki światła [61].

W Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK, Niemcy) opracowano metodę analizy stopnia dyspersji napełniacza w gumie, o nazwie DIAS (ang. *Dispersion Index Analysis System*) [30]. Opiera się ona, podobnie jak test Philipsa, na analizie obrazu przekroju próbki uzyskanego za pomocą mikroskopu tzw. jasnego pola, z zastosowaniem powiększenia 120×. Stopień dyspersji napełniacza jest liczony jako średnia z wyników analizy 10–40 obrazów, z uwzględnieniem powierzchni zajmowanej na zdjęciach przez cząstki napełniacza. Wprowadza się tu poprawkę na zawartość i powierzchnię właściwą napełniacza, czyli tzw. strukturę (w przypadku sadzy scharakteryzowaną przez wielkość liczby olejowej), w sposób zaproponowany przez Medalję [62]. Metoda ta, z powodu swojej prostoty i szybkości, znalazła zastosowanie do bezpośredniej oceny kinetyki dyspergowania napełniacza podczas procesu sporządzania mieszanki gumowej.

Interesujący sposób określania stopnia dyspersji sadzy w gumie zaproponował Gerspacher [21]. Polega on

na pomiarze natężenia światła odbitego od powierzchni w kierunku do niej prostopadłym. Nad praktycznym zastosowaniem tego pomysłu w aparacie DisperGrader pracuje aktualnie firma Tech-Pro. Wąska wiązka światła skanuje badaną powierzchnię padając na nią pod kątem 45° . Widmo promieniowania odbitego umożliwia uzyskanie dokładniejszej mapy dyspersji napełniacza w matrycy kauczuku, eliminując pozorny obraz mikronierówności powiększony o jej cień. W analizie stopnia dyspersji napełniacza przy użyciu optycznego mikroskopu transmisyjnego, obserwacji poddaje się mikrotomowe próbki gumy o grubości nieprzekraczającej $1\ \mu\text{m}$. Stosuje się powiększenia od 100 do 700-krotne.

Ze względu na dużo trudniejszą preparatykę próbek, mikroskopia transmisyjna bywa stosowana rzadziej niż odbiciowa. Techniki optyczne ze względu na dwuwymiarową projekcję wyników nie dostarczają bezpośrednich informacji o rozmieszczeniu przestrzennym agregatów napełniacza, ale raczej o obecności w mieszance obszarów zawierających źle zdyspergowane struktury aglomeracyjne. Są one jednak w zupełności wystarczające z punktu widzenia wymagań stawianych przemysłowym systemom kontroli jakości mieszanek w przemyśle gumowym [31, 33–35].

Ocena budowy wewnętrznej aglomeratów napełniacza oraz morfologii ich powierzchni wymaga dużo większych powiększeń, uzyskiwanych za pomocą mikroskopów elektronowych (SEM lub TEM) [63], a ostatnio także mikroskopów sił atomowych (AFM) [64, 65] czy mikroskopów tunelowych skaningowych (STM) [22]. Metody AFM i STM w rzeczywistości nie są metodami optycznymi. Wykorzystują odpowiednio oddziaływanie powierzchni z ostrzem pomiarowym aparatu i zjawisko przepływu prądu tunelowego [66, 67]. Należy dodać, że stosując pomiar metodą AFM można wykorzystywać zarówno technikę prowadzenia pomiaru w trybie kontaktowym (z ang. *lateral force*), jak i w trybie oscylacyjnym (z ang. *tapping mode*). Rezultatem zastosowania trybu *lateral force* jest uzyskanie obrazów topografii powierzchni próbki, a rezultatem pracy w trybie *tapping mode* obraz rozkładu cząstek fazy stałej wchodzących w skład materiału.

Autorzy niniejszego opracowania wykonali obszernie badania budowy wewnętrznej aglomeratów sadzy i krzemionki występujących w mieszankach gumowych wykorzystując techniki AFM i SEM-EDX [64, 65]. Wynika z nich, że w przypadku kauczuku napełnionego krzemionką lepsza jest metoda kontaktowa, natomiast w przypadku układu zawierającego sadzę, w którym występuje tzw. kauczuk związany, lepiej sprawdza się metoda dynamiczna. W celu przeprowadzenia oceny ilościowej, uzyskane obrazy poddano analizie fraktalnej, posługując się oprogramowaniem komputerowym WSxM (Hiszpania) [68]. Wykonano zestawienie wymiarów fraktalnych agregatów i aglomeratów oraz średniej odległości pomiędzy nimi w przypadku sadzy i krzemionki, wykorzystując tzw. metodę „sąsiedniej cząstki”

(z ang. *neighbour method*), zalecaną w literaturze przedmiotu [69]. Dwuwymiarową analizę, z uwagi na statystyczny charakter badanego zjawiska, można uznać za reprezentatywną dla całej objętości próbki. Tym bardziej, iż jak udowodnił Garspacher [36] duże aglomeraty są płaskie.

BADANIA DIELEKTRYCZNE

Metody należące do tej grupy polegają na pomiarach właściwości elektrycznych gumy z wykorzystaniem prądu stałego bądź zmiennego [21, 32, 46]. Badając mieszanki zawierające przynajmniej 50 phr sadzy w kauczuku czyli o składzie powyżej progu perkolacji, poniżej którego materiał pozostaje izolatorem, zaobserwowano istnienie korelacji pomiędzy opornością elektryczną (której wartość zależy m.in. od stopnia dyspersji napełniacza przewodzącego) a modulem zachowawczym materiału. Jest to konsekwencją faktu, że obie wielkości zależą bezpośrednio od rodzaju i struktury sieci przestrzennej napełniacza przewodzącego. Przewodnictwo elektryczne stanowi miarę stopnia dyspersji sadzy w nieprzewodzącej matrycy. Jeśli agregaty sadzy nie pozostają ze sobą w kontakcie fizycznym — co odpowiada dobrej dyspersji, to nie ma możliwości powstania ścieżki perkolacyjnej i badana próbka zachowuje się jak izolator.

Dynamiczna spektroskopia dielektryczna (DEA) wykorzystuje prąd zmienny o częstotliwości w zakresie 0,1 Hz—65 kHz. Bezpośrednią miarą stopnia dyspersji sadzy jest oznaczana wartość częstotliwości rezonansowej.

Wykorzystując prąd stały stosuje się trzy podstawowe techniki pomiaru. Wielkościami mierzonymi są oporność objętościowa, oporność powierzchniowa lub charakterystyka prądowo-napięciowa gumy. Wyższym wartościom oporności elektrycznej przypisuje się lepszy stopień dyspersji sadzy. Metoda pomiaru oporności powierzchniowej gumy znalazła zastosowanie w procesach przemysłowych. Pomimo dużej wrażliwości otrzymanych wyników na czynniki zewnętrzne jest ona z powodzeniem wykorzystywana do kontroli jakości wyrobów w procesie produkcyjnym. Na podstawie analizy kształtu wykresu charakterystyki prądowo-napięciowej można również wnioskować o stopniu dyspersji sadzy. Liniowy przebieg zależności świadczy o istnieniu ścieżki perkolacyjnej napełniacza, a więc jego nieodpowiednim zdyspergowaniu, natomiast przebieg eksponentialny dostarcza informacji o tym, że agregaty napełniacza są izolowane przez matrycę polimeru, a średnia odległość między nimi jest większa niż $100\ \mu\text{m}$.

Jednak z naszych doświadczeń w pracy za pomocą urządzenia Elatest (Brabender, Niemcy) wynika, że korelacja pomiędzy przewodnością elektryczną mieszanki a stopniem dyspersji sadzy w przypadku mieszanek przewodzących praktycznie nie występuje [70]. Przebieg krzywych eksperymentalnych ma zbliżony charakter. Można jednak odróżnić mieszankę dobrą (cząstki sadzy są izolowane przez matrycę kauczuku) — nieprze-

wodzącą, od zlej. Metoda nie nadaje się więc do celów badawczych, może jednak znaleźć zastosowanie w przemysłowych systemach kontroli jakości.

TECHNIKI ULTRADŹWIĘKOWE

Pewną odmianą badań dynamicznych są oznaczenia wykonywane z dużą częstotliwością odkształceń o bardzo małej amplitudzie, stwarzające warunki, w których miałyby szansę przejawić się budowa wewnętrzna aglomeratów. Technika ta polega na rejestracji i interpretacji odpowiedzi mechanicznej układu na działanie wymuszenia ultradźwiękowego o częstotliwości 0,1–10 MHz [37]. W literaturze można odnaleźć doniesienia o stosowaniu rozpraszania ultradźwięków do badania przebiegu procesu dyspergowania i oznaczania stopnia dyspersji napelnacza w kauczuku [38–40]. Spektroskopia ultradźwiękowa umożliwia również wyznaczenie wartości krytycznych naprężeń ścinających, koniecznych do tego by zaszedł proces dyspergowania napelnacza. Jest zatem użytecznym narzędziem, pozwalającym na uzyskanie ilościowej charakterystyki spoistości kohezynnej peletek i aglomeratów napelnacza.

Rozchodzenie się fal ultradźwiękowych w gumie wiąże się z ich relaksacją w matrycy elastomeru i rozpraszaniem na cząstkach napelnacza. Zdolność do rozpraszania ultradźwięków przez cząstki fazy stałej o wymiarach mniejszych niż długość wiązki rozpraszanej zależy od kwadratu ich objętości. W metodzie tej wykorzystuje się różnice w rozpraszaniu drgań przez fazy materiału o różnej gęstości i ściśliwości, co umożliwia badanie budowy wewnętrznej aglomeratów napelnacza.

OKREŚLANIE ILOŚCI KAUCZUKU ZWIĄZANEGO

Ilość tzw. kauczuku związanego (z ang. *bound rubber*) jest uważana za miarę wielkości oddziaływań pomiędzy matrycą a napelnaczem. W literaturze można znaleźć wiele różnych opisów procedury eksperymentalnej oznaczania tego parametru [71–76]. Polegają one na ekstrakcji drobno pociętej (w sposób powtarzalny) próbki materiału za pomocą rozpuszczalnika odpowiednio dobranego do kauczuku (najczęściej stosowane są ksylen lub toluen). Próbki mieszanki umieszcza się w pojemnikach z siatki miedzianej lub zawija w woreczki z tkaniny poliamidowej o gęstości oczek 100–200 mesh. Po zakończeniu ekstrakcji spęcznione kawałki mieszanki gumowej suszy się do stałej masy i poddaje analizie na zawartość napelnacza. W przypadku krzemionki może być to mikroanaliza chemiczna lub rentgenograficzna, natomiast gdy mamy do czynienia z sadzą zastosowanie znalazła analiza termogravimetryczna (TGA). Próbki wyekstrahowanej mieszanki, pozbawione rozpuszczalnika, poddaje się podgrzewaniu w azocie, a następnie w atmosferze powietrza z szybkością 50 deg/min. Ubytek masy próbki w azocie odpowiada ilości kauczuku związanego i małowczątkowych

składników mieszanek gumowych, natomiast ubytek masy próbki w powietrzu odpowiada ilości sadzy. Stosunek ubytku masy próbki w azocie do ubytku masy w powietrzu jest miarą ilości kauczuku związanego w badanej mieszance gumowej. Większa zawartość kauczuku związanego w badanym materiale świadczy o lepszej dyspersji napelnacza, której konsekwencją jest rozbicie aglomeratów i udostępnienie większej powierzchni cząstek napelnacza, na której mogą zachodzić oddziaływania międzyfazowe.

INNE METODY

We współpracy z Instytutem Fizyki Jądrowej w Krakowie podjęliśmy próby zastosowania spektroskopii anihilacji pozytonów (PAS) do badania morfologii mieszanek gumowych zawierających sadzę i krzemionkę oraz ich wulkanizatów [64, 65, 77]. Do tej pory w literaturze znaleźć można jedynie nieliczne prace na ten temat [41]. Okazuje się, że składowe widma czasu życia pozytonów są wrażliwe na takie zjawiska jak dezaglomeracja/flokulacja czy kawitacja, zachodzące na granicy faz kauczuk–napelnacz [64, 65]. Precyzyjne oznaczenie stopnia dyspersji czy dystrybucji napelnacza w kauczuku metodą PAS jest raczej niemożliwe, tym niemniej wiąże się z nią pewne nadzieje, jako z potencjalnym źródłem informacji na temat trwałości eksploatacyjnej aglomeratów napelnacza o różnej budowie wewnętrznej. Metoda stanowi również cenne, komplementarne źródło informacji, w stosunku do wysokorozdzielczych technik mikroskopowych.

Nowe możliwości stwarza niedawno opracowana w DIK metoda RELMA (z ang. *remote laser induced emission micro-analysis*) [78]. Polega ona na oznaczeniu względnego stężenia i rozkładu pierwiastków w analizowanym przekroju mieszanki lub gumy. Jej głównym zastosowaniem jest ocena stopnia dyspersji siarki i ZnO, tym niemniej można ją z powodzeniem wykorzystać również do analizy układów z krzemionką. Wadą metody jest niewątpliwie duży koszt aparatury, w skład której wchodzi laser, spektrometr i analizator optyczny wysokiej klasy.

MODELOWANIE MATEMATYCZNE

Oprócz stosowania metod eksperymentalnych podejmowano również próby oceny stopnia dyspersji napelnacza, wykorzystujące mechaniczne modele matematyczne wielofazowych ciał stałych. Zgodnie z modelem Suetsugu opisanym przez Liu i wspólnie [79], wartość stopnia dyspersji napelnacza można opisać równaniem:

$$DI = 1 - \phi_a \quad (4)$$

gdzie: ϕ_a — *powierzchnia frakcji aglomeratów*.

Wielkość ϕ_a zdefiniowana jest jako:

$$\phi_a = \pi / (4A\Phi)\Sigma nD^2 \quad (5)$$

gdzie: A — badana powierzchnia, Φ — frakcja objętościowa napełniacza, D — średnica aglomeratu, n — liczba aglomeratów.

Wartość DI zawiera się w przedziale 0—1. $DI = 0$ odpowiada bardzo złej dyspersji, a $DI = 1$ najlepszej. W przypadku idealnej dyspersji ($DI = 1$), objętościowa wartość frakcji napełniacza Φ jest bliska zeru, ponieważ wszystkie cząstki są dobrze izolowane od siebie i niezaglomerowane. Chang i Nemeth [80] zaproponowali opis dyspersji cząstek napełniacza za pomocą wskaźnika aglomeracji N_{pp} , który zdefiniowali jako liczbę cząstek pierwotnych wchodzących w skład aglomeratu:

$$N_{pp} = V_{ag}/V_{pp} \approx D_{w,ag}^3/D_{w,pp}^3 \quad (6)$$

gdzie: V_{ag} — objętość zaglomerowanych cząstek, V_{pp} — objętość cząstki pierwotnej napełniacza, $D_{w,ag}$ — średnia ważona średnicy aglomeratów, $D_{w,pp}$ — średnia ważona średnicy cząstek tworzących aglomerat.

Do oceny stopnia dyspersji stosować można również modele opracowane w Instytucie Przemysłu Gumowego „Stomil” w Piastowie [81]. Zakładano w nich trzy różne funkcje rozmieszczenia napełniacza w matrycy (rozkład równomierny, paraboliczny lub odwrotnie paraboliczny). W każdym przypadku oznaczano odchylenie standardowe, charakteryzujące rozrzut wielkości cząstek w matrycy elastomeru. Modele te dobrze opisywały układy rzeczywiste, nawet przy bardzo małych odkształceniach i dużej zawartości sadzy w mieszanekach gumowych.

Stopień dyspersji napełniacza w matrycy elastomeru można przewidywać stosując do tego celu różne modele dezaglomeracji cząstek fazy stałej, opisane w I części pracy [1]. Ich wybór zależy od parametrów materiałowych (kompozycja mieszanki), technologicznych oraz konstrukcyjnych (np. geometria rotorów mieszarki zamkniętej). Wyniki prac prowadzonych w tym obszarze przez zespół Navarda [82, 83] wykazują dobrą zgodność z eksperymentem.

PODSUMOWANIE

Artykuł stanowi przegląd stosowanych obecnie, oraz mających potencjalne szanse zastosowania, metod badania stopnia dyspersji napełniacza w kauczuku (chodzi zarówno o mieszanki gumowe jak i wulkanizaty). W każdym z omawianych przypadków przedstawiono ogólną zasadę wykonywania oznaczeń, prezentując możliwości i wskazując na ograniczenia poszczególnych metod.

Na podstawie wyników badań uzyskanych za pomocą nowoczesnej aparatury (AFM, SEM-EDX, PAS czy mikroindentacja) postawiono hipotezę, że budowa wewnętrzna aglomeratów może wywierać wpływ na właściwości fizyczne gumy. Informacje na ten temat można znaleźć tylko w nielicznych pozycjach literaturowych [64, 65, 77]. W naszych pracach zaproponowaliśmy metody ilościowej oceny tego wpływu [53, 64, 65].

LITERATURA

- [1] Bieliński D., Dobrowolski O., Ślusarski L.: *Polimery* 2007, 52, Nr 7—8. [2] Cotten G. R.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, 33, 57. [3] Leblanc J. L.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 627. [4] Guth E., Gold O.: *Phys. Rev.* 1938, 53, 322. [5] Medalia A. I.: *Rubber Chem. Technol.* 1972, 45, 1171. [6] Payne A. R., Whittaker R. E.: *Rubber Chem. Technol.* 1971, 44, 440. [7] Payne R.: „Reinforcement of elastomers”, Interscience, New York 1965. [8] Wang M.-J.: *Rubber Chem. Technol.* 1998, 71, 520. [9] Kraus G.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 1984, 39, 75. [10] Wu G., Asai S., Sumita M., Hattori T., Higuchi R., Washiyama J.: *Colloid. Polym. Sci.* 2000, 278, 220.
- [11] Araki T., White J. L.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, 38, 616. [12] Covas J. A., Nobrega J. M., Maia J. M.: *Polymer Testing* 2000, 19, 165. [13] Kelly A. L., Coates P. D., Dobbie T. W., Fleming D. J.: *Plast. Rubber Comp. Process. Appl.* 1996, 25, 313. [14] Barres C., Leblanc J. L.: *Polymer Testing* 2000, 19, 177. [15] Navard P., Peuvrel-Disidier E., Budtova T.: Materiały EUROFILLERS'01 Conference, Łódź 9—12 July, 2001. [16] Astruc M., Seyvet O., Rusch S., Vervoort S., De Puydt Y., Navard P., Peuvrel-Disidier E.: Materiały EUROFILLERS'01 Conference, Łódź 9—12 July, 2001. [17] ASTM D1646-00: „Standard test methods for viscosity, stress relaxation and prevulcanization characteristics (Mooney Viscometer)”. [18] Bergstrom J. S., Boyce M. C.: *Mechanics of Materials* 2000, 32, 627. [19] Bieliński D., Dobrowolski O., Głęb P., Ślusarski L.: *Tribologia* 2002, 184, 1089. [20] Hess M., Chirico V. E., Vegvari P. C.: *Elastomerics* 1980, 1, 24.
- [21] Nikiel L., Gerspacher M., Yang H., O'Farrell C. P.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, 74, 249. [22] Clement F., Lapra A., Bokobza L., Monnerie L., Menez P.: *Polymer* 2001, 42, 6259. [23] Putman J. B., Samples R.: Materiały 162 ACS Fall Technical Meeting of the Rubber Division, Pittsburgh, 8—11 October 2002. [24] Wehmeier A.: „Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung der Füllstoffdispersion in Gummimischungen mittels einer Oberflächentopographie”, Diplomarbeit, Fachbereich Chemieingenieurwesen Fachhochschule Münster, Abteilung Steinfurt 2003. [25] Khavryutchenko V. D., Khavryutchenko A. V., Barthel H.: Materiały SILICA'01 Conference, Mulhouse, 3—6 September 2001. [26] Putman J. B., Samples R.: Materiały 162 ACS Fall Technical Meeting of the Rubber Division, Pittsburgh, 8—11 October 2002. [27] 5FP EU ROTOR: „Final Technical Report”, Clermond-Ferrand, 31 July, 2005, str. 15. [28] Kelbach S., Heinz M., Koglin J.: *Kautsch. Gummi. Kunstst.* 2003, 56, 381. [29] Lövgren P., Persson S.: *Tire Technol. Int.* 1994, 49. [30] www.dikautschuk.de/angebot/bsp/003.htm
- [31] Keuter H., Ackfeld D., Limper A.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2000, 53, 566. [32] Le H. H., Ilisch S., Radusch H.-J., Jakob B.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2003, 56, 388. [33] Oberdisse J., Carrot G., Boue F.: Materiały SILICA'01 Conference, Mulhouse, 3—6 September 2001. [34] Mele P., Marceau S., Brown D., De Puydt Y., Aberola N. D.:

- Polymer* 2002, **43**, 5577. [35] Ziegler P., Spyckerelle O., Steinlen M., Haidar B., Vidal A.: *Materiały SILICA'01 Conference*, Mulhouse, 3—6 September 2001. [36] Gruber T. C., Zerda T. W., Gerspacher M.: *Rubber Chem. Technol.* 1994, **67**, 280. [37] Gerspacher M., Nikiel L., Yang H. H., O'Farrell C. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, **71**, 17. [38] Haider L., Tatibouet J., Lafaurie A., Ferry L., Lopez-Cuesta J. M., Bourlier F.: *Materiały EUROFILLERS'01*, Łódź, 9—12 July 2001. [39] Biwa S., Ito N., Ohno N.: *Mechanics of Materials* 2001, **33**, 717. [40] *Pat. USA* 5 433 112 (1995).
- [41] Semaan M. E., Quarles C. A., Nikiel L.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2002, **75**, 259. [42] Lin J. H.: *Carbon* 2002, **40**, 183. [43] Logan B. E., Kilps J. R.: *Wat. Res.* 1995, **29**, 443. [44] O'Farrell C. P., Gerspacher M., Nikiel L.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 2000, **53**, 701. [45] Donnet J. B., Voet A.: „Carbon black physics, chemistry and elastomer reinforcement”, Marcel Dekker, New York 1976. [46] Gerspacher M., O'Farrell C. P., Nikiel L., Young H. H.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, **69**, 786. [47] Medalia A. I.: *Rubber Chem. Technol.* 1978, **51**, 437. [48] Bieliński D.: *Materiały „MicroMaterials” Seminar*, Birmingham (UK), December 2002. [49] Bieliński D., Kajzer M., Ślusarski L., Kaczmarek Ł.: *Polimery* 2005, **50**, 298. [50] Moore D. M.: „The Friction and Lubrication of Elastomers”, Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Brunschweig 1972.
- [51] Bieliński D., Głąb P., Ślusarski L.: *Tribologia* 2003, **187**, 1. [52] Głąb P., Bieliński D.: *Tribologia* 2005, **199**, 37. [53] Bieliński D., Głąb P., Dobrowolski O., Ślusarski L.: *Elastomery* 2005, **9**, 42. [54] Wolf S., Wang M.-J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1994, **47**, 17. [55] Quay G. B., Tokita N., Wang M.-J.: *Rubber Chem. Technol.* 1996, **69**, 166. [56] Zerda T. W., Xu W., Yang H., Gerspacher M.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, **71**, 26. [57] Bohm G., Nguyen M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 1041. [58] Kluppel M.: *Materiały EUROFILLERS'01 Conference*, Łódź, 9—12 July 2001. [59] Putman J. B., Putman M. C., Samples R.: *Rubber World* 2002, March 1. [60] Dobrowolski O.: 5FP EU ROTOR: „Report from the Scientific Stage at the Opti-Grade A.B.”, Stockholm 2001.
- [61] Otto S., Randl O., Goncalves O., Cantaloube B.: *Kautsch. Gummi. Kunstst.* 2005, **58**, 390. [62] Medalia A. L.: *Rubber Chem. Technol.* 1961, **34**, 1134. [63] Clement F., Lapra A., Bokobza L., Monnerie L., Menez P.: *Polymer* 2001, **42**, 6259. [64] Bieliński D., Ślusarski L., Dobrowolski O., Głąb P., Dryzek E.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2004, **57**, 579. [65] Bieliński D., Ślusarski L., Dobrowolski O., Głąb P., Dryzek E., Dryzek J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2005, **58**, 239. [66] Żenkiewicz M., Polański J.: *Polimery* 1999, **44**, 520. [67] Żenkiewicz M., Polański J.: *Polimery* 1999, **44**, 571. [68] www.nanotec.es [69] Wang T. K., Wang C. C., Donnet J.-B., Custodéro E., Lapra A.: *Materiały Kautschuk-Herbst-Kolloquium* 2002, DIK, Hannover 30.01.2002, str. 135. [70] Dobrowolski O.: 5FP EU ROTOR: „Report from the Scientific Stage at the Krupp-Elastomertechnik”, Freudenberg 2005.
- [71] Leblanc J. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 1541. [72] Sheng E., Sutherland L., Bradley R. H., Freakley P. K.: *Eur. Polym. J.* 1996, **32**, 35. [73] Norma franc.: AFNOR T45-114: „Determination du caoutchouc lie au noir de carbone”. [74] Leblanc J. L., Hardy P.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1991, **44**, 1119. [75] Levresse P., Feke D. L., Manas-Zloczower I.: *Polymer* 1998, **39**, 3919. [76] Choi S.-S., Kim I.-S.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 1265. [77] Bieliński D., Dobrowolski O., Dryzek E.: w „Elastomery i Przemysł Gumowy” (red. Rzymiski W., Parasiewicz W.), Wyd. IPGum, Piastów 2006, str. 291. [78] Keuter H., Ackfeld D., Limper A.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2000, **53**, 566. [79] Liu Z. H., Li R. K. Y., Tjong S. C., Choy C. L., Zhu X. G., Qi Z. N., Wang F. S.: *Polymer* 1999, **40**, 2903. [80] Chang M. C. O., Nemeth R. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 1003. [81] Magryta J., Gaczyński R.: *Polimery* 1982, **27**, 479. [82] Seyvet O., Navard P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 1627. [83] Astruc M., Vervoort S., Nouatin H., Coupeux T., De Puydt Y., Navard P., Peuvrel-Disdier E.: *Rheologica Acta* 2003, **42**, 421.

Otrzymano 8 V 2006 r.