

MARIAN ZABORSKI, JERZY RUCIŃSKI,  
DARIUSZ BIELIŃSKI

Politechnika Łódzka  
Instytut Polimerów

## Energia powierzchni wulkanizatów różniących się strukturą i gęstością sieci przestrzennej

### SURFACE ENERGY OF VULCANIZATES DIFFERING IN STRUCTURE AND NETWORK DENSITY

**Summary** — By wetting angle measurements the values of surface energy and its dispersive and polar components have been determined for vulcanizates differing in chemical structure and network density. On the example of cis-1,4-polyisoprene and butadiene-acrylonitrile rubber it has been demonstrated that the concentration of cross C-C-bonds has no effect on the surface energy of vulcanizates. But in the case of cis-1,4-polyisoprene vulcanizate with polysulfide bridges, an increase in the crosslinking density and in the sulfidization degree of network causes an increase of both the surface energy of vulcanizates and of its polar component. A similar behaviour has been observed for butadiene-styrene rubber, whereas in polar butadiene-acrylonitrile rubber the polysulfide bridges do not cause an increase in surface energy.

W literaturze podawane są zazwyczaj wartości energii powierzchni usieciowanych elastomerów, bez uwzględnienia sposobu otrzymywania badanych wulkanizatów [1–4]. Jest to podejście uproszczone, wiadomo bowiem, że podczas wulkanizacji, zwłaszcza siarką z przyspieszaczami, następuje modyfikacja chemiczna łańcuchów polimeru [5]. Wbudowanie do makrocząsteczek elastomeru grup funkcyjnych (np. tiolowych, siarczków cyklicznych i siarczkowych węzłów sieci oraz reszt przyspieszaczy), wywołuje zmianę parametru rozpuszczalności polimeru, a szczególnie jego składowej polarnej [6]. Wobec tego rodzaj i stężenie węzłów sieci powinny mieć wpływ na energię powierzchni usieciowanych elastomerów. Potwierdzeniem tej tezy mogą być obserwacje Extranda i Genta [7], którzy stwierdzili, że zarówno węzły sieci, jak i w mieszane do kauczuku składniki mieszanki gumowej wpływają na wartość kąta zwilżania wulkanizatów gliceryną. Brakuje jednak wyników badań dotyczących wpływu gęstości usieciowania i budowy chemicznej węzłów sieci na energię powierzchni elastomerów, wobec czego postanowiliśmy wypełnić tę lukę.

Znajomość energii powierzchni kauczuków i wulkanizatów jest przydatna w rozważaniach na temat wzmacniania kauczuków przez napełniacze i w rozwiązywaniu problemów dotyczących adhezji gumy do włókien chemicznych.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

Obiektem badań były kauczuki syntetyczne: cis-1,4-poliizopren (IR, Cariflex IR-305, „Shell Nederland Chemie N.V.”, Holandia), kopolimer butadienu z akrylonitrylem (NBR, Nipol F31, „Nippon Zeon Co.”, Japonia) oraz kopolimer butadienu ze styrenem (SBR, Ker 1502, Zakłady Chemiczne Oświęcim, Polska). Kauczuki sieciowane były w taki sposób, aby ich wulkanizaty różniły się stopniem usieciowania oraz budową węzłów sieci. Składy mieszanek gumowych zawiera tabela 1.

Próbki wulkanizowano w temp. 160°C w formach stalowych z płytami polerowanymi (12 klasa chropowatości), w czasie potrzebnym do wzrostu modułu przy ścinaniu o 90%. Przed pomiarami kątów zwilżania powierzchnie próbek przemywano kilkakrotnie heksanem lub etanolem, a następnie suszono.

#### Metodyka badań

Energię powierzchni oraz jej składowe dyspersyjną i polarną obliczaliśmy z pomiarów kątów zwilżania próbek wulkanizatów cieczami małowcząsteczkowymi. Charakterystykę użytych w tym celu cieczy zawiera tabela 2.

Tabela 1. SKŁADY MIESZANEK GUMOWYCH

| Składnik                                        | Części masowe |     |     |     |     |     |     |     |           |     |     |     |
|-------------------------------------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|
| Cis-1,4-poliizopren (IR)                        | 100           | 100 | 100 | 100 | —   | —   | —   | —   | —         | —   | —   | —   |
| Kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR)             | —             | —   | —   | —   | 100 | 100 | 100 | 100 | —         | —   | —   | —   |
| Kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR)       | —             | —   | —   | —   | 1,5 | —   | —   | —   | 100       | 100 | 100 | 100 |
| Nadtlenek dikumylowy (DCP)                      | 0,27—2,7      | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | 0,27—1,38 | —   | —   | —   |
| Disiarczek tetrametylotiuramu (T)               | —             | 3   | —   | —   | —   | 3   | —   | —   | —         | 3   | —   | —   |
| Kwas stearynowy                                 | —             | 1   | 1   | 1   | —   | 1   | 1   | 1   | —         | 1   | 1   | 1   |
| Tlenek cynkowy                                  | —             | 5   | 5   | 5   | —   | 5   | 5   | 5   | —         | 5   | 5   | 5   |
| Difenyloguanidyna (DPG)                         | —             | —   | —   | 1   | —   | —   | —   | 1   | —         | —   | —   | 2   |
| Merkapto-benzotiazol (MBT)                      | —             | —   | 1,5 | —   | —   | —   | 1,5 | —   | —         | —   | —   | —   |
| N-cykloheksylo-2-benzotiazolilosulfenamid (CBS) | —             | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —         | —   | 1   | —   |
| Siarka                                          | —             | —   | 3   | 1—3 | —   | —   | 3   | 1—5 | —         | —   | 2   | 2   |

Tabela 2. ENERGIA POWIERZCHNI STOSOWANYCH CIECZY (mJ/m<sup>2</sup>); DANE WEDŁUG FOWKESA [8]

| Ciecz                   | $\gamma_L^D$ | $\gamma_L^P$ | $\gamma_L^*$ |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Woda                    | 21,6         | 51,0         | 72,6         |
| Gliceryna               | 37,0         | 26,4         | 63,4         |
| Formamid                | 39,5         | 18,7         | 58,2         |
| Dijodometan             | 48,5         | 2,3          | 50,8         |
| Fosforan trikrezolowy   | 39,2         | 1,7          | 40,9         |
| $\alpha$ -Bromonaftalen | 44,6         | 0            | 44,9         |

$\gamma_L^D$ ,  $\gamma_L^P$  — składowe energii powierzchni, odpowiednio dyspersyjna i polarna;  $\gamma_L^*$  — całkowita energia powierzchni.

Technikę pomiarów kąta zwilżania, zastosowaną w niniejszej pracy opisał wcześniej J. Kuczyński [9]. Pomiaru wykonywano w temp. 20°C; błąd oznaczeń kąta zwilżania wynosił  $\pm 2^\circ$ . Sposób obliczania energii powierzchniowej i jej składowych został omówiony w kilku publikacjach [8, 10–13]. Zgodnie z pracami [8] i [10] kąt zwilżania ( $\theta$ ) ciała stałego kroplą cieczy jest określony wzorem:

$$\cos \theta = 2 (\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} / \gamma_L + I_{SL}^P / \gamma_L - 1 \quad (1)$$

gdzie:  $\gamma_{S,L}^D$  — składowa dyspersyjna energii powierzchni, przy czym indeks S odnosi się do ciała stałego, L do cieczy;  $\gamma_L$  — energia powierzchni cieczy;  $I_{SL}^P$  — parametr oddziaływań polarnych.

Znając kąt zwilżania ciała stałego kroplą cieczy niepolarnej ( $I_{SL}^P = 0$ ) można z równania (1) obliczyć wartość  $\gamma_S^D$ . Następnie, gdy pierwszy człon równania (1) jest już określony, oblicza się wartości  $I_{SL}^P$  dotyczące szeregu zastosowanych cieczy polarnych. Wg Owensa [14] i Kaelblego [15],  $I_{SL}^P$  stanowi średnią geometryczną składowych polarnych energii powierzchni obu składników układu, tj. ciała stałego i cieczy:

$$I_{SL}^P = 2 (\gamma_S^P \gamma_L^P)^{1/2} \quad (2)$$

Inne podejście zaprezentował Wu [16–19]. Uważa on, że parametr oddziaływań niedispersyjnych jest średnią harmoniczną składowych polarnych napięć powierzchniowych.

W literaturze częściej są przytaczane dane, wynikające z obliczeń średniej geometrycznej, uważa się je bowiem za dokładniejsze i bardziej wiarygodne [20]. Potwierdziły to również nasze badania; np. składowa polarna napięcia powierzchniowego NBR, obliczona ze wzoru (2), wynosi  $4,6 \pm 2,1$  mJ/m<sup>2</sup>, obliczona zaś ze średniej harmonicznnej —  $4,1 \pm 4,5$  mJ/m<sup>2</sup>. W związku z tym korzystaliśmy ze średniej geometrycznej, obliczając energię powierzchniową wulkanizatów z zależności [8]:

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P \quad (3)$$

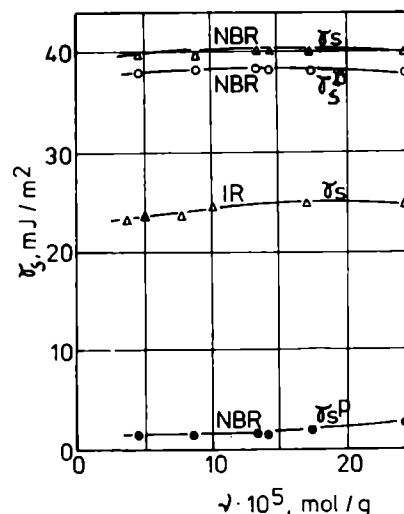
Gęstość usieciowania kauczków obliczaliśmy z pomiarów pęcznienia równowagowego wulkanizatów w toluenie lub benzenie, wykorzystując w tym celu wzór Flory'ego-Rehnera [21].

#### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W celu ustalenia wpływu gęstości sieci przestrzennej wulkanizatów na energię ich powierzchni, posłużyliśmy się cis-1,4-poliizoprenem oraz kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym, usieciowanymi nadlenkiem dikumylowym. Chodziło o to, aby nie zmieniać jednocześnie dwóch parametrów, co miałyby miejsce w wypadku zastosowania różnych stężeń siarki, tworzącej wiązania poprzeczne i mostki polisulfidowe o dużej składowej polarnej. Tego zaktócenia nie powodowały wiązania poprzeczne C—C, których stężenie regulowaliśmy ilością DCP dodanego do kauczuku.

Rys. 1. ilustruje zależność energii powierzchni IR i NBR od ich gęstości usieciowania. Składowa polarna energii powierzchni wulkanizatów cis-1,4-poliizoprenu okazała się po-

mijalnie mała (0,1–0,4 mJ/m<sup>2</sup>), stąd też na rys. 1 nie ma odpowiedniej krzywej. Nie ma również krzywej składowej dyspersyjnej IR, która w tym wypadku pokrywa się z krzywą całkowitej energii powierzchniowej  $\gamma_S$ . Jak widać na rysunku 1, wzrost gęstości usieciowania wiązaniami C—C nie wywiera istotnego wpływu na energię powierzchni wulkanizatów cis-1,4-poliizoprenu. To samo stwierdzenie można



Rys. 1. Wpływ gęstości usieciowania ( $\nu$ ) na energię powierzchni ( $\gamma_S$ ) nadlenkowych wulkanizatów kauczków izoprenowego (IR) i butadienowo-akrylonitrylowego (NBR);  $\gamma_S$  — energia powierzchniowa,  $\gamma_S^D$  — składowa dyspersyjna energii powierzchni,  $\gamma_S^P$  — składowa polarna energii powierzchni.

odnieść do kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, dodając, że wbrew oczekiwaniom, składowa polarna energii powierzchni wulkanizatów NBR jest niewielka i nie ona decyduje o tym, iż wulkanizaty NBR mają energię powierzchni niemal 2 razy większą od  $\gamma_S$  usieciowanego kauczuku izoprenowego; zjawisko to jest spowodowane dużymi wartościami składowej dyspersyjnej.

W dalszym toku pracy podjęliśmy badania wpływu budowy chemicznej węzłów sieci na energię powierzchni cis-1,4-poliizoprenu i kauczuku butadienowo-styrenowego. Wulkanizaty różniące się budową sieci przestrzennej otrzymaliśmy, stosując odpowiednie układy wulkanizacyjne [22]:

- DCP (wiązania poprzeczne C—C);
- T (wiązania C—C, C—S—C, C—S<sub>x</sub>—C);
- siarkę z MBT lub CBS (mostki S<sub>x</sub>, gdzie x = 3–4);
- siarkę z DPG (mostki polisulfidowe, x > 4).

Ilości substancji sieciujących były dobrane tak, aby wszystkie wulkanizaty miały jednakową gęstość usieciowania, co oczywiście można było osiągnąć z pewnym przybliżeniem ( $\nu = 15\text{--}18 \cdot 10^{-5}$  mol/g).

Tabela 3 zawiera wartości energii powierzchni kauczków zwulkanizowanych wymienionymi wyżej układami sieciującymi. Jak wynika z danych przytoczonych w tej tabeli, składowa dyspersyjna energii powierzchni cis-1,4-poliizoprenu nie zależy od rodzaju węzłów sieci (różnice między wartościami  $\gamma_S^D$  nie przekraczające w tym wypadku 3 mJ/m<sup>2</sup>, są mało istotne), natomiast składowa polarna rośnie w wyniku

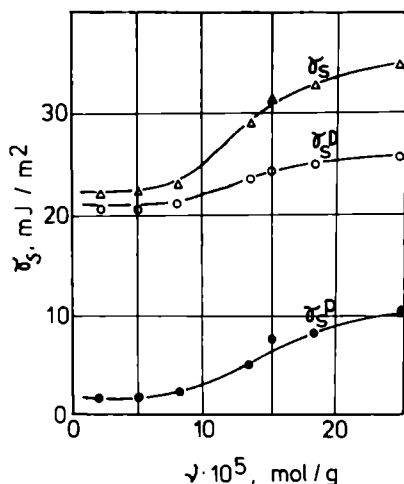
Tabela 3. ENERGIA POWIERZCHNI WULKANIZATÓW, mJ/m<sup>2</sup>

| Rodzaj kauczuku i składowe energii powierzchni | IR           |              |            | SBR          |              |            | NBR          |              |            |
|------------------------------------------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|
|                                                |              |              |            |              |              |            |              |              |            |
|                                                | $\gamma_S^D$ | $\gamma_S^P$ | $\gamma_S$ | $\gamma_S^D$ | $\gamma_S^P$ | $\gamma_S$ | $\gamma_S^D$ | $\gamma_S^P$ | $\gamma_S$ |
| Układ sieciujący                               |              |              |            |              |              |            |              |              |            |
| DCP                                            | 24,1         | 0,1          | 24,2       | 30,2         | 0,0          | 30,2       | 37,1         | 2,3          | 39,4       |
| T                                              | 21,9         | 0,9          | 22,8       | 30,6         | 1,8          | 32,3       | 37,1         | 2,5          | 39,6       |
| S <sub>8</sub> +MBT (CBS)                      | 22,0         | 6,7          | 28,7       | 27,6         | 2,6          | 30,0       | 29,9         | 4,4          | 34,3       |
| S <sub>8</sub> +DPG                            | 24,7         | 8,0          | 32,7       | 34,3         | 3,7          | 38,0       | 31,6         | 4,6          | 36,2       |

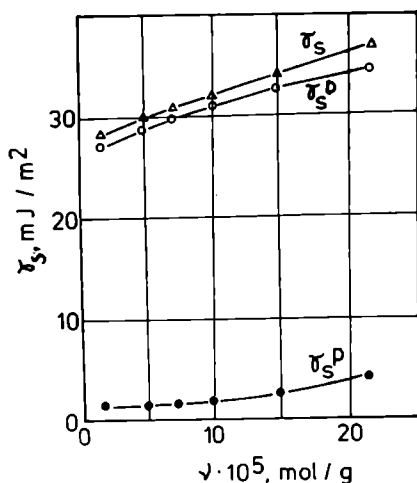
zwiększenia się siarczkowości wiązań poprzecznych jak również modyfikacji chemicznej łańcuchów kauczuku. Dzięki zmianie  $\gamma_S^P$  wzrasta również łączna energia powierzchni wulkanizatów  $\gamma_S$ .

Obraz ten jest mniej wyraźny w wypadku wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego. Wprawdzie składowa polarna  $\gamma_S^P$  rośnie od zera do 3,7 mJ/m<sup>2</sup>, ale znaczny wzrost  $\gamma_S$  wywołuje tylko wulkanizacja za pomocą siarki z difenyloguanidyną (mostki polisulfidowe).

W polarnym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym (NBR) mostki mono-, di- i polisulfidowe nie przyczyniają się do wzrostu energii powierzchni wulkanizatów, w związku z czym wyeliminowaliśmy ten kauczuk z dalszych badań,



Rys. 2. Wpływ gęstości usieciowania ( $\nu$ ) na energię powierzchni ( $\gamma_S$ ) wulkanizatów siarkowych ( $S_8 + DPG$ ) cis-1,4-poliizoprenu



Rys. 3. Wpływ gęstości usieciowania ( $\nu$ ) na energię powierzchni ( $\gamma_S$ ) wulkanizatów siarkowych ( $S_8 + DPG$ ) kauczuku butadienowo-styrenowego

zmierzających do ustalenia wpływu stężenia mostków polisulfidowych ( $S_8 + DPG$ ) na energię powierzchni gumy. Okazało się, że ze wzrostem gęstości usieciowania zwiększają się składowe energii powierzchni wulkanizatów cis-1,4-poliizoprenu (rys. 2) i kauczuku butadienowo-styrenowego (rys. 3), a tym samym wzrasta  $\gamma_S$ .

Z danych rys. 1 i 2 wynika że energia powierzchni  $\gamma_S$  wulkanizatów siarkowych cis-1,4-poliizoprenu o gęstości usie-

ciowania  $25 \cdot 10^{-5}$  mola/g jest większa od energii powierzchni wulkanizatów nadtlenkowych z podobną gęstością usieciowania o 10 mJ/m<sup>2</sup>, tj. o 40%. Jeszcze większa różnica występuje między składowymi polarnymi energiami;  $\gamma_S^P$  kauczuku izoprenowego zwulkanizowanego siarką z difenyloguanidyną rośnie wraz z gęstością usieciowania od 2 do 10 mJ/m<sup>2</sup>, podczas gdy składowa polarna kauczuku usieciowanego nadtlenkiem dikumylowym jest, jak już wspominaliśmy, bliska zeru (0,1–0,4 mJ/m<sup>2</sup>). Zmiany  $\gamma_S^P$  wulkanizatów siarkowych SBR są mniejsze niż w wypadku wulkanizatów IR. W wyniku wzrostu gęstości wiązań poprzecznych powstających w SBR z udziałem siarki składowa polarna energia powierzchni zwiększa się od 1,5 do 4 mJ/m<sup>2</sup> (rys. 3). Jednocześnie składowa dyspersyjna  $\gamma_S^D$  oraz całkowita energia powierzchni  $\gamma_S$  wzrastają o ponad 25% w stosunku do kauczuku nieusieciowanego.

## WNIOSKI

Stężenie wiązań poprzecznych C—C nie wywiera wpływu na energię powierzchni wulkanizatów IR i NBR. Energia powierzchni nadtlenkowych wulkanizatów cis-1,4-poliizoprenu wynosi około 25 mJ/m<sup>2</sup>, a składowa polarna jest bliska zeru (0,1–0,4 mJ/m<sup>2</sup>). Kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy usieciowany DCP charakteryzuje się energią powierzchni wynoszącą 40 mJ/m<sup>2</sup> i składową polarną ok. 2 mJ/m<sup>2</sup>.

Zaobserwowaliśmy wpływ budowy węzłów sieci na energię powierzchni wulkanizatów IR i SBR. Wzrost stężenia polisulfidowych węzłów sieci pociąga za sobą znaczne zwiększenie energii powierzchni tych wulkanizatów, a zwłaszcza jej składowej polarnej. Wulkanizat siarkowy cis-1,4-poliizoprenu o gęstości usieciowania  $25 \cdot 10^{-5}$  mola/g ma energię powierzchni 35 mJ/m<sup>2</sup>, tj. o 13 mJ/m<sup>2</sup> większą niż ten sam kauczuk słabo usieciowany ( $\nu = 1 \cdot 10^{-5}$  mola/g). Udział składowej polarnej rośnie przy tym z powiększaniem gęstości usieciowania od 2 do 10 mJ/m<sup>2</sup>.

Wpływ stężenia polisulfidowych węzłów sieci na energię powierzchni wulkanizatów SBR jest nieco mniejszy. W tym wypadku  $\gamma_S$  wzrasta z 28 do 38 mJ/m<sup>2</sup>, zaś  $\gamma_S^P$  od 1,5 do 4 mJ/m<sup>2</sup>.

Praca stanowiąca przedmiot niniejszego artykułu została wykonana w ramach C.P.B.P. 01.14.

## LITERATURA

1. Barton A. F. M.: „CRC Handbook of Solubility Parameters and Cohesion Parameters”, CRC Press, Florida 1985, str. 427.
2. Lee M. C. H.: J. Appl. Polym. Sci. 1987, 33, 2473.
3. Wu S.: J. Macromol. Sci. 1974, C10, 1.
4. Förster F., Springer J.: Metalloberfläche 1986, 40, 10.
5. Ślusarski L., Michalak J.: Polimery 1980, 25, 130.
6. Ślusarski L., Michalak J.: Polimery 1985, 30, 62.
7. Extrand C. W., Gent A. N.: Rubber Chem. Technol. 1988, 61, 688.
8. Fowkes F. M.: Ind. Eng. Chem. 1964, 56, 40.
9. Kuczyński J.: Polimery 1990, 35, 219.
10. Girifalco L. A., Good R. J.: J. Phys. Chem. 1957, 61, 904.
11. Good R. J.: J. Colloid Inter. Sci. 1977, 59, 398.
12. Dalal E. N.: Langmuir 1987, 3, 1009.
13. Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: Polimery 1987, 32, 269.
14. Owens D. K., Wendt R. C.: J. Appl. Polymer Sci. 1969, 13, 1741.
15. Kaelble D. H., Uy K. C.: J. Adhesion 1970, 2, 50.
16. Wu S.: J. Phys. Chem. 1970, 74, 632.
17. Wu S.: J. Polymer Sci. 1971, C34, 19.
18. Wu S.: J. Colloid Inter. Sci. 1979, 71, 605; 1980, 73, 590.
19. Wu S.: „Polymer Interface and Adhesion”, M. Dekker, Nowy Jork 1982.
20. Tsutsumi K., Abe Y.: Colloid Polymer Sci. 1989, 267, 637.
21. Flory P. J., Rehner J.: J. Chem. Phys. 1943, 11, 512.
22. Ślusarski L.: Rozprawa Naukowa Nr 86, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, nr 504, Łódź 1986.

Otrzymano 10 IX 1990 r.