

Wpływ dodatku cieczy jonowych na właściwości wyrobów tkaninowo-gumowych zawierających napełniacze warstwowe

Tomasz Gozdek^{1), *}, Joanna Chudzik¹⁾, Mateusz Imiela¹⁾, Dariusz M. Bieliński¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.9.6

Streszczenie: Oceniono wpływ dodatku do mieszanek kauczukowych cieczy jonowych – bromku oraz chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego – na właściwości kompozytów tkaninowo-gumowych. Kompozyty otrzymywano na bazie tkaniny poliamidowej, którą pokrywano cienką warstwą wulkanizatu kauczuków butylowego lub butadienowo-akrylonitrylowego, napełnionych talkiem bądź miką. Dodatek napełniaczy modyfikowanych cieczami jonowymi w istotnym stopniu powodował zmniejszenie palności badanych materiałów, z zachowaniem adhezji wulkanizatu do tkaniny poliamidowej oraz ich właściwości mechanicznych, nawet po procesie starzenia termicznego.

Słowa kluczowe: kompozyty tkaninowo-gumowe, modyfikacja, cieczy jonowe, kauczuk butylowy, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, odporność na przenikanie cieczy, palność.

The influence of the addition of ionic liquids on the properties of rubber-coated fabrics filled with layered fillers

Abstract: The effect of ionic liquid additives, 1-butyl-3-metyloimidazolium bromide and chloride, on the properties of rubber-textile composites was examined. The composites were obtained from polyamide fabric covered with a thin layer of vulcanizate (butyl rubber or acrylonitrile-butadiene rubber) and filled with talc or mica. The addition of fillers modified with ionic liquids significantly reduced flammability of the investigated materials, without deterioration of their mechanical properties and adhesion between vulcanizate and polyamide fabric, even after thermal aging process.

Keywords: rubber-textile composites, modification, ionic liquids, butyl rubber, butadiene-acrylonitrile rubber, resistance to liquid penetration, flammability.

W rozwijającym się obszarze chemii przemysłowej często stosowane są nowe, agresywne chemicznie odczynniki. Konieczne jest więc opracowanie materiałów odpornych na działanie tego typu substancji, zwłaszcza organicznych, w szczególności przeznaczonych do produkcji zarówno zbiorników do ich przechowywania lub magazynowania w wypadku awarii, jak i odzieży ochronnej. Równie ważne są bezpieczeństwo ludzi i odpowiednie warunki składowania takich agresywnych związków chemicznych, pozwalające na zachowanie właściwości chemicznych tych substancji i uniemożliwiające ich przedostawanie się do otoczenia. Perspektywnym rozwiązaniem jest tutaj wykorzystanie kompozytów tkaninowo-gumowych, składających się z tkanin stanowiących zbrojenie mechaniczne, pokrytych cienkimi warstwami polimerów zawierających napełniacze war-

stwowe, które, dodatkowo, mogą być modyfikowane cieczami jonowymi w celu poprawy dyspersji i zwiększenia adhezji do tekstylnego zbrojenia. We wspomnianych aplikacjach oczekuje się, że materiał będzie wykazywał przede wszystkim odporność na przenikanie cieczy i na palenie oraz elastyczność zapewniającą komfort użytkowania (odzież ochronna) oraz pozwalającą na nadanie wyrobom wymaganych kształtów (zbiorniki).

Do przechowania i transportu substancji chemicznych stosuje się zbiorniki wykonane z różnorodnych materiałów. Najczęściej wykorzystuje się kompozyty na bazie polietylenu, polipropylenu, poliamidu, polistyrenu, poli(tereftalanu etylenu), poli(metakrylanu metylu), poli(chlorku winylidenu), kauczuku butylowego [1], kauczuku naturalnego, kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego [2], uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego [3]. Polimerowe osnowy modyfikuje się napełniaczami warstwowymi, takimi jak: montmorylonit [4–6], talk, kreda, mika, interkalowane krzemiany warstwowe, hektoryt oraz saponit [7], różnego rodzaju warstwowe wodorotlenki i hydroksytlen-

¹⁾ Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

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

ki metali [8–10], wermikulit [11], ekspandowany grafit, a ostatnio także grafen [12, 13]. W wypadku polimerowych kompozytów barierowych stosuje się napełnianie wieloma różnymi nanocząstkami [14]. Właściwości barierowe wykazują również laminaty, tj. kompozyty złożone z kilku warstw napełnionych polimerów, jak również kompozyty warstwowe polimerów z metalami. Zazwyczaj wymagana barierowość odnosi się do powietrza, ditlenku węgla oraz cieczy, takich jak: paliwa, woda, płyny spożywcze.

W wypadku kwasoodpornej odzieży ochronnej ważna jest dodatkowo wygoda użytkowania wyrobów i możliwie jak największa swoboda ruchów. Do produkcji takiej specjalistycznej odzieży najczęściej stosuje się nienapełnione elastomery, takie jak: kauczuki chloroprenowe, butadienowo-akrylonitrylowe lub kauczuk naturalny [15, 16]. W ostatnich latach zwiększyła się liczba badań nad możliwością dodania do tych elastomerów barierowych napełniaczy wzmacniających, w szczególności glinokrzemianów warstwowych [17, 18]. Przykładem mogą być rękawice z lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (XNBR) napełnionego modyfikowanym bentonitem [19].

Spśród wymienionych polimerów kauczuk butylowy (IIR) oraz kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR) wykazują najlepsze właściwości, obejmujące elastyczność i barierowość chemiczną. Przeprowadzone w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników PŁ badania wstępne [20] wykazały, że wulkanizaty IIR, nawet nienapełnione, wykazują znaczną odporność na działanie stężonych nieorganicznych kwasów oraz zasad. Dodanie do nich napełniaczy barierowych, takich jak: talk, mika, kaolin czy phyllomat, dodatkowo zwiększa ich odporność na ww. media. Kauczuki NBR, popularnie stosowane w przemyśle zarówno do produkcji

uszczeltek, jak i węży przesyłowych do paliw i olejów, charakteryzują się gorszymi właściwościami barierowymi, jednak za pomocą wspomnianych napełniaczy barierowych można je w dużym stopniu poprawić.

Ograniczenie palności takich kompozytów jest ciągle jeszcze istotnym problemem, w wypadku bowiem wielu odczynników chemicznych istnieje duże ryzyko zapłonu. Rozwiązaniem może być modyfikacja samych napełniaczy cieczami jonowymi, które pozwalają ograniczyć palność napełnionego elastomeru [21–23]. Dodatkowo, jak wykazały inne badania prowadzone w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników PŁ [21], modyfikacja cieczami jonowymi może poprawić dyspersję cząstek napełniacza w osnowie polimeru, a w efekcie zwiększyć odporność termiczną, poprawić odporność na palenie, barierowość i wytrzymałość mechaniczną gumy. Zastosowanie tego typu mieszanin cząstek napełniaczy z cieczami jonowymi do powlekania tkanin pozwala dodatkowo na rozwiązanie problemu niewystarczającej adhezji na granicy faz włókno – osnowa polimerowa i na poprawienie w istotnym stopniu wytrzymałości mechanicznej otrzymanych kompozytów tkaninowo-gumowych z zachowaniem komfortu użytkowania wykonanej z cieńszej warstwy materiału odzieży ochronnej. Jednak zbyt duży dodatek cieczy jonowych może skutkować skróceniem czasu podwulkanizacji kompozytów, co z kolei może negatywnie wpłynąć na przetwórstwo i pogorszyć elastyczność powłoki gumowej [21] oraz całego kompozytu tkaninowo-gumowego.

Celem pracy było opracowanie kompozytów tkaninowo-gumowych złożonych z warstwy polimerowej wykonanej na bazie kauczuków butadienowo-akrylonitrylowego lub butylowego, zawierających napełniacze warstwowe – mikę i talk – i wybrane cieczy jonowe, oraz ocena ich właściwości użytkowych, takich jak: wytrzy-

T a b e l a 1. Składy badanych mieszanek kauczukowych (phr – cz. mas./100 cz. mas. kauczuku)

T a b l e 1. Compositions of the investigated rubber compounds (phr – parts by weight per 100 parts by weight of rubber)

Nazwa próbki	Kauczuk NBR, phr	Kauczuk IIR, phr	Talk phr	Mika phr	Ciecz jonowa z jonami Br ⁻ , phr	Ciecz jonowa z jonami Cl ⁻ , phr	Stearyna phr	ZnO phr	TMTD phr	Siarka phr
IIR M	0	100	0	10	0	0	2	1,5	2	2
IIR M Cl	0	100	0	10	0	0,5	2	1,5	2	2
IIR M Br	0	100	0	10	0,5	0	2	1,5	2	2
IIR T	0	100	10	0	0	0	2	1,5	2	2
IIR T Cl	0	100	10	0	0	0,5	2	1,5	2	2
IIR T Br	0	100	10	0	0,5	0	2	1,5	2	2
NBR M	100	0	0	10	0	0	2	1,5	2	2
NBR M Cl	100	0	0	10	0	0,5	2	1,5	2	2
NBR M Br	100	0	0	10	0,5	0	2	1,5	2	2
NBR T	100	0	10	0	0	0	2	1,5	2	2
NBR T Cl	100	0	10	0	0	0,5	2	1,5	2	2
NBR T Br	100	0	10	0	0,5	0	2	1,5	2	2

TMTD – disulfid tetrametylotiuramu.

małość mechaniczna, odporność na przenikanie cieczy i palność.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Obiektem badań były wulkanizaty kauczuków: butylowego (IIR) BK 1675N (Astlett Rubber, Kanada) i butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) Perbunan NT1846 (Lanxess, Niemcy) usieciowane za pomocą siarki z przyspieszaczami. Składy mieszanek kauczukowych podano w tabeli 1. W charakterze napełniaczy kauczuków zastosowano: talk (T) KCNAP-400(N) (KOCH CO., LTD., Korea) oraz mikę (M) Flogopit PW-30 (Aurum Chemicals, Polska). Do modyfikacji użyto dwóch cieczy jonowych: bromku oraz chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego (Sigma Aldrich, USA). Ocenie poddano także kompozyty tkaninowo-gumowe wykonane metodą powlekania tkaniny poliamidowej PT-38/162 (Lubawa, Polska) roztworami sporządzonych mieszanek kauczukowych.

Przygotowanie mieszanek kauczukowych i ich wulkanizatów

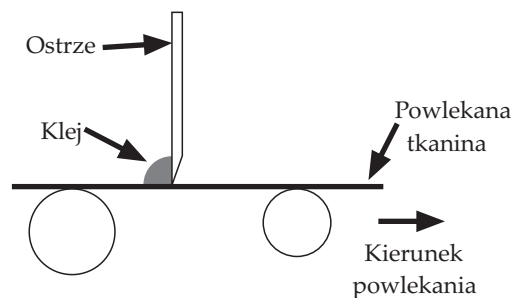
Składniki mieszanek kauczukowych umieszczano w mikromieszarce laboratoryjnej Brabender-Plasticorder (Niemcy), a następnie walcowano za pomocą walcarki laboratoryjnej Krupp-Grusan (Niemcy). Dobór rodzaju i ilości składników wynikał z wcześniejszych doświadczeń naszej grupy badawczej.

Łączny czas sporządzania mieszanek kauczukowych wynosił 8 min, w tym: uplastycznienie kauczuku – 2 min, dodanie napełniaczy – 2 min, dodanie plastyfikatora – 1 min, dodanie cieczy jonowych – 1 min, dodanie aktywatorów i przyspieszacza wulkanizacji – 1 min, dodanie substancji sieciującej – 1 min.

Wulkanizację mieszanek kauczukowych prowadzono w stalowych formach wulkanizacyjnych (o wymiarach gniazd odpowiednich do wymagań poszczególnych badań), umieszczonych między elektrycznie ogrzewanymi półkami prasy hydraulicznej (produkcja własna, ITPiB PŁ). Próbkę wulkanizowano w temp. 160 °C w czasie t_{90} oznaczonym w badaniach wulkametrycznych.

Wytwarzanie kompozytów tkaninowo-gumowych

Kompozyty tkaninowo-gumowe przygotowywano metodą powlekania tkaniny poliamidowej techniką wiążącego noża (rys. 1) roztworem mieszanki kauczukowej. W tym celu 50 g danej mieszanki kauczukowej rozdrabniano, umieszczano w pojemniku z zamknięciem, napełnionym 200–250 cm³ toluenu – ilość toluenu uzupełniano w ciągu 24 h, aż do uzyskania pożądanego spęcznienia mieszanki. Po upływie tygodnia wszystkie próbki homogenizowano w ciągu 5 min przy użyciu homogenizatora MPW-324 (Mechanika Precyzyjna Warszawa,



Rys. 1. Schemat ilustrujący proces powlekania tkaniny klejem techniką wiążącego noża

Fig. 1. Scheme illustrating the process of coating of textile material by knife method

Polska) z ustaloną prędkością obrotową, wynoszącą 300 obr./min. Po upływie 24 h od homogenizacji przygotowanym roztworem powlekano fragmenty tkaniny poliamidowej, suszono je przez 10 min w temperaturze pokojowej i 20 min w suszarce laboratoryjnej firmy Binder (Niemcy) w temp. 100 °C. Drugą i trzecią warstwę powłoki nakładano w sposób analogiczny. Otrzymane w ten sposób próbki miały gramaturę: ok. 2800 g/m² – kompozyty na bazie NBR i 3360 g/m² – kompozyty na bazie IIR. Próbkę poddano sieciowaniu w suszarce laboratoryjnej w temp. 160 °C, w czasie t_{90} oznaczonym wstępnie w badaniach wulkametrycznych.

Metodyka badań

Kinetyka wulkanizacji

Kinetykę wulkanizacji mieszanek kauczukowych wyznaczano zgodnie z normą PN-ISO 3417 za pomocą reometru Alpha MDR 2000 (USA) w temp. 160 °C przy częstotliwości oscylacji 1,70 Hz i kącie oscylacji 3°. Sporządzano wykresy zależności momentu skrętnego od czasu wulkanizacji, a następnie wyznaczano parametry wulkanizacji: optymalny czas wulkanizacji (t_{90}), czas podwulkanizacji (t_{05}), maksymalny ($ML_{maks.}$) oraz minimalny ($ML_{min.}$) moment wulkametryczny.

Dyspersja napełniaczy w wulkanizatach kauczuków

Do badań dyspersji cząstek napełniaczy w wulkanizatach kauczuków użyto aparatu DisperTester 3000, firmy MonTech (USA), wykorzystującego metodę rozpraszania światła odbitego, umożliwiającą pomiar ilości i wymiarów aglomeratów oraz jakości zdyspergowania napełniacza. Porównano następujące parametry:

- parametr Y opisujący liczbę aglomeratów w skali 1–10. 10 oznacza brak aglomeratów o wymiarach większych niż 23 μm, 1 oznacza bardzo dużą liczbę aglomeratów;
- parametr Z, który jest prostym kwantyfikatorem dyspergowania, niezależnym od próby wzorcowej, przewidzianym w skali 0–100 (gdzie 100 oznacza idealne zdyspergowanie, 0 – całkowity brak zdyspergowania).

Twardość wulkanizatów

Twardość próbek wulkanizatów przed starzeniem i po nim wykonano zgodnie z normą PN-80/C-04238 za pomocą aparatu firmy Zwick/Roell 3115 (Niemcy) w skali Shore'a A przy obciążeniu próbki 12,5 N.

Odporność wulkanizatów na palenie

Palność wulkanizatów metodą wskaźnika tlenowego (OI), zgodnie z normą PN-ISO 4589-2, badano z zastosowaniem próbek o wymiarach $50 \times 10 \times 4$ mm. Przepływ azotu utrzymywano na stałym poziomie ($400 \text{ dm}^3/\text{h}$), natomiast przepływ tlenu był zmienny. Wyznaczano najmniejsze stężenie tlenu w mieszaninie gazów, przy którym dana próbka spalała się w czasie 180 ± 15 s. Próbkę zapalano w ciągu 5 s przy użyciu palnika gazowego. Po usunięciu źródła ognia mierzono czas ich spalania. Wartość wskaźnika tlenowego OI obliczano ze wzoru [23]:

$$OI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: O_2 – natężenie przepływu tlenu w mieszaninie gazów [dm^3/h], N_2 – natężenie przepływu azotu w mieszaninie gazów [dm^3/h].

Odporność wulkanizatów na starzenie

Starzenie próbek wulkanizatów wykonano zgodnie z normą PN-82/C-04216 w suszarce laboratoryjnej firmy Binder model ED 56 (Niemcy), w temp. $75 \text{ }^\circ\text{C}$, w ciągu 72 h, w atmosferze swobodnego przepływu powietrza.

Wpływ procesu starzenia na właściwości materiału oceniano z zastosowaniem parametru A :

$$A = \frac{A_2}{A_1} \quad (2)$$

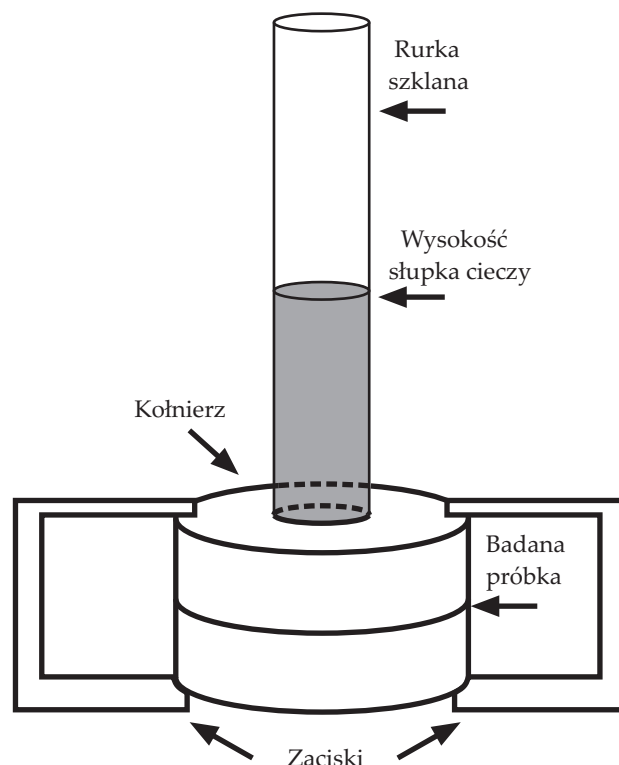
gdzie: A_1 – wartość liczbową danej cechy materiału przed starzeniem, A_2 – wartość liczbową danej cechy materiału po starzeniu.

Adhezja w układzie tkanina-wulkanizat

Adhezję tkaniny do wulkanizatów badano metodą kształtki H, zgodnie z normą PN-81/C-04267 za pomocą zrywarki laboratoryjnej Zwick 1345 (Zwick/Roell, Niemcy). Oznaczano siłę niezbędną do wyciągnięcia włókna tkaniny poliamidowej z gumy.

Przepuszczalność cieczy przez kompozyty tkaninowo-gumowe

Badanie przepuszczalności cieczy przez kompozyty tkaninowo-gumowe prowadzono zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 2. Z każdego kompozytu wycinano po trzy kwadraty o wymiarach 5×5 cm



Rys. 2. Aparatura do badania przepuszczalności cieczy
Fig. 2. Apparatus for liquid permeability measurements

i umieszczano je w aparaturze między częściami kołnierza zabezpieczającego szklaną rurkę o średnicy 1,2 cm. Do każdej rurki nalewano identyczną objętość (według wysokości słupka cieczy – 5 cm) wybranej cieczy: cykloheksanu (99,5% firmy ROTH) lub kwasu siarkowego(VI) (95%, czysty, firmy POCH). Przepuszczalność materiału sprawdzano po upływie: 1 h, 1 doby oraz po każdej kolejnej dobie, aż do 7. Określano wpływ polarności cieczy na przepuszczalność badanych kompozytów.

Nanoindentacja powłoki gumowej

Twardość (H) i odkształcenie plastyczne warstwy wierzchniej kompozytów tkaninowo-gumowych oznaczano metodą nanoindentacji przy użyciu aparatu NanoTest 600 (Micromaterials Ltd., Wielka Brytania), wyposażonego w penetrator diamentowy o geometrii Berkovicha (trójścienna piramida o podstawie trójkąta równobocznego i kącie wierzchołkowym 135°). Szybkość obciążania i odciążania przez końcówkę pomiarową wynosiła $0,01 \text{ mN/s}$. Pomiary prowadzono w kontrolowanych warunkach temperatury $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $60 \pm 5\%$. Mikrotwardość kompozytów obliczano na podstawie przebiegu krzywej odciążania, z wykorzystaniem procedury zaproponowanej przez Olivera i Pharra [24]. Ze względu na zniszczenie powierzchni materiału spowodowane działaniem kwasu siarkowego(VI) badano tylko próbki poddane działaniu cykloheksanu.

T a b e l a 2. Kinetyka wulkanizacji badanych mieszanek kauczukowych
T a b l e 2. Kinetics of vulcanization of the investigated rubber compounds

Próbka	Czas podwulkanizacji $t_{0.5}$, min	Czas wulkanizacji t_{90} , min	Moment minimalny ML_{min} , dNm	Moment maksymalny ML_{maks} , dNm
IIR M	6,16	14,69	1,02	6,25
IIR M Cl	4,47	15,76	1,11	6,44
IIR M Br	5,01	15,97	1,12	6,38
IIR T	4,98	12,66	0,96	5,82
IIR T Cl	3,83	13,43	1,23	6,04
IIR T Br	4,27	13,56	1,25	5,91
NBR M	1,12	2,44	1,20	16,33
NBR M Cl	0,71	1,78	1,14	17,64
NBR M Br	0,73	1,77	1,18	17,25
NBR T	1,03	1,92	0,95	15,39
NBR T Cl	0,70	1,47	1,11	16,56
NBR T Br	0,75	1,55	0,93	16,28

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ cieczy jonowych na kinetykę wulkanizacji mieszanek kauczukowych

Stwierdzono, że próbki na bazie kauczuku butyloвого z dodatkiem cieczy jonowych wykazywały nieznaczne wydłużenie czasu wulkanizacji, natomiast wulkanizaty na bazie kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego – niewielkie skrócenie t_{90} (tabela 2). Z literatury wiadomo [22], że dodatek cieczy jonowych skraca czas wulkanizacji, jego nieznaczne wydłużenie stanowi więc zjawisko wyjątkowe, prawdopodobnie zależne od rodzaju kauczuku lub spowodowane sorpcją cieczy jonowych na powierzchni użytych napełniaczy. Ponadto zastosowanie cieczy jonowych w niewielkim stopniu zwiększa maksymalny moment wulkametryczny, zarówno mieszanek na bazie IIR, jak i NBR, a także moment minimalny układu na bazie kauczuku butylowego. W wypadku NBR nie obserwuje się tej zależności. Prawdopodobnie jest to efekt lepszego zdyspergowania napełniaczy w kauczuku w obecności cieczy jonowych [20]. Jednocześnie w wypadku obu rodzajów kauczuków w wyniku modyfikacji za pomocą cieczy jonowych stwierdzono wyraźne skrócenie czasu podwulkanizacji, co w odniesieniu do NBR może być niebezpieczne w przetwórstwie ze względu na krótki czas podwulkanizacji mieszanek z jego udziałem.

Wpływ cieczy jonowych na dyspersję napełniacza w kauczuku

Aktualny stan wiedzy [20] pozwala przypuszczać, że obecność cieczy jonowych wpływa korzystnie na dyspersję napełniaczy w kauczuku. Wyniki naszych badań tę tezę potwierdzają (tabela 3). W każdym badanym wypadku, niezależnie od zastosowanego kauczuku, rodzaju napełniacza oraz użytej cieczy jonowej, dodatek cie-

T a b e l a 3. Dyspersja napełniaczy w kompozytach
T a b l e 3. Dispersion of fillers in composites

Próbka	Parametr Y [1–10]	Parametr Z [0–100]
IIR M	7,17 ± 0,78	82,92 ± 1,87
IIR M Cl	9,85 ± 0,11	99,08 ± 0,56
IIR M Br	9,80 ± 0,13	98,77 ± 0,64
IIR T	7,02 ± 0,89	82,04 ± 2,01
IIR T Cl	8,37 ± 0,55	90,19 ± 1,54
IIR T Br	8,59 ± 0,51	91,49 ± 1,43
NBR M	6,13 ± 0,87	76,88 ± 2,56
NBR M Cl	8,99 ± 0,22	93,91 ± 1,04
NBR M Br	9,04 ± 0,54	96,44 ± 1,54
NBR T	6,75 ± 0,86	80,41 ± 2,56
NBR T Cl	9,84 ± 0,12	99,04 ± 0,49
NBR T Br	9,83 ± 0,07	98,99 ± 0,34

czy jonowych do mieszanki kauczukowej prowadził do zmniejszenia liczby aglomeratów o wymiarach powyżej 23 μm (wzrost parametru Y), oraz zwiększenia stopnia dyspersji napełniacza (wzrost parametru Z).

Wpływ cieczy jonowych na twardość wulkanizatów oraz ich odporność na starzenie

Stosunkowo duże odchylenia standardowe pomiarów twardości (tabela 4), mogą sugerować gorsze zdyspergowanie napełniaczy w kauczuku NBR niż w IIR. W wyniku wprowadzenia cieczy jonowych do mieszanki na bazie IIR napełnionej talkiem, odchylenie standardowe pomiaru twardości wyraźnie się zmniejsza, co może świadczyć o lepszej dyspersji napełniacza w kauczuku. Dane zawarte w tabeli 4 wskazują ponadto, że w wypadku obu rodzajów kauczuków dodatek cieczy jonowej w bardzo nieznacznym stopniu wpływa na wartość twardości otrzymywanych wulkanizatów. Twardość próbki NBR M Cl jest tylko pozornie większa, gdyż war-

Tabela 4. Twardość badanych wulkanizatów i ich odporność na starzenie termiczne

Tabela 4. Hardness and resistance to thermal aging of the investigated composites

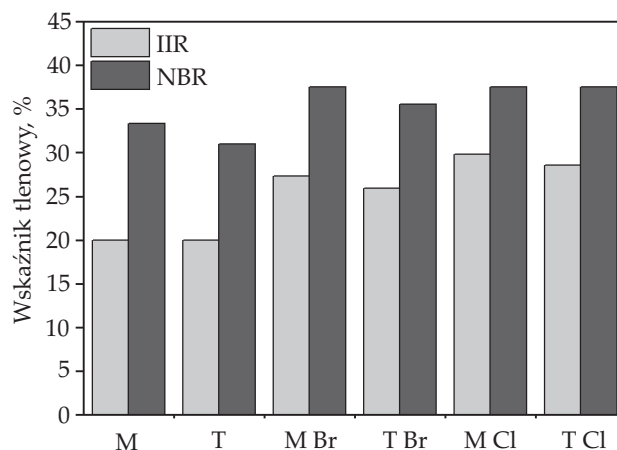
Próbka	Średnia twardość °Shore'a A	Średnia twardość po starzeniu °Shore'a A	A [-]
IIR M	40,3 ± 0,6	40,4 ± 0,4	1,0
IIR M Cl	39,4 ± 0,3	40,0 ± 0,4	1,0
IIR M Br	40,5 ± 0,7	41,9 ± 0,3	1,0
IIR T	38,4 ± 1,1	36,3 ± 0,9	1,0
IIR T Cl	38,4 ± 0,6	37,9 ± 0,4	1,0
IIR T Br	38,4 ± 0,3	37,3 ± 0,6	1,0
NBR M	57,4 ± 0,6	64,7 ± 0,3	1,1
NBR M Cl	60,0 ± 1,7	63,8 ± 0,4	1,1
NBR M Br	57,6 ± 0,9	63,4 ± 0,7	1,1
NBR T	57,6 ± 0,9	63,0 ± 0,5	1,1
NBR T Cl	59,4 ± 0,7	63,6 ± 0,6	1,1
NBR T Br	59,6 ± 1,0	63,7 ± 1,2	1,1

tość ta jest efektem dużego odchylenia standardowego mierzonej wielkości dla tej serii próbek.

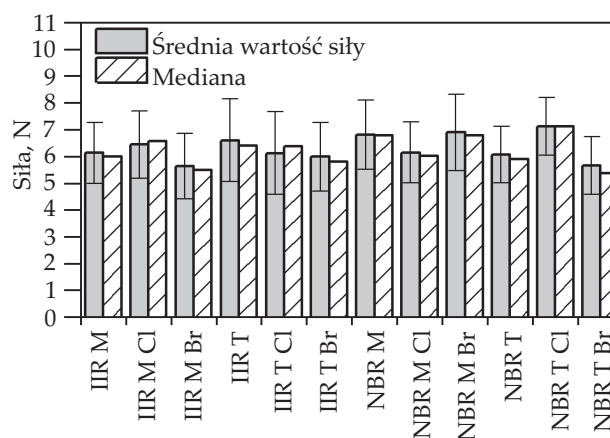
Z porównania twardości próbek wulkanizatów przed starzeniem i po nim wynika, że proces starzenia próbek na bazie kauczuku IIR nie zmienia w istotnym stopniu tej właściwości (tabela 4, parametr $A = 1,0$). Warto zauważyć, że twardość wulkanizatów IIR napełnionych mika nieznacznie się zwiększa w wyniku starzenia, a twardość wulkanizatów napełnionych talkiem nieznacznie maleje. W odniesieniu do próbek na bazie kauczuku NBR wpływ starzenia na ich twardość jest wyraźniejszy ($A > 1$). Jednak w odróżnieniu od wulkanizatów na bazie IIR, wulkanizaty NBR z dodatkiem cieczy jonowych poddane starzeniu wykazują znacznie większą twardość niż przed starzeniem, utrzymując się na zbliżonym poziomie, niezależnie od rodzaju napełniacza i rodzaju dodanej cieczy jonowej. Na podstawie wartości $A = 1,1$ można stwierdzić, że podatność badanych układów na bazie NBR na starzenie termiczne jest umiarkowana.

Wpływ cieczy jonowych na palność wulkanizatów kauczuków

Rysunek 3 ilustruje wpływ modyfikacji napełniaczy za pomocą cieczy jonowych na palność wulkanizatów kauczuków IIR oraz NBR. W obu wypadkach stwierdzono ograniczenie ich palności po dodaniu cieczy jonowej, a w odniesieniu do kauczuku butyloвого zmianę klasy palności [22]. Próbki wulkanizatów napełnionych talkiem lub mika, wykazywały wartość $OI < 21\%$, co klasyfikuje je jako materiały łatwopalne. Modyfikacja za pomocą cieczy jonowej zawierającej jony bromu zmienia klasę palności wulkanizatów NBR na materiały palne, natomiast dodatek cieczy jonowej z udziałem jonów chlo-



Rys. 3. Wskaźnik tlenowy badanych wulkanizatów
Fig. 3. Oxygen index of the vulcanizates



Rys. 4. Adhezja tkaniny poliamidowej do wulkanizatu kauczuku w badanych kompozytach

Fig. 4. Adhesion between polyamide fabric and vulcanizate in the composites

ru na klasę materiałów trudnopalnych. Dodatek cieczy jonowej zawierającej chlor może więc z powodzeniem zastąpić klasyczne, ale trudniejsze do przeprowadzenia, szpicerzenie kauczuku halogenami.

Wpływ cieczy jonowych na adhezję tkaniny do gumy

Wyniki przeprowadzonych badań metodą kształtki H nie wykazały istotnego wpływu modyfikacji napełniaczy cieczą jonową na adhezję tkaniny do wulkanizatu. W wypadku obu rodzajów kauczuków siła adhezji utrzymuje się na zbliżonym poziomie, w granicy błędów oznaczeń (rys. 4).

Wpływ cieczy jonowych na przenikanie cykloheksanu i kwasu siarkowego(VI) przez kompozyt tkaninowo-gumowy

Stwierdzono, że dodatek cieczy jonowych do mieszanki kauczuków napełnionych mika nie wpływał istotnie na zmniejszenie przenikania cieczy przez kompozyt tkaninowo-gumowy (tabela 5). Nieznaczną poprawę, w wy-

T a b e l a 5. Odporność na przenikanie próbek kompozytów poddanych działaniu cykloheksanu i kwasu siarkowego(VI)

T a b l e 5. Permeability of the composites subjected to cyclohexane and sulfuric acid(VI)

Próbka	Średni czas przebiccia, h	
	Cykloheksan	Kwas siarkowy(VI)
IIR M	60	84
IIR M Cl	72	108
IIR M Br	72	96
IIR T	72	48
IIR T Cl	96	60
IIR T Br	96	48
NBR M	96	24
NBR M Cl	24	24
NBR M Br	24	24
NBR T	96	24
NBR T Cl	72	24
NBR T Br	72	24

padku obu wykorzystanych cieczy jonowych, obserwowano w odniesieniu do kompozytów z udziałem kauczuku butylowego napełnionego talkiem. Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, że cykloheksan rozpuszczał powłokę z kauczuku butylowego, co nie miało miejsca w wypadku polarnego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego. Stąd wynikać mogą podobne czasy przepuszczalności wszystkich badanych próbek kompozytów. Stwierdzono, że dodatek cieczy jonowych do mieszanki kauczukowej nie ograniczał przenikania roztworu H_2SO_4 przez kompozyty tkaninowe na bazie kauczuku NBR. Kompozyty te uległy zniszczeniu podczas badania w znacznie większym stopniu, niż kompozyty z udziałem kauczuku IIR (prawie nieuszkodzone). Warto zauważyć, że nie wszystkie kompozyty NBR uległy całkowitemu zniszczeniu.

W części z nich kwas „przebił” płytę na wylot, natomiast inne były tylko szerniałe i dość kruche. W wypadku próbek NBR M Br oraz NBR T Cl zniszczenie było mniejsze niż w próbkach odniesienia kompozytów zawierających napełniacze bez dodatku cieczy jonowych, co może sugerować, że obecność cieczy jonowych wprowadzonych z napełniaczami zwiększa odporność kompozytów na działanie kwasu siarkowego(VI). Tkanina poliamidowa powleczona kauczukiem butylowym wykazywała dużo większą odporność na przenikanie H_2SO_4 . W wypadku wulkanizatów napełnionych talkiem dodatek cieczy jonowej, zawierającej jony zarówno chloru, jak i bromu, nieznacznie zmniejsza przenikanie kwasu przez gumę, nie dotyczy to jednak kompozytów powlekanych wulkanizatem kauczuku IIR z udziałem miki. W wyniku modyfikacji cieczą jonową mieszanek kauczukowych z talkiem, cząstki napełniacza były lepiej zdyspergowane w polimerowej osnowie, o czym pośrednio mogą świadczyć mniejsze wartości odchylenia standardowych w badaniu twardości metodą Shore’a próbek z tym napełniaczem.

Wpływ cieczy jonowych na odporność kompozytów tkaninowo-gumowych na działanie cykloheksanu, badaną metodą nanoindentacji

W tabeli 6 zestawiono stosunek głębokości odkształcenia plastycznego (*GOP*) do maksymalnej głębokości penetracji (*GM*) wgnębniaka w czasie pomiaru oraz mikro-twardość próbek poddanych i niepoddanych działaniu cykloheksanu. Metoda nanoindentacji pozwala na ocenę właściwości mechanicznych warstwy wierzchniej powłoki elastomerowej na tkaninie. W wypadku kompozytu na bazie kauczuku butylowego napełnionego miką stwierdzono zwiększenie stosunku *GOP/GM* i zmniejszenie twardości w wyniku spęcznienia warstwy wierzchniej wulkanizatu przez cykloheksan. Natomiast w wypad-

T a b e l a 6. Wyniki badania kompozytów metodą nanoindentacji: 1 – próbka badana przed działaniem cieczy, 2 – próbka poddana działaniu cykloheksanu

T a b l e 6. Results of nanoindentation measurements of the composites: 1 – virgin sample, 2 – sample after cyclohexane treatment

Próbka	Głębokość maksymalna <i>GM</i> , nm		Głębokość odkształcenia plastycznego, <i>GOP</i> , nm		<i>GOP/GM</i> , %		Twardość, MPa	
	1	2	1	2	1	2	1	2
IIR M	3978	3858	2387	2799	60,0	72,6	1,90	1,69
IIR M Cl	4061	3967	2516	2802	62,0	70,6	1,30	1,37
IIR M Br	4014	3966	2384	2476	59,4	62,4	1,56	2,01
IIR T	3970	3906	2391	2652	60,2	67,9	1,64	1,84
IIR T Cl	4032	3927	2378	2211	59,0	56,3	1,57	1,56
IIR T Br	3983	4022	2270	2596	57,0	64,5	1,88	1,37
NBR M	3564	3534	1529	1475	42,9	41,7	9,34	12,71
NBR M Cl	3648	3596	1952	1669	53,5	46,4	4,76	6,83
NBR M Br	3619	3585	2086	1725	57,6	48,1	5,05	7,36
NBR T	3568	3580	1449	1630	40,6	45,5	10,23	6,93
NBR T Cl	3654	3630	1886	1738	51,6	47,9	4,32	5,38
NBR T Br	3567	3567	1645	1554	46,1	43,6	6,84	8,41

ku kompozytów na bazie kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego stwierdzono spadek udziału odkształcenia plastycznego i na ogół zwiększenie twardości gumy, prawdopodobnie w następstwie utlenienia powierzchni kauczuku, któremu towarzyszy dosięgiwanie warstwy wierzchniej powłoki gumowej.

PODSUMOWANIE

Modyfikacja za pomocą cieczy jonowych ogranicza palność wytwarzanych kompozytów tkaninowo-gumowych na bazie napełnionych kauczuków, poprawia ich odporność na działanie cykloheksanu i kwasu siarkowego(VI), przy zachowaniu elastyczności wulkanizatów oraz czasu wulkanizacji mieszanek kauczukowych na niezmiennym poziomie. Nie stwierdzono negatywnego wpływu dodatku cieczy jonowych na starzenie badanych kompozytów oraz na adhezję między tkaniną poliamidową a powłoką elastomerową, natomiast zaobserwowano poprawę dyspersji napełniaczy w kauczuku w odniesieniu do badanych próbek bez udziału cieczy jonowych. Zastosowanie cieczy jonowych prowadzi także do zmniejszenia wymiarów aglomeratów, co korzystnie zmienia niektóre właściwości kompozytów. Otrzymane materiały kompozytowe mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, gdzie jest wymagana mała palność i odporność na przenikanie agresywnych mediów, np. w produkcji rękawic i odzieży ochronnej, elastycznych zbiorników do transportu i magazynowania agresywnych chemikaliów, a także zbiorników awaryjnych, służących do zabezpieczania wycieków z instalacji przemysłowych.

LITERATURA

- [1] El-Tantawy F.: *Polymer Degradation and Stability* **2001**, 73, 289.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00090-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00090-8)
- [2] You-Ping W., Qing-Xiu J., Ding-Sheng Y. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 3855.
<https://doi.org/10.1002/app.12568>
- [3] Krzemińska S., Rzymiski W.M.: *Materials Science-Poland* **2011**, 29, 285.
<https://doi.org/10.2478/s13536-011-0046-0>
- [4] Razaghi K.M., Hasankhani H., Koukabi M.: *Iranian Polymer Journal (English Edition)* **2007**, 16, 671.
- [5] Changwoon N., Hyune J.R., Wan D.K. i in.: *Polymers for Advanced Technologies* **2002**, 13, 649.
<https://doi.org/10.1002/pat.325>
- [6] Alix S., Follain N., Tenn N. i in.: *Journal of Physical Chemistry* **2012**, 116, 4937.
<https://doi.org/10.1021/jp2052344>
- [7] Doblhofer E., Schmid J., Rieß M. i in.: *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 38, 25 535.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b08287>
- [8] Zaborski M., Kunert A.: „Elastomery i przemysł gumowy” (red. Parasiewicz W., Rzymiski W.M.), Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL” w Piastowie oraz Instytut Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, Piastów-Łódź 2006, str. 229.
- [9] Matayabas Jr J.C., Turner S.R.: “Polymer – Clay nanocomposites” (red. Pinnavaia T.J., Beall G.W.), Wiley Series in Polymer Science, Chichester 2000, str. 207.
- [10] Dasari A.: “Polymer nanocomposites” (red. Dasari A., Mai Y.-W., Yu Z.-Z.), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2006, str. 12.
- [11] Takahashi S., Golberg H.A., Feeney C.A. i in.: *Polymer* **2006**, 47, 3083.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.077>
- [12] Kim H., Miura Y., Macosko Ch.W.: *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 3441.
<https://doi.org/10.1021/cm100477v>
- [13] Lim J., Yeo H., Goh M. i in.: *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 2040.
<https://doi.org/10.1021/cm5044254>
- [14] Zhang B., Wang Q.: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2012**, 60, 4162.
<https://doi.org/10.1021/jf3005417>
- [15] Harrabi L., Dolez P., Vu-Khanh T. i in.: *Safety Science* **2008**, 46, 1025.
<https://doi.org/10.1016/j.ssci.2007.04.008>
- [16] Xu W., Que Hee S.S.: *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 147, 923.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.114>
- [17] Krzemińska S., Irzmańska E., Polańska K.: *Medycyna Pracy* **2011**, 62, 435.
- [18] Krzemińska S.: *Elastomery* **2014**, 18, 16.
- [19] Krzemińska S., Rzymiski W.M.: *Elastomery* **2016**, 20, 12.
- [20] Kmiotek M., Bieliński D.M., Anyszka R. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2013**, 92, 1741.
- [21] Laskowska A., Lipińska M., Zaborski M. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2010**, 89, 1459.
- [22] Maciejewska M., Walkiewicz F.: “Ionic Liquids Current State of the Art” (red. Handy S.), IntechOpen, Londyn 2015, str. 1024.
<https://doi.org/10.5772/58515>
- [23] Pawlak M.: *Technologia i Jakość Wyrobów* **2014**, 59, 82.
- [24] Oliver W.C., Pharr G.M.: *Journal of Material Science* **1992**, 6, 1564.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>

Otrzymano 12 III 2019 r.