

MARCIN MASŁOWSKI<sup>\*)</sup>, MARIAN ZABORSKI

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

## Wpływ surfaktantów i cieczy jonowych na właściwości magnetyczne i mechaniczne kopolimeru etylen/propylen napełnionego mikro- lub nanometrycznym magnetytem

**Streszczenie** — Za pomocą walcarki laboratoryjnej sporządzono magnetyczne kompozyty elastomerowe, na podstawie kopolimeru etylenowo-propylenowego (EPM) napełnionego mikro- lub nanocząstkami tlenku żelaza ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), z dodatkiem substancji ułatwiającej ich zdyspergowanie (surfaktantu lub cieczy jonowej). Zbadano właściwości mechaniczne przy rozciąganiu przed i po procesie starzenia termicznego bądź starzenia promieniami UV uzyskanych wulkanizatów. Oceniano również magnetyczne właściwości wytworzonych kompozytów. Stwierdzono, że nanocząstki tlenku żelaza korzystnie wpływają na wytrzymałość mechaniczną wulkanizatów a dodatek do elastomerowej mieszanki surfaktantu lub cieczy jonowej zapobiega tworzeniu się aglomeratów cząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i ułatwia dyspergowanie. Wytworzone magnetyczne kompozyty elastomerowe charakteryzują się dobrymi właściwościami magnetycznymi, a cząstki magnetytu zabezpieczają je przed działaniem temperatury oraz promieni UV.

**Słowa kluczowe:** elastomery magnetoreologiczne, histereza magnetyzacji, właściwości mechaniczne, cieczy jonowe, starzenie UV, starzenie termiczne, magnetyt.

THE INFLUENCE OF SURFACTANTS AND IONIC LIQUIDS ON THE MECHANICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS FILLED WITH MICRO-METER AND NANOMETER MAGNETITE

**Summary** — Magnetic elastomer composites based on ethylene-propylene copolymer (EPM) filled with micro and nanoparticles of iron (II, III) oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Table 1) and dispersion enhancing agents (surfactants or ionic liquids) have been synthesized using a laboratory extruder. (Figs. 1–3, Table 2). The mechanical properties of the obtained vulcanizates on elongation before and after thermal or UV ageing processes was determined (Tables 3, 6 and 7). The magnetic properties of the synthesized composites were also evaluated (Tables 4 and 5). The obtained results confirm that the iron oxide nanoparticles have an positive influence on the mechanical properties of the elastomer and, moreover, the addition of the surfactant or ionic liquid enhances dispersion and inhibits the formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  agglomerates. The obtained magnetic elastomers were characterized by good magnetic properties and the addition of magnetite generates a resistance to the influence of temperature and UV irradiation.

**Keywords:** magnetorheological elastomers, magnetic hysteresis, mechanical properties, ionic liquids, UV ageing, thermal ageing, magnetite.

### WPROWADZENIE

Rozwój magnetoreologicznych materiałów (MR) trwa już od 1948 r., kiedy to Rabinow jako pierwszy odkrył magnetoreologiczne cieczy (MRF) [1]. Ciecze magnetoreologiczne zalicza się do grupy materiałów inteligentnych (*smart materials*), gdyż ich reologiczne właściwości

mogą ulegać gwałtownej zmianie pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego [2]. Wobec braku oddziaływania zewnętrznego pola magnetycznego MFR zachowują się jak typowe cieczy newtonowskie, w polu magnetycznym zaś, siły oddziaływań międzycząsteczkowych powodują, że cząstki tworzą łańcuchy ustawione zgodnie z wektorem pola, co wywołuje naprężenia rzędu kilku kPa. Po odjęciu pola magnetycznego, ciecz wraca do stanu wyjściowego [3].

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; marcin.maslowski01@gmail.com

Magnetoreologiczne elastomery (MRE) to nowa grupa materiałów wywodząca się z materiałów magnetoreologicznych. Są stałymi analogami MRF, w których ciecz zastąpiono elastomerem. Ośrodek elastomerowy mogą stanowić kauczuki: silikonowe, naturalne lub butadieno-wo-akrylonitrylowe. Odpowiedzią cieczy magnetoreologicznych na działanie pola magnetycznego jest przesunięcie granicy płynięcia, w magnetoreologicznych elastomerach następuje natomiast wzrost modułu elastyczności i zwiększenie sztywności [4, 5]. MRE wykazują także dużą czułość na takie oddziaływanie, czas reakcji wynosi bowiem mniej niż 10 ms [6].

Magnetyczne właściwości MRE osiąga się w wyniku dodania do elastomeru cząstek magnetycznych, np. tlenku żelaza  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o wymiarach mikro- lub nanometrycznych. Zastosowanie właśnie cząstek związków żelaza do inkorporowania w cieczy bądź w elastomerze jest podyktowane ich dużą przenikalnością magnetyczną i znaczną magnetyzacją nasycenia [3]. W literaturze spotyka się przykłady wykorzystywania w tym celu różnych cząstek, począwszy od żelaza karbonylowego poprzez rozmaite stopy żelaza, po cząstki magnetostrykcyjne [7]. Jeśli taką mieszaninę elastomeru z cząstkami magnetycznymi przed procesem wulkanizacji, podda się działaniu pola magnetycznego, wówczas pole to prowokuje interakcje między cząstkami napełniacza. W rezultacie mogą powstawać formy o anizotropowym uporządkowaniu cząstek, jak np. łańcuchy, bądź też nawet struktury bardziej skomplikowane, trójwymiarowe. Zewnętrzne pole magnetyczne wywołuje w tak przygotowanych elastomerach magnetoreologicznych magnetyczne oddziaływanie dipolowe pomiędzy magnetycznymi cząstkami napełniacza, co z kolei wpływa na właściwości mechaniczne omawianych materiałów. Zachodząca wówczas zmiana modułów jest zazwyczaj nazywana efektem magnetoreologicznym [8].

Ze względu na swoje unikatowe właściwości, MRE znajdują się w kręgu rosnącego zainteresowania specjalistów z wielu różnych dziedzin [9]. Opierając się na magnetoreologicznych elastomerach, Elie i współpr. [10] zaprojektowali aparaturę do mierzenia wypieralności i przemieszczania siły/mocy przez elastomerową tuleję zawieszenia motocyklowego, Ginger i współpr. [10], Lerner i Cunefare [12] oraz Deng i współpr. [13] rozwinęli technologię wytwarzania absorberów adaptujących się pod wpływem wibracji fal dźwiękowych, a Ottaviani i współpr. [14] stworzyli wyzwalającą się nasadkę zawieszenia samochodowego. Możliwości wykorzystania MRE wynikają głównie z silnego sprzężenia ich właściwości reologicznych z działaniem zewnętrznego pola magnetycznego. Zmiana sztywności materiału w różnych warunkach pracy jest korzystna w zastosowaniach, takich jak: samoadaptujące się oprawy silników lub amortyzatory [15]. Magnetoreologiczne elastomery mogą być używane także w przemyśle kosmicznym bądź elektrotechnice jako urządzenia do tłumienia drgań, jak również w przemyśle motoryzacyjnym do

produkcji zawiesznień o zmiennej sztywności [16]. Mogą również służyć jako sensory lub czujniki ugięcia [17].

Celem pracy było uzyskanie wulkanizatów elastomerowych wykazujących dobre właściwości magnetyczne oraz, lepsze niż polimerowej osnowy, właściwości mechaniczne, w wyniku poprawy warunków dyspersji cząstek mikro- i nanometrycznych magnetytu w elastomerze dzięki zastosowaniu odpowiednich surfaktantów i cieczy jonowych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Kopolimer etylenowo-propylenowy EPM Dutral CO 054, o zawartości propylenu 40 % (Montedison Ferrara, Włochy).

– Tlenek żelaza  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o mikrometrycznych oraz nanometrycznych wymiarach cząstek (Sigma-Aldrich) – napełniacz.

– Nadtlenek dikumylu DCP (Sigma-Aldrich) – utwardzacz.

– Cyjanuran triallilowy TAC (Sigma-Aldrich) – koagent sieciowania (zwiększający gęstość usieciowania).

W celu polepszenia dyspersji napełniaczy do mieszanki kauczukowej dodawano substancje z grupy soli alkiloamoniowych oraz cieczy jonowe o charakterze hydrofobowym:

– surfaktanty kationowe: bromek dodecylotrimetyloamoniowy DTAB, chlorek dodecylotrimetyloamoniowy DTAC, bromek heksadecylotrimetyloamoniowy CTAB, bromek didodecyldimetyloamoniowy DDAB (Fluka);

– surfaktanty anionowe: stearynian wapnia (POCh, Gliwice);

– surfaktanty niejonowe: eter nonylofenylopoli(glikolu etylenowego) NF-PEG (Zakłady Chemiczne „Rokita” SA);

– hydrofobowe cieczy jonowe: tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy (HMIMBF<sub>4</sub>), heksafluorofosforan 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy (OMIMPF<sub>6</sub>), heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy (HMIMPF<sub>6</sub>) (Fluka).

Kompozycja typowej mieszanki gumowej uwzględniała elastomer 100 phr, DCP 2 phr, TAC 0,5 phr, substancje dodatkowe 0,5 phr, mikro- lub nanometryczny  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  0–120 phr.

### Wytwarzanie kompozytu

Kompozyty magnetyczne sporządzano za pomocą walcarki laboratoryjnej wykorzystując standardowe metody wytwarzania mieszanek gumowych, stosowane w technologii przetwórstwa elastomerów. Długość walców  $L = 450$  mm, średnica walców  $D = 200$  mm. Temperatura walców mieściła się w przedziale: 300–313 K (27–37 °C). Prędkość obrotowa walca przedniego –

20 obr./min (frykcja 1,1). Do wstępnie uplastycznionego kauczuku (po ok. 4 min) wprowadzano pozostałe składniki mieszaniny, tj.: napełniacz, substancję sieciującą, koagent, surfaktant bądź ciecz jonową. Całkowity czas sporządzenia mieszanki wynosił 8–10 min. Uzyskiwane arkusze grubości 6–8 mm poddawano następnie procesowi wulkanizacji przeprowadzanej w formach stalowych, umieszczonych między ogrzewanymi elektrycznie półkami prasy hydraulicznej. Czas sieciowania kompozytów wynosił 30 min, temperatura – 160 °C, ciśnienie – 15 MPa.

### Metody badań

– Wielkość mikro- i nanocząstek napełniaczy ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oznaczano w dyspersji wodnej (stężenie 0,04 g/cm<sup>3</sup>) lub w oleju parafinowym za pomocą aparatu Zetasizer Nano Series S90 (Malvern Instruments). Przed pomiarem próbki poddawano działaniu ultradźwięków.

– Potencjał zeta ( $\zeta$ ) wodnych dyspersji napełniaczy mierzono przy użyciu aparatu Zetasizer 2000 (Malvern Instruments). Stężenie dyspersji w każdym przypadku wynosiło 0,04 mg/dm<sup>3</sup>, a cieczą zawieszającą cząstki była woda. Przed pomiarem próbki poddawano działaniu ultradźwięków.

– Właściwości reologiczne zawiesin napełniaczy oznaczano w celu określenia tendencji napełniacza do tworzenia tzw. „struktury”. Udział objętościowy napełniaczy w zawieszynie, we wszystkich próbkach był jednakowy i wynosił 6 %. Lepkość dynamiczną mierzono za pomocą wiskozymetru RM 500 (Rheometric Scientific) podłączonego do oprogramowania Rheo Explorer 5.0.

– Gęstość sieci przestrzennej wulkanizatów określano metodą pęcznienia równowagowego zgodnie z PN-74/C-04236 stosując jako rozpuszczalnik toluen lub toluen w obecności par amoniaku. Gęstość usieciowania obliczono wg wzoru Flory’ego-Rehnera [18], wykorzystując wcześniej wyznaczone parametry oddziaływań polimer-rozpuszczalnik. W przypadku oddziaływań kauczuk etylenowo-propylenowy–toluen, w temp. 25 °C,  $\mu = 0,425 + 0,340 V_r$ .

– Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu wulkanizatów oznaczano zgodnie z normą ISO 37:1998 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy „Zwick”, model 1435, połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem.

– Starzenie termiczne przeprowadzano wg normy PN-82/C-04216 umieszczając płytki wulkanizatów w suszarce serii FD firmy Binder, w temp. 303 K (30 °C) na okres 5 dni. Po ustalonym czasie wyznaczano gęstość sieci przestrzennej wytworzonych wulkanizatów metodą pęcznienia równowagowego oraz zbadano ich właściwości mechaniczne przy rozciąganiu.

– Starzenie ultrafioletowe polegało na poddaniu płytek zwulkanizowanego napełnionego kauczuku działaniu promieni ultrafioletowych, wytwarzanych za pomo-

cą aparatu UV2000 firmy Atlas. Całkowity czas starzenia wynosił 5 dni.

Parametry procesu:

– symulacja dzienna: moc UV = 0,7 W/m<sup>2</sup>, temperatura = 60 °C, czas naświetlania = 8 h;

– symulacja nocna: moc UV = 0,0 W/m<sup>2</sup>, temperatura = 50 °C, czas naświetlania = 4 h.

Po zakończeniu procesu oznaczano gęstość sieci przestrzennej starzonych termicznie wulkanizatów metodą pęcznienia równowagowego oraz właściwości mechaniczne przy rozciąganiu.

– Powierzchnię napełniaczy badano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL typ 35C. Próbkę, o kształcie prostokąta, umieszczono w ciekłym azocie, a miejsce przełomu pokrywano warstwą złota.

– Właściwości magnetyczne wulkanizatów oceniano stosując magnetometr z wibrującą próbką (VSM) firmy LakeShore, model 7410, w polu o wartości 960 kA/m. Właściwości magnetyczne wulkanizatów oceniano na podstawie oddziaływań materiału ferromagnetycznego z zewnętrznym polem magnetycznym. Zjawisko to ilustruje pętla histerezy, czyli krzywa zależności namagnesowania  $M$ , polaryzacji  $J$  lub indukcji  $B$  w funkcji zewnętrznego pola magnesującego  $H$ .

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania wielkości cząstek napełniacza w środowisku zarówno wodnym, jak i hydrofobowym ma na celu określenie tendencji mikro- i nanometrycznego magnetytu do tworzenia agregatów w elastomerze. Średnice agregatów cząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  są w obydwu przypadkach mniejsze w środowisku wodnym niż w środowisku hydrofobowym (tabela 1). W oleju parafinowym, stanowiącym model elastomeru, cząstki  $\text{Fe}_4\text{O}_3$  dyspergują znacznie gorzej niż w wodzie.

T a b e l a 1. Charakterystyka cząstek tlenku żelaza  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

T a b l e 1. The characteristic of the applied iron (II, III) oxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles

Wymiar cząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Średnica agregatów w wodzie nm	Średnica agregatów w oleju parafinowym, nm	$\varphi/\varphi_0^*$	Punkt izoelektryczny (IP), mV
micro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	881	18 100	11,3	9,1
nano ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	589	9300	1,12	9,3

\*  $\varphi$  – udział objętościowy aglomeratów napełniacza w oleju parafinowym,  $\varphi_0$  – udział objętościowy napełniacza w oleju parafinowym.

Odpowiedni dobór środków dyspergujących jest niezwykle istotny z punktu widzenia polepszenia dyspersji napełniaczy w mieszance elastomerowej. W większości przypadków badanych dyspersji tlenku żelaza w obec-



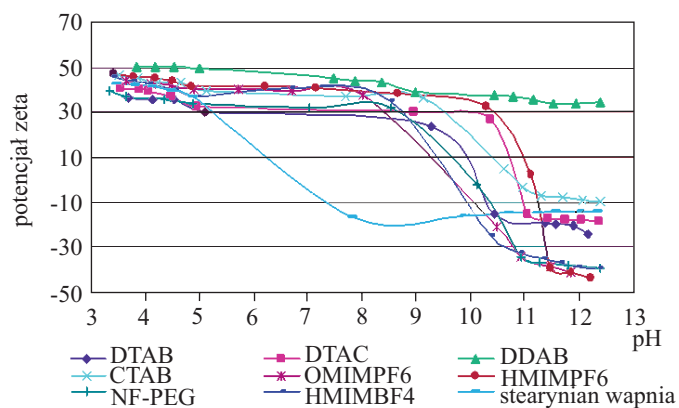
ności wybranego surfaktantu bądź cieczy jonowej, średnice agregatów zarówno w oleju parafinowym, jak i w wodzie są mniejsze w porównaniu do średnic agregatów zdyspergowanego samego tlenku żelaza (tabela 1 i 2). Najbardziej efektywnymi środkami dyspergującymi okazały się surfaktanty z grupy kationowej, tj. DATB, DATC, DDAB oraz CTAB a także przedstawiciel grupy surfaktantów niejonowych – stearynian wapnia.

**T a b e l a 2.** Średnice agregatów nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w środowiskach wodnym lub hydrofobowym zawierających surfaktanty bądź cieczy jonowe

**T a b l e 2.** The diameter of aggregates the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in aqueous or hydrophobic environments containing surfactants or ionic liquids

Substancja dyspergująca	Średnica agregatów w oleju parafinowym, nm	Średnica agregatów w wodzie, nm
DTAB	7298	399
DTAC	6436	492
DDAB	5703	255
CTAB	5591	369
OMIMPF <sub>6</sub>	9941	872
HMIMBF <sub>4</sub>	6703	1070
NF-PEG	5822	1754
HMIMPF <sub>6</sub>	3720	984
Stearynian wapnia	5866	522

Potencjał zeta wodnej dyspersji nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , z dodatkiem surfaktantów lub cieczy jonowych przybiera wartości dodatnie w zakresie niższego pH, czyli w środowisku kwasowym i ujemne – w zakresie wyższego pH, czyli w środowisku zasadowym (rys. 1). Przebieg zmian potencjału zeta wodnych dyspersji magnetytu w funkcji pH określa charakter powierzchni użytego



**Rys. 1.** Potencjał zeta wodnych dyspersji nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zawierających surfaktanty lub cieczy jonowe

**Fig. 1.** Zeta potential of water dispersions of nanometric  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  containing dispersing agents (surfactants or ionic liquids)

napelniacza. Każdej substancji ułatwiającej dyspergowanie tlenku żelaza odpowiada 1 punkt izoelektryczny. Dodatek surfaktantów lub cieczy jonowych, w większości badanych przypadków, powoduje wzrost punktu izoelektrycznego w porównaniu z wartością tego punktu wodnej dyspersji samego nanometrycznego tlenku żelaza (por. tabela 1), wyjątek stanowi tu stearynian wapnia, dla którego wartość punktu izoelektrycznego  $\text{IP} = 6,3$  (charakter amfoteryczny).

**T a b e l a 3.** Właściwości mechaniczne i magnetyczne wulkanizatów EPM zawierających  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \*)

**T a b l e 3.** Mechanical and magnetic properties of EPM vulcanizates containing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Wymiary cząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Ilość dodanego $\text{Fe}_3\text{O}_4$ phr	$SE_{100}$ MPa	$TS$ MPa	$EB$ %	Magnetyzacja ( $M_s$ ) emu/g	Remanencja ( $M_r$ ) emu/g
—	0	0,99	1,37	301	—	—
micro	60	1,08	11,11	1024	31,92	3,43
nano	60	1,23	6,29	762	26,09	4,68
nano	120	1,44	3,50	1181	37,38	2,66

\*)  $SE_{100}$  – napężenie przy wydłużeniu względnym 100 %,  $TS$  – wytrzymałość na rozciąganie,  $EB$  – wydłużenie przy zerwaniu.

Analiza właściwości mechanicznych wykazała, iż zdecydowanie najbardziej korzystnym napelniaczem kauczuku etylenowo-propylenowego są mikrocząstki tlenku żelaza (tabela 3), następuje bowiem dziesięciokrotny wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie ( $TS$ ) w porównaniu z  $TS$  układu nienapełnionego. Niemal dwukrotnie mniejszą wytrzymałość na rozciąganie wykazują wulkanizaty zawierające taką samą ilość  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o wymiarach nanometrycznych niż napełnione mikrocząstkami. Spowodowane jest to gorszą dyspersją nanotlenków w elastomerach. Napełnienie zaś elastomeru dwukrotnie większą ilością takiego samego tlenku żelaza, powoduje kolejne dwukrotne zmniejszenie wartości  $TS$ .

Właściwości magnetyczne wulkanizatów EPM napełnionych nanocząstkami  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w ilości 20 phr, z dodatkiem substancji ułatwiających zdyspergowanie analizowano na podstawie trzech parametrów charakterystycznych dla przebiegu pętli histerezy magnetyzacji próbki poddanej działaniu pola magnetycznego, mianowicie koercji ( $H_c$ ), namagnesowania nasycenia ( $M_s$ ) i remanencji ( $M_r$ ) (tabela 4). Największymi wartościami wymienionych parametrów charakteryzowały się próbki z dodatkiem surfaktantu niejonowego NF-PEG. Wszystkie przebadane wulkanizaty wykazywały natomiast bardzo dobre właściwości magnetyczne.

Zwiększenie do 80 phr ilości napelniacza w mieszanekach elastomerowych z dodatkiem surfaktantów lub cieczy jonowych spowodowało znaczną poprawę właści-

wości magnetycznych, zwłaszcza namagnesowania nasycenia oraz remanencji (tabela 5). Potwierdza to tezę, iż duży wpływ na właściwości magnetyczne ma zawartość w elastomerze magnetycznych cząstek tlenków żelaza, im większa ilość dodanego napełniacza tym lepsze magnetyki.

**T a b e l a 4.** Właściwości magnetyczne wulkanizatów EPM z dodatkiem nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (20 phr) i substancji dyspergujących  
**T a b l e 4.** Magnetic properties of EPM vulcanizates with nanometric  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (20 phr) and dispersing agents

Rodzaj substancji dyspergującej	Koercja ( $H_{ci}$ ), A/m	Magnetyzacja ( $M_s$ ), emu/g	Remanencja ( $M_r$ ), emu/g
DDAB	7913	11,40	1,82
Stearynian wapnia	7606	12,20	1,90
NF-PEG	7982	13,00	2,24
HMIMPF <sub>6</sub>	7423	10,30	1,64

**T a b e l a 5.** Właściwości magnetyczne wulkanizatów EPM z dodatkiem nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (80 phr) i substancji dyspergujących  
**T a b l e 5.** Magnetic properties of EPM vulcanizates with nanometric  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (80 phr) and dispersing agents

Rodzaj substancji dyspergującej	Koercja ( $H_{ci}$ ), A/m	Magnetyzacja ( $M_s$ ), emu/g	Remanencja ( $M_r$ ), emu/g
DDAB	7476	32,00	6,09
Stearynian wapnia	6999	29,40	5,11
NF-PEG	7175	30,40	5,45
HMIMPF <sub>6</sub>	7100	32,20	5,19

**T a b e l a 6.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów EPM napełnionych nanocząstkami  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  z dodatkiem substancji dyspergujących

**T a b l e 6.** Mechanical properties of EPM vulcanizates with nanometric  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and dispersing agents

Rodzaj substancji dyspergującej	20 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4$			80 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4$		
	$SE_{100}$ MPa	$TS$ MPa	$EB$ %	$SE_{100}$ MPa	$TS$ MPa	$EB$ %
DDAB	0,84	1,59	585	1,07	5,05	872
Stearynian wapnia	0,90	1,53	516	0,99	4,62	948
NF-PEG	0,88	1,57	504	1,16	7,35	948
HMIMPF <sub>6</sub>	0,86	1,64	601	1,02	5,70	1008

Dodatek substancji dyspergujących do mieszanek elastomerowych napełnionych nanometrycznym magnetytem nie wpływa na pogorszenie właściwości mechanicznych wulkanizatów (tabela 6, por. tabela 3), a zgodnie z przewidywaniami, większa zawartość nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  poprawia ich wytrzymałość mechaniczną. Analiza wartości  $TS$  i  $EB$  wulkanizatów napełnionych nanocząstkami  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w ilości 20 phr wykazuje, że niezależnie od rodzaju użytego środka dyspergującego, właściwości mechaniczne próbek są podobne. Wśród próbek EPM napełnionych 80 phr nanotlenku żelaza, z dodatkiem sur-

faktantu lub cieczy jonowej, najkorzystniejszy zestaw właściwości mechanicznych uzyskano w przypadku zastosowania NF-PEG (por. tabela 6).

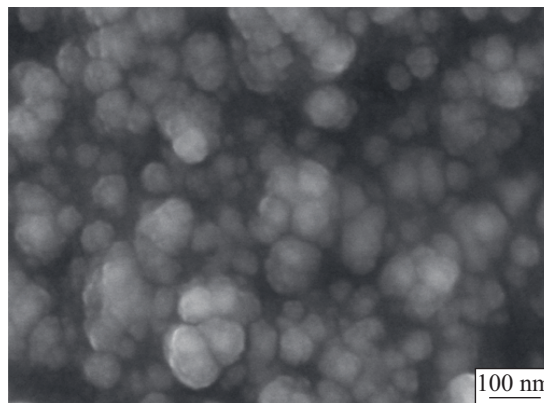
**T a b e l a 7.** Współczynniki starzenia termicznego i starzenia UV wulkanizatów EPM napełnionych nanocząstkami  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  z dodatkiem surfaktantów lub cieczy jonowych<sup>\*)</sup>

**T a b l e 7.** Thermal and UV ageing coefficients of EPM vulcanizates containing nanometric  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , surfactants or ionic liquids

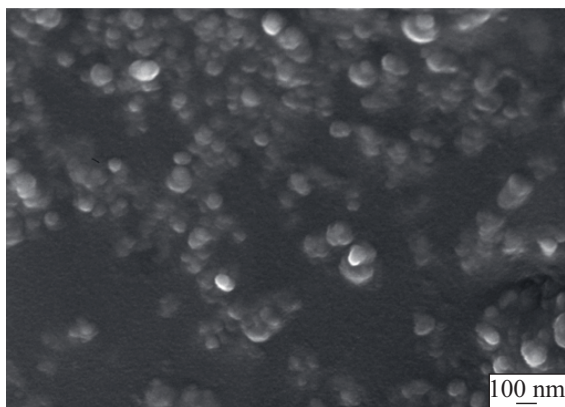
Rodzaj substancji dyspergującej	Zawartość $\text{Fe}_3\text{O}_4$ phr	Współczynniki starzenia termicznego		Współczynniki starzenia ultrafioletowego	
		$TS^{st}/TS$	$EB^{st}/EB$	$TS^{st}/TS$	$EB^{st}/EB$
DDAB	20	0,89	0,93	0,94	0,97
Stearynian wapnia	20	1,05	1,08	1,01	1,02
NF-PEG	20	1,05	0,96	1,03	0,94
HMIMPF <sub>6</sub>	20	0,95	0,94	0,98	0,92
DDAB	80	0,97	1,00	1,14	0,87
Stearynian wapnia	80	1,13	1,06	1,12	1,06
NF-PEG	80	0,98	1,04	0,9	0,95
HMIMPF <sub>6</sub>	80	1,32	1,04	1,38	1,05

<sup>\*)</sup>  $TS^{st}$  – wytrzymałość na rozciąganie wyznaczona po procesie starzenia,  $EB^{st}$  – wydłużenie przy zerwaniu wyznaczone po procesie starzenia.

Dodatek do mieszanek elastomerowych cząstek metali wykazujących zmienny stopień utlenienia powoduje zazwyczaj pogorszenie właściwości mechanicznych wulkanizatów poddanych procesom starzenia. Badane przez nas wulkanizaty napełnione nanocząstkami  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  z dodatkiem wybranych surfaktantów lub cieczy jonowych nie potwierdzają tej reguły (tabela 7). Niezależnie bowiem od rodzaju zastosowanej w mieszance substancji dyspergującej oraz ilości dodanego napełniacza, współczynniki starzenia, zarówno termicznego, jak i ultrafiole-



**Rys. 2.** Zdjęcie SEM wulkanizatu EPM napełnionego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o rozmiarach nanometrycznych  
**Fig. 2.** SEM micrograph of EPM vulcanizate containing nanometric  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



Rys. 3. Zdjęcie SEM wulkanizatu EPM napełnionego  $Fe_3O_4$  o rozmiarach nanometrycznych, z dodatkiem stearynianu wapnia

Fig. 3. SEM micrograph of EPM vulcanizate containing nanometric  $Fe_3O_4$  and calcium stearate

towego są bliskie jedności. Świadczy to o niezmienności wytrzymałości na rozciąganie ( $TS$ ) oraz wydłużenia przy zerwaniu ( $EB$ ) poddanych starzeniu wulkanizatów.

Obserwowane na zdjęciach SEM, obecne w kauczuku wyraźne, rzędu mikrometrów, skupiska (aglomeraty), nanocząstek  $Fe_3O_4$  świadczą o słabej dyspersji tlenku (rys. 2). Dodatek surfaktantów lub cieczy jonowych poprawia dyspersję zmniejszając wymiary oraz ilość aglomeratów napełniacza w elastomerowej matrycy (rys. 3).

#### WNIOSKI

Mikro- i nanocząstki tlenku żelaza  $Fe_3O_4$  wywierają istotny wpływ na właściwości zarówno mechaniczne, jak i magnetyczne kauczuku etylenowo-propylenowego. Dodatek substancji z grupy soli alkiloamoniowych lub hydrofobowych cieczy jonowych poprawia dyspersję tych tlenków w elastomerowych mieszankach. Obecne w kauczuku nanocząstki  $Fe_3O_4$  wraz z substancją dyspergującą zabezpieczają mieszankę elastomerową przed

wpływem promieniowania ultrafioletowego oraz temperatury. Otrzymane wulkanizaty elastomerowe napełnione nanometrycznym magnetytem, charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami magnetycznymi, a także dobrymi właściwościami mechanicznymi.

*Praca finansowana ze środków MNiSW.*

*Autorzy składają podziękowania za wykonanie badań właściwości magnetycznych Panu Rafałowi Wróblewskiemu z zespołu prof. Marcina Leonowicza (Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej).*

#### LITERATURA

1. Rabinow J.: *AIEE Trans.* 1948, **67**, 1308.
2. Boczkowska A., Awietjan S.: *Polimery* 2009, **54**, 26.
3. Munoz B. C., Jolly M. R.: „Performance of Plastics”, Carl Hanser Verlag, Munich 2001, str. 553–574.
4. Chen L., Gong X. L., Jiang W. Q.: *J. Mater. Sci.* 2007, **42**, 5483.
5. Fuchs A., Zhang Q., Elkins J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 2497.
6. Jorge A., Cortes R., Leopoldo S., Gonzales V., Martinez M.: *J. Mater. Online* 2005, **1**, 1.
7. Vincente J., Bossis G., Lacia S., Guyot M.: *J. Magn. Magn. Mater.* 2002, **251**, 100.
8. Wang Y., Hu Y., Chen L., Gong X., Jiang W., Zhang P., Chen Z.: *Polym. Test.* 2006, **25**, 262.
9. Chen L., Gong X. L., Li W. H.: *Polym. Test.* 2008, **27**, 340.
10. *US Pat.* 5 814 999 (1998).
11. Ginger J. M., Schlotter W. F., Nichols M. E.: *Proc. SPIE* 2001, **4331**, 103.
12. *US Pat* 20 050 040 922 (2005).
13. Deng H. X., Gong X. L., Wang L. W.: *Smart Mater. Struct.* 2006, **15**, 111.
14. *US Pat.* 20 040 194 261 (2004).
15. Ginger J. M. i inni: *J. Intel. Mater. Syst. Struct.* 1996, **7**, 613.
16. Carlson J. D., Jolly M. R.: *Mechatronics* 2000, **10**, 555.
17. Nikitin L. V. i inni: *J. Polym. Sci. Ser. A.* 2001, **43**, 443.
18. Flory P. J., Rehner J.: *J. Chem. Phys.* 1943, **11**, 52.

*Otrzymano 5 VIII 2010 r.*