

Dominik Kowalczyk*, Urszula Ostaszewska*, Cezary Dębek*, Urszula Pawłowska*

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników,
Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów
e-mail: dominik.kowalczyk@impib.lukasiewicz.gov.pl

Opracowanie metody wytwarzania kompozytów kauczukowych z dodatkiem grafenu

Celem prowadzonych badań było opracowanie technologii wytwarzania kompozytów elastomerowo-grafenowych do produkcji uszczelnień, mających na celu obniżenie współczynnika tarcia i poprawę trwałości elementów. Ponadto uszczelnienia powinny zapewniać efektywną pracę w określonych przez użytkowników (przede wszystkim producentów uzbrojenia i sprzętu lotniczego) warunkach eksploatacji lub spełnienie norm europejskich.

W badaniach zastosowano mieszanki kauczukowe, używane do wytwarzania uszczelnień połączeń ruchomych zmodyfikowane przez wprowadzenie grafenu.

Przedstawiono wyniki prac badawczych i technologicznych dotyczących:

- wyboru najlepszego typu/rodzaju grafenu płatkowego do zastosowania go w kompozytach elastomerowych,
- opracowania sposobu wprowadzania grafenu do mieszanki kauczukowej,
- optymalizacji ilości grafenu w kompozycie w celu uzyskania najlepszych właściwości funkcjonalnych gumy,
- wytworzenia uszczelnień z opracowanych materiałów a następnie przeprowadzenie testów u użytkowników.

Nowe wyroby wytworzone w tym projekcie charakteryzują się wydłużonym czasem eksploatacji (rzadsze naprawy i remonty). W montażu niektórych detali można wyeliminować czynnik smarujący, przy jednoczesnym zwiększeniu bezpieczeństwa użytkownika sprzętu w wyniku zwiększenia jego niezawodności.

Nowe uszczelnienia mogą wpłynąć na udoskonalenie konstrukcji i przyczynią się do oszczędności energii i ochrony środowiska.

Słowa kluczowe: elastomery, uszczelnienia, grafen, kompozyty kauczukowe.

Development of a method of producing rubber composites with addition of graphene

The aim of the research was to develop the technology of preparation of elastomeric-graphene composites to produce seals, aimed to reduce the friction coefficient and improve the durability of elements. In addition, the seals should ensure effective operation under specified by the users (mainly manufacturers of weaponry and aircraft equipment) operating conditions or to comply with European Standards.

Rubber blends were used in the tests, applied in the production of movable coupling seals and modified by the addition of graphene.

The results of research and technological development are presented:

- selection of the best type of graphene to be used in elastomeric composites,
- develop a method of graphene application to the composite,
- optimize the amount of graphene in the composite to obtain the best functional properties of rubber,
- production of seals from developed materials, and then carrying out tests at the users' level.

New products manufactured as a result of this project are characterized by extended operational lifetimes (less frequent repairs and maintenance). In the assembly of some details it is possible to eliminate the lubricating agent, at the same time increasing the safety of the equipment and increasing its reliability.

New seals can improve design and save energy and protect the environment.

Key words: elastomers, seals, graphene, rubber composites.

1. Wstęp

Elastomery są szeroko stosowane w prawie wszystkich urządzeniach mechanicznych. Powinny spełniać jednocześnie wiele i bardzo różnych wymagań technicznych: praca w szerokim zakresie temperatury, odporność na utlenianie, promieniowanie ultrafioletowe, działanie agresywnych cieczy i starzenie to tylko niektóre z nich. Jednym z problemów są niewystarczająca odporność mechaniczna i stosunkowo wysoki współczynnik tarcia elastomerów. Czynniki te prowadzą do niepożądanych strat energii na drodze wymiany ciepła, a także do odporności na zużycie poniżej pożądanego poziomu. Badania koncentrują się na opracowaniu nowej generacji elastomerów do połączeń ruchomych, które będą charakteryzowały się lepszymi właściwościami użytkowymi: większą wytrzymałością, mniejszym tarciem i zwiększoną odpornością na zużycie. Można to osiągnąć m.in. dzięki obecności grafenu jako napełniacza. Jego potencjalne zalety wiążą się z tym, że cienkie płatki węgla są elastyczne i mogą być łatwo odkształcane wraz z matrycą elastomerową, dzięki czemu zapewniona jest bardzo dobra adhezja do matrycy. Jednocześnie stosunkowo duże płatki stanowią przeszkodę dla migracji tlenu do wnętrza gumy, co prowadzi do zwiększenia odporności na utlenianie, a w konsekwencji do poprawy właściwości mechanicznych gumy.

Grafen wzbudził w ostatnich latach duże zainteresowanie, o czym świadczy jego potencjał w różnych dziedzinach fizyki, chemii i inżynierii. Ma wyjątkowo dużą powierzchnię właściwą, korzystne właściwości mechaniczne, wykazuje przewodność elektryczną, przewodność cieplną, dzięki czemu jest uważany za idealny wielofunkcyjny napełniacz do gumy. Wykorzystanie tych właściwości w nanokompozytach gumowych zależy od wielu czynników, m.in. od dyspersji grafenu w matrycy kauczukowej, kinetyki wulkanizacji, interakcji międzyfazowej pomiędzy grafenem a kauczukiem, wpływu grafenu na charakterystykę wulkanizacji. Te właściwości grafenu pozwalają na opracowania nanokompozytów grafenowo-gumowych o znacznie poprawionych właściwościach mechanicznych, barierowych, stabilności termicznej, przewodności elektrycznej, odporności na utlenianie.

W ostatnich latach wielu badaczy koncentruje się na metodzie funkcjonalizowania grafenu, metodami fizycznymi lub chemicznymi, w celu zwiększenia jego dyspersji w kauczuku oraz na międzyfazowych oddziaływaniach pomiędzy grafenem a kauczukiem.

Celem pracy było opracowanie technologii wytwarzania kompozytów elastomerowo-grafenowych do produkcji uszczelnień o obniżonym współczynniku tarcia, poprawa trwałości elementów oraz zapewnienie efektywnej pracy w określonych przez użytkowników (przede wszystkim producentów uzbrojenia i sprzętu lotniczego) warunkach eksploatacji. Skoncentrowano się na opracowaniu technologii sporządzania

1. Introduction

Elastomers are widely used in almost all mechanical devices. They should meet simultaneously many and very different technical requirements: operation in a wide temperature range, resistance to oxidation, ultraviolet radiation, action of aggressive liquids and aging are just some of them. One of the problems is insufficient mechanical resistance and relatively high coefficient of friction of elastomers. These factors lead to undesirable energy loss through heat transfer and also to wear resistance below the desired level. Research is focused on the development of a new generation of elastomers for moving joints with improved performance properties: higher strength, lower friction and increased wear resistance. This can be achieved, among other things, thanks to the presence of graphene as a filler. Its potential advantages are related to the fact that thin carbon flakes are flexible and can be easily deformed together with the elastomer matrix, thus ensuring very good adhesion to the matrix. At the same time, the relatively large flakes provide an obstacle to the migration of oxygen into the rubber, leading to increased resistance to oxidation and consequently to improved mechanical properties of the rubber.

Graphene has attracted much interest in recent years, as evidenced by its potential in various fields of physics, chemistry and engineering. It has an extremely large surface area, favorable mechanical properties, shows electrical and thermal conductivity, making it considered an ideal multifunctional filler for rubber. The utilization of these properties in rubber nanocomposites depends on many factors, including the dispersion of graphene in the rubber matrix, vulcanization kinetics, interfacial interaction between graphene and rubber, and the effect of graphene on vulcanization characteristics. These properties of graphene allow us to develop graphene-rubber nanocomposites with significantly improved mechanical properties, barrier properties, thermal stability, electrical conductivity and oxidation resistance.

In recent years, many researchers have focused on the method of functionalizing graphene, by physical or chemical methods, to increase its dispersion in rubber and on the interfacial interactions between graphene and rubber.

The aim of this work was to develop a technology for producing elastomer-graphene composites for manufacturing seals with a reduced friction coefficient, to improve the durability of the components and to ensure their effective operation in different conditions specified by the users (primarily, manufacturers of armaments and aircraft equipment). The focus was on the development of a technology for the preparation of elastomer-graphene composites, fabrication of finished elastomer-graphene parts and application tests at customers. Composites used for the production of

kompozytów elastomerowo-grafenowych, wytwarzaniu gotowych detali elastomerowo-grafenowych oraz przeprowadzeniu testów aplikacyjnych u odbiorców. Zastosowano mieszanki używane do wytwarzania uszczelnień połączeń ruchomych (pierścienie Simmera), które modyfikowano poprzez wprowadzenie grafenu płatkowego. Dokładny skład tych mieszanek jest tajemnicą firmy.

Badania nad opracowaniem metody/technologii wytwarzania kompozytów elastomerowo-grafenowych prowadzono w trzech aspektach:

- wyboru odpowiedniego typu grafenu do stosowania w kompozytach elastomerowych;
- optymalizacji metody wprowadzania grafenu do kompozytów elastomerowych;
- optymalizacji ilości wprowadzanego grafenu do kompozytów elastomerowych.

W pierwszej części artykułu zostaną opisane dwa aspekty, natomiast trzeci oraz badania aplikacyjne będą przedmiotem drugiej części artykułu.

2. Część doświadczalna

2.1. Zastosowane surowce

- kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR) 2845, Torimex-Chemicals Ltd. Sp. z o.o. (zawartość akrylonitrylu 28%, lepkość 45 MU),
- sadza N772 Corax, Grolman,
- adypinian bis(2-etyloheksylu) Ergoplast ADO. Boryszew ERG S.A.,
- stearyna tech., Brentag,
- siarka, Siarkopol,
- tlenek cynku, biel cynkowa kat. I, Huta Oława,
- zastosowane rodzaje grafenu wyszczególniono w tabeli 1.

2.2. Wybór grafenu

Na podstawie badań porównawczych próbek zawierających różne partie grafenu, dokonano wyboru najlepszego typu/rodzaju grafenu do zastosowania w kompozytach elastomerowych. W tym celu sporządzono warianty mieszanki z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, stosowanej do produkcji pierścieni Simmera, w których część sadzy zastąpiono badanymi rodzajami grafenu. Badane partie grafenu różniły się sposobami otrzymywania. Jako bazę zastosowano grafit Sinograf 395 i grafit EG96 oraz zredukowany tlenek grafenu Summermix'14. Metody otrzymywania zastosowanych grafenów przedstawiono w tabeli 1. Ponieważ praca miała charakter wdrożeniowy, a jej celem

mobile joint seals (Simmer rings) were modified by introduction of flake graphene. Exact formulation of these compounds is a company secret.

Research on the development of a method/technology for the fabrication of elastomeric-graphene composites was conducted in three aspects:

- selection of a suitable type of graphene for use in elastomeric composites;
- optimization of the method of introducing graphene into elastomeric composites
- optimization of the amount of graphene introduced into elastomeric composites.

In the first part of the paper two aspects will be described, while the third one and application studies will be the subject of the second part of the paper.

2. Experimental part

2.1. Materials

- 2845 acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), Torimex-Chemicals Ltd (acrylonitrile content 28%, viscosity 45 MU),
- N772 Corax carbon black, Grolman,
- bis(2-ethylhexyl) adipate Ergoplast ADO, Boryszew ERG S.A.,
- technical stearin, Brentag,
- sulphur, Siarkopol,
- zinc oxide, zinc white grade I, Huta Oława,
- The types of graphene used are listed in Table 1.

2.2. Selection of graphene

Based on comparative studies of samples containing different batches of graphene, the best type/grade of graphene for use in elastomeric composites was selected. For this purpose, variants of the butadiene-acrylonitrile rubber blend used for the production of Simmer rings were prepared, in which some carbon black was replaced with the examined graphene types. The graphene batches studied differed in the methods of preparation. Sinograph 395 graphite and EG96 graphite, as well as reduced graphene oxide Summermix'14, were used as the base. The methods for obtaining the graphenes used are presented in Table 1. Since the work had an implementation character and its aim was to develop new, unique seals, no tests were performed to directly characterize the flake graphene used, but only to study the mixtures and vulcanizates. In this work, basic physicochemical tests were performed, applied as standard in rubber technology, to characterize processing and durability

było opracowanie nowych, unikatowych uszczelnień nie wykonano badań bezpośrednio charakteryzujących zastosowany grafen płatkowy, a jedynie badania mieszanek i wulkanizatów. W pracy wykonano podstawowe badania fizykochemiczne stosowane standardowo w technologii gumy – charakteryzujące własności przetwórcze oraz wytrzymałościowe, niezbędne do optymalnego doboru mieszanki kauczukowej do zastosowania w wyrobach gumowych.

Tabela 1. Badane partie grafenu

Oznaczenie partii grafenu/	Metoda otrzymywania
G1	Tlenek grafenu na bazie grafitu ekspandowanego Sinograf 395
G2	Grafit eksfoliowany – ekspandowany mikrofalowo Grafit EG96
G3	Grafit wyjściowy Sinograf 395
G4	Tlenek grafenu analogiczny do G1 dodatkowo zmieszany z adypinianem dioktylu, rozarty za pomocą trójwalcarki, a następnie wygrzany w piecu próżniowym w temp 170 °C
G5	Zredukowany tlenek grafenu. Tlenku grafenu Summermix'14 zredukowany chemicznie za pomocą fosforanu(III) sodu
G6	Zredukowany tlenek grafenu. Tlenek grafenu zredukowany chemicznie w obecności adypinianu dioktylu
G7	Zredukowany tlenek grafenu. Kwaśna zawiesina tlenku grafenu zredukowana fosforanem(III) sodu, następnie ogrzewana (95 °C przez 11 h), oczyszczona i wysuszona
G8	Zredukowany tlenek grafenu. Kwaśna zawiesina tlenku grafenu zredukowana fosforanem(III) sodu, następnie ogrzewana (95 °C przez 2 h), oczyszczona i wysuszona

2.3. Sporządzanie mieszanek kauczukowych

Kompozyty NBR zawierające 45% kauczuku sporządzono, dodając 90 phr (90 cz. masowych na 100 cz. masowych kauczuku) sadzy N772 oraz siarkowy zespół wulkanizujący, przy zastosowaniu walcarki laboratoryjnej, przy zachowaniu powtarzalności cyklu mieszania. W pierwszej fazie uplastyczniano kauczuk, następnie dodawano stearynę z tlenkiem cynku w dalszym etapie sadzę i plastyfikator oraz grafen, a w ostatnim etapie zespół sieciujący. W kompozytach użyto 4 phr grafenu.

properties, necessary for optimal selection of rubber mixture to be used in rubber products.

Table 1. Tested graphene batches

Graphene batch designation	Method of preparation
G1	Graphene oxide based on expanded Sinograph 395 graphite
G2	Exfoliated graphite – microwave expanded EG96 graphite
G3	Raw Sinograph 395 graphite
G4	Graphene oxide analogous to G1 additionally mixed with dioctyl adipate, smelted by triple roll milling and then heated in vacuum oven at 170 °C
G5	Reduced graphene oxide. Summermix'14 graphene oxide chemically reduced with sodium phosphate(III)
G6	Reduced graphene oxide. Graphene oxide chemically reduced in the presence of dioctyl adipate
G7	Reduced graphene oxide. Acidic suspension of graphene oxide reduced with sodium phosphate, then heated (95 °C for 11 h), purified and dried
G8	Reduced graphene oxide. Acid suspension of graphene oxide reduced with sodium phosphate, followed by heating (95 °C for 2 h), purified and dried

2.3. Preparation of rubber compounds

NBR composites containing 45% rubber were prepared by adding 90 phr (90 phr per 100 phr of rubber) of N772 carbon black and a sulfuric vulcanizing unit, using a laboratory rolling mill, while maintaining a repetitive mixing cycle. In the first stage the rubber was plasticized, then stearin with zinc oxide was added, in the next stage carbon black and plasticizer and graphene and in the last stage crosslinking unit was added. 4 phr graphene was used in the composites.

2.4. Research methods

Then, the following comparative tests of physical and mechanical properties were performed for the elastomer-graphene composites prepared in this way:

- determination of the course of vulcanization using a vulcameter with an oscillating rotor, according to PN ISO 6502:2015;
- determination of viscosity using the Mooney method, according to PN-ISO 289-1:2007;

2.4. Metody badawcze

Następnie, dla tak przygotowanych kompozytów elastomerowo-grafenowych wykonano następujące badania porównawcze właściwości fizykomechanicznych:

- oznaczanie przebiegu wulkanizacji za pomocą wulkametri z oscylującym rotorem, wg PN-ISO 6502:2015;
- oznaczanie lepkości metodą Mooneya, wg PN-ISO 289-1:2007;
- właściwości wytrzymałościowe, podczas statycznego rozciągania, wg PN-ISO 37:2007;
- wytrzymałość na rozdzieranie, wg PN-ISO 34-1:2007, met. B;
- twardość Shore'a A, wg ISO 7619-1:2010;
- analiza termogravimetryczna (TGA, procedura własna numer QPB.30/BLC wyd. 6);
- zdjęcia powierzchni przełomów wulkanizatów (w ciekłym azocie) przy użyciu mikroskopu skaningowego (SEM);
- odporność na działanie oleju IRM 902, warunki 100 °C/72 h, zmiana masy, wg normy PN-ISO 1817:2001/Ap 1:2002.

2.5. Wybór sposobu wprowadzania grafenu do kompozytów elastomerowych

Dobór metody wprowadzania grafenu przeprowadzono z użyciem dwóch rodzajów kauczuków – butadienowo-akrylonitrylowego (NBR), butadienowo-styrenowego (SBR). Grafen G8 do kauczuku wprowadzano na trzy różne sposoby:

- 1) w postaci suchej – zastępując część sadzy grafenem (do 7 phr) (oznaczenie NBR-GS),
- 2) w masie z roztworem zmiękczacza – do odważonego grafenu stopniowo dodawano adypinian dioktylu lub olej AN 68, kondycjonowano 24 h, a następnie tak przygotowaną zawiesinę dodawano do kauczuku (oznaczenie NBR-GM),
- 3) w kompozycji z kauczukiem – po uprzednim zawieszeniu grafenu w tetrahydrofuranie (THF) za pomocą ultradźwięków. Tak przygotowany grafen wprowadzano do kauczuku również rozpuszczonego w THF. Rozpuszczalnik w końcowym etapie odparowano (oznaczenie NBR-GMmod).

- tensile properties during static stretching, according to PN-ISO 37:2007;
- tearing strength, acc. to PN-ISO 34-1:2007, met. B;
- Shore A hardness, acc. to ISO 7619-1:2010;
- thermogravimetric analysis (TGA, our own procedure number QPB.30/BLC 6th edition);
- surface images of vulcanizate fractures (in liquid nitrogen) using a scanning electron microscope (SEM);
- oil resistance IRM 902, conditions 100 °C/72 h, weight change, according to PN-ISO 1817:2001/Ap 1:2002 standard.

2.5. Selection of the method of graphene incorporation into elastomeric composites

The selection of graphene insertion method was carried out using two kinds of rubbers – butadiene-acrylonitrile (NBR), styrene-butadiene (SBR). Graphene G8 was introduced into the rubber in three different ways:

- 1) in dry form – replacing part of the carbon black with graphene (up to 7 phr) (NBR-GS designation),
- 2) in a bulk with softener solution – dioctyl adipate or AN 68 oil was gradually added to the weighed graphene, conditioned for 24 h and then the suspension prepared this way was added to the rubber (NBR-GM designation)
- 3) in a composition with rubber – after previous suspension of graphene in tetrahydrofuran (THF) using ultrasound. Thus prepared graphene was introduced into rubber also dissolved in THF. The solvent was evaporated at the final stage (NBR-GMmod designation).

3. Results and discussion

3.1. Rheological and physico-mechanical properties

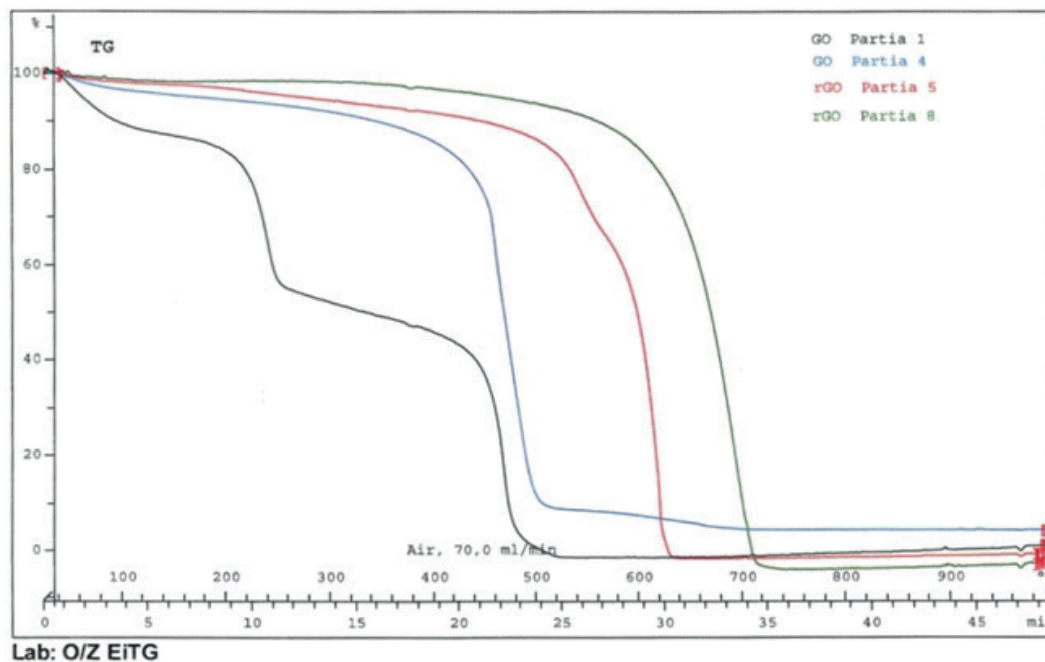
The results of investigations of rheological properties of rubber compounds and physico-mechanical properties of vulcanizates, in comparison with the blend unmodified with graphene (marked N-G0), are presented in Tables 2 and 3. The batch No. 8 shows the highest values of Mooney viscosity (65.1 MU – initial and 39.6 MU – final) and torque increase (33.7 dNm) and one of the highest maximum torques (38.0 dNm) in vulcanization kinetics measurements. This batch also has the highest tensile breaking strength (13.8 MPa) and tear strength (60.0 kN/m), and one of the highest elongations at break of 440%.

Tabela 2. Właściwości reologiczne mieszanek NBR**Table 2.** Rheological properties of NBR blends

Lp./ No.	Właściwość/ Parameter	N-G0	N-G1	N-G2	N-G3	N-G4	N-G5	N-G6	N-G7	N-G8
1.	Lepkość Mooneya ML/ initial viscosity, (1+4) 100 °C									
	- lepkość początkowa, MU - initial viscosity, MU	54,8	54,9	53,1	52,8	57,2	55,3	52,9	64,5	65,1
	- lepkość końcowa, MU - final viscosity, MU	32,4	33,1	31,9	31,8	38,3	38,2	37,1	39,1	39,6
2.	Reometr Monsanto/ Monsanto Rheometer 160 °C × 30 min									
	- moment minimalny/ - minimum torque, dNm	5,1	5,3	6,7	4,5	4,8	4,7	4,9	5,7	4,3
	- moment maksymalny/ - maximum torque, dNm	37,7	38,7	36,7	37,1	36,2	34,8	36,2	38,3	38,0
	- przyrost momentu/ - torque increase, dNm	32,6	33,4	30,0	32,6	31,4	30,1	32,3	32,6	33,7
	- czas podwulkanizacji/ - sub- vulcanization time, t_2 , s	72	99	80	89	125	77	98	94	85
	- czas wulkanizacji/ - vulcanization time, t_{90} , s	752	661	445	305	228	575	222	337	377

Tab. 3. Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów NBR**Table 3:** Physical and mechanical properties of NBR vulcanizates

Lp./ No.	Właściwość/ Parameter	N-G0	N-G1	N-G2	N-G3	N-G4	N-G5	N-G6	N-G7	N-G8
3.	Twardość Shore'a A/ Shore hardness A, Sh A	67	67	67	67	68	70	68	65	67
4.	Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu/ Tensile strength at break, MPa	11,8	13,3	10,6	11,8	11,6	10,6	13,0	13,2	13,8
5.	Wydłużenie przy zerwaniu/ Elongation at break, %	400	420	270	440	380	320	440	460	440
6.	Wydłużenie trwałe po zerwaniu/ Elongation after break, %	8	12	6	8	8	8	12	8	8
7.	Wytrzymałość na rozdieranie/ Tearing strength, kN/m	39,2	43,7	40,0	39,4	50,3	50,0	55,6	59,0	60,0



Rys. 1. Wykresy stabilności termicznej wybranych grafenów
Figure 1: Thermal stability plots of selected graphenes

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Właściwości reologiczne i fizykomechaniczne

Wyniki badań właściwości reologicznych mieszanek kauczukowych oraz właściwości fizykomechanicznych wulkanizatów, w porównaniu z mieszaną niezmodyfikowaną dodatkiem grafenu (oznaczoną N-G0), przedstawiono w tabelach 2 i 3. Partia nr 8 wykazuje największe wartości lepkości Mooneya (65,1 MU – początkowa i 39,6 MU – końcowa) i przyrostu momentu (33,7 dNm) oraz jeden z najwyższych momentów maksymalnych (38,0 dNm) w pomiarze kinetyki wulkanizacji. Partia ta ma również najwyższą wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu (13,8 MPa) oraz wytrzymałość na rozdzieranie (60,0 kN/m), a także jedno z największych wydłużeń przy zerwaniu 440 %.

3.2. Analiza termogravimetryczna

Dla wybranych próbek grafenów wykonano badanie stabilności termicznej za pomocą analizy termogravimetrycznej. Badanie przeprowadzono w temperaturze 25÷1000 °C, z szybkością ogrzewania 20 °C/min, w atmosferze utleniającej (w powietrzu). Wyniki przedstawiono na rysunku 1. Na podstawie analizy termogravimetrycznej stwierdzono, że spośród badanych próbek rozkład próbki G8 zachodzi w najwyższej temperaturze, ubytek 10% masy zaobserwowano w temperaturze 560 °C.

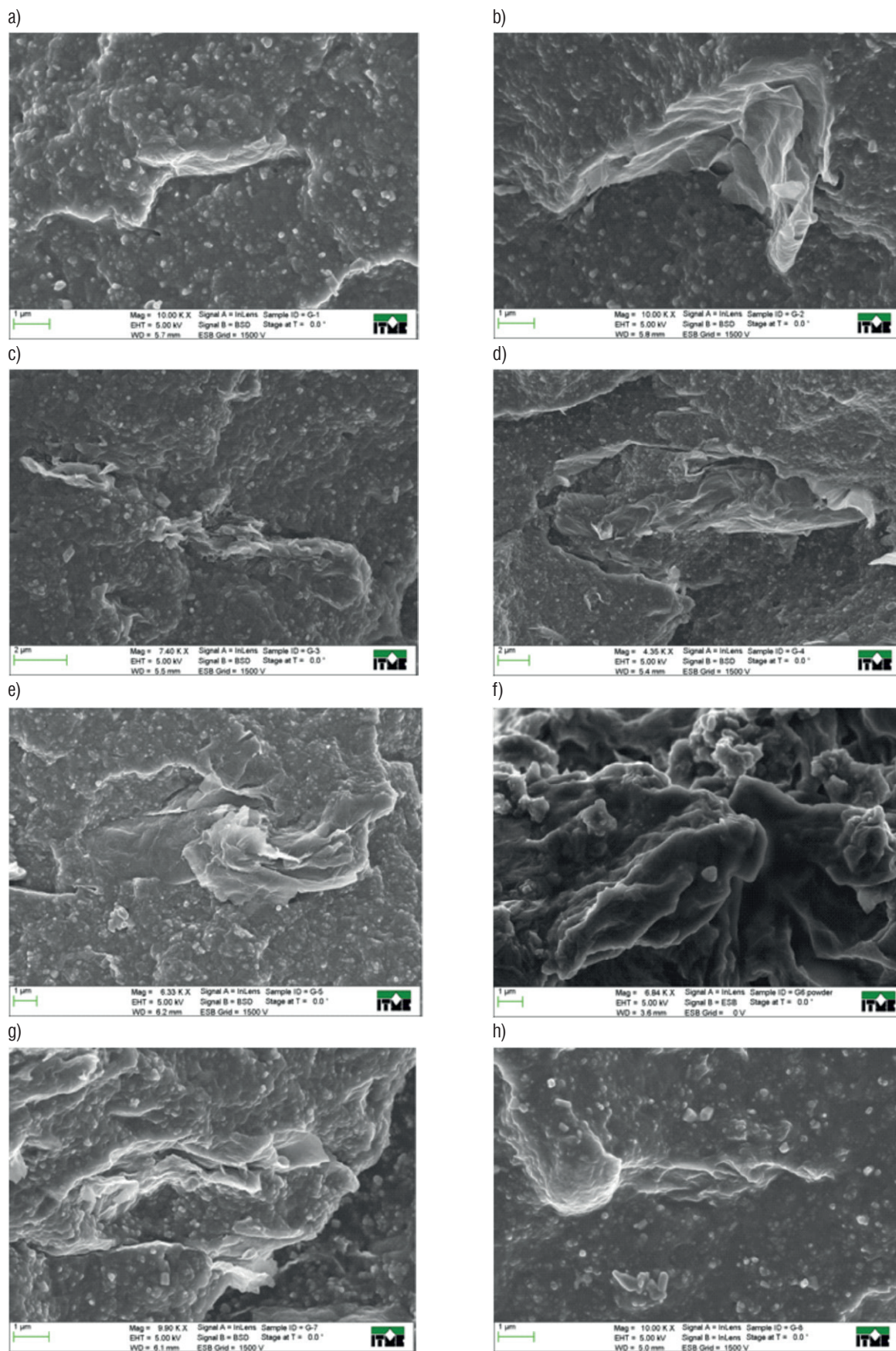
3.2. Thermogravimetric analysis

Thermal stability study by thermogravimetric analysis was performed for selected graphene samples. The study was carried out at 25÷1000 °C, with a heating rate of 20 °C/min, in an oxidizing atmosphere (in air). The results are shown in Figure 1. On the basis of thermogravimetric analysis, it was found that, among the tested samples, the decomposition of sample G8 occurs at the highest temperature, the loss of 10% mass was observed at 560 °C.

3.3. SEM scanning microscopy

Figure 2 shows a SEM image (after breakthrough), for samples of NBR rubber vulcanizates containing G1–G8 graphene. Images were taken with an Auriga CrossBeam Workstation scanning electron microscope (Carl Zeiss) equipped with two secondary ion detectors: a standard, in-chamber SE2 and an in-column InLens.

Based on the results of the physico-mechanical properties, it was found that the most favorable properties were obtained after using graphene oxide reduced with sodium phosphate(I), and heated at 95 °C for 2 h, from batch No. 8 and subsequent batches based on the technology used in this batch.



Rys. 2. Zdjęcie SEM powierzchni próbki – wulkanizat kauczuku NBR (po przelamaniu) zawierającej tlenek grafenu: a) G1, b) G2; c) G3, d) G4, e) G5, f) G6, g) G7, h) G8

Figure 2. SEM images of the surface of the sample – NBR rubber vulcanizate (after breaking) containing graphene oxide: a) G1, b) G2, c) G3, d) G4, e) G5, f) G6, g) G7, h) G8

3.3. Mikroskopia skaningowa SEM

Na rysunku 4 przedstawiono zdjęcie SEM (po przełamaniu), dla próbek wulkanizatów kauczuku NBR zawierających grafen G1–G8. Zdjęcia wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Auriga CrossBeam Workstation (Carl Zeiss) wyposażonego w dwa detektory jonów wtórnych: standardowy, w komorze SE2 oraz wewnątrzslupkowy InLens.

Na podstawie wyników badań właściwości fizyko-mechanicznych stwierdzono, że najbardziej korzystne właściwości uzyskano po zastosowaniu tlenku grafenu zredukowanego fosforanem(I) sodu, i ogrzewanego w 95 °C przez 2 h, z partii nr 8 oraz kolejnych bazujących na technologii zastosowanej w tej partii.

3.4. Optymalizacja sposobu wprowadzania grafenu do kompozytów elastomerowych

Zbadano sposób wprowadzania grafenu do kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) oraz butadienowo-styrenowego (SBR). Grafen G8 do kauczuku wprowadzano na trzy różne sposoby:

3.4. Optimization of graphene incorporation into elastomeric composites

The method of introducing graphene into acrylonitrile butadiene rubber (NBR) and styrene butadiene rubber (SBR) was investigated. Graphene G8 was introduced into the rubber in three different ways:

- 1) dry (NBR-GS designation),
- 2) wet (NBR-GM designation),
- 3) in a composition with rubber (in the pre-mix, designation NBR-GMmod).

The results of testing the incorporation of graphene into NBR rubber, using three different methods in comparison with samples without graphene are shown in Table 4.

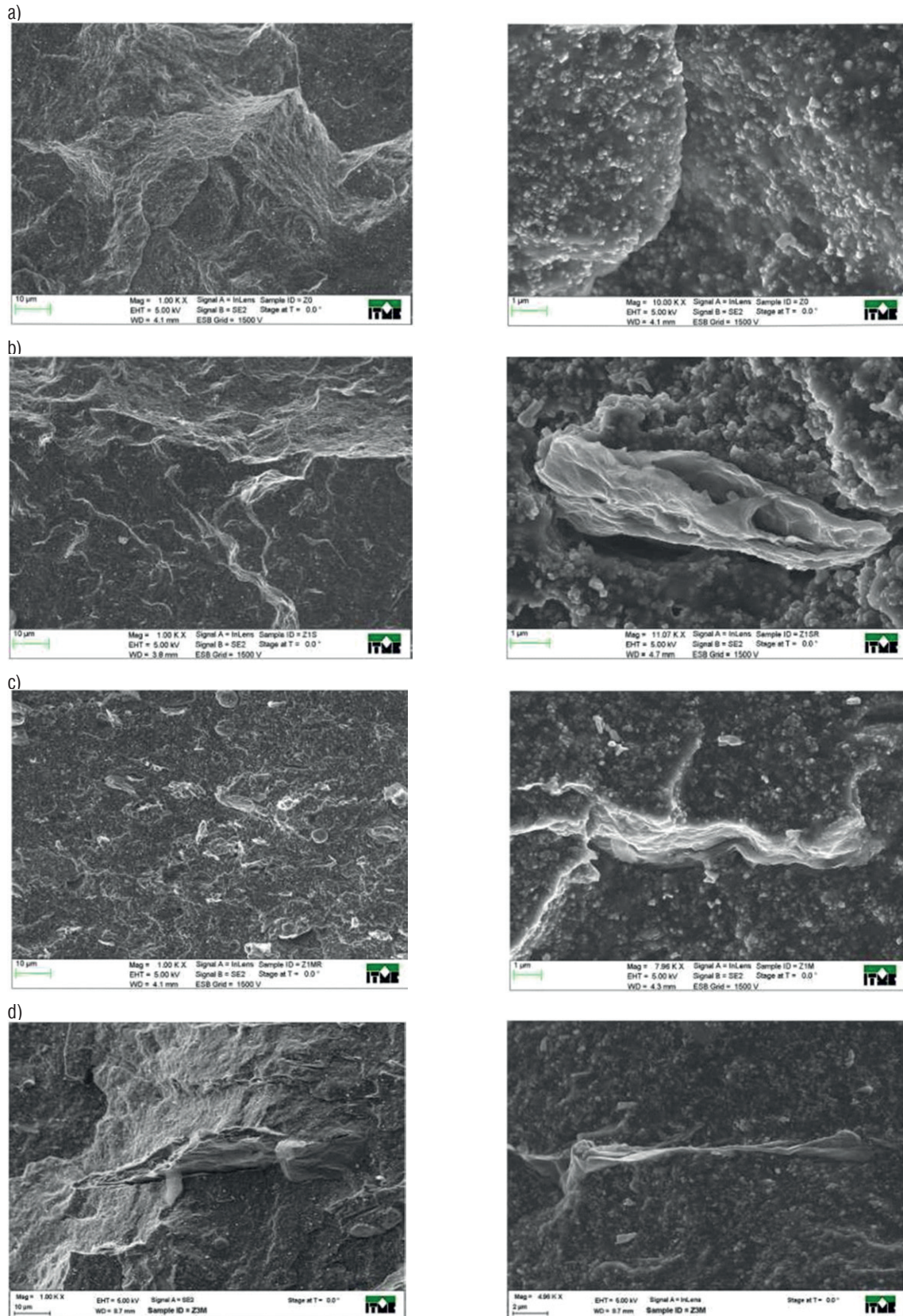
SEM images for different methods of incorporating graphene into rubber are shown in Figure 3.

On the basis of physicochemical properties and SEM images of the vulcanizates studied, it was found that the introduction of graphene in the form of a pre-mix with rubber worsens the properties of vulcanizates and worsens the distribution of graphene in the mixture. Comparable properties of vulcanizates are obtained both when graphene is introduced dry and in suspension with softener. Most of the parameters

Tab. 4. Zestawienie właściwości fizykochemicznych badanych wulkanizatów NBR

Table 4: Summary of physical and chemical properties of NBR vulcanizates tested

Lp./No.	Rodzaj badania/ Parameter	NBR-G0	NBR-GS	NBR-GM	NBR-GMmod
1.	Twardość Shore'a/ Shore hardness, Sh A	62	66	67	63
2.	Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu/ Tensile strength at break, MPa	11,4	13,1	13,1	13,1
3.	Se 100, MPa	3,1	4,3	4,3	3,8
4.	Se 200, MPa	7,0	8,0	8,1	7,8
5.	Se 300, MPa	10,1	11,7	11,2	11,7
6.	Wydłużenie przy zerwaniu/ Elongation at break, %	363	363	384	355
7.	Wytrzymałość na rozdzieranie/ Tearing strength, kN/m	42,1	45,5	45,2	43,1
8.	Odporność na działanie mieszaniny izooktan/toluen (70/30 v/v), temp. pok., 24 h zmiana masy/% Resistance to isooctane/toluene (70/30 v/v) mixture, room temp, % change in mass after 24 h	15,9	14,5	15,2	14,4
9.	Odporność na działanie oleju IRM 902 100 °C/72 h zmiana masy/% Resistance to oil IRM 902 100 °C/72 h, % change in mass	-3,5	-3,4	-3,6	-4,2



Rys. 3. Obrazy SEM mieszanek testowych: a) próbka wzorcowa NBR-G0; b) próbka NBR-GS (grafen wprowadzany w postaci pyłu, „na sucho”); c) próbka NBR-GM (grafen wprowadzany ze zmiękcaczem, „na mokro”); d) próbka NBR-GMod (grafen wprowadzany jako „przedmieszka” w polimerze)

Figure 3. SEM images of test compounds: a) NBR-G0 reference sample; b) NBR-GS sample (graphene introduced as dust, “dry”); c) NBR-GM sample (graphene introduced with softener, “wet”); d) NBR-GMod sample (graphene introduced as “pre-mix” in the polymer)

- 1) na sucho (oznaczenie NBR-GS),
- 2) na mokro (oznaczenie NBR-GM),
- 3) w kompozycji z kauczukiem (w przedmieszce, oznaczenie NBR-GMmod).

Wyniki badań wprowadzania grafenu do kauczuku NBR, za pomocą trzech różnych metod w porównaniu z próbkami bez grafenu przedstawiono w tabeli 4.

Obrazy SEM dla różnych metod wprowadzania grafenu do kauczuku przedstawiono na rysunku 5.

Na podstawie badania właściwości fizykochemicznych oraz zdjęć SEM badanych wulkanizatów stwierdzono, że wprowadzenie grafenu w postaci przedmieszki z kauczukiem pogarsza właściwości wulkanizatów oraz pogarsza dystrybucję grafenu w mieszaninie. Porównywalne właściwości wulkanizatów uzyskiwane są zarówno przy wprowadzaniu grafenu na sucho, jak i w zawieszynie ze zmiękcaczem. Większość parametrów, takich jak twardość Shore'a, naprężenie przy odkształceniu (Se 100 i Se 200), wytrzymałość na rozdzieranie oraz odporność na działanie oleju, było zbliżonych i jednocześnie najbardziej korzystnych dla próbek NBR-GS i NBR-GM. Największą wartość wydłużenia przy zerwaniu (384%) obserwuje się dla próbki NBR-GS.

Podobne zmiany są obserwowane w przypadku wulkanizatów kauczuku SBR.

Zaletą wprowadzania grafenu ze zmiękcaczem, w stosunku do wprowadzania na sucho, są mniejsze straty surowca na skutek jego pylenia. Natomiast zaletą wprowadzania grafenu na sucho jest krótszy czas operacyjny sporządzania mieszanek.

4. Podsumowanie

Badania właściwości fizyko-mechanicznych wskazują, że najkorzystniejsze właściwości fizykomechaniczne kompozytów grafenowo-elastomerowych uzyskuje się przy zastosowaniu partii grafenu nr 8 (oraz kolejnych otrzymywanych wg procesu redukcji tlenku grafenu za pomocą fosforanu(I) sodu). Wykonana analiza termogravimetryczna poszczególnych partii grafenu potwierdza, że grafeny z partii 8–11 (z tabeli 1) odznaczają się najlepszą stabilnością termiczną.

Spośród badanych sposobów wprowadzania grafenu (na sucho, na mokro i w przedmieszce) najlepsze okazało się wprowadzanie na mokro, ze zmiękcaczem.

Praca zrealizowana w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju – projekt pt. „Zaawansowane uszczelnienia połączeń ruchomych na bazie kompozytów elastomerowo-grafenowych”.

such as Shore hardness, stress at strain (Se 100 and Se 200), tear strength and oil resistance were similar and also most favorable for NBR-GS and NBR-GM samples. The highest value of elongation at break (384%) is observed for NBR-GS sample.

Similar changes are observed for SBR rubber vulcanizates.

The advantage of introducing graphene with a softener, as compared to dry introduction, is less loss of raw material due to its dusting. On the other hand, the advantage of dry introduction of graphene is shorter operating time of compounding.

4. Summary

The study of physical and mechanical properties indicates that the most favorable physical and mechanical properties of graphene-elastomer composites are obtained using graphene batch no. 8 (and subsequent ones obtained by reduction of graphene oxide with sodium phosphate). Thermogravimetric analysis of graphene batches confirms that graphenes from batches 8–11 (from Table 1) are characterized by the best thermal stability.

Among the investigated methods of graphene incorporation (dry, wet and pre-mixed), wet incorporation with a softener turned out to be the best.

The work was carried out under the project financed by the National Centre for Research and Development – the project “Advanced sealing of moving joints based on elastomer-graphene composites”.

5. Literatura/Literature

1. Jagielski J., Ostaszewska U., Koziński R., Hassa-Żałoba A., Romaniec M., Kurpaska L., Kosinska A., Grambole D., Jóźwik I. (2016). *Surface and Coatings Technology*, 2016, **306**, 176–180.
2. Jagielski J., Kosińska A., Ostaszewska U., Romaniec M., Kurpaska L., Jóźwik I. Ion-irradiated butadiene acrylonitrile rubber reinforced with graphene filler. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2018, **435**, 323–326.
3. Kosinska A., Jagielski J., Ostaszewska U., Wyszowska E., Clozel M., Kurpaska L., Romaniec M., *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2019, **443**, 15–18.
4. Xue Ch., Gao H., Hu Y., Hu G., *Polymer Testing*, 2020, **87**, 106509.
5. Wilk J., Smusz R., Filip R., Chmiel G., Bednarczyk T., *Scientific Reports* 2020, **10**, 15533.