

CEZARY DĘBEK¹⁾, JACEK MAGRYTA¹⁾, DARIUSZ DĘBEK²⁾

Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanin NR/NBR spęcznionych olejem silnikowym

Streszczenie — Zbadano wpływ ilości sadzy i NBR w wulkanizatach NR/NBR (NBR — kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, NR — kauczuk naturalny) na ich właściwości mechaniczne i odporność na działanie półsynetycznego oleju silnikowego. Zaobserwowany wpływ składu na te właściwości wulkanizatów zinterpretowano na podstawie badań morfologii metodą SEM i oceny wzajemnych oddziaływań pomiędzy składnikami układu.

Słowa kluczowe: wulkanizaty, mieszaniny NR/NBR, sadza, odporność na działanie oleju, właściwości mechaniczne, oddziaływania w układach elastomer—napełniacz.

MECHANICAL PROPERTIES OF VULCANIZATES OF NR/NBR BLENDS SWELLED BY MOTOR OIL

Summary — The effects of carbon black amount (up to 70 phr) and NBR content in NR/NBR vulcanizates (NBR — nitrile-butadiene rubber, NR — natural rubber) on their mechanical properties and resistance to motor oil were investigated. As well the vulcanizates of individual rubbers were tested. All systems were characterized using vulcamic method (Table 1). As a result of equilibrium swelling of NR vulcanizates with oil, mechanical properties drastically deteriorated and this deterioration was directly proportional to the degree of oil absorption, lowering with carbon black content (Table 2). What concerns oil-extended NBR vulcanizates neither weight gain nor increase in volume of the samples were observed in the whole range of carbon black content. However, small changes in hardness and strength (more visible when vulcanizates contained smaller amounts of filler) show that limited oil absorption by NBR vulcanizates occurs (balanced with elution of the system components) (Table 3). Swelling degree of NR/NBR blends vulcanizates depend both on NBR and carbon black contents. Swelling degree of the systems containing 50 phr of NBR and up to 30 phr of carbon black reached still rather high values (Table 4). For vulcanizates containing 50—70 phr of carbon black it was four times lower than in case of NR samples with the same carbon black content while tensile strength decreased only 24 %. NR/NBR vulcanizates containing 75 phr of NBR and 30—70 phr of carbon black show good resistance to oil (Table 5). Mechanical properties of these vulcanizates after swelling are practically the same as before. The observed effect of vulcanizate composition on the properties tested was interpreted on the basis of morphology investigations by SEM method (Fig. 1 and 2).

Key words: vulcanizates, NR/NBR blends, carbon black, oil resistance, mechanical properties, elastomer-filler interactions.

Wulkanizaty mieszanin kauczuku naturalnego (NR) z kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym (NBR) są stosowane w produkcji wyrobów gumowych, od których wymagana jest duża odporność na działanie olejów węglowodorowych w połączeniu z zadawalającymi właściwościami mechanicznymi. Odporność taką nadają kauczukowi nitrylowemu grupy polarne wówczas, gdy zawartość merów akrylonitrylu przekracza 25 % mas. Obecność tych grup w NBR czyni jednak ten kauczuk silnie niekompatybilnym z niepolarnym kauczukiem naturalnym; powoduje to znaczną niejednorodność układu, zasadniczo wpływającą na ostateczną charakterystykę wulkanizatów NR/NBR [1—5].

Wśród wielu czynników mających wpływ na właściwości użytkowe wulkanizatów mieszanin elastomerów należy wymienić przede wszystkim: wzajemny ich ilościowy stosunek w mieszaninie [2], ich lepkość i podobieństwo chemiczne [6—9], typ i zawartość napełniacza [4, 7, 10], rodzaj zespołu sieciującego [2, 6], zastosowane kompatybilizatory [3—5] oraz sposób sporządzania mieszanki [10].

Wszystkie te czynniki kształtują morfologię fazową wulkanizatów, przy tym im wymiary domen fazy rozproszonej są mniejsze, tym właściwości wytrzymałościowe wulkanizatu są lepsze — zatem w przypadku NR/NBR większa staje się odporność wulkanizatów na działanie olejów [4, 8, 11, 12]. Wymiary domen fazy rozproszonej zależą od zawartości poszczególnych kauczuków w mieszaninie, mianowicie gdy udział składnika tworzącego fazę rozproszoną znacznie się zmniejsza,

¹⁾ Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów, e-mail: c.debek@ipgum.pl

²⁾ Romanówka 24/10, 08-400 Garwolin.

wymiary domen tej fazy też ulegają zmniejszeniu. Ponadto zbliżone wartości lepkości elastomerów zapewniają lepsze ich wzajemne zdyspergowanie [6, 8, 9].

Rodzaj i ilość napełniacza również wyraźnie wpływa na strukturę fazową układu. Wraz ze wzrostem jego zawartości zwiększa się bowiem sztywność wulkanizatu, tym samym rosną wartości sił ścinających podczas mieszania i dzięki temu proces rozpraszania jest bardziej efektywny, a w mieszaninach uzyskuje się mniejsze wymiary domen fazy rozproszonej. Wprowadzenie do mieszanki kauczukowej sadzy jako napełniacza poprawia technologiczną mieszalność kauczuków [4, 7].

Wymiary domen fazy rozproszonej nie są jedynym wyznacznikiem kształtującym jakość mieszanin elastomerów. Nawet układ o bardzo małych wymiarach domen fazy rozproszonej osiąga bowiem optymalne właściwości użytkowe dopiero wówczas, gdy zostanie zapewniony stan wyrównanego stopnia usieciowania obu faz elastomerowych i dostateczna zawartość wiązań sieciujących na ich granicy [2, 6].

Celem tej pracy było zbadanie wpływu wybranego oleju silnikowego na właściwości mechaniczne wulkanizatów NR, NBR oraz ich różniących się składem mieszanin o różnej zawartości sadzy. Określenie tego wpływu ma znaczenie w technologii produkcji gumowych elementów amortyzujących narażonych na działanie olejów.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Zastosowano następujące kauczuki i surowce pomocnicze:

- kauczuk nitylowy „KER N33” (33 % merów akrylonitrylowych, firmy Dwory SA, Polska),
- kauczuk naturalny „RSS1” (firmy TORIMEX, Polska),
- disiarczek tetrametylotiuramu „Vulkafil TMTD” (firmy Bayer, Niemcy),
- poli-1,2-dihydro-2,2,4-trimetylocholinę „Naugart TMQ” (firmy Uniroyal, USA),
- N-cykloheksylo-2-benzotiazolilosulfenamid (CBS) „Vulkacit CZ/EG” (firmy Bayer, Niemcy),
- sadzę „ISAF N220” (firmy Degussa, Niemcy),
- siarkę (firmy Siarkopol, Polska),
- ftalan dibutyłowy (firmy Boryszew, Polska),
- olej wysokoaromatyczny (plastyfikator P3 firmy Rafineria Gdańsk, Polska),
- stearynę techniczną (firmy Brentag, Polska),
- tlenek cynku (firmy Huta Oława, Polska),
- półsyntetyczny olej silnikowy „Lotos 10W/40” [firmy Orlen, Polska — mieszanina uwodornionych ciężkich i lekkich parafin, ciężkich parafin pozbawionych wosków — łącznie >70 %, poli(1-decen) — <15 %, difosforan cynku <1 %].

Mieszanki kauczukowe

Mieszanki kauczukowe na podstawie NR, NR/NBR = 25/75, NR/NBR = 50/50 oraz NBR zawierające 0, 10, 20, 30, 50, 70 cz. mas.^{*)} sadzy N220 sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej (temperatura walców 50 °C). W przypadku NR i NR/NBR zespoły sieciujące miały skład (w cz. mas.): siarka 1,5, ZnO 5, stearyna techniczna 1,5, CBS 1,5, TMTD 0,6; jako plastyfikatora użyto oleju wysokoaromatycznego w ilości 5 cz. mas.

NBR sieciowano układem (w cz. mas.): siarka 1, ZnO 5, stearyna techniczna 1,5, CBS 1,5, TMTD 1,5, TMQ 1,5, plastyfikator (ftalan dibutyłowy) 5 cz. mas.

Składniki dodawano w następującej kolejności: kauczuk(i), ZnO, stearyna, sadza, plastyfikator, przyspieszacz, siarka. Mieszaniny homogenizowano w ciągu 20 min.

Próbki do badań

Płytki do badań mechanicznych grubości 2 mm wulkanizowano w prasie laboratoryjnej w temp. 150 °C, w czasie T_{90} (pomnożonym przez współczynnik 1,1), gdzie T_{90} to czas (w min), po którym w badaniu wulkametrycznym moment obrotowy osiąga wartość: moment minimalny + 0,9 · (moment maksymalny – moment minimalny). Z płytek wycinano do pomiarów próbki w kształcie wiosłek (typ II) zgodnie z normą ISO 37:1998. Połowę z otrzymanych próbek spęczniano w półsyntetycznym oleju silnikowym ogrzonym do temp. 70 °C, zanurzając je na 24 h (procedura ta zapewniała osiągnięcie stanu spęcznienia równowagowego wulkanizatów). Przed pomiarem spęcznione próbki wycierano bibułą.

Metody badań

Właściwości wulkametryczne mieszanin oznaczano stosując reometr rotorowy „Monsanto Rheometer 750” (temp. 150 °C, czas 45–60 min, kąt oscylacji 3°) zgodnie z normą ISO 3417:1998.

Właściwości mechaniczne — wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b), naprężenie przy określonym wydłużeniu (S_e , 100 %, S_e 200 %, S_e 300 %), wydłużenie przy zerwaniu (E_b) — badano zgodnie z normą ISO 37:1998 (aparatury „Zwick 1445”); twardość w skali Shore’a A oznaczano według PN-80/C-04238 („Zwick 7201”); wytrzymałość na rozdzieranie (T_s) zgodnie z PN-ISO 34-1:1998 + PN-ISO 34-1:1998/AC1:2000/metoda A („Zwick 1455”).

Morfologię charakteryzowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) („Gemini LEO 1530”; natężenie prądu przyspieszającego wiązkę elektronów 2 kV, powiększenie 10 000 × lub 50 000 ×). Próbki

^{*)} W całym tekście udziały masowe wprowadzanych do układu składników podawane w cz. mas. oznaczają cz. mas. ma 100 cz. mas. kauczuku (phr).

do pomiaru mrożono w ciekłym azocie, po czym łamało. Ze względu na obecność znacznych ilości sadzy (do 70 cz. mas.) umożliwiającą odprowadzenie ładunku, próbek nie napyłano żadnym medium.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Właściwości wulkametryczne

Charakterystykę wulkametryczną badanych układów przedstawiono w tabeli 1. Pomimo, że lepkość mieszanek NBR jest mniejsza niż lepkość mieszanek kauczuku naturalnego, to jednak wartości $M_{min.}$ i $M_{maks.}$ mieszanek NR/NBR są większe niż mieszanek NR lub NBR. Do wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska powróćmy w dalszej części artykułu.

Zależność czasów wulkanizacji od zawartości NBR w mieszaninie kauczuków ma charakter addytywny. Odnotowany w badaniach reometrycznych przyrost momentu obrotowego do chwili osiągnięcia stałego jego poziomu (*plateau*) następował w krótkim czasie. Efekt ten świadczy o prawidłowo dobranym składzie zespołu

wulkanizującego (kowulkanizacji) i poprawnym wykonaniu mieszanek.

W ramach przedstawionych tu badań nie analizowaliśmy wpływu zawartości sadzy na właściwości wulkametryczne kauczuków.

Właściwości mechaniczne i odporność na działanie oleju

Wulkanizaty NR

Jak wynika z tabeli 2, najlepszymi właściwościami wytrzymałościowymi (wartości TS_b i T_s przed spęcznieniem w oleju) charakteryzują się wulkanizaty NR z 30 cz. mas. sadzy.

Stopień pęcznienia równowagowego (Δm — przyrost masy i Δv — przyrost objętości) wyraźnie zależy od zawartości sadzy w wulkanizacie. Próbkę NR z 70 cz. mas. sadzy absorbują przeszło dwukrotnie mniej oleju niż próbki niezawierające sadzy. Zależność masowego stopnia pęcznienia (Δm) maleje niemal liniowo w funkcji zawartości sadzy. W przypadku pęcznienia podanego w jednostkach objętości (Δv) zależność ta jest bardziej

T a b e l a 1. Wyniki badań wulkametrycznych
T a b l e 1. Results of vulcanometric tests

Układ	NR						NBR					
	Zawartość sadzy, cz. mas.											
	0	10	20	30	50	70	0	10	20	30	50	70
$M_{min.}$, dNm	5,7	5,7	6,2	6,8	9,0	15,8	0,4	0,6	0,8	1,1	2,1	4,1
$M_{maks.}$, dNm	28,3	31,6	36,2	40,7	52,0	68,9	6,9	11,9	14,4	15,5	21,2	25,6
T_2 , min ^{*)}	5,50	4,50	4,00	3,75	2,83	2,67	2,46	2,47	2,50	2,34	2,06	1,63
T_{90} , min ^{*)}	6,50	5,25	5,00	4,50	3,75	3,75	10,04	26,25	28,78	24,57	18,08	14,07
	NR/NBR 50/50						NR/NBR 25/75					
$M_{min.}$, dNm	5,70	6,80	7,90	9,00	13,60	24,90	4,50	—	—	7,90	11,30	20,30
$M_{maks.}$, dNm	30,50	36,20	44,00	50,90	64,40	80,20	35,00	—	—	53,10	65,50	79,10
T_2 , min	5,33	4,75	4,17	3,50	3,25	2,75	6,25	—	—	4,00	3,00	3,00
T_{90} , min	8,00	6,75	6,25	5,75	5,25	4,75	9,00	—	—	6,75	6,25	6,00

^{*)} T_2 — czas podwulkanizacji, czyli czas po którym następuje przyrost momentu obrotowego o dwie jednostki w stosunku do wartości momentu minimalnego; T_{90} — por. tekst.

T a b e l a 2. Właściwości mechaniczne wulkanizatów NR przed i po spęcznieniu w oleju
T a b l e 2. Mechanical properties of NR vulcanizates before and after swelling in oil

Właściwość	Przed spęcznieniem						Po spęcznieniu					
	Zawartość sadzy, cz. mas.											
	0	10	20	30	50	70	0	10	20	30	50	70
Δm , %	—	—	—	—	—	—	111	95	87	76	62	48
Δv , %	—	—	—	—	—	—	185	119	112	102	81	66
TS_b , MPa	18	17,0	28,3	29,2	26,6	22,2	1,3	2,2	4,8	5,1	5,7	8,8
S_e 100 %, MPa	1,0	1,4	1,7	2,3	3,9	6,6	1,2	1,8	2,5	3,3	4,8	7,6
S_e 200 %, MPa	1,7	3,0	4,4	6,3	11,4	17,6	—	—	—	—	—	—
S_e 300 %, MPa	2,8	6,5	9,7	13,4	20,6	—	—	—	—	—	—	—
E_b , %	524	414	487	460	362	248	110	115	137	121	112	107
T_s , kN/m	5,0	5,2	10,9	12,3	11,1	11,2	0,5	0,9	1,7	2,0	2,8	2,8
Twardość, °Sh A	42	48	53	60	70	80	27	32	35	41	48	58

złożona. W przedziale od 0 do 10 cz. mas. sadzy następuje dość gwałtowne zmniejszenie objętości zaabsorbowanego oleju, po czym, w przedziale 10—70 cz. mas. sadzy, zmniejszanie wartości objętościowego pęcznienia ma również charakter liniowy o przebiegu zbliżonym do przebiegu zmiany masy. Obecność sadzy najwyraźniej więc ogranicza przyrost objętości wulkanizatu w wyniku pęcznienia. Możliwe jest przy tym, że cząstki sadzy częściowo wchłaniają olej nie zwiększając swej objętości, a wraz ze wzrostem zawartości sadzy w wulkanizacie tworzy się sieć napełniacz—napełniacz stanowiąca szkielet ograniczający przyrost objętości próbki. Ostatecznie, odnotowane zmniejszanie się stopnia pęcznienia w zależności od wzrastającej zawartości sadzy w wulkanizatach należy tłumaczyć sumarycznym działaniem barierowym sadzy wobec oleju oraz zmniejszającą się ilością łatwiej chłonnego olej kauczuku w próbce wulkanizatu.

Równowagowe spęcznienie olejem wulkanizatów NR powoduje drastyczne pogorszenie ich właściwości

większy w wulkanizatach z mniejszą zawartością sadzy, może być efektem osłabienia wzajemnych oddziaływań łańcuchów w kauczuku, a także oddziaływań elastomer—napełniacz (w znacznej mierze decydujących o wydłużeniu) w wyniku spęcznienia warstwy polimeru otaczającej cząstki sadzy (tzw. *joint rubber shells* [13]). Poza tym wzrost objętości wulkanizatu, a zatem zwiększenie się odległości między aglomeratami sadzy, może prowadzić również do osłabienia sieci przestrzennej napełniacza [14].

Wulkanizaty NBR

Właściwości mechaniczne wulkanizatów NBR przedstawiono w tabeli 3. Z charakterystyki wytrzymałościowej próbek niespęcznionych wynika, że w przedziale 30—70 cz. mas. sadzy uzyskuje się najkorzystniejszy zespół użytkowych cech tego materiału.

Wartości pęcznienia równowagowego wulkanizatów NBR są ujemne (nie następuje przyrost ani masy, ani objętości próbek), jednakże twardość wulkanizatów

T a b e l a 3. Właściwości mechaniczne wulkanizatów NBR przed i po spęcznieniu
T a b l e 3. Mechanical properties of NBR vulcanizates before and after swelling in oil

Właściwość	Przed spęcznieniem						Po spęcznieniu					
	Zawartość sadzy, cz. mas.											
	0	10	20	30	50	70	0	10	20	30	50	70
$\Delta m, \%$	—	—	—	—	—	—	-1,9	-1,7	-1,8	-1,3	-1,1	-1,1
$\Delta v, \%$	—	—	—	—	—	—	-1,4	-1,1	-1,2	-0,5	-0,8	-1,2
TS_b, MPa	3,7	10,5	14,4	20,5	23,6	24,6	3,1	7,8	9,9	17,2	24,0	25,5
$S_e 100 \%, \text{MPa}$	1,2	1,5	1,8	2,5	4,0	6,6	1,2	1,5	1,7	2,2	4,0	6,5
$S_e 200 \%, \text{MPa}$	1,7	2,5	3,6	5,9	10,5	17,1	1,7	2,5	3,4	4,9	10,9	17,6
$S_e 300 \%, \text{MPa}$	2,3	4,5	7,3	11,2	18,4	—	2,3	4,6	7,0	10,1	19,3	—
$E_b, \%$	400	435	416	439	367	276	376	390	355	400	357	286
$T_s, \text{kN/m}$	1,7	3,3	5,3	5,0	6,4	7,0	1,6	3,2	5,7	6,7	6,2	7,3
Twardość, °Sh A	49	54	59	64	74	84	43	50	54	60	70	83

wytrzymałościowych. TS_b wulkanizatów zawierających do 50 cz. mas. sadzy zmniejsza się aż ponad 5,5-krotnie. Mniejszy, ok. 2,5-krotny spadek zauważamy w przypadku wulkanizatu z 70 cz. mas. sadzy. Podobne tendencje obserwuje się w odniesieniu do wydłużenia przy zerwaniu — E_b i wytrzymałości na rozdzieranie — T_s . Z analizy tabeli 2 wynika, że im mniejszy jest stopień absorpcji oleju (większa zawartość sadzy) tym mniej wyraźne staje się zmniejszenie wartości mierzonych mechanicznych właściwości wulkanizatów.

Interesujące są niewielkie zmiany naprężenia ($S_e 100 \%$) w całym przedziale zawartości sadzy pod wpływem spęcznienia. Sugeruje to, że zaabsorbowany olej nie działa jako zmiękczaczy fazy kauczuku, co szczególnie w przypadku próbek z małą ilością sadzy powinno objawiać się zmniejszeniem modułu 100 %.

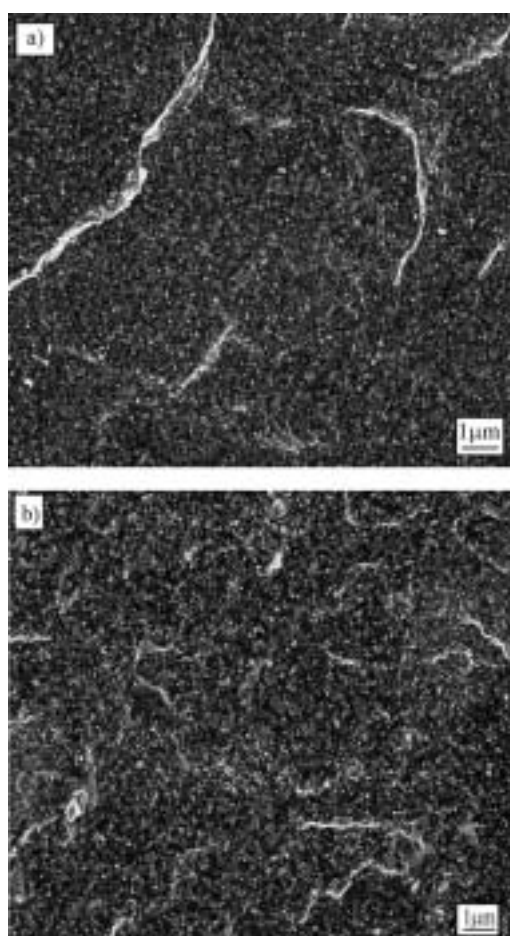
Natomiast wyraźny, parokrotny spadek wartości wydłużenia przy zerwaniu i wytrzymałości na zerwanie,

spęcznionych jest mniejsza niż próbek przed spęcznieniem. Możliwe, że następuje absorpcja oleju i jednoczesne wymywanie składników wulkanizatu, o czym pośrednio może świadczyć niewielkie zmniejszenie się wartości TS_b i E_b w próbkach zawierających ≤ 30 cz. mas. sadzy. Wulkanizaty NBR z 50—70 cz. mas. sadzy niemal nie podlegają zmianom TS_b i E_b pod wpływem działania oleju. Wytrzymałość na rozdzieranie (T_s) oraz moduły $S_e 100 \%$, $S_e 200 \%$ i $S_e 300 \%$ nie zmieniają się, praktycznie biorąc, w całym przedziale zawartości sadzy.

Wulkanizaty spęcznione o zawartości sadzy nieprzekraczającej 30 % mas. charakteryzują się gorszą wytrzymałością na rozciąganie (TS_b) niż wulkanizaty spęcznione zawierające więcej sadzy. Podobnie więc jak w przypadku NR, można przyjąć, że zaabsorbowany olej bardziej osłabia oddziaływania elastomer—elastomer bądź elastomer—napełniacz niż oddziaływanie napełniacz—napełniacz.

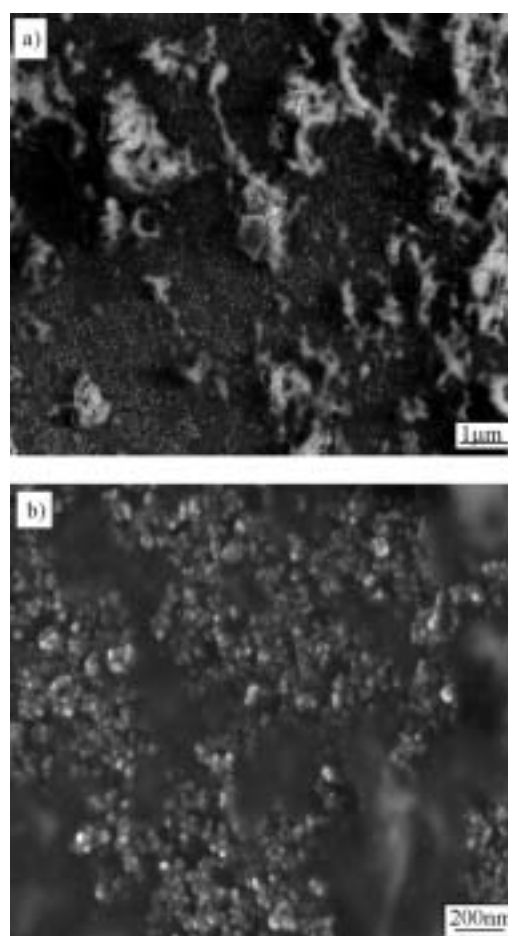
Tabela 4. Właściwości mechaniczne wulkanizatów NR/NBR 50/50 przed i po sępcznieniu w oleju
Table 4. Mechanical properties of NR/NBR (50/50) vulcanizates before and after swelling in oil

Właściwość	Przed sępcznieniem						Po sępcznieniu					
	Zawartość sadzy, cz. mas.											
	0	10	20	30	50	70	0	10	20	30	50	70
$\Delta m, \%$	—	—	—	—	—	—	47,1	40,4	30,6	30,1	17,4	13,4
$\Delta v, \%$	—	—	—	—	—	—	93,9	52,3	41,6	38,5	23,8	19,4
TS_b, MPa	12,8	15,7	12,8	12,3	16,5	14,2	5,0	5,0	6,7	5,2	12,6	14,1
$S_e 100 \%, \text{MPa}$	0,9	1,5	2,1	2,9	4,9	8,5	1,1	1,5	2,1	2,7	4,2	—
$S_e 200 \%, \text{MPa}$	2,4	3,6	5,1	6,7	11,7	—	—	—	—	—	—	—
$E_b, \%$	296	345	319	300	263	151	123	124	113	136	184	131
$T_s, \text{kN/m}$	1,9	1,5	2,4	4,9	7,6	9,2	0,8	1,6	1,7	1,9	6,2	2,2
Twardość, °Sh A	43,0	50,0	58,0	62,0	76,0	86,0	42,0	50,0	58,0	62,0	75,0	84,0



Rys. 1. Zdjęcia SEM przelomów niesępcznionych wulkanizatów zawierających 70 cz. mas. sadzy (powiększenie 10 000 ×): NR (a), NBR (b)

Fig. 1. SEM images of fractures on non-swelled vulcanizates: NR (a) and NBR (b) containing 70 phr of carbon black (magnification 10 000 times)



Rys. 2. Zdjęcia przelomów wulkanizatów NR/NBR 50/50 (SEM) zawierających 70 cz. mas. sadzy, a — powiększenie 10 000 ×, b — powiększenie 50 000 ×

Fig. 2. SEM images of fractures on NR/NBR vulcanizates (50/50) containing 70 phr of carbon black: a — magnification 10 000 times, b — magnification 50 000 times

Wulkanizaty NR/NBR

a) Układ NR/NBR 50/50

Jak wynika z tabeli 4 wartości, TS_b niesępcznionych wulkanizatów tego układu nie zależą w istocie od za-

wartości sadzy i osiągają zadowalający poziom, aczkolwiek w przypadku napełnień >30 cz. mas. sadzy są one znacznie mniejsze od wartości TS_b próbek NR i NBR. Również wydłużenie przy zerwaniu E_b jest mniejsze niż w próbkach NR i NBR, chociaż do zawartości 50 cz. mas.

napełniacza osiąga wystarczającą wartość. Wytrzymałość na rozdzieranie T_s układów NR/NBR z zawartością sadzy >30 cz. mas. jest lepsza niż wulkanizatów NBR oraz tylko niewiele gorsza niż wulkanizatów NR. Moduły S_e 100 %, w całym przedziale zawartości napełniacza, są znacznie większe od odpowiednich modułów wulkanizatów NR i niewiele większe od modułów wulkanizatów NBR.

Jedną z przyczyn słabszych właściwości wytrzymałościowych (niż wynikałoby to z zasady addytywności) tego mieszanego układu jest dwufazowa struktura wulkanizatów i różna zawartość sadzy w poszczególnych fazach elastomerów, w przeciwieństwie do uprzednio rozpatrywanych układów opartych na jednym tylko typie kauczuku. Na zdjęciach SEM przełomów wulkanizatów NR i NBR zawierających po 70 cz. mas. sadzy (rys. 1) napełniacz rozproszony jest bowiem równomiernie i nie obserwuje się miejsc pozbawionych sadzy ani też dużych jej aglomeratów. Natomiast na zdjęciach przełomów wulkanizatów mieszaniny NR/NBR 50/50 zawierającej taką samą ilość napełniacza (rys. 2) wyraźnie widać nierównomierny jego rozkład w mieszaninie kauczuków. Jak wiadomo, sadza lepiej miesza się z NR [2], więc obszary uboższe w sadzę można potraktować jako domeny NBR. Ponieważ podczas pomiaru SEM ładunek elektrostatyczny z obszarów ubogich w sadzę jest odprowadzany słabiej, na zdjęciach przełomów NR/NBR obszary te widoczne są jako miejsca jaśniejsze (rys. 2a, mniejsze powiększenie) lub rozmyte (rys. 2b, większe powiększenie). Domeny te mają kształt nierównomierny, poszarpany i są w większości mniejsze od 2 μm . Morfologia wulkanizatów mieszanin NR/NBR 50/50 jest zbliżona do typu morfologii przenikających się faz ciągłych. Tak więc, jakość wymieszania kauczuków jest dobra.

Stosując program „Image Tool” [program bezpłatny (freeware) opracowany na Uniwersytecie Teksańskim w USA] dokonano analizy wymiarów powierzchni domen ubogich w sadzę (faza NBR). Obliczona suma pól ich powierzchni stanowi od 24 % (rys. 2a) do 34 % (zdjęcie niezamieszczone) całej powierzchni analizowanego obszaru. Wartość ta nieznacznie tylko odbiega od wartości wynikającej ze składu mieszaniny kauczuków. W badanych próbkach zawartość sadzy wynosi 70 cz. mas., co w przybliżeniu stanowi 30 % objętości układu. Gęstość obu kauczuków jest zbliżona (NR — 0,93 g/cm³; NBR — 1,0 g/cm³), całkowita objętość fazy NBR powinna więc zajmować nieco mniej niż 35 % całości. Technika wyodrębniania domen w programie komputerowym obarcza tu pewien błąd wynikający z nierównomiernego kształtu cząstek i nieostrego kontrastu faz, a ponadto, wbrew założeniu, możliwe jest niepełne pokrywanie się domen NBR z domenami uboższymi w sadzę.

Stopień pęcznienia wulkanizatów układu NR/NBR 50/50 pod wpływem oleju jest znacznie mniejszy niż wulkanizatów NR; w przypadku napełnień 50—70 cz. mas. osiąga tylko 28 % pęcznienia próbek NR. W wulka-

nizatach NR/NBR 50/50 z mniejszą zawartością napełniacza stopień pęcznienia dochodzi do 42 % wartości uzyskanych w przypadku próbek NR. Rzeczywiste wartości stopnia pęcznienia są mniejsze niż obliczone na zasadzie addytywności. Prawdopodobnie barierą dla wnikażącego oleju, oprócz cząstek sadzy, stanowią również domeny kauczuku nitrylowego.

Pogorszenie właściwości mechanicznych próbek o zawartości 0—30 cz. mas. sadzy w wyniku spęcznienia jest jednak znaczne. TS_b średnio zmniejsza się o ponad 100 %, E_b aż ok. dwukrotnie. Wartości TS_b i E_b jedynie w przypadku spęcznionych wulkanizatów NR/NBR z 70 cz. mas. napełniacza są zbliżone do analogicznych wartości dotyczących próbek niepoddanych działaniu oleju. Podobnie jak w wulkanizatach NR, moduł S_e 100 %, praktycznie biorąc, nie ulega zmianie w wyniku spęcznienia. Interesująca jest zmiana wytrzymałości na rozdzieranie w funkcji zawartości napełniacza. Mianowicie, w spęcznionych próbkach z 0—50 cz. mas. sadzy T_s niewiele różni się od T_s próbek niespęcznionych, jednak w układzie z 70 cz. mas. sadzy dochodzi do drastycznego zmniejszenia się wartości wytrzymałości na rozdzieranie, co jest trudne do wyjaśnienia.

b) Układ NR/NBR 25/75

Wyraźnie lepsze właściwości wytrzymałościowe wykazują mieszaniny NR/NBR o stosunku tych składników 25/75 cz. mas. Wartości TS_b i E_b wulkanizatów zawierających 30—70 cz. mas. sadzy są zbliżone do odpowiednich wartości wulkanizatów NBR (tabela 5). Nienapełnione próbki NR/NBR 25/75 charakteryzują się natomiast o wiele lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi niż nienapełnione wulkanizaty NBR i niewiele gorszymi niż odpowiednie próbki NR. Zapewne niewielka zawartość w układzie (25 cz. mas.) krystalizującego podczas rozciągania NR wpływa wzmacniająco na NBR. Twardości wulkanizatów NR/NBR 25/75 i NBR są prawie identyczne, zatem to faza NBR decyduje tu o twardości całego układu. Naprężenia przy 100, 200,

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne wulkanizatów NR/NBR 25/75 przed i po spęcznieniu w oleju

T a b l e 5. Mechanical properties of NR/NBR (25/75) vulcanizates before and after swelling in oil

Właściwość	Przed spęcznieniem				Po spęcznieniu			
	Zawartość sadzy, cz. mas.							
	0	30	50	70	0	30	50	70
Δm , %	—	—	—	—	14,8	3,84	2,5	1,6
Δv , %	—	—	—	—	20,6	6,29	4,8	3,6
TS_b , MPa	14,1	18,8	19,1	24,1	4,5	12,2	18,1	22,1
S_e 100 %, MPa	1,1	2,9	4,9	7,1	1,2	3,2	5,2	7,5
S_e 200 %, MPa	1,7	6,1	11,2	17,1	—	—	12,8	18,1
S_e 300 %, MPa	2,4	11	17,8	—	—	—	—	—
E_b , %	492	417	319	277	148	153	267	244
T_s , kN/m	1,6	3,6	5,3	9,2	2,0	2,6	5,2	4,7
Twardość, °Sh A	47	63	76	84	38	60	73	82

300 % wydłużenia mają wartości niemal identyczne jak wulkanizatów NR i NBR, natomiast wytrzymałość na rozdzieranie jest gorsza niż próbek NR/NBR 50/50 i wulkanizatów NR i NBR.

Odporność na absorpcję oleju próbek napełnionych jest bardzo dobra, wyraźnie lepsza niż wynikałoby to z udziału NR w mieszaninie. Barięrami wnikania oleju, obok sadzy, jest tu przeważająca w układzie olejoodpornej fazie NBR. Właściwości mechaniczne próbek spęcznionych, zwłaszcza z większą ilością sadzy, są zbliżone do właściwości wulkanizatów niepoddanych działaniu oleju. Zarówno TS_b , jak i E_b osiągają zadowalające wartości, znacznie lepsze niż w układzie 50/50 cz. mas. kauczuków i tylko niewiele gorsze niż próbek NBR. Twar-

dość wulkanizatów po spęcznieniu zmniejsza się tylko nieznacznie (o 2–3 °Sh A).

Zmianę zależności TS_b od zawartości NBR i sadzy w wulkanizatach wszystkich omówionych dotychczas układów kauczuków po spęcznieniu w oleju przedstawia rys. 3. Przed absorpcją oleju (rys. 3a) wulkanizaty mieszanin NR/NBR cechuje wyraźnie mniejsza wytrzymałość niż wulkanizaty NR i NBR. Rzeczywiste właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanin, gorsze od oczekiwanych, wynikających z zasady addytywności, prawdopodobnie w znacznej mierze spowodowane są niewystarczającą adhezją na granicy faz elastomerów.

Zupełnie odmiennie wyglądają rozważane zależności w próbkach spęcznionych (rys. 3b). Ich przebiegi są mianowicie dość zbliżone do przebiegów wynikających z zasady addytywności, a ponadto, niezależnie od składu kauczuków, wraz ze wzrostem zawartości sadzy wytrzymałość TS_b zwiększa się. Prawdopodobnie, po absorpcji oleju to nie oddziaływania na granicy faz elastomerów a osłabione oddziaływania w fazie kauczuku i oddziaływania napełniacz—kauczuk mają zasadniczy wpływ na właściwości mechaniczne spęcznionych wulkanizatów.

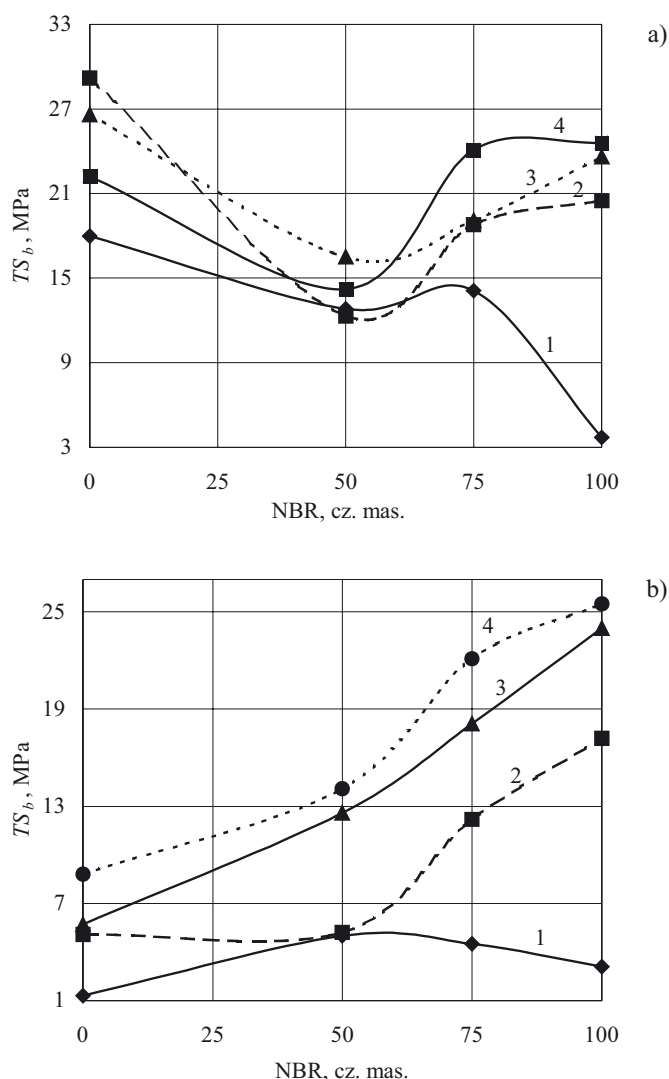
PODSUMOWANIE

W toku badań stwierdziliśmy, że równowagowe spęcznienie niepolarnym olejem silnikowym wulkanizatów kauczuku naturalnego (NR) zawierających sadzę powoduje drastyczne pogorszenie ich właściwości mechanicznych — tym większe im większy jest stopień absorpcji oleju, malejący liniowo wraz ze wzrostem zawartości sadzy w wulkanizacie. Analiza tego zjawiska wskazuje, że zaabsorbowany olej bardziej osłabia oddziaływania polimer—polimer i polimer—napełniacz niż oddziaływania napełniacz—napełniacz.

W wulkanizatach NBR nie odnotowano przyrostu masy ani objętości w wyniku działania zastosowanego oleju w całym przedziale zawartości sadzy. Jednak niewielkie zmiany twardości oraz wytrzymałości na zerwanie, większe w wulkanizatach z mniejszą ilością napełniacza, świadczą o tym, że pęcznienie zachodzi w ograniczonym stopniu (równoważone wymywaniem składników wulkanizatu) i ma wpływ na właściwości użytkowe wulkanizatów NBR.

Poziom pęcznienia wulkanizatów mieszanin NR/NBR zależy od udziału w nich zarówno fazy NBR, jak i sadzy. W układzie z 50 cz. mas. NBR i małą zawartością napełniacza poziom ten jest jeszcze dość znaczny, natomiast w wulkanizatach z 50–70 cz. mas. sadzy osiąga się już tylko ok. 27–39 % wartości stopnia pęcznienia wulkanizatów NR z taką samą zawartością sadzy, czemu towarzyszy spadek TS_b o mniej niż 24 %.

Wulkanizaty NR/NBR zawierające 75 cz. mas. NBR i ≥ 30 cz. mas. sadzy wykazują znaczną odporność na wnikanie oleju (lepszą niż wynikałoby to z zasady addytywności), a także bardzo dobre właściwości mechanicz-



Rys. 3. Zależność wytrzymałości na rozciąganie (TS_b) od zawartości NBR i sadzy w badanych układach kauczuków przed (a) oraz po spęcznieniu w oleju (b); zawartość sadzy w cz. mas.: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 70

Fig. 3. Dependence of tensile strength (TS_b) on NBR and carbon black contents for tested rubber systems before (a) and after swelling in oil (b); carbon black content in phr: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 70

ne (przed spęcznianiem). Właściwości mechaniczne wulkanizatów spęcznionych próbek z 50—70 cz. mas. sadzy, praktycznie biorąc, nie różnią się od właściwości wulkanizatów niepoddanych działaniu oleju.

Zmiana zależności TS_b od zawartości NBR i sadzy po absorpcji oleju wskazuje, że w spęcznionych wulkanizatach mieszanin NR/NBR czynnikiem decydującym o właściwościach mechanicznych nie są oddziaływania na granicy faz elastomerów (jak przed spęcznieniem) ale osłabione oddziaływania napelniacz—elastomer.

Warto też podkreślić, że w przedstawionej pracy nie stosowano żadnych kompatybilizatorów, powszechnie używanych w celu poprawienia homogeniczności układu NR/NBR [3—5]. Celem naszym było bowiem zbadać niezakłóconych niczym zjawisk zachodzących w układzie NR/NBR/sadza, ważnych ze względu na właściwości użytkowe omawianych wulkanizatów.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2002—2005 jako projekt badawczy (4 T08E 00623).

LITERATURA

1. Clarke J., Clarke B., Freakley P. K.: International Rubber Conference, Birmingham, W. Brytania, 12—14 czerwiec 2001 r., 646.
2. Praca zbiorowa: „Blends of Natural Rubber” (red. Tinker A. J., Jones K. P.), Chapman & Hall Ltd., Londyn 1998, str. 53—93.
3. Changwoon Nah, Seung-Cheol Han, Byung Wook Jo, Wan Doo Kim, Young-Wook Chang: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 125.
4. Sirisinha C., Limchareon S., Thunyarittikorn J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **89**, 1156.
5. Karnika de Silva K. G., Lewan M.: *Rubber Asia* 1999, 147.
6. Parasiewicz W.: Praca doktorska, Piastów 1978.
7. Clarke J., Clarke B., Freakley P. K., Sutherland I.: *Plast. Rubber Compos.* 2001, **30**, 39.
8. Sirisinha C., Baulek-Limchareon S., Thunyarittikorn J.: *Plast. Rubber Compos.* 2001, **30**, 314.
9. Gaczyński R., Parasiewicz W., Ciechanowicz L.: *Polimery* 1974, **19**, 249.
10. Freakley P. K., Clarke J.: Rubber Chemistry Conference, Antwerpia, Belgia, 22—23 listopada 1999 r., referat 3.
11. Baker C. S. L., Hallam W. G., Smith I. F.: *NR Technol.* 1974, **5**, 29.
12. Sirisinha C., Baulek-Limchareon S., Thunyarittikorn J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 1232.
13. Wang M.-J.: *Rubber Chem. Technol.* 1998, **71**, 520.
14. Gajewski M.: *Polimery* 1974, **19**, 244.

Otrzymano 17 XII 2004 r.