

Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Rozprawa doktorska

**WPLYW SEGREGACJI POWIERZCHNIOWEJ
SKŁADNIKÓW NA WŁAŚCIWOŚCI UKŁADÓW
ELASTOMEROWYCH**

Piotr Głąb

Promotor:
prof. Ludomir Ślusarski

Praca przedłożona Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej w celu
uzyskania stopnia doktora

ŁÓDŹ 2005

Badania wstępne do rozprawy doktorskiej wykonane zostały w ramach projektu badawczego PBZ-KBN 013/T08/39 „Nonokompozyty polimerowe – struktura i właściwości powierzchniowe i objętościowe”, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych

Główna część prac badawczych wykonana została w ramach grantu promotorskiego KBN 0641 T08/2002/23 „Wpływ segregacji powierzchniowej składników na właściwości układów elastomerowych”, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych

Pragnę złożyć podziękowania Pani mgr inż. Katarzynie Maciejewskiej za znaczny wkład pracy eksperymentalnej w niniejszą rozprawę doktorską, który wniosła Pracą maderską pt. „Migracja i segregacja powierzchniowa oktakozanu w matrycy kauczuku butadienowo-styrenowego”

Pragnę również podziękować firmie Borland Software Corporation za udostępnienie wersji edukacyjnej pakietu Borland Delfi 7 Personal, który posłużył mi do stworzenia oprogramowania do analizy danych pomiarowych

SPIS TREŚCI

Spis stosowanych skrótów i symboli.....	4
1. Wstęp.....	6
2. Przegląd literatury.....	8
2.1. Zjawisko migracji i segregacji powierzchniowej składników mieszanek gumowych.....	8
2.2. Zależność szybkości migracji od budowy chemicznej i struktury substancji małowcząsteczkowej oraz kompozycji układu elastomerowego	11
2.2.1. Wpływ ciężaru cząsteczkowego na szybkość migracji	11
2.2.2. Wpływ struktury fizycznej polimeru na zjawisko migracji	13
2.2.3. Wpływ oddziaływań cząsteczek substancji migrującej z polimerem na zjawisko migracji	15
2.2.4. Wpływ napelniaczy na zjawisko migracji.....	16
2.3. Zależność szybkości migracji od temperatury	20
2.4. Metody badania dyfuzji substancji małowcząsteczkowych w polimerach	21
2.4.1. Metody badania wykwitania - migracji powierzchniowej.....	21
2.4.2. Metody badania dyfuzji substancji stałych w ośrodku polimerowym.....	24
2.5. Opis teoretyczny zjawiska dyfuzji w polimerach.....	30
2.6. Siły napędowe wykwitania.....	35
2.7. Wpływ wykwitania na tarcie elastomerów.....	38
2.8. Podsumowanie przeglądu literatury.....	40
3. Cel pracy	41
4. Obiekty badań.....	42
5. Metody badań	46
5.1. Oznaczanie gęstości usieciowania wulkanizatów	46
5.2. Spektroskopia w podczerwieni – FTIR-IRS.....	46
5.3. Mikroskopia sił atomowych - AFM	46
5.4. Nanoindentacja	47
5.5. Oznaczanie właściwości tribologicznych	47
5.6. Dynamiczna kalorymetria różnicowa - DSC.....	50
6. Wyniki badań i ich dyskusja	51

6.1. Badania segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych w kauczuku butadienowo-styrenowym	51
6.1.1. <i>Opracowanie metody badania segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych w układach elastomerowych</i>	<i>53</i>
6.1.2. <i>Opracowanie metody oznaczania rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowych w wulkanizatach</i>	<i>65</i>
6.1.3. <i>Wpływ długości łańcucha alifatycznego substancji małowcząsteczkowej na wartość jej współczynnika dyfuzji i szybkość migracji w wulkanizatach kauczuku butadienowo-styrenowego</i>	<i>72</i>
6.1.4. <i>Wpływ gęstości usieciowania elastomeru i stężenia substancji małowcząsteczkowej na jej współczynnik dyfuzji i szybkość migracji</i>	<i>78</i>
6.1.5. <i>Wpływ szybkości migracji na morfologię wykwitów</i>	<i>83</i>
6.1.6. <i>Podsumowanie wyników badań migracji</i>	<i>85</i>
6.2. Badania efektów tribologicznych wywołanych przez wykwitanie	87
6.2.1. <i>Wpływ długości łańcucha alifatycznego substancji małowcząsteczkowych na współczynnik tarcia wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego</i>	<i>87</i>
6.2.2. <i>Wpływ grubości wykwitu substancji małowcząsteczkowej na właściwości tribologiczne usieciowanego SBR</i>	<i>93</i>
6.2.3. <i>Wpływ podłoża (gęstości usieciowania elastomeru) na charakterystykę tribologiczną elastomeru</i>	<i>97</i>
6.2.4. <i>Zmiany dynamiki procesów tribologicznych wywołane poprzez wykwit i ich konsekwencje</i>	<i>102</i>
6.2.5. <i>Podsumowanie wyników badań tribologicznych</i>	<i>107</i>
7. Wnioski	108
8. Streszczenie	109
9. Literatura cytowana	111
10. Spis własnych publikacji i prezentacji konferencyjnych	118
10.1. <i>Publikacje będące wynikiem badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej</i>	<i>118</i>
10.2. <i>Publikacje spoza zakresu tematyki rozprawy doktorskiej</i>	<i>119</i>
11. Załączniki	122
11.1. <i>Załącznik 1 – Analiza widm siły tarcia [V, XI]</i>	<i>122</i>
11.2. <i>Załącznik 2 – Oznaczanie parametrów Hugginsa</i>	<i>127</i>

11.3. Załącznik 3 – Opis rozwiązania drugiego prawa Ficka metodą elementów skończonych.....	130
12. Spis tabel i rysunków	134
12.1. Spis tabel.....	134
12.2. Spis rysunków	134

Spis stosowanych skrótów i symboli

Tabela 1. Wielkości fizyczne

Symbol / skrót	Jednostka	opis
$\langle v \rangle$	m/s	Średnia szybkość poruszania się cząsteczek penetranta w polimerze
a		Aktywność
AF	N	Amplituda zmian siły tarcia
C	mol/dm ³	Stężenie
C _s	mmol/dm ³	Granica rozpuszczalności
D	cm ² /s	Współczynnik dyfuzji
d	g/cm ³	Gęstość
d _p	μm	Średnia głębokość penetracji promieniowania elektromagnetycznego w materię
E	MPa	Moduł mechaniczny
E		Ilość substancji wyekstrahowanych rozpuszczalnikiem
E	j. u.	Energia rozproszona podczas tarcia
E _a	J/mol	Energia aktywacji
f		Funkcyjność węzłów sieci
I _x	j. u.	Intensywność pasma x
J	mol/(m ² s)	Strumień masy
k	cm ⁴ /s ²	Stała charakterystyczna dla dyfuzji rozpuszczalnika w polimerze
M	g/mol	Ciężar cząsteczkowy
m	g	Masa
M _n	g/mol	Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy
n		Czynnik wykładniczy
N	N	Nacisk
p	MPa	Ciśnienie
Q _v		Objętościowe pęcznienie równowagowe
Q _w		Wagowe pęcznienie równowagowe
R	J/(Kmol)	Uniwersalna stała gazowa
R ₀	J/cm	Graniczna różnica gęstości energii kohezji polimer – rozpuszczalnik wg Hansena
R _a	J/cm	Różnica gęstości energii kohezji polimer – rozpuszczalnik wg Hansena
RED		Względna różnica energii wg Hansena
S	J/K	Entropia
S		Symetria drgania "stick-slip"
T	N	Siła tarcia
t	s	Czas
T _A	N	Składowa adhezyjna siły tarcia
T _g	°C	Temperatura zeszklenia
T _H	N	Składowa histerezyjna siły tarcia
T _i	°C	Temperatura topnienia
V	m ³	Objętość
V _r		Udział objętościowy polimeru w spęcznionej próbce
x _B	μm	Grubość wykwit
ΔH	J/mol	Entalpia topnienia
α _c		Stopień usieciowania
β	dm ³ /mol	Parametr opisujący wpływ gęstości usieciowania na oddziaływanie polimeru z rozpuszczalnikiem wg Hugginsa
δ	J ^{0.5} /cm ^{0.5}	Parametr rozpuszczalności
δ _D	J ^{0.5} /cm ^{0.5}	Składowa dyspersyjna parametru rozpuszczalności
δ _H	J ^{0.5} /cm ^{0.5}	Składowa oddziaływań wodorowych parametru rozpuszczalności
δ _p	J ^{0.5} /cm ^{0.5}	Składowa polarna parametru rozpuszczalności
λ		Odkształcenie próbki
μ		Potencjał chemiczny
μ		Parametr Hugginsa opisujący oddziaływanie polimeru z rozpuszczalnikiem

Tabela 1. c.d.

Symbol / skrót	Jednostka	opis
μ		Współczynnik tarcia
μ_0		Parametr oddziaływań nieusieciowanego polimeru z rozpuszczalnikiem wg Hugginsa
ν	Hz	Częstotliwość
σ	MPa	Naprężenie

Tabela 2. Substancje chemiczne

Skrót	Opis
BHT	2,6-t-butylo-p-krezol/ B utylo H ydroksy T oluen
CBS	N-Cykloheksylo-2-benzotiazolilo-sulfenamid
EPDM	Poli(etylen-co-propylen-co-dien)/ kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy
HPPD	N-(1,3-dimetylobutylo)-N'-fenylo-p-fenilenodiamina
IPPD	N-izopropylo-N'-fenylo-p-fenilenodiamina
IR	Cis-1,4-poliizopren/kauczuk izoprenowy
NR	Cis-1,4-poliizopren/kauczuk naturalny
PDMS	Polidimetylosiloksan
PE	Polietylen
PEG	Poli(tlenek etylenu)/Poli(glikol etylenowy)
PET	Poli(tereftalan etylenu)
PS	Polistyren
PU	Poliuretan
PVC	Poli(chlorek winylu)
SBR	Poli(butadien-co-styren)/kauczuk butadienowo-styrenowy

Tabela 3. Inne skróty

Skrót	Opis
ARXPS	Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy - spektroskopia fotoelektronów indukowanych promieniowaniem rentgenowskim z regulowanym kątem padania promieniowania X
ATR	Attenuated Total Reflectance – metoda wielokrotnego całkowitego odbicia
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy – konfokalna mikroskopia skaningowa
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy – metoda analizy rozproszonego promieniowania podczerwonego
DSC	Dynamiczna kalorymetria różnicowa
FEM	Metoda elementów skończonych
FFT	Szybka transformacja Fouriera
FTIR	Fourier Transform InfraRed Spectroscopy – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
IRS	Internal Reflection Spectroscopy – spektroskopia całkowitego wewnętrznego odbicia
NRA	Nuclear Reaction Analysis – metoda analizy następczych reakcji jądrowych
PALS	Positron Anihilation Lifetime Spectroscopy – spektroskopia czasu anihilacji pozytonów
PAS	PhotoAcoustic Spectroscopy – spektroskopia fotoakustyczna
phr	Jednostka stężenia w recepturach mieszanek gumowych oznacza liczbę części wagowych składnika na 100 części wagowych kauczuku
PIXE	Proton-Induced X-ray Emission – rentgenowska analiza emisyjna ze wzbudzeniem protonowym
QENS	Quasi-Elastic Neutron Scattering – quasi-elastyczne rozpraszanie neutronów
RBS	Rutherford BackScattering – analiza energetyczna rozproszonych jonów o dużych energiach
RMS	Średnie odchylenie kwadratowe od poziomu powierzchni– miara chropowatości
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy – spektroskopia fotoelektronów indukowanych promieniowaniem rentgenowskim

1. Wstęp

Zjawisko migracji i segregacji powierzchniowej składników mieszanek gumowych znane jest w technologii kauczuku i gumy jako wykwitanie. Zjawisko to ma charakter dyfuzyjny i zachodzi ilekroć przekroczona zostanie granica rozpuszczalności substancji małocząsteczkowej w polimerze. Aby migracja mogła zachodzić, substancja migrująca musi być rozpuszczalna, przynajmniej w niewielkim stopniu w polimerze [1]. Oczywiście zjawisko migracji nie ogranicza się jedynie do substancji małocząsteczkowych, migrować mogą oligomery jak również polimery [2]. Podstawowym czynnikiem ograniczającym migrację jest rozpuszczalność, wynika to z dyfuzyjnego charakteru zjawiska.

Zjawisko migracji zwykło się wykorzystywać do ochrony przeciwstarzeniowej wyrobów gumowych [3]. Migrujące na powierzchnię wulkanizatu antyutleniacze fizyczne i chemiczne tworzą warstwę izolującą gumę od niszczącego działania występujących w otoczeniu tlenu i ozonu. Fizycznymi antyutleniaczami są woski parafinowe i izoparafinowe. Ochrona, w przypadku wykorzystywania tego typu substancji polega wyłącznie na barierowym działaniu powstałej warstwy wykwitu [4]. Działanie chemicznych antyutleniaczy jest zaś procesem bardziej kompleksowym. W pierwszej fazie cząsteczki antyutleniacza reagują z ozonem, dzieje się tak dzięki temu, że ich reaktywność względem ozonu jest o wiele większa niż reaktywność wiązań podwójnych $>C=C<$, obecnych w makrocząsteczkach kauczuku. Zaś produkty utlenienia antyutleniacza tworzą na powierzchni gumy warstwę ochronną, działającą podobnie jak warstwa fizycznego antyutleniacza. W przeciwieństwie do antyutleniaczy fizycznych, uszkodzenie warstwy ochronnej antyutleniacza chemicznego nie powoduje utraty ochrony, gdyż warstwa ta w miejscu pęknięcia może się odbudować [4].

Kolejnym przykładem - jakkolwiek osamotnionym - wykorzystania zjawiska migracji w technologii gumy jest produkt handlowy PROAID[®]LCF firmy AKROCHEM. PROAID[®]LCF jest estrem metylowym kwasu 12-hydroksy-oktadekanowego, który migrując na powierzchnię większości kauczuków ogólnego stosowania tworzy nieoleistą warstwę smarną obniżając tym samym współczynnik tarcia [5].

Zjawisko migracji budzi zainteresowanie również poza technologią gumy, głównie w medycynie. Migracja leków z matrycy polimerowej na jej powierzchnię pozwala uzyskać systemy dostarczające i dozujące lek w miejscu i ilości adekwatnej do zapo-

trzebowania [6], a co eliminuje konieczność jego częstego podawania. Najlepszym dowodem ogromnego zapotrzebowania na badania w tym zakresie jest wydawanie już od 1984 roku czasopisma poświęconego jedynie temu zagadnieniu *Journal of Controlled Release* przez wydawnictwo ELSEVIER.

Migracja jak każde zjawisko może również pociągać za sobą konsekwencje negatywne. Powstawanie warstwy wykwitów na powierzchni mieszanki gumowej powoduje zmniejszenie się kleistości konfekcyjnej, a co bardziej istotne zmniejszenie adhezji do materiałów wzmacniających (kord, tkaniny) [7] co z kolei znacznie utrudnia przetwórstwo. Obecność wykwitów na powierzchni gotowego wyrobu może być niepożądana również ze względów estetycznych (zmatowienie powierzchni), zmuszając producenta do ich usuwania, np. firma GOODYEAR opatentowała w roku 1995 metodę zmywania wykwitów mieszaniną heptanu i izo-heptanu [8], metoda wydaje się absurdalna i nader niebezpieczna ale z pewnością dobrze obrazuje desperację autorów. Innym przykładem walki z migracją jest opatentowana przez firmę SCHLEGEL w roku 2003 metoda polegająca na wytworzeniu warstwy kauczuku butylowego lub bromobutylowego na gotowym wyrobie gumowym [9]. Warstwa ta ma zapobiegać pojawianiu się na powierzchni wyrobu wykwitów, działać jako bariera dla migrującej substancji – tego rodzaju działanie zaobserwowano już wcześniej w przypadku innych elastomerów [10]. Pojawienie się wykwitów barwnika na powierzchni kolorowej gumy może być równie uciążliwym problemem ze względów estetycznych, np. migracja barwnika z podeszwy obuwia [11].

Na pograniczu technologii gumy i medycyny w sektorze wyrobów medycznych, szczególnie w przypadku wyrobów maczanych (prezerwatywy, rękawiczki chirurgiczne) pojawia się problem migracji nitrozoamin [12] i oligo/polipeptydów [13], wywołujących podrażnienia i alergię u użytkowników.

Oczywiście również w kłopotach technologia gumy nie jest osamotniona. Problemy związane z migracją substancji organicznych z materiałów opakowaniowych do wody [14], żywności [15] czy kosmetyków lub leków [16] stanowią nadal wyzwanie dla producentów i przetwórców plastomerów.

Wydaje się oczywiste, że obecność wykwitów na powierzchni gumy powinna wywierać wpływ na charakterystykę tribologiczną wyrobu (tarcie i zużycie), jednak poza wspomnianym wcześniej preparatem PROAID[®]LCF [5] opublikowanych wyników badań zajmujących się tym zagadnieniem jest bardzo niewiele.

2. Przegląd literatury

2.1. Zjawisko migracji i segregacji powierzchniowej składników mieszanek gumowych

Pod pojęciem migracji w układach polimerowych kryje się wiele zjawisk o charakterze dyfuzyjnym:

- wypacanie się plastyfikatorów i zmiękczaczy na powierzchnię polimeru, np. wypacanie się ftalanów z poli(chlorku winylu) (PVC) [17],
- migracja pozostałości monomerów z polimeru, np. migracja chlorku winylu z PVC [18],
- wypłukiwanie substancji organicznych z polimerów, np. wymywanie antyutleniaczy przez wodę z polietylenu (PE) [14],
- migracja lotnych substancji organicznych z powłok polimerowych, np. uwalnianie resztek rozpuszczalników z farb [19],
- samoorganizacja kopolimerów blokowych, np. samoorganizacja kopolimeru triblokowego styrenu z izobutylenem - PS-b-PIB-b-PS [20],
- migracja barwników do warstwy wierzchniej polimerów, np. barwienie powierzchniowe PE barwnikami tłuszczowymi [21],
- migracja makrocząsteczek polimerów w stopach i roztworach, np. do powierzchni roboczych urządzeń przetwórczych [22],
- migracja jednego z polimerów z mieszaniny podczas przetwórstwa, np. migracja kopolimeru etylenu z bezwodnikiem maleinowym (PE-co-MA) na powierzchnię PE [23],
- migracja małych cząsteczkowych składników mieszanek gumowych między polimerami w mieszaninach fizycznych, np. migracja substancji sieciujących między kauczukiem butylowym (IIR) a butadienowo-styrenowym (SBR) [24], czy też z fazy nieusieciowanej kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) do fazy usieciowanej (próby stosowania regeneratu gumowego) [25],
- wykwitanie substancji małych cząsteczkowych, które występują w stanie stałym w temperaturze użytkowania wyrobu, np. migracja powierzchniowa wosków w elastomerach [3].

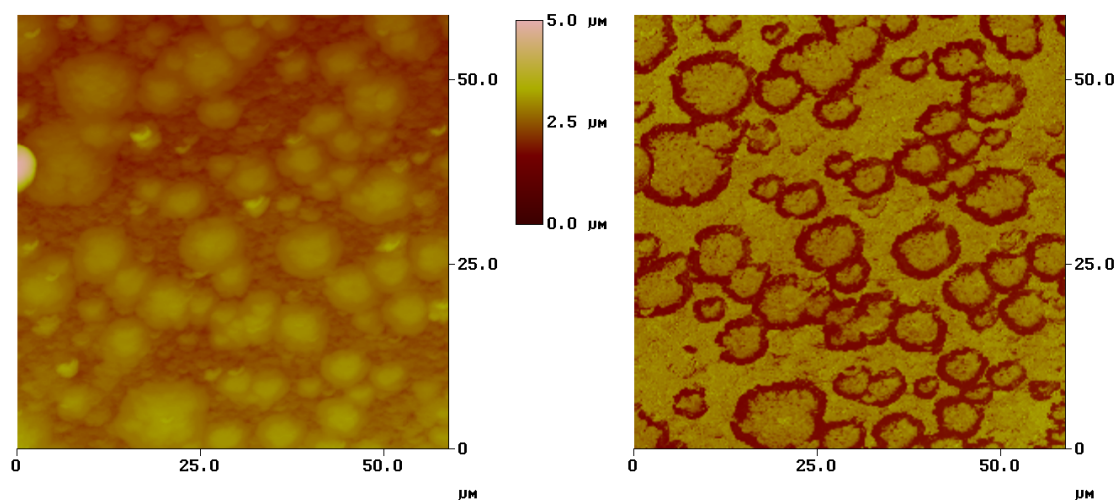
Biorąc pod uwagę powyższe przykłady, postanowiłem uściślić czym będę się zajmował. Przedmiotem mojego zainteresowania jest ostatni przytoczony przypadek, tj.

wykwitanie. Nazwa tego zjawiska pochodzi od tworzących się na powierzchni gumy bądź mieszanki gumowej struktur „kwiatopodobnych”. „Kwieciste” struktury obserwować można za pomocą technik mikroskopowych, przykład takiej obserwacji ilustruje rysunek 1.

Zjawisko wykwitania dotyczy substancji małowcząsteczkowych lub oligomerycznych spełniających następujące kryteria:

- substancje małowcząsteczkowe będące ciałami stałymi w temperaturze użytkowania wyrobu gumowego,
- rozpuszczalność substancji małowcząsteczkowej w elastomerze lub możliwość jej rozpuszczenia w układzie polimerowym w temperaturze przetwórstwa, tzn. podwyższonej (np. temperaturze wulkanizacji 140 – 180°C).

W technologii gumy równie często jak zjawisko wykwitania spotykane jest zjawisko wypacania. Główna różnica polega na tym że wykwitają ciała stałe a wypacają się ciecz, a co za tym idzie wykwitanie jest zjawiskiem nieodwracalnym podczas gdy wypacanie jest odwracalne.



Rysunek 1. Obraz wykwitania występującego na powierzchni gumy stosowanej do produkcji amortyzatorów, uzyskany techniką mikroskopii sił atomowych (AFM, badania własne); po lewej – obraz topograficzny, po prawej – obraz w kontraście fazowym (tzw. „phase image”)

Przykłady takich substancji i ich rolę w mieszance gumowej i/lub gotowym wyrobie gumowym zestawilem w tabeli 4.

Tabela 4. Przykłady substancji wykwitających z mieszanek gumowych i ich wulkanizatorów

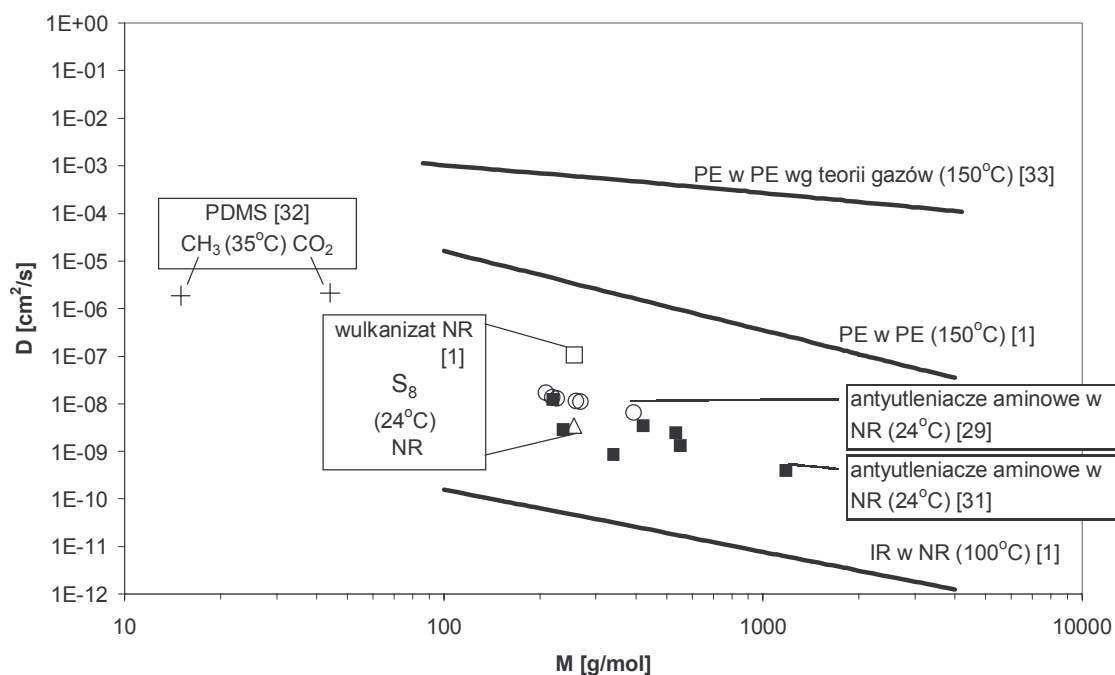
Substancja/klasa związków chemicznych	Przykłady	Rola w mieszanke lub wulkanizacie	Źródło
Wosk parafinowy (liniowe alkany)	Wosk polietylenowy	Antyutleniacz fizyczny	[3, 26]
Wosk izoparafinowy (rozgałęzione alkany)	Wosk polipropylenowy	Antyutleniacz fizyczny	[3, 26]
Poli(tlenek etylenu)	Carbowax	Zmiękcacz	[27]
Aminy aromatyczne	IPPD, BHT, HPPD	Antyutleniacz chemiczny	[28, 29]
Siarka		Substancja sieciująca	[1]
Kwasy tłuszczowe	Kwas stearynowy Kwas palmitynowy	Aktywator Smar wewnętrzny (poprawia płynięcie)	[26]
Mydła	Sole Zn i Ca kwasu stearynowego lub palmitynowego	Smar wewnętrzny (poprawia płynięcie)	[26]
Alkohole tłuszczowe	1-dodekanol	Smar wewnętrzny (poprawia płynięcie)	[26]
Estry kwasów tłuszczowych	Stearynian metylu PROAID [®] LCF	Zmiękcacz Smar stały na powierzchni gumy	[5]

Powyższe przykłady, podane w tabeli 4 wskazują, iż substancje wykwitające różnią się między sobą budową chemiczną jak i ciężarem cząsteczkowym, co z całą pewnością musi znaleźć odzwierciedlenie w ich zdolności do migracji. Omówieniu tychże zależności poświęcę kolejny podrozdział.

2.2. Zależność szybkości migracji od budowy chemicznej i struktury substancji małowcząstkowej oraz kompozycji układu elastomerowego

2.2.1. Wpływ ciężaru cząsteczkowego na szybkość migracji

Hipoteza o zmniejszaniu się szybkości dyfuzji wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego intuicyjnie wydaje się być słuszną. Opis teoretyczny zależności współczynnika dyfuzji (D) od ciężaru cząsteczkowego w przypadku gazów jest znany jako teoria kinetyczna gazów. Teoria ta przewiduje, że współczynnik dyfuzji jest proporcjonalny do średniej szybkości cząsteczek, która maleje wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego, zgodnie z rozkładem Maxwella-Boltzmana ($c \sim M^{-1/2}$) [30]. W literaturze przedmiotu można znaleźć empiryczne zależności opisujące zmiany współczynnika dyfuzji w polimerach, w funkcji ciężaru cząsteczkowego penetranta, np. dyfuzja oligoetylenów w polietylenie (PE) czy oligoizoprenów w kauczuku naturalnym (NR) [1]. Analogiczną zależność uzyskano w przypadku antyutleniaczy aminowych migrujących w matrycy NR [29, 31], co zbiorczo zaprezentowałem na rysunku 2.



Rysunek 2. Zależność współczynnika dyfuzji od ciężaru cząsteczkowego, dane zaczerpnięte z literatury przedmiotu

Oczywiście widać, iż nachylenie linii opisującej zależność empiryczną jest znacznie większe niż w przypadku obliczeń wykonanych wg założeń teorii gazów [33] (za-

bieg polegający na obliczeniu dyfuzji PE w PE wg teorii gazów wykonałem jedynie w celach demonstracyjnych).

Przyglądając się wynikom badań zamieszczonym na rysunku 2, można zauważyć, iż w zależności współczynnika dyfuzji od ciężaru cząsteczkowego występują anomalie. Nie trzeba jednak sięgać po aż tak skomplikowane cząsteczki jak antyutleniacze aminowe, aby zaobserwować to zjawisko. Doskonałym przykładem takich anomalii jest chociażby dyfuzja gazów w litych membranach polimerowych [32]. Na rysunku 2 (po lewej stronie) widzimy porównanie współczynnika dyfuzji metanu i dwutlenku węgla w membranie z polidimetylosiloksanu (PDMS). Pomimo znacznej różnicy ciężaru cząsteczkowego obu gazów nie obserwuje się wyraźnej różnicy współczynnika dyfuzji, co więcej wartość współczynnika dyfuzji dla „cięższego” CO_2 jest o 13% większa niż CH_4 . Jaka jest zatem przyczyna takiego zachowania? W polimerach to nie ciężar cząsteczkowy odgrywa decydującą rolę ale „rozmiar dyfundującej cząsteczki”, oczywiście nie można pominąć innych czynników jak: rozpuszczalność penetranta, jego oddziaływania specyficzne z polimerem czy temperatura. Wypada jeszcze odpowiedzieć na pytanie: co to jest „rozmiar cząsteczki”? Oczywiście najprościej jest przyjąć jako parametr opisujący rozmiar cząsteczki jej ciężar, ale jak wykazałem powyżej nie zawsze uzyskamy właściwy wynik. Innym proponowanym parametrem, zaproponowana do opisu liniowych parafin, jest odległość między końcami cząsteczki („end-to-end distance”) [34]. Parametr ten można obliczyć na drodze symulacji molekularnej struktury cząsteczki w otoczeniu, w jakim ma ona dyfundować. Jakkolwiek jest to metoda bardzo trudna w stosowaniu (budowa modelu) i bardzo czasochłonna, jednak uzyskane wyniki dla parafin migrujących w matrycy NR korelują bardzo dobrze z danymi doświadczalnymi dotyczącymi migracji. Znacznie prostszą metodą jest obliczenie przekroju dynamicznego cząsteczki, wymaga ona również zastosowania symulacji molekularnych, jednak bez uwzględnienia otoczenia cząsteczki [35]. Przekrój dynamiczny cząsteczki oblicza się jako średnią ważoną z najbardziej stabilnych konformacji cząsteczki, wagą natomiast jest prawdopodobieństwo wystąpienia w danej konformacji. Takie podejście jest nie tylko mniej pracochłonne, ale również bardziej uniwersalne. Należy jednak pamiętać, iż wraz ze wzrostem uniwersalności metody rośnie zagrożenie błędami wynikającymi z nieuwzględnienia struktury matrycy polimerowej.

Na zakończenie, wypada wspomnieć o pojęciu przekroju dyfuzyjnego. Pojęcie to jakkolwiek nie jest opisywane w literaturze przedmiotu, to pojawia się w dyskusjach podczas seminariów i konferencji. Przekrój dyfuzyjny utożsamiany jest z maksymal-

nym polem powierzchni przekroju całkowicie wyprostowanej cząsteczki (z zachowaniem kątów pomiędzy wiązaniami), bez uwzględnienia dynamiki cząsteczki – możliwych konformacji. Osoby posługujące się pojęciem przekroju dyfuzyjnego podpierają się zazwyczaj wynikami prac Donneta [36], dotyczącymi pomiarów i przewidywania powierzchni zajmowanej przez liniowe molekuly w procesach adsorpcyjnych formowania monowarstw grzebieniowych. Podejście takie jest jednak nawet dalej idącym uproszczeniem, niż opisywanie rozmiaru cząsteczki ciężarem cząsteczkowym, co jak wykazałem na początku tego podrozdziału nie pokrywa się danymi eksperymentalnymi.

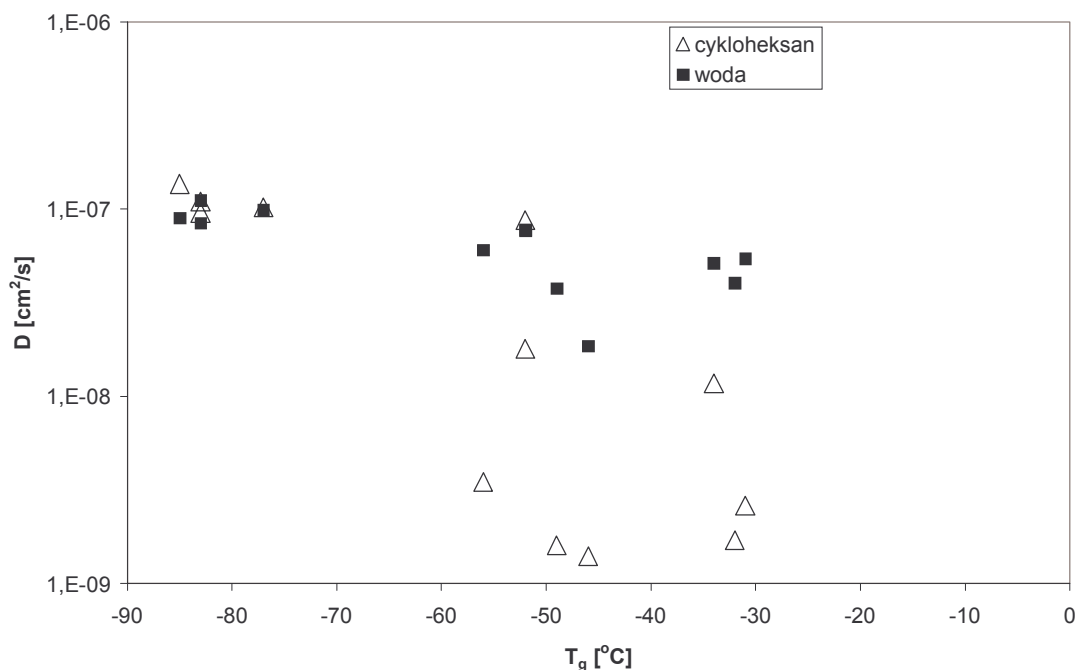
2.2.2. Wpływ struktury fizycznej polimeru na zjawisko migracji

Ruchliwość segmentów łańcucha polimeru oraz ilość wolnych przestrzeni (objętości swobodnych) dostępnych dla migrujących cząsteczek i ich rozmiar są czynnikami determinującymi szybkość dyfuzji, a które to związane są bezpośrednio ze strukturą polimeru. Spośród parametrów opisujących strukturę elastomeru należy w tym miejscu wymienić:

- temperatura przejścia w stan szklisty (T_g)
- sztywność/giętkość łańcuchów
- stopień rozgałęzienia makrocząsteczek
- stopień krystaliczności
- gęstość usieciowania i rodzaj węzłów sieci

Szybkość dyfuzji powyżej temperatury zeszklenia (T_g) polimeru jest znacznie większa niż wówczas gdy znajduje się on w stanie szklistym [37]. Wynika to oczywiście ze znacznie większej ilości przestrzeni swobodnych dostępnych dla dyfundujących cząsteczek. Ponadto, powyżej T_g szybkość dyfuzji zmienia się bardzo silnie wraz ze wzrostem temperatury (znacznie silniej niż wynikałoby to ze zmiany ruchliwości cząsteczek substancji migrującej), podczas gdy poniżej T_g zmiany te są bardzo małe. Zjawisko to tłumaczy się „zamrożeniem” części przestrzeni swobodnej istniejącej w stanie wysokoelastycznym po ochłodzeniu polimeru poniżej T_g , a co za tym idzie występowaniem tzw. „nadmiaru objętości swobodnej”. Nie dziwi więc fakt, iż historia termiczna materiału ma wpływ zarówno na objętość swobodną jak i na transport masy w polimerze w stanie szklistym [38]. Ze wzrostem sztywności łańcucha polimeru (powyżej T_g) obserwowane jest zmniejszanie się współczynnika dyfuzji substancji małowcząsteczko-

wych w polimerach [39, 40]. Wyniki badań dyfuzji cykloheksanu i wody w poliuretanach (PU) różniących się T_g potwierdzają tę tendencję [41], co zaprezentowałem na rysunku 3. Należy jednak pamiętać, że zmiana sztywności łańcuchów jest związana ze zmianą budowy chemicznej, a co za tym idzie oddziaływań polimeru z dyfundującymi molekułami, czego skutkiem jest rozrzut punktów na rysunku 3.



Rysunek 3. Zależność współczynnika dyfuzji (D) cykloheksanu i wody od T_g poliuretanów (PU), zmiany T_g wynikają z zawartości i długości segmentów sztywnych w PU [41]

Krystaliczność polimeru, a właściwie jego stopień krystaliczności, również ma wpływ na dyfuzję substancji małowcząsteczkowych w polimerze. Wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności dyfuzja ulega spowolnieniu [42]. Na przykładzie kopolimeru etylenu z 1-oktenem stwierdzono, iż zależność ta ma charakter wykładniczy [43]. Zjawisko to można tłumaczyć zwiększeniem drogi dyfuzji oraz zmniejszeniem objętości swobodnej.

Z jednej strony im większa gęstość usieciowania tym mniejsza rozpuszczalność substancji małowcząsteczkowych w polimerach, przez co oczywiście większa staje się siła napędowa migracji, ponieważ przy tej samej zawartości substancji małowcząsteczkowej jej nadmiar powyżej granicy rozpuszczalności jest większy. Z drugiej strony wzrost gęstości usieciowania wywiera dokładnie odwrotny wpływ na szybkość dyfuzji [44], związane jest to ze zmniejszeniem dostępnej objętości swobodnej. Należy także pamiętać, iż reakcjom sieciowania nierozzerwalnie towarzyszą reakcje modyfikacji łań-

cucha polimeru [45, 46], co z całą pewnością wpływa na oddziaływania substancji migrującej z polimerem.

2.2.3. Wpływ oddziaływań cząsteczek substancji migrującej z polimerem na zjawisko migracji

Na wstępie należy zadać sobie pytanie: jak oszacować oddziaływania substancji małowcząsteczkowej z polimerem? Podstawową metodą jest porównanie ich parametrów rozpuszczalności składników układu. Bezpośrednie wyznaczenie wartości parametru rozpuszczalności i jego składowych jest możliwe jedynie dla niektórych cieczy. Znane są jednak metody umożliwiające na podstawie udziałów grupowych obliczyć wartości parametrów rozpuszczalności i ich składowych, np. metoda Hoftyzyera i van Krevelena lub metoda Hoy'a [47]. Porównanie wartości obliczonych tymi metodami parametrów rozpuszczalności w celu oceny mieszalności nie daje jednak satysfakcjonujących rezultatów, natomiast porównywanie osobno ich składowych jest uciążliwe. W celu porównania za pomocą jednego wskaźnika wszystkich składowych parametru rozpuszczalności można zastosować metodę Hansena, który zaproponował obliczenie względnej różnicy energii kohezji (RED) pomiędzy substancjami [48] w następujący sposób:

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (1)$$

Wartość R_a obliczana jest wg następującego równania:

$$R_a^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (2)$$

gdzie: δ_D , δ_P , δ_H – składowe parametru rozpuszczalności, odpowiednio dyspersyjna, polarna i związana z wiązaniami wodorowymi, R_0 – maksymalna wartość R_a dla układu polimer-rozpuszczalnik, powyżej której uznajemy układ za niemieszalny.

Wątpliwości budzi jedynie dość dowolnie przyjmowane kryterium R_0 , np. z analizy artykułu Hansena [49] wynika, iż wartość R_0 dla badanych polimerów obliczał on w następujący sposób:

$$R_0^2 = \frac{4 \cdot \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}{100} \quad (3)$$

Pora już odpowiedzieć sobie na pytanie: dlaczego tyle uwagi poświęciłem oddziaływaniom substancji dyfundującej z polimerem? Jak wspomniałem we wstępie, podstawowym czynnikiem ograniczającym migrację jest rozpuszczalność substancji małowcząsteczkowej w polimerze. W tym miejscu po raz kolejny odwołam się do transportu gazów w polimerach. Współczynnik dyfuzji gazu w membranie polimerowej można obliczyć jako iloczyn współczynnika samodyfuzji w fazie gazowej i rozpuszczalności gazu w polimerze [32], o ile nie zachodzą reakcje chemiczne pomiędzy gazem a składnikami membrany polimerowej. Poprzez analogię można by oczekiwać, iż wraz ze wzrostem rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowej w polimerze zwiększać się będzie współczynnik dyfuzji. Nie oznacza to jednak zwiększenia szybkości migracji - jeżeli bowiem dodana substancja jest całkowicie rozpuszczalna w polimerze w danej ilości, to brak jest siły napędowej powodującej zjawisko wykwitania.

Warto podkreślić, iż substancja migrująca oddziałuje nie tylko z polimerem ale również ze samą sobą oraz wszystkimi pozostałymi składnikami mieszanki gumowej czy kompozycji polimerowej. Zjawiska takie jak asocjacja, w przypadku kwasów karboksylowych czy alkoholi, mogą „zwiększać” rozmiar dyfundujących indywiduów oraz zmieniać sposób ich oddziaływania z makrocząsteczkami polimeru. Obecność plastyfikatorów może znacznie zwiększać rozpuszczalność i współczynnik dyfuzji małowcząsteczkowych substancji [50], podczas gdy obecność napelniaczy mineralnych może działać dokładnie przeciwnie [51].

2.2.4. Wpływ napelniaczy na zjawisko migracji

Danych literaturowych na temat badań wpływu napelniaczy na zjawisko migracji jest zdumiewająco mało, biorąc pod uwagę fakt, iż znajdują się one w prawie każdym gumowym wyrobie technicznym. Jedynie Choi zbadał wpływ zawartości krzemionki (silanowanej) na migrację powierzchniową kilku aminowych antyutleniaczy oraz kilku parafin w wulkanizatach kauczuku naturalnego (NR) [51]. Wykazał on iż, wydajność migracji polarnych antyutleniaczy (BHT, IPPD, HPPD) maleje wraz ze wzrostem zawartości krzemionki, natomiast w przypadku parafin zaobserwował występowanie maksimum szybkości i wydajności migracji w funkcji zawartości krzemionki. Maksimum to

jest tym wyraźniejsze im większa jest długość łańcucha alifatycznego parafiny. Energia aktywacji migracji (dyfuzji) (E_a) wyznaczona dla antyutleniaczy aminowych nie zmienia się wraz ze wzrostem zawartości krzemionki, natomiast w przypadku parafin maleje. Choi zaproponował następujące powody wyjaśniające zjawiska zmniejszania się szybkości migracji polarnych antyutleniaczy wraz ze wzrostem zawartości krzemionki:

- zwiększenie drogi dyfuzji
- adsorpcja antyutleniaczy na krzemionce
- oddziaływania specyficzne antyutleniaczy z krzemionką i kauczukiem.

Autor nie podał jednak interpretacji zachowania się parafin ani zmian energii aktywacji, a podane uwagi na temat mechanizmu migracji nie są przekonujące. Pozostawił on w ten sposób czytelnikowi możliwość dywagacji. Z braku innych opracowań wypada podjąć to wyzwanie:

Aby wyobrazić sobie wpływ napelniacza na migrację, proponuję prześledzić jego wpływ na strukturę elastomeru i na inne zjawiska zachodzące podczas sporządzania i wulkanizacji mieszanki gumowej. W tym celu zestawilem w tabeli 5, zjawiska wywołane przez napelniacze oraz ich skutki i potencjalny wpływ na migrację substancji małocząsteczkowych w gumie.

Napelniacze mogą wywoływać wiele przeciwstawnych efektów, a wzajemne proporcje ich występowania będą zależały od rodzaju polimeru, sposobu sieciowania, rodzaju i ilości napelniacza jak również od heterogeniczności energetycznej powierzchni napelniacza [52] oraz jego dyspersji i dystrybucji [53, XIX] (Tabela 5). Analiza opisanych w tabeli 5 zależności stwarza możliwość wytłumaczenia zaobserwowanego przez Choi'a zjawiska, tj. występowania maksimum zależności szybkości migracji od zawartości krzemionki, w następujący sposób:

- w miarę zwiększania zawartości napelniacza w mieszance rośnie ilość zaadsorbowanego fizycznie bądź związanego chemicznie na jego powierzchni zespołu sieciującego (substancje polarne), a co za tym idzie rośnie heterogeniczność sieci przestrzennej elastomeru. W sąsiedztwie cząstek napelniacza gęstość usieciowania jest większa, co powoduje zmniejszenie w tych obszarach rozpuszczalności parafin, ale jednocześnie w pozostałych obszarach gęstość usieciowania jest mała a tym samym rozpuszczalność parafin jest duża, a co sprzyja dyfuzji.

- Im więcej napelnacza tym większe prawdopodobieństwo, iż nawet niepolarne parafiny zostaną zaadsorbowane na powierzchni krzemionki, czego skutkiem może być zmniejszenie siły napędowej zjawiska migracji.

Tabela 5. Zjawiska wywoływane przez wprowadzenie do mieszanki gumowej napelnacza i ich potencjalny wpływ na migrację substancji małowcząsteczkowych z gumy

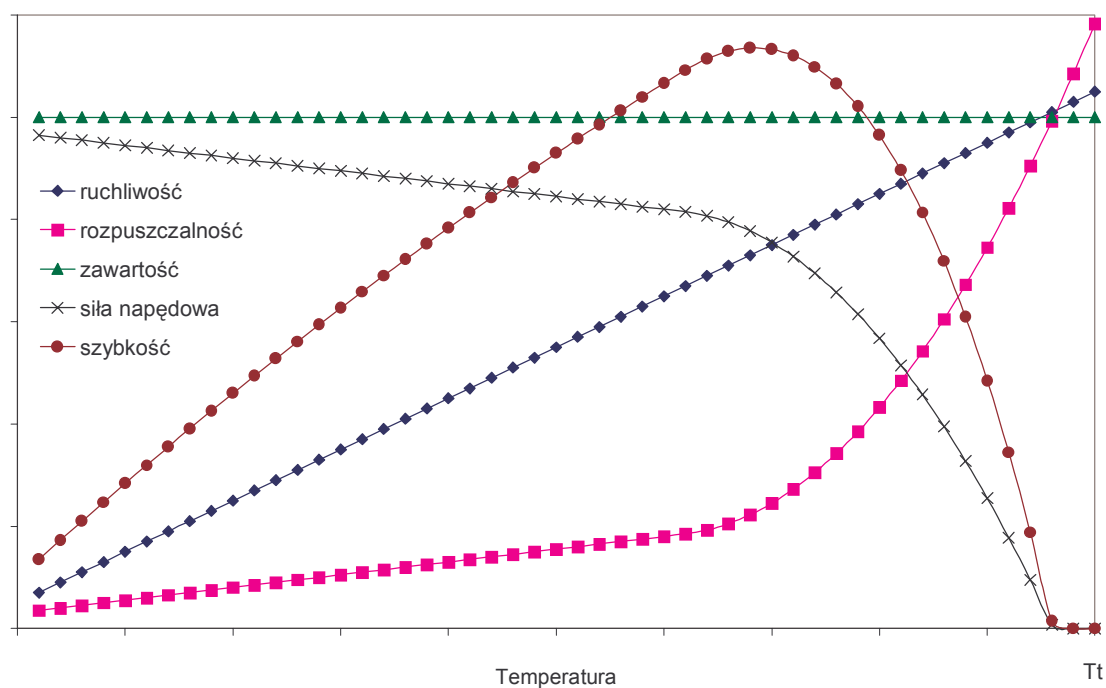
Zjawisko	Efekt	Wpływ na migrację
Wpływ na chemię sieciowania, np. rozpad jonowy nadtlenków pod wpływem kwaśnych napelnaczy [46]	Zmniejszenie gęstości usieciowania elastomeru	Wzrost szybkości dyfuzji - wzrost rozpuszczalności (zmniejszenie siły napędowej)
Reakcje napelnacza z polimerami [54]	Szczepienie na napelnaczu (np. PDMS na krzemionce); wzrost gęstości usieciowania	Zmniejszenie szybkości dyfuzji
Sorpcja zespołu sieciującego na powierzchni napelnacza [55]	Zmniejszenie średniej gęstości usieciowania, wzrost heterogeniczności sieci spowodowany zwiększeniem gęstości usieciowania i modyfikacją łańcuchów elastomeru w otoczeniu cząstek napelnacza	Heterogeniczność rozkładu gęstości usieciowania a tym samym rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowych
Sorpcja makrowcząsteczek elastomeru na powierzchni napelnacza [56, 57]	Usztywnienie łańcuchów elastomeru, utworzenie kauczuku związanego	Zmniejszenie ruchliwości makrowcząsteczek i tym samym cząsteczek substancji migrującej, wzrost drogi dyfuzji
Sorpcja substancji migrującej na powierzchni napelnacza [58]	Zmniejszenie stężenia substancji małowcząsteczkowej w elastomerze	Zmniejszenie siły napędowej dyfuzji - kontrola szybkości dyfuzji przez szybkość desorpcji substancji małowcząsteczkowej z powierzchni napelnacza
Równomierność dystrybucji napelnacza [XIX]	Występowanie dużych obszarów nie zawierających napelnacza oraz obszarów bogatych w cząstki napelnacza	W powiązaniu z powyższymi zwiększenie heterogeniczności elastomeru [53] a tym samym warunków dyfuzyjnych

Wykwitanie substancji małowcząsteczkowych w gumie zależy nie tylko od czynników materiałowych, lecz także od temperatury, czemu poświęciłem kolejny rozdział. Temperatura nie jest jedynym zewnętrznym czynnikiem wpływającym na migrację, naprężenia elastomeru wywołane przez odkształcenie mogą w znacznym stopniu zwiększyć szybkość dyfuzji [59]. Zaobserwowano nawet 60% wzrost szybkości migracji

antyutleniaczy w matrycy NR pod wpływem naprężenia powodowanego wydłużeniem próbki o 100% [60]. Zjawisko to pozostaje w zgodzie z wcześniej omówionym wpływem gęstości usieciowania elastomeru na migrację, jeżeli przyjąć, iż dodatkową siłą napędową dyfuzji mogą być lokalne naprężenia sieci elastomeru [61].

2.3. Zależność szybkości migracji od temperatury

Wydaje się oczywiste, iż szybkość migracji powinna rosnąć wraz ze wzrostem temperatury, gdyż jest to proces dyfuzyjny. W literaturze przedmiotu odnaleźć można wiele przykładów wyznaczania energii aktywacji procesu migracji [28, 34, 51, 62] ze stosunkowo dobrą korelacją wyników eksperymentalnych z równaniem Arrheniusa. Gdy badania prowadzono w szerszym zakresie temperatury ujawniało się maksimum zależności szybkości migracji od temperatury [4, 63]. Wyjaśnienie tego zjawiska jest bardzo proste, zilustrowałem je na rysunku 4. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie energia kinetyczna migrujących molekuł a więc ich ruchliwość (mobilność) w matrycy polimeru, rośnie jednak również ich rozpuszczalność w polimerze, co powoduje zmniejszenie siły napędowej procesu. Występowanie dwóch konkurencyjnych efektów przejawia się pojawieniem maksimum zależności szybkości wykwitania w funkcji temperatury [3].



Rysunek 4. Zależność szybkości migracji od temperatury

2.4. Metody badania dyfuzji substancji małowcząsteczkowych w polimerach

Przed przystąpieniem do omówienia metod badania zjawiska dyfuzji w polimerach należy dokonać podziału tych metod na kategorie. Postanowiłem podzielić metody badań na dwie kategorie:

- badania wykwitania (migracji)
- badania dyfuzji

Wypada więc wyjaśnić różnicę pomiędzy tymi kategoriami. Zjawisko wykwitania jest szczególnym przypadkiem dyfuzji substancji małowcząsteczkowych, wyróżniają je następujące cechy:

- substancja małowcząsteczka jest rozpuszczona w polimerze w nadmiarze (tj. tworzy roztwór przesycony),
- substancja małowcząsteczka jest ciałem stałym (poza polimerem),
- główną siłą napędową dyfuzji jest nadmiar substancji małowcząsteczkowej powyżej granicy rozpuszczalności w danej temperaturze.

Postaram się wyjaśnić dlaczego uważam to rozróżnienie za istotne. Jeżeli operujemy w zakresie stężeń substancji małowcząsteczkowej poniżej granicy jej rozpuszczalności to zajmuje ona część objętości swobodnej dla niej dostępnej [64]. Wprowadzenie nadmiaru substancji małowcząsteczkowej powyżej granicy rozpuszczalności w polimerze sprawia, iż powstaje roztwór przesycony, a rozpuszczone molekuly muszą zająć część objętości swobodnej normalnie dla nich niedostępnej. Skutkiem tego może być ograniczenie ruchliwości łańcuchów polimeru lub/i generowanie lokalnych naprężeń sieci przestrzennej elastomeru [61].

W dalszej części tego rozdziału omówię kolejno metody badań migracji i metody badań dyfuzji (poza migracją), oraz ich potencjalne możliwości i ograniczenia, jak również zbieżność bądź rozbieżność warunków eksperymentu z warunkami eksploatacji wyrobów gumowych.

2.4.1. Metody badania wykwitania - migracji powierzchniowej

Metodą, najbardziej zbliżoną do rzeczywistych warunków eksploatacji wyrobów gumowych, jest śledzenie zjawiska w warunkach otoczenia np. przechowywanie próbek na dachu laboratorium [63]. Oczywiście dla zapewnienia powtarzalności eksperymentu

korzystniej jest przechowywać próbki w bardziej kontrolowanych warunkach, tj. symulować warunki otoczenia w sposób powtarzalny. Pozostaje problem jak badać tak przechowywane próbki i jak często jest to możliwe. Można wyróżnić w tym miejscu dwa podejścia:

- badania stężenia substancji migrującej w próbce wyjściowej i w jej wycinku po przechowywaniu – np. metodą ekstrakcji, a następnie analizy ekstraktu metodą chromatografii gazowej [60, 63] lub z zastosowaniem detektora masowego gdy interesuje nas więcej niż jedna substancja lub nie znamy w pełni składu badanego materiału [65],
- badanie jego ilości wykwit – np. zmywanie wykwitu ciepłym (60°C) CCl_4 i oznaczanie w nim stężenia substancji małowcząsteczkowej za pomocą spektroskopii w podczerwieni [3] lub zdejmowanie wykwitu taśmą klejącą, a następnie oznaczanie ubytku masy próbki [10].

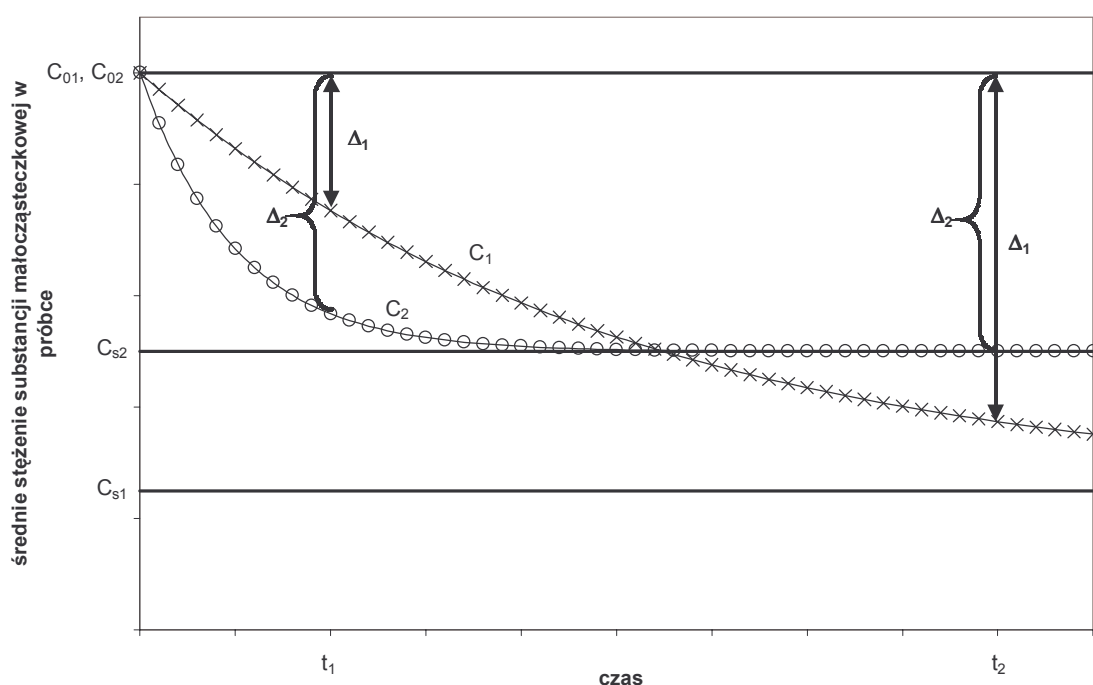
O ile pierwszy przykład nie budzi zastrzeżeń, to w drugim przypadku istnieje ryzyko spęczenia próbki i wypłukania substancji małowcząsteczkowej nie tylko z wykwitu, ale również z wnętrza materiału, zwłaszcza że grubość próbki w cytowanej pracy wynosiła zaledwie 0,18 mm [3]. Natomiast, zdejmowanie wykwitu taśmą klejącą nie gwarantuje całkowitego usunięcia wykwitu z powierzchni próbki gumowej. Aby nie dopuścić do przeniesienia kleju z taśmy na próbkę, co mogłoby zakłócić migrację [10], należy operację tę wykonywać w możliwie dużych odstępach czasu, co z kolei wyklucza pomiary kinetyki procesu. We wszystkich cytowanych pracach zastrzeżenie budzi fakt, że nie uwzględniono rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowej w elastomerach oraz to, iż nie wyznaczono kinetyki migracji, a jedynie jeden stan po określonym czasie. W celu zilustrowania wątpliwości wpływających z takiego sposobu postępowania przygotowałem rysunek 5. Widać, iż substancja 2 charakteryzuje się większym współczynnikiem dyfuzji i migruje znacznie szybciej niż substancja 1, uzyskany wynik zależy jednak od tego po jakim czasie wykonamy pomiar – czy będą to 82 dni w przypadku próbki o grubości 0,18 mm [3] czy też 93 dni przy grubości próbki 2,1 mm [60].

Innym wariantem tego podejścia jest próba przyspieszenia migracji poprzez podwyższenie temperatury badania [29, 34]. W tym przypadku zakłócenia pojawiają się ze strony zmian rozpuszczalności związanych ze wzrostem temperatury, co zostało omówione we wcześniejszym rozdziale (rozdział 2.3.).

Kolejnym sposobem przyspieszania zjawiska migracji jest obniżanie ciśnienia tak aby odsublimować z powierzchni gumy warstwę tworzoną przez wykwitające antyutle-

niacze [51]. Zagrożenia wynikające z takiej taktyki są podobne jak w przypadku zmywania wykwitów rozpuszczalnikami.

Badania ilościowe wykwitania, opisane w cytowanej literaturze, były wykonane prymitywnymi metodami, a ponadto są bardzo długotrwałe (80-90 dni) i dają wątpliwe rezultaty. W przypadku prób przyspieszania migracji istnieje możliwość popełnienia ogromnej liczby błędów zmieniających charakter i przebieg zjawiska wykwitania a tym samym zakłócających wynik końcowy. Ponadto zwykle nie uwzględnia się w obliczeniach rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowych w elastomerach. Najprawdopodobniej powodem jest niezmiernie kłopotliwe oznaczanie rozpuszczalności substancji stałych w polimerach.



Rysunek 5. Błędy mogące pojawić się w wynikach analizy, wykonywanej tylko po pewnym czasie, bez uwzględnienia rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowej; C_0 – stężenie początkowe substancji małowcząsteczkowej, C_s – granica rozpuszczalności, Δ – zmiana stężenia

Poza analizą ilościową wykwitających substancji, stosowanych jest wiele metod badawczych analizy jakościowej, niektóre z nich mogą służyć do analizy półilościowej, tj. porównawczej. Przykładami tego typu metod są:

- techniki odbiciowe spektroskopii w podczerwieni, np. ATR [66], PAS [67], DRIFT [68],
- techniki mikroskopowe spektroskopii Ramana [69],

- spektroskopia masowa jonów wtórnych TOF-SIMS [70],
- spektroskopia fotoelektronowa, XPS [69],
- RBS – analiza energetyczna rozproszonych jonów o dużych energiach [71],
- PIXE - rentgenowska analiza emisyjna ze wzbudzeniem protonowym [72],
- pomiary energii powierzchni metodą kąta zwilżania [69],
- chromatografia cienkowarstwowa^a [73].

2.4.2. Metody badania dyfuzji substancji stałych w ośrodku polimerowym

Nasuwa się więc pytanie: dlaczego stosuje się metody pomiarowe dalece odbiegające od warunków rzeczywistych, polegające na wytwarzaniu w sztuczny sposób gradientu stężenia substancji małowcząsteczkowej? Odpowiedź na to pytanie została już pośrednio udzielona w poprzednim podrozdziale: kłopoty z oznaczeniem granicy rozpuszczalności. Tworząc sztucznie gradient stężenia nie musimy znać granicy rozpuszczalności, ponieważ nie determinuje ona siły napędowej procesu dyfuzji.

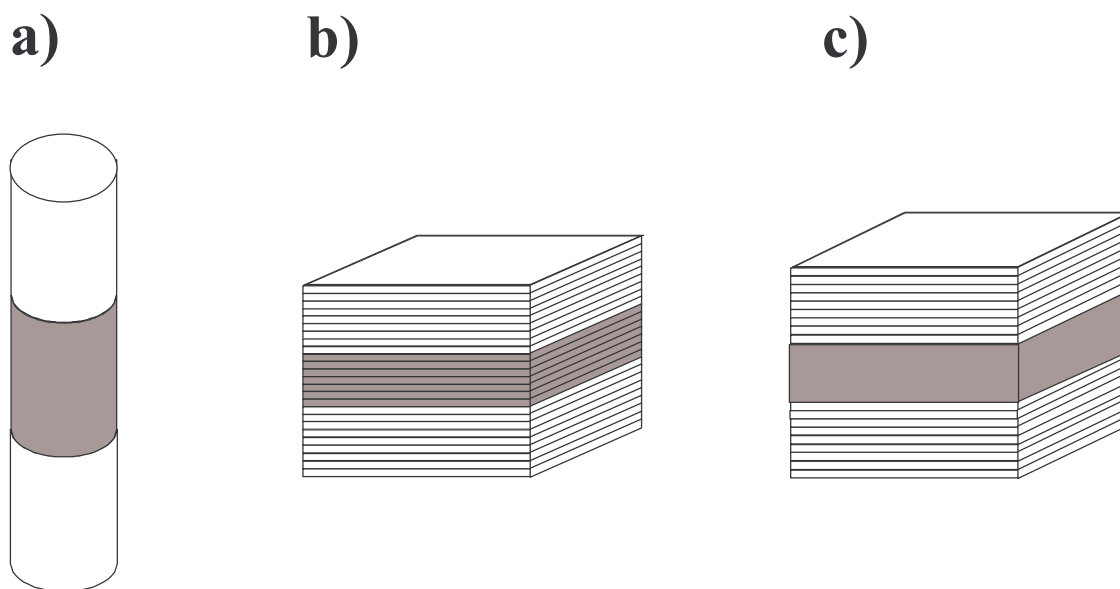
Idea tego rodzaju pomiaru polega na stworzeniu źródła substancji małowcząsteczkowej i umieszczeniu go w kontakcie z gumą nie zawierającą badanej substancji (odbiornik), a następnie wyznaczenie profilu stężenia w „odbiorniku” po określonym czasie. Najbliższą rzeczywistości metodą tego typu jest wykonanie trzech próbek o kształcie dysków z tego samego materiału i w ten sam sposób, z tym że jedna z próbek zawiera badaną substancję (źródło) [29]. Dysk będący „źródłem” umieszcza się pomiędzy dwoma dyskami nie zawierającymi badanej substancji, a po określonym czasie dyski tnie się na „plasterki” i oznacza się w nich zawartość badanej substancji, rysunek 6. W cytowanej pracy dyski o średnicy 7 mm i wysokości 10 mm były utrzymywane w kontakcie ze „źródłem”^b przez kilka do kilkudziesięciu dni a następnie cięte na okrągłe „plasterki” o grubości ok. 1 mm. „Plasterki” były ekstrahowane, po czym ekstrakt analizowany był metodą chromatografii gazowej. Uważny czytelnik niewątpliwie zauważy problem polegający na tym, że droga dyfuzji jest mniejsza na zewnątrz próbki (w bok) niż wzdłuż a zatem oszacowanie siły napędowej i innych parametrów układu jest niemożliwe – przecież średnica dysków powinna być znacznie większa od grubości

^a Norma PN-79/C-04226 pt. „Guma. Oznaczanie jakościowe substancji przeciwstarzeniowych i przyspieszaczy metodą chromatografii cienkowarstwowej”

^b autor nie podaje warunków kontaktu, wielkość i sposób dociskania do siebie powierzchni nie jest obojętny dla zjawiska dyfuzji – np. zależnie od siły docisku różny jest rozkład naprężeń w próbce

aby ten pomiar miał sens! Z drugiej strony należy zwrócić uwagę, iż uzyskanie dobrego kontaktu na dużej powierzchni jest prawie niemożliwe bez zastosowania drastycznego ściskania, jak również ucinanie „plasterków” gumy o znacznej powierzchni nastręcza wiele trudności. Metoda ta jest więc kompromisem pozwalającym jedynie porównywać ze sobą wykwytnie różnych substancji.

W celu uniknięcia „dyfuzji na boki” i kłopotów z cięciem próbek można je przygotować w postaci stosu z błonek (30-80 μm) i złożyć jak poprzednio [74], rysunek 6. Ten sposób przygotowania próbek zapewnia bardzo dobry kontakt na dużej powierzchni przy niewielkim nacisku, błonki są dogodnym obiektem badań w analizie spektroskopowej. Moim zdaniem jest to lepsze rozwiązanie pod względem analitycznym ale nie pozbawione wad. Jeżeli nawet pominiemy kłopotliwość przygotowania dużej ilości błonek elastomerowych, to pozostanie jeszcze jedno pytanie: czy wielokrotne przejście molekuł przez warstwy wierzchnie i granice faz elastomerów (nawet tych samych) nie powoduje zakłócenia przebiegu dyfuzji? Biorąc pod uwagę, iż warstwa wierzchnia gumy charakteryzuje się odmiennymi właściwościami od wnętrza materiału [75], a przejście przez granicę faz zawsze wymaga dodatkowej energii, to trudno oczekiwać uzyskania w pełni miarodajnych wyników również w przypadku tej metody.



Rysunek 6. Porównanie metod badania dyfuzji; a – trzy dyski [29], b – próbka typu kanapki („sandwich”) z trzech stosów błonek [74], c – próbka typu kanapki z dysku i dwu stosów błonek [31]

Omówienie technik, badania dyfuzji opartych na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego (lub korpuskularnego) z materią pozostawiłem na koniec rozdziału. W przypadku tych metod niewiele wiadomo o ich ograniczeniach, gdyż są to stosunkowo młode techniki. Z tego też powodu nie we wszystkich przypadkach zamieściłem poza opisem metody własny komentarz. Jako kryterium wyznaczające kolejność omawianych technik pomiarowych wybrałem masę spoczynkową korpuskuły, którą bombardowany jest obiekt badań, co nie jest tożsame z energią promieniowania.

Zacznijmy zatem od technik wykorzystujących najcięższe korpuskuły. Metoda analizy reakcji jądrowych (NRA) umożliwia badanie dyfuzji polimeru w innym polimerze lub samodyfuzji polimeru. Warunkiem koniecznym jest aby jeden z badanych polimerów był deuterowany (tj. część atomów wodoru zastąpiona jest atomami jego dwa razy cięższego izotopu - deuteru). Próbkę do badania przygotowuje się w postaci filmu dwuwarstwowego (łączna grubość filmu 1 – 2 μm), następnie próbkę bombarduje się jonami radioaktywnych pierwiastków, np. $^{15}\text{N}^+$ [76] lub $^3\text{He}^+$ i śledzi się emisję produktów reakcji jądrowych radioaktywnych jonów z deuterem lub wodorem, np. promieniowanie γ w przypadku $^{15}\text{N}^+$ czy cząstki α w przypadku $^3\text{He}^+$. Na podstawie uzyskanych sygnałów można wyznaczyć profil stężenia deuteru lub wodoru w badanej warstwie materiału, a tym samym profil stężenia jednego polimeru w drugim polimerze. Oczywistym ograniczeniem tej metody jest konieczność znakowania deuterem badanego polimeru oraz mała grubość analizowanej warstwy. Kolejną wątpliwością jaka się nasuwa, jest pytanie czy zjawiska dyfuzji zachodzące w „ultra-cienkich” powłokach będą analogicznie zachodzić w rzeczywistych materiałach. Wiadomo bowiem, iż w bardzo cienkich warstwach polimerów o grubości $< 10 \mu\text{m}$ zmianie ulegają procesy krystalizacji [77] oraz, co bardziej istotne w przypadku dyfuzji, zmianie ulega zakres temperatury przejścia w stan szklisty polimeru [78, 79]. Wpływ grubości filmu na przejście w stan szklisty budzi nadal wiele kontrowersji, np. grubość warstwy, od której obserwuje się to zjawisko przez jednych autorów podawana jest jako 30 μm [78], przez innych 0,1 μm [79] lub nawet 20 nm [80]. Nie dziwi więc fakt, iż w odniesieniu do jednego artykułu pojawia się po kilka publikowanych komentarzy [81].

Inną techniką polegającą na bombardowaniu jonami próbki materiału jest analiza energetyczna rozproszonych jonów o dużych energiach (RBS). W odróżnieniu od NRA metoda RBS nie wymaga deuterowania jednego z badanych polimerów [82]. Konieczna jest oczywiście znaczna różnica w budowie chemicznej, a najlepiej obecność „ciężkich”

atomów w jednym z polimerów, np. bromowany polistyren migrujący w polistyrenie. W technice tej próbka ma postać dwuwarstwowego filmu o grubości do 2 μm , a sam pomiar jest czasochłonny podobnie jak w przypadku omawianej wcześniej metody NRA.

Kolejna grupa technik pomiarowych wykorzystuje oddziaływanie neutronów z materiałem. Aby uzyskać profil stężenia jedna z badanych substancji musi być znakowana podobnie jak w NRA. W technikach wykorzystujących odbicie neutronów od próbki również stosuje się znakowanie deuterem [83, 84]. W technikach tych wykorzystuje się odbicie neutronów lub quasi elastyczne odbicie neutronów (QUENS). Do wygenerowania profilu stężenia wykorzystuje się zmianę kąta padania promieniowania elektromagnetycznego [84]. Metoda ta może być stosowana w przypadku, gdy dyfuzja zachodzi ekstremalnie wolno lub gdy możemy ją kontrolować przez odmrażanie i zamrażanie, tj. ogrzewanie powyżej T_g i raptowne chłodzenie na czas pomiaru. Grubość analizowanej warstwy materiału w tej technice nie przekracza 1 μm , a sam pomiar jest bardzo czasochłonny.

Do pomiaru dyfuzji wzajemnej polimerów w mieszaninach fizycznych (tzw. blendy polimerowe) można zastosować technikę spektroskopii czasu anihilacji pozytonów (PALS) [85]. Metoda ta podobnie jak inne opisane techniki umożliwia badanie procesów bardzo wolnych, jednak to co ją wyróżnia to jest operowanie próbkami materiału o wymiarach makroskopowych (1 – 15 mm grubości), co z całą pewnością pozwala wykluczyć wpływ warstwy wierzchniej i grubości próbki na zjawisko dyfuzji.

Technika ARXPS oparta jest na analizie energii emitowanych pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego elektronów, cechą szczególną tej metody jest zmienność kąta padania promieniowania X [86]. Metoda ta pozwala uzyskać profile stężenia poszczególnych pierwiastków na głębokości kilkudziesięciu nm. Wymaga jednak pracochłonnego przygotowania próbki (warstwa polimerów <100 nm), a zarejestrowanie pojedynczego profilu zajmuje od kilku do kilkunastu godzin.

Ostatnim rodzajem promieniowania, jakie jest stosowane w badaniach dyfuzji jest podczerwień. Metoda wielokrotnego całkowitego odbicia promieniowania podczerwonego (FTIR-ATR) umożliwia śledzenie zmian stężenia wielu substancji w warstwie wierzchniej polimeru (do kilku μm), np. podczas spęczniania próbek [87]. Odmiana tej metody, polegająca na zmianie kąta padania promieniowania pozwala uzyskać profil stężenia badanej substancji w warstwie wierzchniej polimeru [88].

Wszystkie techniki oparte na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z materią wykorzystują analizę porównawczą widm zarejestrowanych przy różnych kątach padania promieniowania lub przy różnych kątach jego rozpraszania bądź emisji (wyjątkiem jest PALS). Wszystkie omówione techniki wymagają specjalnej procedury przygotowania powierzchni badanego materiału (chropowatość), a w przypadku technik „próżniowych” (XPS, SIMS, RBS, NRA, QENS) nie można badać materiałów, które w warunkach obniżonego ciśnienia uwalniają część składników. Uzyskanie profilu stężenia badanej substancji jest możliwe jedynie na głębokości od kilkudziesięciu nm do kilku μm . Ponadto badane zjawiska muszą zachodzić bardzo powoli, gdyż pojedyncze pomiary trwają po kilka godzin, w związku z czym najczęściej stosuje się technikę zamrażania – rozmrażania zjawiska. Metody te mogą być więc stosowane jedynie do badań dyfuzji polimerów w polimerach.

W przypadku gdy interesuje nas profil stężenia substancji na głębokościach większych od 1 μm z pomocą przychodzi, technika polegająca na zdejmowaniu warstw polimeru papierem ściernym, a następnie badania rozproszeniowego w podczerwieni papieru ściernego (DRIFT) [68]. Oczywiście, musimy dysponować papierem ściernym odpowiednio drobnym i pokrytym węglikiem krzemu, który jest „niewidzialny” w podczerwieni. Metoda ta pozwala uzyskać profile stężenia z prawie dowolnej głębokości (nawet kilku cm), wymaga jednak zniszczenia próbki, a czas potrzebny na zdjęcie kolejnych warstw nie pozwala na badanie wielu procesów, takich jak dyfuzja substancji małocząsteczkowych w polimerach.

Ostatnią grupą technik stosowanych do badania dyfuzji jakie omówię są metody mikroskopowe. Mikroskopia optyczna może być stosowana tam, gdzie mamy do czynienia z substancjami barwnymi, a proces dyfuzji przebiega na tyle wolno, że możemy zrobić przekroje próbek i poddać je badaniu mikroskopowemu. Przykładem takiej techniki jest mikroskopia konfokalna, która z powodzeniem była stosowana do badania dyfuzji barwników do włókien z poli(tereftalanu etylenu) (PET) [89]. W przypadku promieniowania podczerwonego techniki mikroskopowe wykorzystują metodę całkowitego wewnętrznego odbicia (IRS) [90]. Obrazowanie w podczerwieni daje możliwość zbadania rozkładu ugrupowań chemicznych na przekroju próbki w stosunkowo krótkim czasie (kilka do kilkudziesięciu sekund) [91] z rozdzielczością wertykalną rzędu nawet 10 μm [92]. Podobne wyniki można osiągnąć stosując techniki odbiciowe w ultrafiolecie [69].

Wszystkie techniki mikroskopowe wymagają wykonania przekroju próbki, a zatem mogą być stosowane jedynie do badania bardzo wolnych procesów dyfuzyjnych bądź wymagają zastosowania wcześniej wspomnianej metody „odmrażania – zamrażania”. Pole zastosowań tych metod nie obejmuje niestety procesu wykwitania.

2.5. Opis teoretyczny zjawiska dyfuzji w polimerach

Fundamentami teoretycznego opisu zjawiska dyfuzji są prawa Ficka. I prawo Ficka powiada, iż strumień masy (J) jest wprost proporcjonalny do gradientu potencjału chemicznego (μ), a współczynnik proporcjonalności jest współczynnikiem dyfuzji (D) [33]:

$$J = -D \cdot \frac{d\mu}{dx} \quad (4)$$

gdzie: J – strumień masy, tj. ilość substancji przepływającej w jednostkowym czasie przez jednostkową powierzchnię prostopadłą do kierunku gradientu potencjału chemicznego - dla układu xyz jest to płaszczyzna yz, μ - potencjał chemiczny, D – współczynnik dyfuzji.

Drugie prawo Ficka powiada, iż zmiana stężenia substancji w kierunku x (kierunku przepływu) w wycinku przestrzeni w czasie jest równa gradientowi strumienia masy w tym kierunku. Można by rzec, iż jest to oczywiste i nie ma w tym nic odkrywczego, ale istota drugiego prawa Ficka nie polega na jego odkrywczości lecz na tym, że pozwala ono opisać zmiany stężenia substancji w przestrzeni:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d\left(D \cdot \frac{d\mu}{dx}\right)}{dx} \quad (5)$$

Jeżeli przyjąć, iż współczynnik dyfuzji (D) nie zależy od stężenia, to równanie 5 przyjmuje klasyczną postać:

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{d^2\mu}{dx^2} \quad (6)$$

Nie potrzeba wieloletnich badań literatury przedmiotu, żeby stwierdzić mnogość teorii opisujących zjawisko dyfuzji w polimerach, a w szczególności w elastomerach usieciowanych. Intrygujące jest co stanowi przyczynę takiej różnorodności teorii, czy dla różnych polimerów prawa fizyki są różne? Zdecydowanie NIE. Pod względem praw fizyki zjawisko dyfuzji w polimerach niczym nie różni się od zjawiska dyfuzji w innych

ośrodkach, ale brak spójności w próbach opisu zjawiska dyfuzji w polimerach ma swoje przyczyny:

Siłą napędową dyfuzji jest gradient potencjału chemicznego (wg Ficka), a strumień masy jest do niego wprost proporcjonalny. Ze zdefiniowaniem i obliczeniem bądź wyznaczeniem potencjału chemicznego w gazach i roztworach rozcieńczonych umiemy sobie poradzić. W przypadku polimerów, niestety problem ten nie został zadowalająco rozwiązany, a co więcej czynników mających wpływ na potencjał chemiczny substancji małocząsteczkowej w polimerach jest bardzo wiele [93]. Próbowano posługiwać się zamiast gradientem potencjału chemicznego gradientem stężenia substancji ale szybko okazało się, że dyfuzja w polimerach nie jest zgodna z prawami Ficka.

W celu zobrazowania problemu spróbujmy się zastanowić nad prostym problemem: jak się będzie zmieniać potencjał chemiczny wraz ze wzrostem stężenia substancji małocząsteczkowej w usieciowanym elastomerze? Przyjmijmy, że dla bardzo małych stężeń substancji małocząsteczkowej w elastomerze potencjał chemiczny jest wprost proporcjonalny do stężenia. W miarę zbliżania się do granicy rozpuszczalności coraz więcej cząsteczek pojawia się w obszarach przestrzeni swobodnej dla nich niedostępnej – tj. tej części przestrzeni swobodnej, która umożliwia ruchy segmentalne makrocząsteczek elastomeru. W tym zakresie stężeń zależność liniowa nie będzie z całą pewnością zachowana, a zmiana potencjału chemicznego na jednostkę stężenia powinna rosnąć w miarę zbliżania się do granicy rozpuszczalności. Próbuując „wpompować” w sieć elastomeru więcej substancji niż się w nim może rozpuścić, spowodujemy lokalne naprężenia sieci i tu pojawi się kolejny człon potencjału chemicznego zwiększający jego wartość. Oczywiście powyższa analiza nie uwzględnia większości czynników towarzyszących, np. innych składników układu elastomerowego.

Próby opisu zjawiska dyfuzji można podzielić na dwie kategorie: fenomenologiczną i mechanistyczną. Filozofia tej pierwszej brzmi następująco:

- zbadajmy zjawisko – od czego i jak zależy,
- opiszmy zjawisko (uzyskane wyniki) możliwie dobrze dopasowanym równaniem matematycznym,
- wykorzystajmy równanie i jego parametry do zaprojektowania sprawnie działającego produktu.

W przeciwieństwie do pierwszego, podejście mechanistyczne charakteryzuje się zainteresowaniem mechanizmem zachodzenia zjawiska. Opis zjawiska jest oparty o znane wcześniej prawa fizyki. Podejście takie próbuje wyjaśnić genezę obserwowana-

nych zależności i w niewielu przypadkach może znaleźć zastosowanie do projektowania produktów o zadanych właściwościach. Można również spotkać próby wyjaśniania mechanistycznego zależności obserwowanych przez fenomenologów, wynika to z bardzo obszernych badań prowadzonych przez tę grupę naukowców.

Modele fenomenologiczne dyfuzji w polimerach w przeważającej większości odnoszą się do prawa Ficka, analizowane są odstępstwa od niego. Zostały one rozwinięte głównie przez zespoły naukowe zajmujące się opracowaniem membran półprzepuszczalnych [94]. Najczęstszym równaniem opisującym dyfuzję jest następująca zależność:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n \quad (7)$$

gdzie: M_t/M_∞ - względny przepływ masy, np. w przypadku pęcznienia jest to $Q_{V(t)}/Q_{V\infty}$, K - stała charakterystyczna dla układu polimer-rozpuszczalnik ($K \approx D^{1/2}$ gdy dyfuzja jest zgodna z prawami Ficka), n - czynnik wykładniczy, charakteryzujący „mechanizm” dyfuzji [49]:

$n < 1/2$	pseudo-Fick
$n = 1/2$	dyfuzja zgodna z prawami Ficka
$n = 1$	mechanizm II rodzaju - „case II”
$n > 1$	mechanizm „super” II rodzaju - „supercase II”
$1/2 < n < 1$	dyfuzja anomalna

Niezależnie od wartości parametru n równanie 7 może być zastosowane do opisu zjawisk dyfuzyjnych jedynie w początkowym etapie zachodzenia procesu. Z równania 7 wynika, iż po pewnym czasie wielkość M_t/M_∞ przekroczy 1 i będzie dążyć do nieskończoności, co jest nielogiczne, Aczkolwiek wartość $Q_{V(t)}/Q_{V\infty}$ może przekroczyć na pewnym etapie 1, co wynika z zawartości substancji niekauczukowych i możliwości ich ekstrakcji z materiału.

Modele mechanistyczne dyfuzji w polimerach można podzielić na cztery grupy:

1. rozwijające opis potencjału chemicznego [95] lub współczynnika dyfuzji [96] w I prawie Ficka,
2. modele rozbudowujące równania opisujące prawa Ficka o dodatkowe człony opisujące różne zjawiska [61],
3. nie wykorzystujące praw Ficka, budowa całkowicie niezależnego modelu dyfuzji, np. modele oparte na teorii reptacji [97],

4. numeryczne modele obliczeniowe, np. wykorzystujące mechanikę molekularną [98], czy też metodę elementów skończonych [99].

Pierwszy wariant pierwszego wymienionego podejścia jest spotykany najrzadziej, ze względu na możliwość zastosowania prawie wyłącznie do opisu dyfuzji gazów w modelowych układach polimerowych. Wymaga on również bardzo precyzyjnego planowania eksperymentu, a same pomiary są bardzo żmudne, natomiast uzyskany rezultat nie daje się przenieść na inne rodzaje polimerów czy układy polimerowe niż ten który był badany. Wariant drugi jest natomiast stosowany bardzo często, gdyż pozwala posługiwać się gradientem stężenia zamiast gradientem potencjału chemicznego. Rodzina teorii opartych o pojęcie objętości swobodnej jest przykładem rozwijania opisu współczynnika dyfuzji. Przeglądu tej rodziny teorii dokonał w ostatnich latach Silva [96], generalnie można powiedzieć, że wraz ze wzrostem objętości swobodnej rośnie współczynnik dyfuzji. Istotnym rozróżnieniem pomiędzy wieloma teoriami z tej rodziny jest sposób uwzględniania rozkładu wielkości objętości swobodnych w polimerze i kryteriów jej dostępności dla cząsteczek substancji dyfundujących. Głównym problemem jakim zajmują się naukowcy operujący tą grupą teorii jest wyznaczenie objętości swobodnej i jej rozkładu. Realizuje się ten cel dwiema metodami: pomiary metodą anihilacji pozytonów (PALS) [100, 101] oraz przeprowadzając symulacje numeryczne [102].

Drugie podejście, polegające na dopisywaniu dodatkowych członów do równania Ficka jest sposobem, w którym uwzględnienia się cechy struktury materiału bez wnikania w opisy termodynamiczne potencjału chemicznego. Przykładem może być uwzględnianie lokalnych naprężeń sieci elastomeru w równaniu II prawa Ficka jako siły napędowej procesu [61], czy też uwzględnianie wpływu stężenia na współczynnik dyfuzji [19, 103]. Jakkolwiek człony dodawane do II prawa Ficka są w większości oparte o prawa fizyki, to sposób ich wprowadzania budzić może sporo zastrzeżeń i wydaje się być bardziej podobny swym charakterem do filozofii fenomenologicznej niż mechanicznej.

Najszerzej stosowanym reprezentantem trzeciego podejścia jest rodzina modeli „reptacyjnych”, której ojcem jest de Gennes. Stworzył on teorię reptacji łańcucha polimeru w usieciowanym polimerze lub żelu polimerowym. Teoria reptacji opisuje ruch „robaczkowy” makrocząsteczki polimeru pomiędzy nieruchomymi przeszkodami (inne makrocząsteczki, węzły sieci) [104]. Jakkolwiek trudno uwierzyć w możliwość prawie całkowitego wyprostowania się cząsteczki do postaci „zygzaka”, jak zakładał de Gennes, to na poziomie segmentalnym wydaje się to być możliwe. Wg teorii reptacji dyfun-

dujące makrocząsteczki poruszają się w „rurokształtnych” przestrzeniach, a szybkość ich przemieszczania się jest ograniczona siłami tarcia makrocząsteczki o ścianki „rurki” w której się porusza [105]. Siły tarcia są z kolei wprost proporcjonalne do długości łańcucha makrocząsteczki. Oczywiście, po przyjęciu pewnych uproszczeń można powiązać siły tarcia w modelu reptacyjnym z współczynnikiem dyfuzji [106], współczynnik dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalny do długości łańcucha makrocząsteczki oraz odwrotnie proporcjonalny do współczynnika tarcia, który jest parametrem opisującym oddziaływanie dyfundującego indywiduum z matrycą. Rozwój teorii „reptacyjnych” i ich popularność wynika z ich przydatności do opisu dyfuzji wymuszonej zachodzącej w żelach, a ściślej rzecz ujmując do opisu elektroforezy [107], która jest podstawowym narzędziem w badaniach DNA.

Ostatnie czwarte podejście, numeryczne modele obliczeniowe wykorzystujące mechanikę molekularną, mogą być stosowane jedynie do symulacji bardzo prostych układów polimerowych i dyfuzji bardzo prostych cząsteczek (gazów) [98]. Ograniczenia mechaniki molekularnej wynikają z niewielkiej liczby atomów możliwych do umieszczenia w modelu obliczeniowym [108] oraz ograniczonych mocy obliczeniowych – czas obliczeń rośnie z kwadratem liczby atomów. Symulacje metodami dynamiki molekularnej (MD) dają zazwyczaj rezultaty odbiegające od obserwacji doświadczalnych o kilka rzędów wielkości [109]. Tak znaczna niedokładność wynika z trudności w opisie rozkładu wielkości objętości swobodnej w polimerze oraz zakładanych uproszczeń. Jakkolwiek, metody MD pozwalają uzyskać wyniki zbliżone do uzyskiwanych eksperymentalnie (z dokładnością do rzędu wielkości) jednak wymagają bardzo dokładnej znajomości struktury polimeru i są wyjątkowo czasochłonne.

Numeryczne modele obliczeniowe, wykorzystujące metodę elementów skończonych w zasadzie nie są odrębną grupą, gdyż wykorzystują jedno z trzech pierwszych podejść, tyle że nie próbują rozwiązać równań opisujących dyfuzję analitycznie. Idea tego typu metod polega na podzieleniu przestrzeni na skończone elementy o określonych wymiarach geometrycznych i czasowych, przy czym poszczególne elementy nie muszą mieć takich samych kształtów i wymiarów. Metoda ta pozwala symulować dyfuzję nawet w bardzo skomplikowanych geometrycznie i wielofazowych układach [99], czas obliczeń jest w tym przypadku wprost proporcjonalny do ilości elementów na które podzieliliśmy przestrzeń.

2.6. Siły napędowe wykwitania

Strumień masy (J) jest iloczynem średniej prędkości poruszania się cząsteczek ($\langle v \rangle$) w ośrodku oraz liczby cząsteczek w ośrodku, czyli stężenia substancji (C):

$$J = \langle v \rangle \cdot C \quad (8)$$

Średnia szybkość przemieszczania się cząsteczek jest proporcjonalna do gradientu potencjału chemicznego (μ), co można opisać następującym równaniem [109]:

$$\langle v \rangle = -\frac{D}{R \cdot T} \nabla \mu \quad (9)$$

gdzie: D – współczynnik dyfuzji, R – uniwersalna stała gazowa, T – temperatura, $\nabla \mu$ – gradient potencjału chemicznego ($\nabla \mu = d\mu/dx$).

Zgodnie z definicją potencjału chemicznego [30], równanie 9 można przedstawić w następującej postaci [109]:

$$\langle v \rangle = -\frac{D}{R \cdot T} (V \cdot \nabla p - S \cdot \nabla T + F + R \cdot T \cdot \nabla \ln a) \quad (10)$$

gdzie: V – objętość molowa substancji, p – ciśnienie, S – entropia cząsteczek substancji migrującej, F – siła zewnętrzna (np. pole elektromagnetyczne w elektroforezie), a – aktywność substancji.

Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, że jeżeli założymy brak gradientu ciśnienia i temperatury oraz brak siły zewnętrznej i równość stężenia i aktywności ($a = C$), to podstawiając do równania 8 równanie 10 uzyskamy I prawo Ficka w klasycznej postaci:

$$J = \langle v \rangle \cdot C = -\frac{D}{R \cdot T} (R \cdot T \cdot \nabla \ln C) \cdot C \quad (11)$$

$$\nabla \ln C = \frac{d(\ln C)}{dx} = \frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{dx} \quad (12)$$

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (13)$$

Jakkolwiek umieszczenie powyższego wyprowadzenia nie jest konieczne w tym miejscu, to pozwoliłem sobie na to w celu uzmysłowienia czytelnikowi jak dużym uproszczeniem są prawa Ficka.

Zapiszmy więc równanie opisujące strumień przepływu bez powyższych uproszczeń, przyjmując jednocześnie, że aktywność jest funkcją liniową stężenia [30] ($a = yC$) ze współczynnikiem proporcjonalności (y), określanym jako współczynnik aktywności:

$$J = -C \frac{D}{R \cdot T} \left(V \cdot \frac{dp}{dx} - S \cdot \frac{dT}{dx} + F + R \cdot T \cdot \frac{1}{y \cdot C} \left\{ C \frac{dy}{dx} + y \frac{dC}{dx} \right\} \right) \quad (14)$$

Z równania 14 wynika, że siłą napędową dyfuzji może być gradient ciśnienia, gradient temperatury, gradient stężenia substancji dyfundującej oraz jej współczynnika aktywności (y jest funkcją stężenia) i siły zewnętrznej (np. pole elektromagnetyczne). Mogło by się zatem wydawać, iż jeżeli nie mamy do czynienia z gradientem ciśnienia i temperatury oraz gdy wyeliminujemy siły zewnętrzne, to w zasadzie pozostaje jedynie gradient stężenia substancji (w postaci uwikłanej). Całe powyższe rozumowanie nie uwzględnia jednak charakterystyki ośrodka polimerowego, w którym zachodzi migracja. Wraz ze zmianą stężenia substancji małowcząsteczkowej w matrycy polimerowej zmianie ulega nie tylko potencjał chemiczny dyfundującej substancji, lecz także potencjał chemiczny makrocząsteczek polimeru, a właściwie jego segmentów. Powinniśmy zatem w równaniu 9 uwzględnić potencjał chemiczny makrocząsteczek polimeru (μ_p). Gradient potencjału chemicznego matrycy polimerowej może być konsekwencją nie tylko gradientu stężenia substancji dyfundującej, lecz również gradientu naprężeń sieci (np. wywołanych ciśnieniem wewnętrznym w oponie) czy powierzchniowego gradientu usieciowania [75]. Niektórych potencjalnych sił napędowych zjawiska migracji przedstawione rozumowanie, jak dotychczas nie ujmuje, dotyczy to np. entalpii krystalizacji substancji małowcząsteczkowej. Substancja małowcząsteczkowa może występować w matrycy elastomeru w postaci roztworu lub przechłodzonej cieczy. Po wykwitnięciu na powierzchnię krystalizuje, tak więc uwalniana energia powinna być siłą napędową zjawiska segregacji powierzchniowej (wykwitania). Jeżeli wykwitanie potraktujemy jako proces

złożony z dyfuzji substancji małocząsteczkowej w matrycy elastomeru, a następnie jej krystalizację na powierzchni elastomeru, to ciepło krystalizacji jest z całą pewnością siłą napędową wykwitania. Częsteczka substancji małocząsteczkowej, która nie krystalizuje w matrycy elastomeru, nie może „wiedzieć, w którą stronę się udać aby móc stać się częścią kryształu”. Można więc śmiało powiedzieć, że zdolność do krystalizacji nie jest siłą napędową dyfuzji, jednak jak wcześniej stwierdziłem jest siłą napędową migracji. Zdolność do krystalizacji (entalpia krystalizacji) jest siłą napędową procesu przejścia cząsteczek danej substancji małocząsteczkowej przez granicę faz elastomer-powietrze, ponieważ ciepło krystalizacji partycypuje w różnicy potencjału chemicznego substancji w matrycy elastomeru i w kryształach na jego powierzchni. Rodzi się jednak pytanie - czy entalpia krystalizacji ma wpływ na szybkość zachodzenia zjawiska migracji? Aby odpowiedzieć na to pytanie należy zdać sobie sprawę, że szybkość całego procesu determinuje szybkość jego najwolniejszego etapu. W przypadku migracji mamy dwa etapy: dyfuzję w matrycy i przejście przez granicę faz (wykwitnięcie na powierzchnię). Drugi etap zwykle się pomija milczeniem, można oczywiście przyjąć, iż jest on wielokrotnie szybszy niż dyfuzja, lecz wcale tak być nie musi, zwłaszcza że warstwa wierzchnia elastomeru ma odmienne właściwości od wnętrza materiału.

2.7. Wpływ wykwitania na tarcie elastomerów

Tarcie materiałów elastycznych jest zjawiskiem złożonym, obecnie przyjmuje się, że siła tarcia jest złożona z dwu składowych: składowej adhezyjnej (T_A) i histerezyjnej (T_H) [110]:

$$T = T_A + T_H \quad (15)$$

Wielkość składowej adhezyjnej zależy od budowy chemicznej powierzchni materiałów pozostających w kontakcie. Oczywiście wydaje się, że obecność wykwitu winna zmienić wielkość składowej adhezyjnej siły tarcia. Składowa histerezyjna wynika z właściwości objętościowych gumy, przede wszystkim zdolności do rozpraszania naprężeń. Również w tym miejscu, należy się spodziewać wpływu wykwitania na tarcie, gdyż powstający podczas wykwitania gradient stężenia składników układu elastomero-wego, z całą pewnością znajdzie odzwierciedlenie w zdolności do rozpraszania naprężeń i elastyczności materiału. Należy również zdawać sobie sprawę, że składowa histerezyjna siły tarcia jest ściśle związana z wielkością jej składowej adhezyjnej.

Właściwości tribologiczne to nie tylko wielkość siły tarcia, lecz również mechanizm zużycia i jego wielkość. Wydaje się oczywiste, że obecność wykwitu na powierzchni gumy zmienić powinna mechanizm docierania, a być może również zużywania materiału, a co za tym idzie szybkość zużywania tribologicznego.

W trakcie poszukiwania literatury dotyczącej konsekwencji tribologicznych wykwitania składników mieszanin polimerowych nie udało mi się odnaleźć żadnej publikacji poświęconej temu zagadnieniu w której nie brałby udziału nasz zespół badawczy. Jedynym przejawem zainteresowania wpływem zjawiska migracji na tarcie jest wspomniany we wstępie środek PROAID[®]LCF produkowany przez firmę AKROCHEM [5], obniżający współczynnik tarcia. PROAID[®]LCF jest to ester metylowy kwasu 12-hydroksyoktadekanowego, który według producenta wykazuje zdolność do migracji z prawie wszystkich kauczków i tworzy przy tym nieoleistą (krystaliczną) warstwę smarną na powierzchni wulkanizatu. Producent nie udostępnia jednak bardziej szczegółowych danych na temat działania preparatu PROAID[®]LCF. W literaturze przedmiotu można odnaleźć próby wykorzystania dyfuzji ciekłych olei z elastomerów, wprowadzanych do polimeru celem stworzenia samosmarujących produktów, np. sie-

ciowanie α,ω -hydroksy poli(dimetylosiloksanów) za pomocą tetra(oleioksy)silanu powoduje powstanie jako produktu ubocznego sieciowania alkoholu oleinowego, który „wypacając” się z elastomeru silikonowego powoduje jego smarowanie [111].

Z badań prowadzonych w naszym zespole naukowym wynika, iż generalnie obecność „grubego” wykwitu „polarnych” substancji małocząsteczkowych (kwasów karboksylowych i alkoholi) powoduje obniżenie współczynnika tarcia elastomerów [112]. W przypadku substancji małocząsteczkowych migrujących w bardzo niewielkim stopniu, obserwowano znaczny wzrost współczynnika tarcia, który został wytłumaczony poprzez działanie zmiękczające tych substancji na kauczuk a w konsekwencji zwiększenie składowej histerezyjnej tarcia. Natomiast wykwity niepolarnych wosków parafinowych i izoparafinowych obecne na powierzchni kauczuku butadienowo-styrenowego spowodowały blisko dwukrotny wzrost współczynnika tarcia, przyczyny tego zjawiska nie zostały w cytowanej pracy wyjaśnione.

W przypadku badań modyfikacji kauczuku naturalnego (NR) politransoktenamem (TOR) zaobserwowano segregację powierzchniową małocząsteczkowej i makrocyclicznej frakcji modyfikatora oraz wykazano monotoniczną zależność pomiędzy zawartością modyfikatora a współczynnikiem tarcia [113]. Współczynnik tarcia zmniejszał się wraz ze wzrostem zawartości TOR w mieszaninie z NR, zjawisko zostało wytłumaczone działaniem smarującym małocząsteczkowej frakcji TOR na powierzchni wulkanizatu.

2.8. Podsumowanie przeglądu literatury

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury przedmiotu można wyciągnąć następujące wnioski:

- Metody badań ilościowych zjawiska wykwitania bardzo niedoskonałe, badana jest właściwie jedynie dyfuzja a warunki eksperymentu dalece odbiegają od rzeczywistych warunków zachodzenia zjawiska wykwitania.
- Obecny stan wiedzy na temat wykwitania oparty jest na zapożyczonych doświadczeniach dotyczących dyfuzji gazów i cieczy w polimerach.
- Rozpuszczalność substancji małocząsteczkowych w polimerze jest zwykle pomijana w opisie ich wykwitania na powierzchnię.
- Wpływ obecności wykwitów substancji małocząsteczkowych na powierzchni gumy na jej tarcie i zużycie nie był dotychczas badany poza naszym instytutem.

Przedstawianie problemów migracji i segregacji powierzchniowej składników materiałów elastomerowych oraz błędów możliwych do popełnienia i popełnianych w różnych podejściach eksperymentalnych i teoretycznych miało na celu pokazanie na ile trudne jest to zjawisko pod względem badawczym. Starałem się ukazać jak liczne są czynniki wpływające na przebieg i skutki migracji oraz jakie problemy analityczne są z tym związane. Brak technik badawczych umożliwiających oznaczanie nie tylko wydajności procesu wykwitania lecz również jego kinetyki jest z całą pewnością podstawową przyczyną faktu, iż zjawisko wykwitania poznane jest w tak nieznacznym stopniu. Oczywiście doświadczenia zdobyte podczas badań innych zjawisk dyfuzyjnych na zasadzie analogii są wykorzystywane do opisu wykwitania lecz jest to podejście nie całkiem ścisłe.

Zjawisko wykwitania badane było głównie z punktu widzenia ochrony przed niszczącym działaniem tlenu i ozonu. Badania skoncentrowane były głównie na maksymalizowaniu efektywności antyozonantów i antyutleniaczy, np. poprzez dobór składu kompozycji wosków tak aby powstający wykwit był szczelny oraz elastyczny (trwały).

Brak również w literaturze przedmiotu publikacji poświęconych konsekwencjom tribologicznym migracji powierzchniowej substancji małocząsteczkowych, co w świetle dużej liczby badań z zakresu inżynierii powierzchni nad wpływem struktury i morfologii warstwy wierzchniej na tarcie, wydaje się osobliwe.

3. Cel pracy

Badania wstępne zjawiska migracji rozpocząłem od poszukiwania metod badawczych. Analizując literaturę przedmiotu dotyczącą zjawiska migracji, stwierdziłem - ku mojemu zdziwieniu - że o ile metod jakościowych oceny zjawiska opracowana jest cała gama to metody badań ilościowych prawie nie są opisane w literaturze przedmiotu. Natomiast nieliczne stosowane ilościowe metody badawcze budzą sporo zastrzeżeń. Po uświadomieniu sobie tego faktu nasunęło się oczywiste pytanie: jak to możliwe, że wiemy tak dużo, w sensie ilościowym, o zjawisku wykwitania skoro nie istnieją metody pozwalające badać migrację powierzchniową „ciał stałych”? Odpowiedź jest równie zaskakująca jak pytanie: poprzez przeniesienie doświadczeń zdobytych w badaniach dyfuzji gazów i cieczy w polimerach oraz domniemanie o zbieżności tych zjawisk ze zjawiskiem migracji wysunięte na podstawie licznych analiz jakościowych. Naturalnie z takiego stanu rzeczy wyniknął cel mojej pracy:

**Opracowanie metody badania zjawiska segregacji powierzchniowej
małocząsteczkowych substancji znajdujących się w stałym stanie skupienia.**

Druga luka w obecnym stanie wiedzy jaką odnalazłem to bardzo niewielki zakres badań poświęconych wpływowi wykwitów składników mieszanek gumowych na właściwości tribologiczne wulkanizatów, tj. tarcie i zużycie. Tak więc drugim celem mojej pracy stało się:

**Zbadanie ilościowe zjawiska segregacji powierzchniowej substancji
małocząsteczkowych i jego konsekwencji tribologicznych.**

4. Obiekty badań

Obiektem badań były wulkanizaty kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR – KER 1500, Zakłady Chemiczne „DWORY” S.A., Polska), zawierające wprowadzone małowcząsteczkowe substancje modelowe. Jako substancje modelowe wybrałem alifatyczne liniowe parafiny oraz ich pochodne, tj. kwasy karboksylowe i alkohole oraz oligomeryczne polietyleny i poli(tlenki etylenu).

Modyfikatory wprowadzałem do kauczuku w temperaturze o 10°C wyższej od ich temperatury topnienia, w mikromieszarce (Brabender, Niemcy), natomiast zespół sieciujący wprowadzałem za pomocą walcarki laboratoryjnej (David Bridge, Wlk. Brytania). Charakterystykę stosowanych modyfikatorów podałem w tabeli 6 i 7.

Skład oraz warunki wulkanizacji sporządzonych mieszanek podałem w tabeli 8 – zawartość składników podaje w całej pracy w częściach wagowych składnika na 100 części wagowych kauczuku (phr) o ile nie precyzuje inaczej jednostek. Aby lepiej poznać mechanizm migracji wybrałem jako obiekt dalszych badań oktafity i sporządziłem dwie serie mieszanek, różniących się zarówno jego zawartością jak i zespołu sieciującego. Pierwszą serię mieszanek sieciowałem nadtlennikowo (nadtlennikiem dikumyłu), natomiast drugą siarkowym zespołem sieciującym, skład i warunki wulkanizacji podałem odpowiednio w tabeli 9 i 10. W celu wyjaśnienia wątpliwości związanych z migracją powierzchniową stearynianu cynku w przypadku mieszanek opisanych w tabeli 10 sporządziłem serię mieszanek wzorcowych, których opis zawiera tabela 11.

Tabela 6. Charakterystyka fizykochemiczna modyfikatorów, M – ciężar cząsteczkowy, T_t – temperatura topnienia, ΔH – entalpia topnienia

Nazwa	wzór sumaryczny	Symbol mieszanki	M [g/mol]	T _t [°C]	ΔH [kJ/mol]	Źródło danych
Eikozan	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	p20	282,6	36,85	66,94	[114]
Dokozan	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ CH ₃	p22	310,6	43,65	47,80	[114]
Tetrakozan	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ CH ₃	p24	338,7	50,65	54,37	[114]
Oktakozan	CH ₃ (CH ₂) ₂₆ CH ₃	p28	394,8	61,55	63,39	[114]
Dotriakontan	CH ₃ (CH ₂) ₃₀ CH ₃	p32	450,9	70,30	76,57	[115]
Heksatriakontan	CH ₃ (CH ₂) ₃₄ CH ₃	p36	507	76,00	130,67	[115]
Polietylen	(CH ₂ CH ₂) _n	pe1	1700*	103,9		[116]
Polietylen	(CH ₂ CH ₂) _n	pe2	5500*	117,1		[116]
Polietylen	(CH ₂ CH ₂) _n	pe3	7700*	98,0		[116]
Kwas undekanowy	CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	sc11	188	28,6	26,26	[117]
Kwas dodekanowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	sc12	202	44,0	36,66	[118]
Kwas tridekanowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH	sc13	216	42,0	34,04	[117]
Kwas tetradekanowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	sc14	230	54,3	45,50	[118]
Kwas pentadekanowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH	sc15	244	52,7	41,87	[117]
Kwas heksadekanowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	sc16	258	62,7	54,13	[118]
Kwas heptadekanowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH	sc17	272	61,3	51,72	[117]
Kwas oktadekanowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	sc18	286	69,5	61,64	[118]
1-Dodekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH	a12	186	24		[119]
1-Tridekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ OH	a13	200	30,35	23,00	[120]
1-Tetradekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ OH	a14	214	37,65	25,10	[120]
1-Pentadekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ OH	a15	228	43,75	30,35	[120]
1-Heksadekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ OH	a16	242	49,15	33,60	[120]
1-Heptadekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ OH	a17	256	55		[121]
1-Oktadekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ OH	a18	270	57		[121]
1-Nonadekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ OH	a19	284	61		[121]
1-Eikozanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ OH	a20	298	65		[121]
1-Dokozanol	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ OH	a22	326	70,5		[121]
Poli(tlenek etylenu)	(CH ₂ CH ₂ O) _n	PEG1k	1000*	39,0	137,4 J/g	[122]
Poli(tlenek etylenu)	(CH ₂ CH ₂ O) _n	PEG2k	2000*	50,9		[123]**
Poli(tlenek etylenu)	(CH ₂ CH ₂ O) _n	PEG4k	4000*	57,5		[123]**
Poli(tlenek etylenu)	(CH ₂ CH ₂ O) _n	PEG6k	6000*	60,1	93,0 J/g	[124]

* - liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (M_n)

** - temperatury topnienia uzyskane metodą interpolacji na podstawie 7 poli(tlenków etylenu) o innych ciężarach cząsteczkowych niż badane przeze mnie

P – dane producenta

Tabela 7. Charakterystyka handlowa materiałów

Nazwa	Nazwa handlowa	Producent	Czystość [%]
Kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR)	KER 1500	Zakłady Chemiczne „DWORY” S.A.	
Nadtlenek dikumylu	Dicumyl peroxide, 53,171-5	Aldrich	99,0+
Eikozan	Eicosane, 21,927-4	Aldrich	99
Dokozan	Docosane, 13,445-7	Aldrich	99
Tetrakozan	Tetracosane, T875-2	Aldrich	99
Oktakozan	Octacosane, 74690	Fluka	98+
Dotriakontan	Dotriacontane, D22,310-7	Aldrich	97
Heksatriakontan	Hexatriacontane, H1,255-2	Aldrich	98
Polietylen	Polyethylene, 42,777-2	Aldrich	
Polietylen	Polyethylene, 42,778-0	Aldrich	
Polietylen	Polyethylene, 42,779-9	Aldrich	
Kwas undekanowy	Undecanoic acid, 818568	Merck	98+
Kwas dodekanowy	Docosanoic acid, 21,694-1	Aldrich	99
Kwas tridekanowy	Tridecanoic acid, T5,760-6	Aldrich	98
Kwas tetradekanowy	Myristic acid, 13,008-7	Aldrich	95
Kwas pentadekanowy	Pentadecanoic acid, P360-0	Aldrich	99+
Kwas heksadekanowy	Palmitic acid, 25,872-5	Aldrich	99
Kwas heptadekanowy	Heptadecanoic acid, H100-0	Aldrich	98
Kwas oktadekanowy	Stearic acid, 26,838-0	Aldrich	98+
1-Dodekanol	1-dodecanol, 44,381-6	Aldrich	98+
1-Tridekanol	1-tridecanol, T5,763-0	Aldrich	97
1-Tetradekanol	1-tetradecanol, 18,538-8	Aldrich	97
1-Pentadekanol	1-pentadecanol, 41,222-8	Aldrich	99
1-Heksadekanol	1-hexadecanol, 25,874-1	Aldrich	99
1-Heptadekanol	1-heptadecanol, 24,169-5	Aldrich	98
1-Oktadekanol	1-octadecanol, 25,876-8	Aldrich	99
1-Nonadekanol	1-nonadecanol, 28,684-2	Aldrich	99
1-Eikozanol	1-eicosanol, 23,449-4	Aldrich	98
1-Dokozanol	1-docosanol, 16,910-2	Aldrich	98
Poli(tlenek etylenu) 1k	Polyaethylenglykol 1000, 81190	Fluka	
Poli(tlenek etylenu) 2k	Polyethylene glycol 2000	Loba-Chemie	
Poli(tlenek etylenu) 4k	Polyethyleneglycol, 60260	Koch-Light Lab. LTD	
Poli(tlenek etylenu) 6k	Polyethylene glycol 6000	Loba-Chemie	

Tabela 8. Skład i warunki wulkanizacji badanych mieszanek; zawartość składników podana w częściach wagowych (phr)

Symbol mieszanek	Ref	p20-p36	sc11-sc18	a12-a22	pe1-pe3	PEG1k-PEG6k
SBR	100	100	100	100	100	100
Nadtlenek dikumylu (DCP)	1	1	1	1	1	1
Liniowe parafiny	0	2	0	0	0	0
Liniowe 1-kwasy karboksylowe	0	0	4	0	0	0
Liniowe 1-alkohole	0	0	0	4	0	0
Polietyleny (M _n 1700-7700)	0	0	0	0	10	0
Politlenek etylenu (M _n 1000-6000)	0	0	0	0	0	10
Parametry wulkanizacji, wg ISO 3417	160°C 30 min	160°C 30 min	160°C 30 min	160°C 30 min	160°C 30 min	160°C 30 min

Tabela 9. Skład i parametry wulkanizacji mieszanek zawierających oktakoza, sieciowanych rodnikowo,

Zawartość oktakoza		0	1	2	3	4
Parametry Wulkanizacji wg ISO 3417	DCP					
160°C/30 min	0,2	pa0	pa1	pa2	pa3	pa4
160°C/30 min	0,4	pb0	pb1	pb2	pb3	pb4
160°C/30 min	0,6	pc0	pc1	pc2	pc3	pc4
160°C/30 min	1,0	pd0	pd1	pd2	pd3	pd4

Tabela 10. Skład i parametry wulkanizacji mieszanek zawierających oktakoza, sieciowanych siarkowym zespołem sieciującym

Parametry wulkanizacji, wg ISO 3417	Zawartość składników zespołu sieciującego				0	1	2	3	4
	stearyna	ZnO	S	CBS					
160°C/60 min	1	5	0,8	0,4	sa0	sa1	sa2	sa3	sa4
160°C/45 min	1	5	1,2	0,6	sb0	sb1	sb2	sb3	sb4
160°C/25 min	1	5	2,0	1,0	sc0	sc1	sc2	sc3	sc4
160°C/15 min	1	5	3,0	1,5	sd0	sd1	sd2	sd3	sd4

Tabela 11. Skład i parametry wulkanizacji mieszanek wzorcowych do badań migracji powierzchniowej stearynianu cynku (StZn)

Symbol	SBR [phr]	DCP [phr]	Stearyna [phr]	ZnO [phr]	StZn [phr]	Parametry wulkanizacji, wg ISO 3417
St1	100	1	1	5	0	160°C/30 min
St2	100	1	0	0	5	160°C/30 min
St3	100	1	5	1,4	0	160°C/30 min
St4	100	1	15	4,3	0	160°C/30 min
St5	100	1	45	12,9	0	160°C/30min

5. Metody badań

5.1. Oznaczanie gęstości usieciowania wulkanizatów

Gęstość usieciowania wulkanizatu oznaczałem metodą pęcznienia równowagowego, wykorzystując zależność zaproponowaną przez Flory'ego i Rehnera [125]. Do obliczeń przyjąłem wartości parametrów Hugginsa wyznaczone na podstawie pomiarów pęcznienia równowagowego i stałych elastyczności – procedurę pomiaru opisałem w załączniku 2, parametry Hugginsa zestawilem w tabeli 12.

Tabela 12. Parametry Hugginsa oddziaływań kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) z toluenem i heksanem, μ_0 – parametr oddziaływań nieusieciowanego polimeru z rozpuszczalnikiem, β – parametr opisujący wpływ gęstości usieciowania na oddziaływanie polimeru z rozpuszczalnikiem, $S\mu_0$, $S\beta$ – odchylenia standardowe odpowiednich wartości

zespół sieciujący	ropuszczalnik	μ_0	$S\mu_0$	β	$S\beta$
DCP	toluen	0,83	0,32	0,21	0,06
DCP	heksan	0,66	0,07	0,40	0,03
S/CBS/ZnO/stearyna	toluen	1,42	0,24	0,14	0,04
S/CBS/ZnO/stearyna	heksan	0,72	0,03	0,39	0,02

5.2. Spektroskopia w podczerwieni – FTIR-IRS

Analizę spektroskopową w podczerwieni zastosowałem do zbadania kinetyki segregacji powierzchniowej badanych modyfikatorów w matrycy SBR. Eksperymenty przeprowadziłem z zastosowaniem spektrometru FTIR (BIO-RAD FTS175C, Germany), wyposażonego w przystawkę do pomiarów metodą całkowitego wewnętrznego odbicia – IRS (Split-Pea, Harrick Scientific, USA). Pomiary wykonałem w temperaturze $T = 23^{\pm 1} \text{ } ^\circ\text{C}$. Widma rejestrowałem przez 15 godz. co 1 min, z rozdzielczością 4 cm^{-1} .

5.3. Mikroskopia sił atomowych - AFM

Metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) wykonywałem pomiary topografii powierzchni wykwitów. Pomiary prowadziłem z zastosowaniem mikroskopu sił atomowych Metrology Series 2000 (Molecular Imaging, USA), w opcji lekkiego dotykania

(oscillating mode). W badaniach używałem prostokątnych dźwigni pomiarowych typu NSC14/Si3N4/Al BS (Mikromash, Estonia) o częstotliwości rezonansowej ok. 160 kHz. Pomiary prowadziłem z częstotliwością skanowania 1 Hz, i rozdzielczością wertykalną 256x256. Próbki do badań przygotowywałem przez prasowanie mieszanki pomiędzy dwiema płytkami szklanymi w temperaturze 160°C, oddzielanie szkła od wulkanizatu wykonywałem po wstępnym ostudzeniu pakietu do temperatury ok. 50°C. Taki sposób przygotowania próbek stosowałem w celu zapewnienia chropowatości wyjściowej powierzchni wulkanizatu, poniżej 40 nm, co pozwalało mi przyjąć, iż chropowatość podłoża nie wywiera wpływu na chropowatość powstającego na jego powierzchni wykuitu. Przygotowane próbki przechowywałem w temperaturze ok. 23°C przez okres 1 miesiąca, aby umożliwić zajście zjawiska segregacji powierzchniowej.

5.4. Nanoindentacja

Pomiary właściwości mikromechanicznych warstwy wierzchniej materiałów wykonywałem za pomocą aparatu Nanotest 600 (Micromaterials LTD, Anglia). Pomiary prowadziłem na tych samych próbkach, których używałem do pomiarów metodą mikroskopii sił atomowych. Stosowałem metodę indentacji kulistej z zastosowaniem indentera o promieniu 750 μm . Indenter o tak dużej średnicy wybrałem aby uniknąć wpływu chropowatości powierzchni na wyniki badań, mimo to wpływ ten zaobserwowałem. Na podstawie uzyskanych wyników obliczałem moduł i odkształcenie plastyczne materiału [126].

5.5. Oznaczanie właściwości tribologicznych

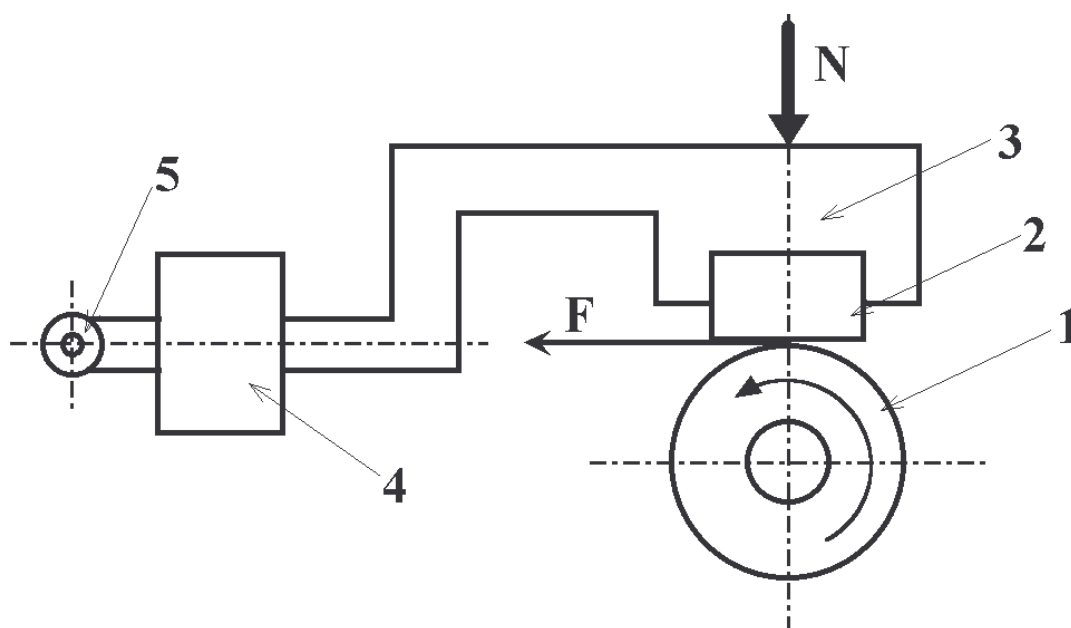
Właściwości tribologiczne mierzyłem zarówno w skali mikro- jak i makroskopowej. Pomiary tarcia w skali mikroskopowej wykonywałem za pomocą aparatu Nanotest 600 (Micromaterials LTD, Anglia). Pomiary prowadziłem na tych samych próbkach, których używałem podczas pomiarów metodą mikroskopii sił atomowych. Zastosowałem skojarzenie ciemnej kulki stalowej ($r = 750 \mu\text{m}$) płaszczyzna gumowa (badana próbka). Badania wykonywałem w zakresie obciążeń 0,5 – 30 mN, przy stałej prędkości poślizgu 100 nm/s.

Właściwości tribologiczne w skali makroskopowej mierzyłem za pomocą tribometru T-05 (ITEE Radom, Polska) pracującego w skojarzeniu ciemnej gumowej rolki (ba-

dany materiał) stalowa płaszczyzna – styk liniowy, rysunek 7. Próbkę w kształcie pierścienia przygotowywałem przez prasowanie w formie stalowej. Pomiary współczynnika tarcia prowadziłem z prędkością poślizgu 12 cm/s, w zakresie nacisku 1,4-16 N. Siłę tarcia mierzyłem przez 2 min przy danym obciążeniu, jako wynik pomiaru przyjmowałem medianę rejestrowanej siły tarcia. Rozrzut rejestrowanych punktów pomiarowych jest wynikiem mechanizmu tarcia elastomerów („stick-slip”) więc nie obliczałem na jego podstawie wartości odchylenia standardowego, szerszy opis analizy zmian siły tarcia znajduje się w załączniku 1. Współczynnik tarcia obliczałem wg zależności zaproponowanej przez Amountosa [110] (16):

$$\mu = \frac{T}{N} \quad (16)$$

gdzie: T – siła tarcia, N – obciążenie normalne (siła nacisku).



Rysunek 7. Schemat tribometru T-05; 1 – badana próbka (gumowa), 2 – przeciwp próbka (stalowa), 3 – uchwyt przeciwp próbki, 4 – czujnik siły, 5 – przegub

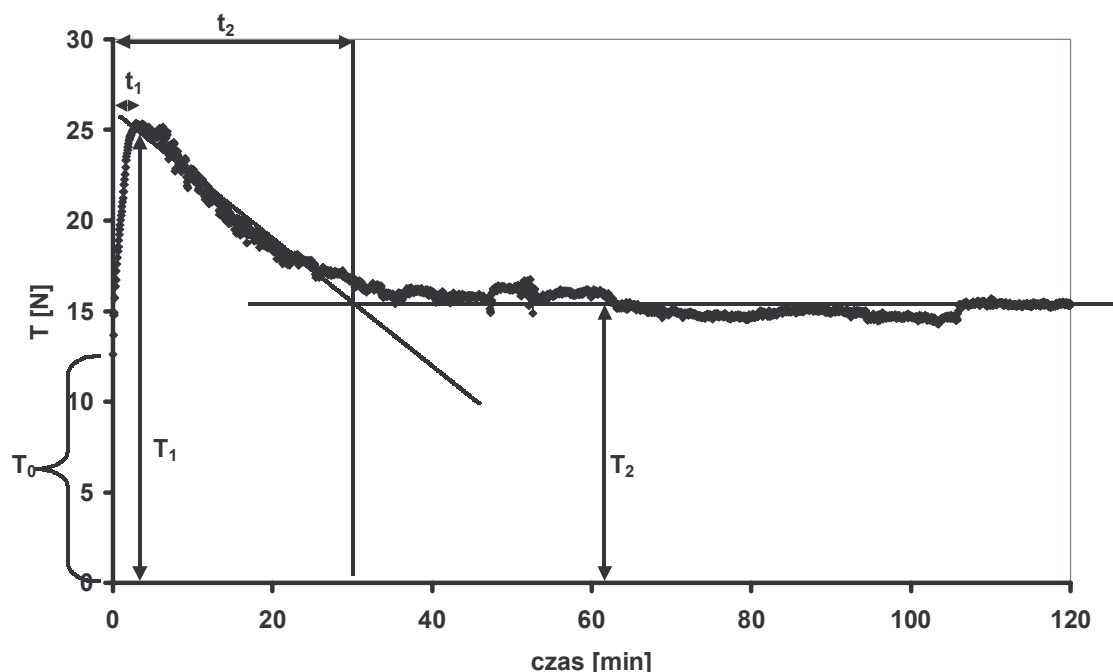
Pomiary zużycia prowadziłem przy prędkości poślizgu 12 cm/s i wielkości siły nacisku 4 N. Siłę tarcia rejestrowałem z częstotliwością 1200 Hz, zapisując po 4096 punktów pomiarowych na skan. Wykonywałem 2000 – 10000 skanów następujących bezpośrednio po sobie, co odpowiadało 2-10 godz. Dla każdego skanu (pomiaru) obliczałem przeciętną wartość siły tarcia jako medianę, wahania siły tarcia jako odchylenie standardowe oraz wykonywałem analizę częstotliwości zmian wartości siły tarcia. Wy-

niki pomiarów z dziedziny czasu transformowałem do dziedziny częstotliwości za pomocą szybkiej transformacji Fouriera (FFT). Tak otrzymane widma poddawałem analizie w wybranych zakresach częstotliwości (do 10 Hz, 10-50 Hz, 50-200 Hz i 200-600Hz). Ponieważ opisanie energii drgań na podstawie uzyskanych wyników wymagało by przeprowadzenia dodatkowych pomiarów charakterystyki dynamicznej badanego materiału, ograniczyłem się do wyznaczenia wskaźnika proporcjonalnego do energii. Wychodząc z założenia, że energia potencjalna zgromadzona w sprężynie jest proporcjonalna do kwadratu jej deformacji [127] oraz, że liczba deformacji jest proporcjonalna do częstotliwości drgania, zaproponowałem następującą zależność (17):

$$E = A^2 \cdot \nu \quad (17)$$

gdzie: E – wskaźnik proporcjonalny do energii drgań, A – amplituda drgań (siły), ν - częstotliwość drgań.

W celu analizy wpływu modyfikacji gumy substancjami małowczątkowymi na trwałość wyrobu zastosowałem analizę przebiegu siły tarcia w czasie. Ideę analizy przebiegu siły tarcia w czasie zaprezentowałem na rysunku 8 [VI, XIX].



Rysunek 8. Idea analizy przebiegu siły tarcia w czasie; T_0 – początkowa siła tarcia, T_1 – maksymalna wartość siły tarcia, T_2 – siła tarcia podczas ustalonego zużywania się materiału, t_1 – czas indukcji zużycia, t_2 – czas docierania

Zaproponowana metoda polega na wyznaczeniu punktów charakterystycznych przebiegu i wartości szeregu parametrów im odpowiadających. W celu analizy zmian dynamiki procesów tribologicznych wykonałem pomiary siły tarcia przy nacisku 2 N, rejestrując po 16384 punktów pomiarowych z częstotliwością próbkowania 1200 Hz. Uzyskane wyniki poddawałem transformacji Fouriera w celu uzyskania widm obrazujących dynamikę procesów „stick-slip”. Widma, poddałem analizie zgodnie z metodyką opisaną w załączniku 1, z zastosowaniem „trójkątnego” modelu przebiegu siły tarcia podczas zjawiska „stick-slip”.

5.6. Dynamiczna kalorymetria różnicowa - DSC

Właściwości termiczne substancji małowcząsteczkowych i zawierających je wulkanizatów badałem metodą dynamicznej kalorymetrii skaningowej (DSC – TA Instruments Inc., USA). Próbki gumy przygotowywałem na kilka dni przed przeprowadzeniem pomiaru, aby umożliwić zajście zjawiska migracji. Pomiary prowadziłem w atmosferze helu, przy szybkości ogrzewania - chłodzenia 10°C/min, stosując następujący program eksperymentu: (1) ogrzewanie od -100 do 160°C, (2) 5 minut w 160°C, (3) chłodzenie od 160 do -100°C, (4) 5 minut w -100°C i kolejny cykl (5) ogrzewanie od -100 do 160°C, (6) chłodzenie do temperatury pokojowej. Na podstawie uzyskanych krzywych obliczałem temperaturę topnienia (T_f) i entalpię topnienia (ΔH) oraz wyznaczałem temperaturę przejścia szklistego (T_g). Wydajność migracji obliczałem jako stosunek entalpii topnienia substancji małowcząsteczkowej na powierzchni gumy do jej wartości dla czystej substancji, biorąc pod uwagę jej stężenie w próbce elastomeru. Wszystkie badane substancje były stabilne termicznie w zakresie temperatur pomiaru, co stwierdziłem na podstawie danych zamieszczonych w katalogu odczynników firmy ALDRICH – temperatury wrzenia najkrótszych^c homologów były oznaczone pod ciśnieniem atmosferycznym a ich wartości były większe niż 260°C.

^c W literaturze przedmiotu można znaleźć temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym również dłuższych homologów – np. <http://webbook.nist.gov/chemistry>

6. Wyniki badań i ich dyskusja

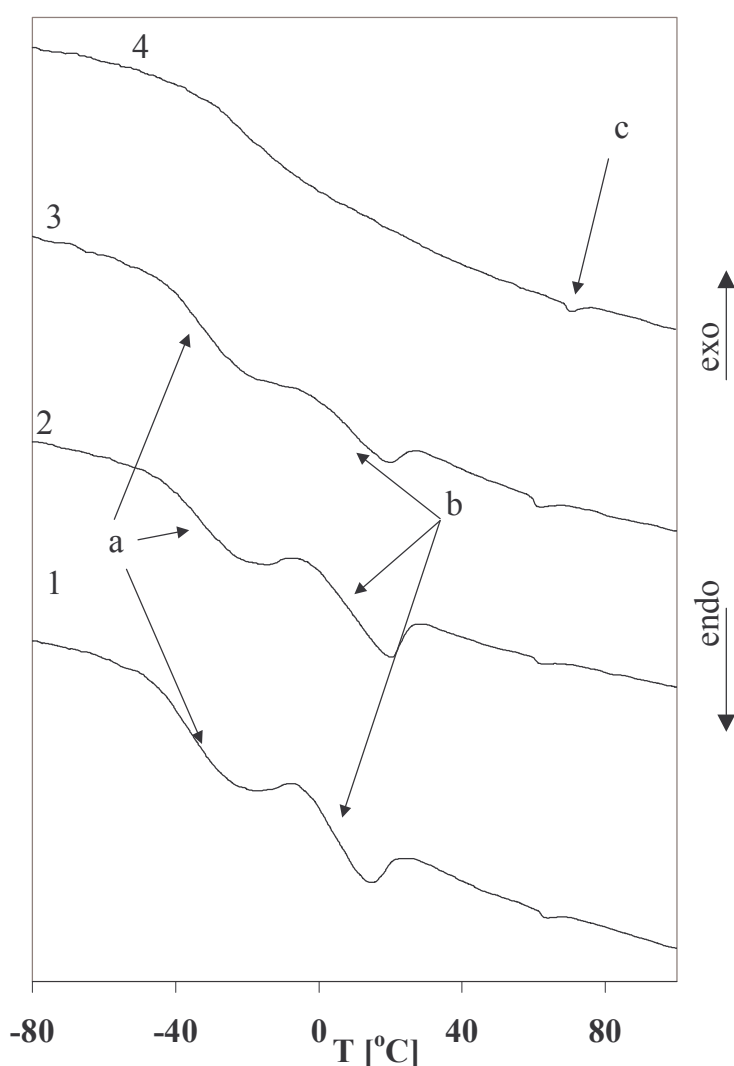
6.1. Badania segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych w kauczuku butadienowo-styrenowym

Przed opracowaniem metody badania segregacji powierzchniowej, prowadząc badania wstępne podjąłem się próby rozstrzygnięcia wątpliwości związanych z możliwością krystalizacji substancji małowcząsteczkowych w matrycy elastomeru. Mogłoby się wydawać, że nie powinno być w tym miejscu żadnych wątpliwości, skoro pomiar obniżania się temperatury krzepnięcia (krystalizacji) rozpuszczalnika w matrycy usieciowanego polimeru jest wykorzystywany jako metoda badania struktury sieci przestrzennej elastomerów [128]. Pytanie jakie sobie zadałem brzmi: czy w typowych warunkach eksploatacji ($T \approx 23^{\circ}\text{C}$) małowcząsteczkowe składniki mieszanek gumowych mogą krystalizować w matrycy elastomeru? W tym celu wycinki wulkanizatów nadtlenkowych (4 phr DCP) kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), zawierające różne kwasy karboksylowe (4 phr) poddałem badaniu metodą dynamicznej kalorymetrii różnicowej (DSC) [II]. Pomiar przebiegał następującej sekwencji:

- 1 - chłodzenie próbki do $T = -100^{\circ}\text{C}$,
- 2 - ogrzewanie próbki od $T = -100^{\circ}\text{C}$ do $T = 160^{\circ}\text{C}$ z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- 3 - chłodzenie próbki od $T = 160^{\circ}\text{C}$ do $T = -100^{\circ}\text{C}$ z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- 4 - dwukrotne powtórzenie etapu 2 i 3.

Podczas pierwszego ogrzewania zaobserwowałem topnienie wszystkich badanych kwasów w temperaturze ich topnienia w warunkach normalnych, co przypisałem obecności wykwitów na powierzchni próbek. Stopiony wykwit kwasu spęczniał następnie próbkę ($Q_v \approx 0,04$), a podczas chłodzenia był zamrażany w matrycy elastomeru. Podczas drugiego ogrzewania nie zaobserwowałem już pików pochodzących od topnienia kwasów w charakterystycznej dla nich temperaturze, co ilustruje rysunek 9. Obserwowałem natomiast pojawienie się sygnału w innym miejscu krzywej DSC – na rysunku 9 oznaczonego jako **b**. Jeśli przyjąć, że jest to pik pochodzący od topnienia kwasu karboksylowego to powinien on być przesunięty w przybliżeniu o tyle samo względem temperatury topnienia kwasu. Wiemy, że badane kwasy różnią się temperaturą topnienia ($\text{C16 } T_t = 62,7^{\circ}\text{C}$, $\text{C17 } T_t = 61,3^{\circ}\text{C}$, $\text{C18 } T_t = 69,5^{\circ}\text{C}$), a więc maksimum pików topnienia powinno przypadać w różnych miejscach, widać jednak, że w przypadku wszyst-

kich trzech kwasów występuje ono dla ok. $14 \pm 1^\circ\text{C}$. Kolejnym argumentem świadczącym o tym, że nie jest to przejaw topnienia jest fakt, że pole powierzchni pod pikiem winno być proporcjonalne do entalpii topnienia kwasu, a tak nie jest. Największe pole pod pikiem obserwowane jest w przypadku kwasu heptadekanowego, którego entalpia topnienia jest najmniejsza spośród badanych kwasów ($\Delta H = 190,1 \text{ J/g}$). Najmniejsze natomiast jest pole pod pikiem w przypadku kwasu heksadekanowego, którego entalpia topnienia jest pośrednia ($\Delta H = 209,8 \text{ J/g}$), kwasu oktadekanowy leży pośrodku mimo, że charakteryzuje się największą entalpią topnienia ($\Delta H = 215,5 \text{ J/g}$).



Rysunek 9. Drugie ogrzewanie podczas badania metodą DSC wulkanizatów kauczuku SBR, zawierających 4 phr kwasu karboksylowego; 1 – kwasu heksadekanowego, 2 – kwasu heptadekanowego, 3 – kwasu oktadekanowego; 4 – próbka referencyjna (sc); a – przejście szkliste matrycy SBR, b – przejście szkliste przechłodzonego kwasu, c – defekt aparatu DSC

Drugim możliwym wytłumaczeniem występowania sygnału **b** jest przejście szkliste fazy przechłodzonego kwasu w matrycy elastomeru, co wydaje mi się bardziej prawdopodobne. Jakkolwiek dyskusja na temat natury sygnału **b** nie jest zamknięta, to mogę stwierdzić, że nawet jeżeli sygnał **b** pochodzi od topnienia „nanokryształów” kwasu, to w temperaturze $T = 23^{\circ}\text{C}$ kwasy karboksylowe z całą pewnością nie występują w matrycy kauczuku w postaci krystalicznej.

Na podstawie zaprezentowanych powyżej wyników badań i ich dyskusji przyjąłem założenie do dalszej części pracy, że substancje małowczątkowe nie mogą krystalizować w warunkach eksploatacji ($T = 23^{\circ}\text{C}$) w matrycy usieciowanego kauczuku. Założenie to nie jest generalnie prawdziwe, gdyż znane są przypadki kokrystalizacji oligomerów z polimerami [129], jednak aby było to możliwe, konieczne jest duże podobieństwo chemiczne matrycy i substancji dyfundującej, co starałem się wyeliminować podczas doboru obiektów badań.

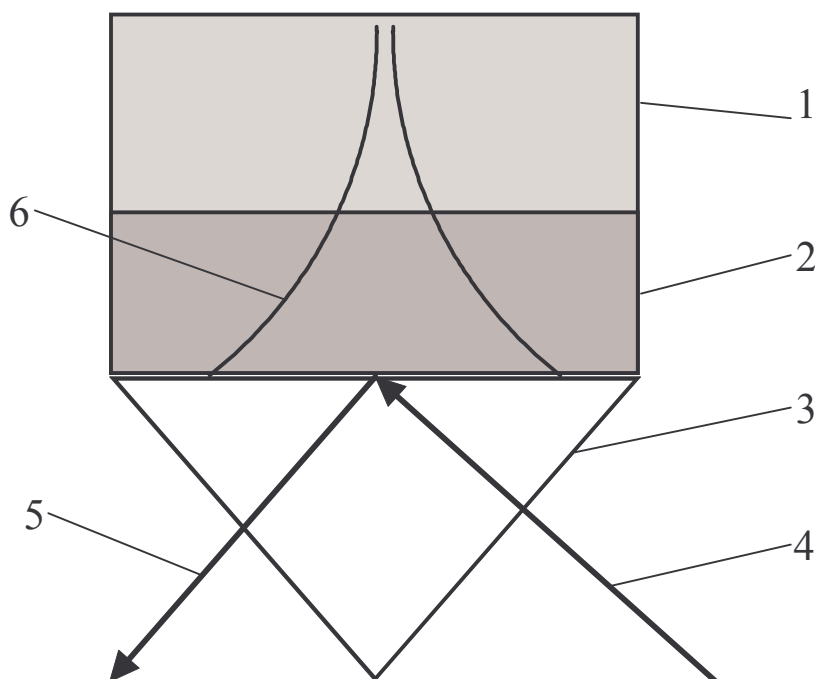
6.1.1. Opracowanie metody badania segregacji powierzchniowej substancji małowczątkowych w układach elastomerowych

Geneza metody

Poszukiwanie metody pomiarowej, umożliwiającej możliwie niskim nakładem pracy uzyskać kinetyki procesu migracji o dostatecznej rozdzielczości i liczbie punktów pomiarowych (minimum 10), rozpocząłem od testowania metod mechanicznych (noindentacja, usuwanie wykwitów papierem ściernym) następnie zmywania wykwitów rozpuszczalnikiem i analizy spektroskopowej (FTIR) uzyskanego roztworu. Jednak żadna z testowanych metod nie pozwalała nawet przy dużym nakładzie pracy uzyskać zadowalających mnie wyników. Gdy byłem bliski załamania i przyznania, że dysponuję jedynie metodami jakościowymi, zostałem skrytykowany w ramach zupełnie innej pracy badawczej za używanie techniki ATR (wielokrotnego całkowitego odbicia) w badaniach spektroskopowych w podczerwieni. Zarzucono mi mianowicie, że względne intensywności pasm absorpcji w tak uzyskanych widmach nie odpowiadają rzeczywistości i należy dokonać korekty uzyskanych widm. Problem z technikami odbiciowymi polega na tym, że promieniowanie elektromagnetyczne wnika w próbkę na różną głębokość w zależności od długości fali. Uświadomiwszy sobie ten fakt stwierdziłem, że grzechem byłoby nie wykorzystać w konstruktywny sposób tej „wady” metod odbiciowych. W ten oto sposób narodziła się idea metody opisaną poniżej.

Idea metody [V]

Wyobraźmy sobie próbkę wulkanizatu przyciśniętą delikatnie do kryształu (np. Si) w przystawce odbiciowej (IRS), jak pokazałem na rysunku 10. Promieniowanie wnika w próbkę i odbija się od kolejnych warstw materiału, wracając ponownie przez te same warstwy. Jeżeli wykwit absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne w pewnym zakresie fali bardziej od elastomeru, to intensywność tego sygnału powinna być funkcją grubości wykwitu.

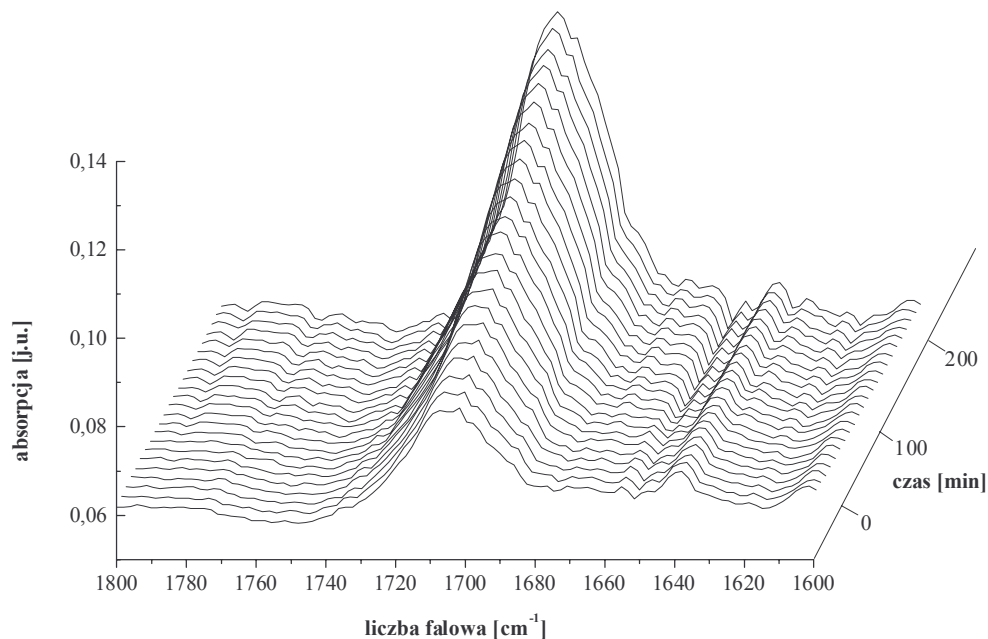


Rysunek 10. Schemat ideowy odbicia promieniowania elektromagnetycznego w technice IRS od powierzchni gumy z wykwitem; 1 – matryca elastomeru, 2 – warstwa wykwitu, 3 – kryształ, np. Si, 4 – promień padający promieniowania podczerwonego, 5 – promień odbity promieniowania podczerwonego, 6 – stożek wnikania promieniowania w materię

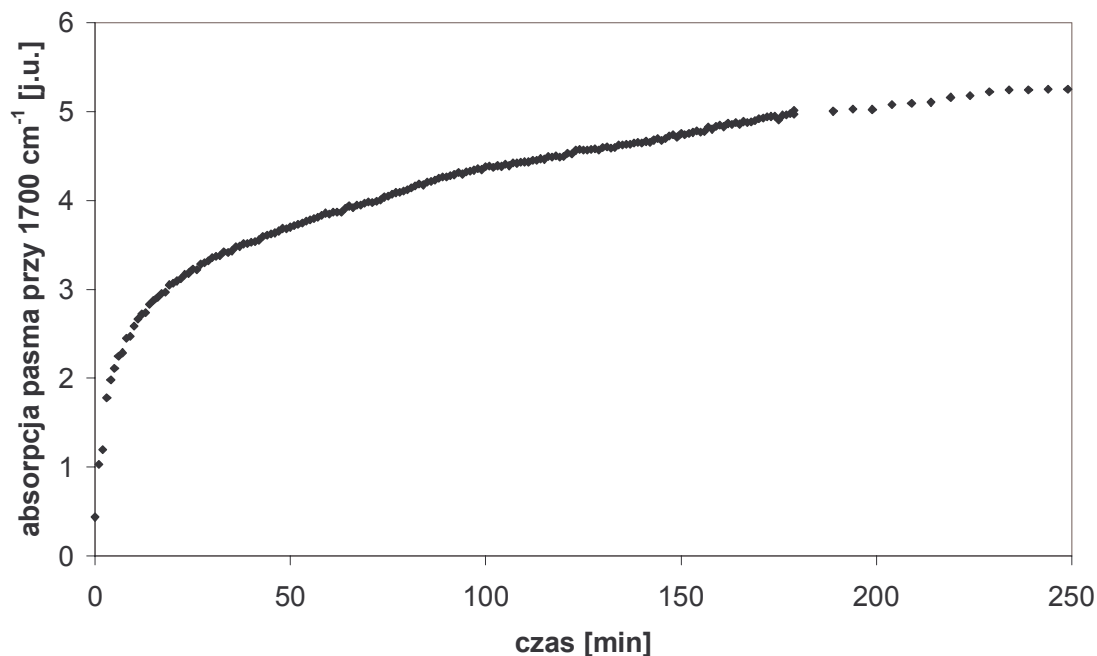
Wykonanie pomiarów

Próbkę w postaci sześciangu o boku 1 cm wulkanizowałem w stalowej formie kilka godzin przed rozpoczęciem pomiaru, a następnie pozostawiałem ją w komorze pomiarowej spektrometru na nie mniej niż 2 godz. Rejestrację widm z przekroju próbki rozpoczynałem natychmiast po jej przecięciu. Widma rejestrowałem co jedną minutę, co przy czasie trwania pomiaru 15 godzin daje łącznie 900 widm. Kinetyki migracji otrzymywałem przez scałkowanie pola powierzchni pod pikiem, charakterystycznym

dla modyfikatora (np. parafiny – ok. 2900 cm^{-1} , kwasy karboksylowe - 1700 cm^{-1}), przykładowe zestawienie widm ilustruje rysunek 11, kinetykę natomiast rysunek 12.



Rysunek 11. Zestawienie widm w zakresie liczby falowej $1600\text{ do }1800\text{ cm}^{-1}$ próbki wulkanizatu kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) zawierającej kwas oktadekanowy, w zestawieniu pokazałem co 10 widmo



Rysunek 12. Kinetyka migracji kwasu oktadekanowego z matrycy kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR)

Analiza wyników [V]

W celu dokonania analizy ilościowej otrzymanych kinetyk i obliczenia szybkości dyfuzji posłużyłem się następującym tokiem rozumowania:

Głębokość penetracji (d_p) promieniowania podczerwonego w materiale można obliczyć z zależności opisanej przez Harricka [130] (18):

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \cdot \Pi \cdot n_1 \cdot (\sin^2(\theta) - (\frac{n_1}{n_2})^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (18)$$

gdzie: λ - długość fali, n_1 , n_2 - współczynnik załamania światła odpowiednio badanego materiału (np. w przypadku parafin $n_1 = 1,5$ [131]) i kryształu krzemowego ($n_2 = 3,9$), $\theta = 60^\circ$ - kąt padania wiązki promieniowania podczerwonego na powierzchnię materiału.

Głębokość penetracji promieniowania podczerwonego, obliczona na podstawie powyższego wzoru, jest wartością uśrednioną. Biorąc pod uwagę fakt, iż intensywność wiązki promieniowania maleje wykładniczo wraz z odległością (x) od powierzchni próbki w głąb materiału, absorpcja promieniowania (A) w zależności od stężenia modyfikatora (C) może być opisana następującym równaniem [66] (19):

$$A = \int_0^\infty C(x) \cdot a \cdot e^{-\frac{2 \cdot x}{d_p}} \cdot dx \quad (19)$$

gdzie: $C(x)$ - stężenie modyfikatora na głębokości x od powierzchni próbki, a - współczynnik absorpcji.

W celu obliczenia grubości wykwitu na podstawie pomiarów wykonanych techniką całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania podczerwonego zmuszony byłem przyjąć następujące uproszczenie: współczynnik absorpcji jest niezależny od stężenia.

W przypadku wykwitu obecnego na powierzchni próbki równanie 19 można zapisać w następującej postaci (20):

$$A(t) = \int_0^{x_B} C_B \cdot a \cdot e^{-\frac{2 \cdot x}{d_p}} \cdot dx + \int_{x_B}^\infty C(t) \cdot a \cdot e^{-\frac{2 \cdot x}{d_p}} \cdot dx \quad (20)$$

gdzie: $C(t)$ – stężenie modyfikatora w warstwie wierzchniej próbki, C_B – stężenie modyfikatora w wykwicie, x_B – grubość wykwitu.

Scałkowanie równania 20 daje (21):

$$A(t) = \frac{C_B \cdot a \cdot d_p}{2} \left(1 - e^{-\frac{2 \cdot x_B}{d_p}} \right) + \frac{C(t) \cdot a \cdot d_p}{2} \cdot e^{-\frac{2 \cdot x_B}{d_p}} \quad (21)$$

Po przekształceniu równania 21, wzór na grubość wykwitu przedstawia się następująco (22):

$$x_B(t) = -\frac{d_p}{2} \ln \left(\frac{C_B - \frac{2 \cdot A(t)}{a \cdot d_p}}{C_B - C(t)} \right) \quad (22)$$

Aby obliczyć zależność grubości wykwitu od czasu w oparciu o uzyskane techniką całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania podczerwonego kinetyki migracji niezbędna jest znajomość wartości współczynnika absorpcji (a) i funkcji opisującej zależność stężenia modyfikatora w warstwie wierzchniej od czasu. Jako że analizowane pasmo absorpcji pochodzi głównie od wykwitu, współczynnik absorpcji (a) obliczałem wg następującej zależności (23):

$$a = \frac{A_B}{C_B \cdot d_p} \quad (23)$$

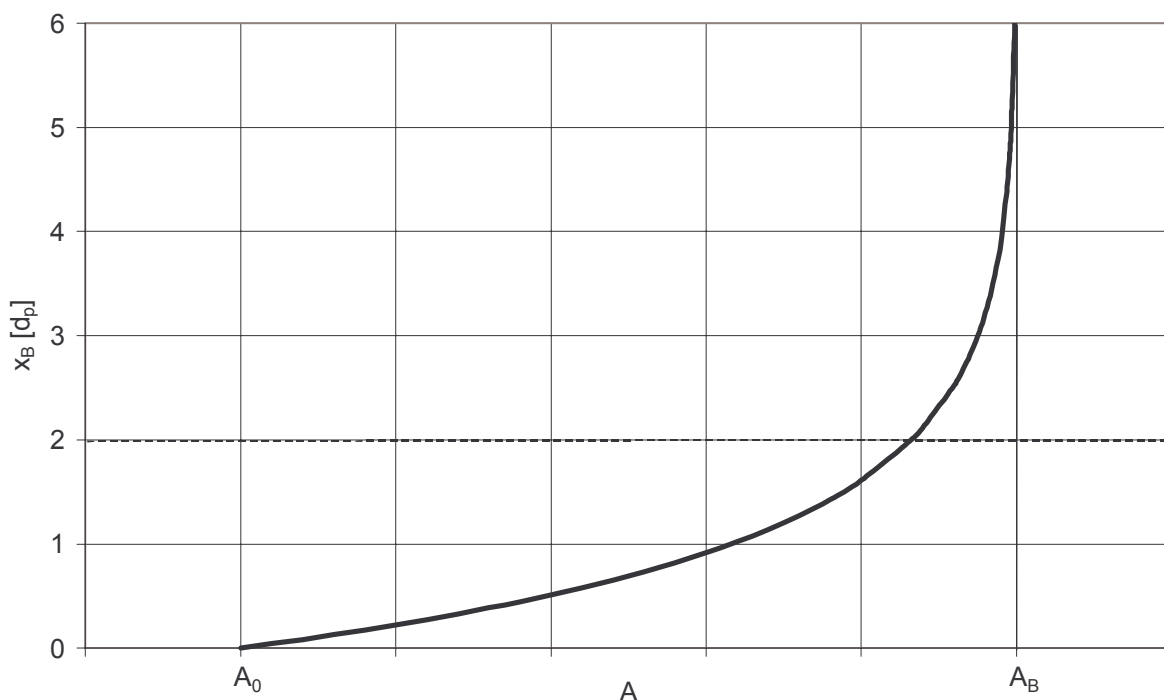
gdzie: A_B – absorpcja w przypadku czystego modyfikatora (w postaci krystalicznej).

Zależność stężenia modyfikatora od czasu w warstwie wierzchniej nadal pozostaje nieznana, ponieważ nie jest możliwe jej bezpośrednie wyznaczenie.

Szybkość dyfuzji substancji małocząsteczkowych w polimerze można w pierwszym przybliżeniu opisać drugim prawem Ficka [32] (24):

$$\frac{dC(t, x)}{dt} = D \cdot \frac{d^2 C(t, x)}{d^2 x} \quad (24)$$

Do rozwiązania równania 24 zastosowałem metodę elementów skończonych (FEM), opis metodyki obliczeń zawarłem w załączniku 4. Zależność grubości wykwit (x_B) od absorpcji (A) ilustruje rysunek 13 widać, iż akceptowalna dokładność metody jest poniżej grubości wykwit $x_B = 2d_p$. Do obliczeń wykorzystałem więc początkową część kinetyki migracji tak aby końcowa grubość wykwit nie przekraczała wartości $2d_p$. Taki wybór zakresu dziedzin czasu miał na celu wyeliminowanie wpływu fluktuacji absorpcji na wynik obliczeń.



Rysunek 13. Zależność grubości wykwit (x_B) od absorpcji (A); A_0 – absorpcja początkowa próbki, A_B – absorpcja wykwit

Uwzględniając fakt, iż zjawisko migracji zachodzi jedynie wtedy, gdy ilość modyfikatora rozpuszczonego w matrycy polimerowej jest większa od granicy rozpuszczalności tej substancji w polimerze. W związku z tym przyjąłem założenie, iż potencjał chemiczny modyfikatora w wykwiecie jest równy potencjałowi chemicznemu modyfikatora w matrycy polimerowej, gdy jego stężenie nie przekracza granicy rozpuszczalności. Na tej podstawie jako wartość $C(t,0)$ do obliczeń przyjmowałem wartość granicy rozpuszczalności modyfikatora. Granicę rozpuszczalności wyznaczałem na podstawie pomiarów techniką FTIR-IRS na świeżych przekrojach próbek, po ich kondycjonowaniu przez 3 miesiące w temperaturze 23°C , co opisałem w kolejnym podrozdziale. Aby uzyskać numeryczną reprezentację funkcji $C(t,x)$ przyjmowałem, iż $C(t) = C(t, 0,1\mu\text{m})$

i obliczałem eksperymentalną zależność grubości wykwit (x_{Bexp}) od czasu. Należy w tym miejscu nadmienić, iż przyjąłem założenie, że szybkość przejścia cząsteczek przez granicę faz jest zdecydowanie większa niż szybkość dyfuzji wewnątrz matrycy elastomeru. Następnie, na podstawie obliczeń metodą elementów skończonych (FEM) zgodnie z powyżej omówionymi założeniami obliczałem oczekiwaną zależność grubości wykwit (x_{Bpred}) od czasu i porównywałem ją z wcześniej obliczoną zależnością eksperymentalną. Aby znaleźć właściwą wartość współczynnika dyfuzji (D), zależność x_{Bexp} = f(x_{Bpred}) przybliżałem funkcją liniową (25):

$$x_{Bexp} = \alpha \cdot x_{Bpred} \quad (25)$$

Skorygowaną wartość współczynnika dyfuzji (D_n) obliczałem w oparciu o poprzednią wartość współczynnika dyfuzji (D) (26):

$$D_n = \alpha \cdot D \quad (26)$$

Wyżej opisaną procedurę iteracyjną powtarzałem do momentu, aż współczynnik kierunkowy w równaniu 25 osiągnął wartość $\alpha = 1 \pm 0,001$.

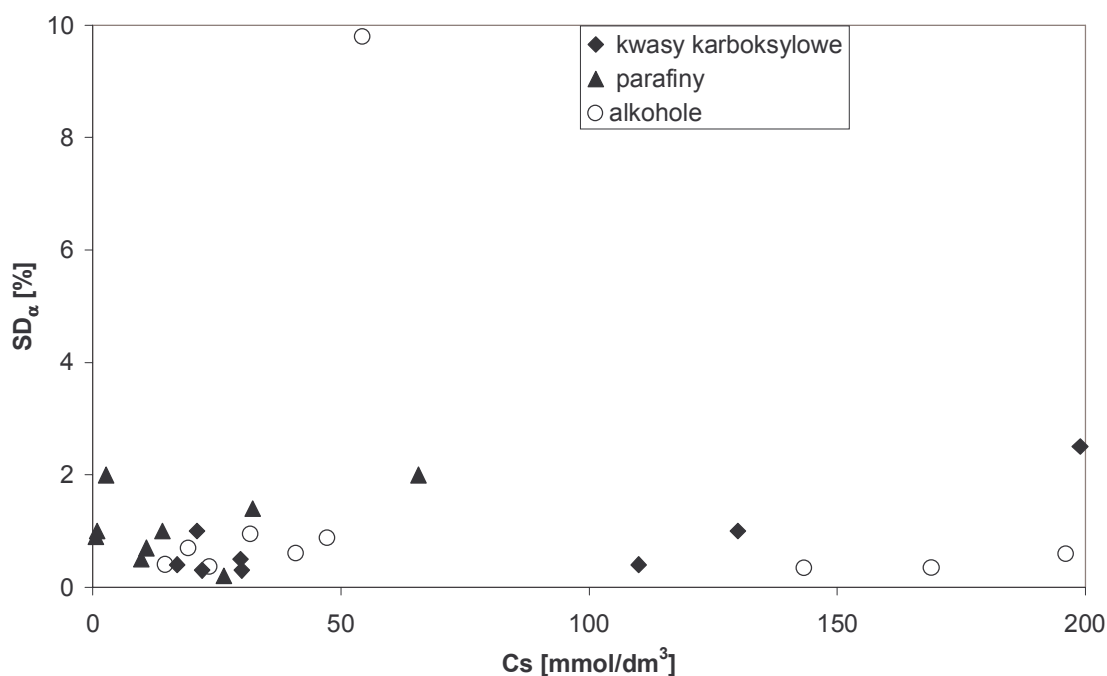
W celu oszacowania dokładności dopasowania przyjętego opisu dyfuzji do wyników pomiarów, obliczałem odchylenie standardowe współczynnika dyfuzji wg następującej zależności (27):

$$SD_\alpha = S\alpha \cdot D \quad (27)$$

gdzie: Sα - odchylenie standardowe współczynnika α w równaniu 25.

Ponieważ dokładność, z którą wyznaczyłem wartości granicy rozpuszczalności badanych substancji małowcząsteczkowych w wulkanizatach SBR może budzić obawy, iż ma ona znaczący wpływ na obliczoną wartość współczynnika dyfuzji (D), podjąłem więc próbę oszacowania jej wpływu na uzyskane wyniki obliczeń. W celu obliczenia odchylenia standardowego współczynnika dyfuzji (SD_{Cs}- odchylenie standardowe względem dokładności wyznaczenia granicy rozpuszczalności) wykonałem dodatkowo obliczenia współczynnika dyfuzji opisaną wcześniej metodą, zakładając wartość granicy rozpuszczalności (C_S) równą C_S±SC_S. Następnie, wartość SD_{Cs} obliczałem jako od-

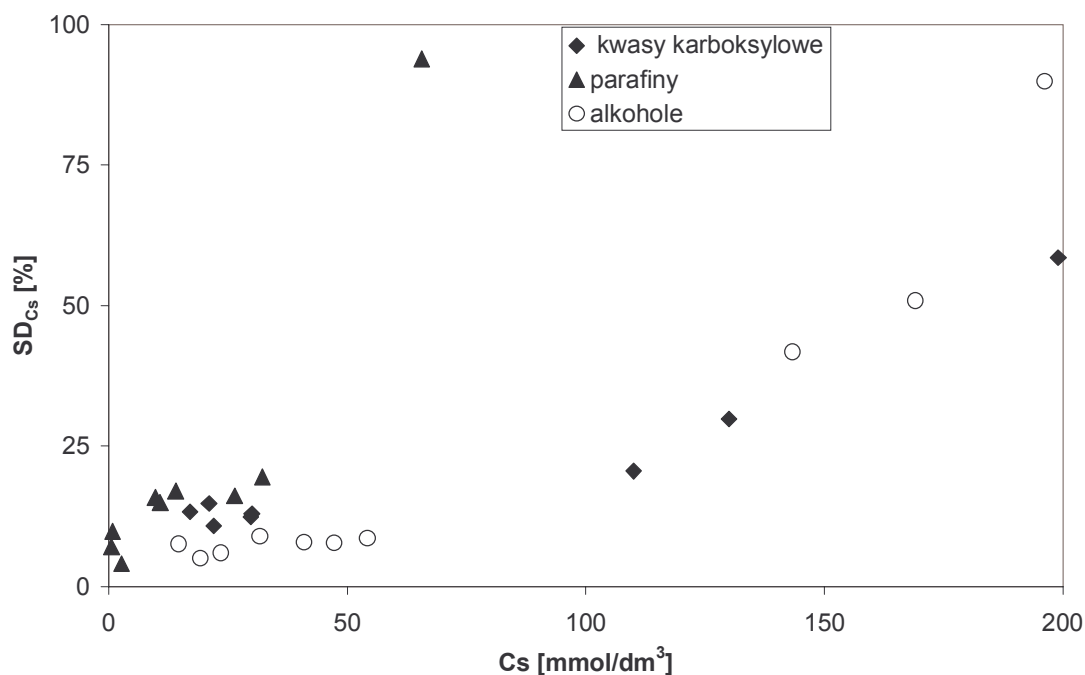
chylenie standardowe z uzyskanych w ten sposób trzech wartości współczynnika dyfuzji. Jakkolwiek metoda oznaczania granicy rozpuszczalności jest przedmiotem następnego podrozdziału, to konsekwencje dokładności jego oznaczania postanowiłem przedstawić w tym miejscu. W celu zobrazowania wpływu dokładności wyznaczenia granicy rozpuszczalności na dokładność wyznaczonego współczynnika dyfuzji przygotowałem dwa rysunki. Pierwszy z nich – rysunek 14 – przedstawia odchylenie standardowe współczynnika dyfuzji wynikające z dokładności dopasowania wyników eksperymentalnych do zależności teoretycznych (SD_α). Natomiast drugi – rysunek 15 – przedstawia odchylenie standardowe współczynnika dyfuzji, wynikające z dokładności wyznaczenia wartości granicy rozpuszczalności (SD_{Cs}).



Rysunek 14. Odchylenie standardowe współczynnika dyfuzji (SD_α) obliczone na podstawie korelacji wyników eksperymentalnych z zależnością teoretyczną

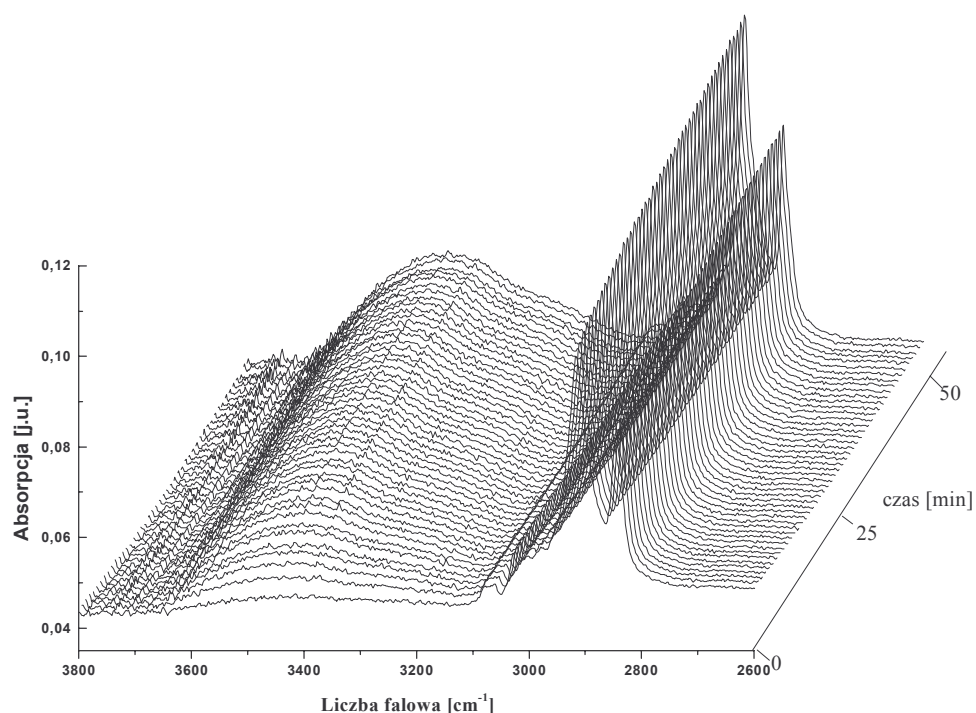
Dopasowanie rezultatów eksperymentów do zmian grubości wykwit, wyznaczonych w oparciu o II prawo Ficka jest bardzo dobre, odchylenie standardowe współczynnika dyfuzji (poza jednym przypadkiem) nie przekracza 2% jego wartości. Odchylenie standardowe współczynnika dyfuzji, obliczone na podstawie dokładności wyznaczenia granicy rozpuszczalności (SD_{Cs}), jest zdecydowanie większe niż SD_α . Wartość SD_{Cs} jest kilkanaście razy większa niż wartość SD_α , przyjmuje wartości od kilku procent do blisko 100% wartości współczynnika dyfuzji, a co więcej rośnie wraz ze wzrostem granicy rozpuszczalności. Nie oznacza to jednak, że oznaczenia granicy rozpuszczalności są

tym mniej dokładne im większa jest jego wartość. Należy bowiem pamiętać, iż granica rozpuszczalności służy nam do obliczania siły napędowej procesu dyfuzji, a zatem im jej wartość jest bliższa ilości dodanej substancji małocząsteczkowej tym większy jest wpływ dokładności jego wyznaczenia na dokładność wyznaczenia współczynnika dyfuzji. Generalnie należy stwierdzić, iż dokładność oznaczenia granicy rozpuszczalności determinuje dokładność wyznaczenia współczynnika dyfuzji w przypadku zastosowania opisanych w niniejszej pracy metod badawczych.



Rysunek 15. Odchylenie standardowe współczynnika dyfuzji (SD_{C_s}) względem dokładności oznaczenia granicy rozpuszczalności

Kolejnym istotnym problemem jaki pojawia się podczas badania zjawiska migracji powierzchniowej jest jednocześnie wykwytnie kilku składników mieszanki kauczukowej. W przypadku prowadzonych przeze mnie badań starałem się projektować układy elastomerowe o niewielkiej ilości komponentów, aby możliwie zminimalizować przeszkody analityczne w badaniach. Nie oparłem się jednak pokusie zbadania przynajmniej jednej serii wulkanizatów zawierających poza polimerem i substancją migrującą jeszcze kilka innych składników. Ideą było zbadanie wpływu struktury węzłów sieci przestrzennej elastomeru na zjawisko migracji. W tym celu podjąłem badania serii mieszanek usieciowanych zespołem siarkowym i zawierające oktakożan jako substancję migrującą. Okazało się, iż oprócz oktakożanu (parafina $CH_3(CH_2)_{26}CH_3$) na powierzchnię wulkanizatów migruje również stearynian cynku (StZn), rysunek 16.



Rysunek 16. Zestawienie widm próbki sa2 (najniższa zawartość siarkowego zespołu sieciującego i 2 phr oktakošanu) w zakresie $2600 - 3800\text{ cm}^{-1}$, w zestawieniu ujęłem pierwsze 50 widm

Stearynian cynku powoduje nabudowywanie się pasma przy liczbie falowej 1650 cm^{-1} , pochodzącego od drgań rozciągających grupy karbonylowej w solach, oraz pasma ok. 2900 cm^{-1} pochodzącego od drgań rozciągających wiązań C-H w grupach CH_2 i CH_3 oraz bardzo szerokiego pasma 3500 cm^{-1} , pochodzącego prawdopodobnie od poliasocjatów wiązań wodorowych grup karbonylowych [132]. W przypadku oktakošanu analizowałem pasmo 2900 cm^{-1} , a więc pokrywało się ono z pasmem pochodzącym od stearynianu cynku. W celu rozseparowania przyrostu pasma 2900 cm^{-1} , pochodzącego od oktakošanu i stearynianu cynku, przygotowałem i zbadałem pięć wulkanizatów wzorcowych których skład zestawilem w tabeli 11.

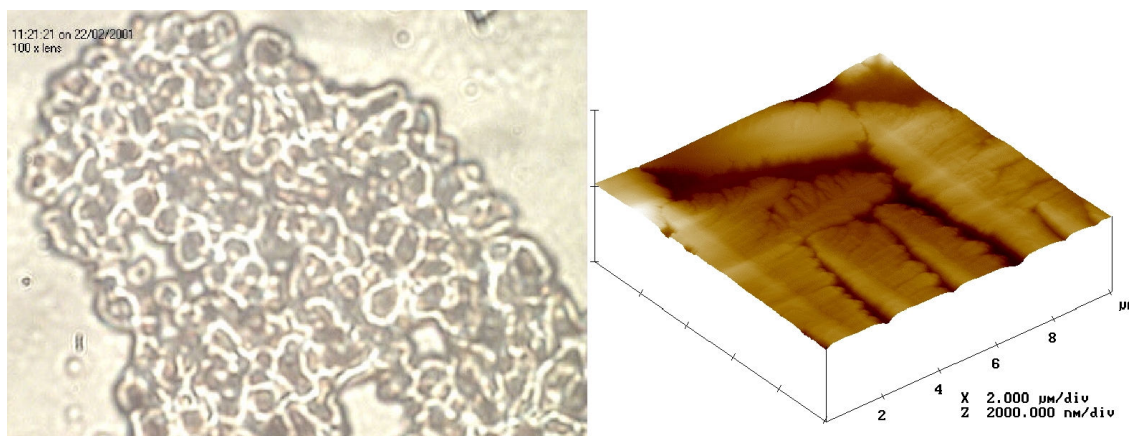
Idea badania mieszanek wzorcowych polegała na wyznaczeniu korelacji pomiędzy wzrostem intensywności pasm 1650 cm^{-1} i 3500 cm^{-1} a pasmem 2900 cm^{-1} , a następnie rozseparowanie zmian intensywności pasma 2900 cm^{-1} spowodowanych migracją stearynianu cynku i oktakošanu. Wyznaczone współczynniki nachylenia intensywności pasma 2900 cm^{-1} w funkcji intensywności pasm 1650 cm^{-1} i 3500 cm^{-1} zestawilem w tabeli 13. Korelacja intensywności pasma 1650 cm^{-1} z pasmem 2900 cm^{-1} dała wyniki

bardzo rozbieżne. Dodatkowo, w przypadku próbki St1 zawierającej nadmiar kwasu oktadekanowego, w przypadku której spodziewałem się zdecydowanie większego przyrostu pasma pochodzącego od grup karbonylowych ze względu na migrację kwasu oktadekanowego, zaobserwowałem zmniejszanie się intensywności pasma pochodzącego od grupy karbonylowej. Podobny problem interpretacyjny pojawił się w przypadku analizy korelacji pomiędzy pasmem 3500 cm^{-1} a pasmem 2900 cm^{-1} , w tym przypadku uzyskane wyniki są również bardzo rozbieżne.

Tabela 13. Korelacja intensywności pasm 1650 cm^{-1} i 3500 cm^{-1} z pasmem 2900 cm^{-1} w przypadku badania segregacji powierzchniowej metodą całkowitego wewnętrznego odbicia

Symbol	Opis	A_{2900}/A_{1650}	A_{2900}/A_{3500}
St1	Proporcja ZnO/kwas oktadekanowy taka jak w badanych mieszankach	-0,14	0,051
St2	5 phr stearynianu cynku	0,0021	0,036
St3	Proporcja ZnO/kwas oktadekanowy równomolowa – zawartość ZnO 1,4 phr	0,074	0,016
St4	Proporcja ZnO/kwas oktadekanowy równomolowa – zawartość ZnO 4,3 phr	0,069	0,030
St5	Proporcja ZnO/kwas oktadekanowy równomolowa – zawartość ZnO 12,9 phr	0,32	0,100

Przyczyną problemów z analizą korelacji pomiędzy pasmem pochodzącym od grupy karbonylowej stearynianu cynku i pasmem 2900 cm^{-1} może być struktura krystaliczna stearynianu cynku. Związek ten tworzy dendrytyczne struktury krystaliczne, co obrazuje rysunek 17.



Rysunek 17. Struktura stearynianu cynku, warstwa uzyskana poprzez powolne chłodzenie stopionego stearynianu cynku na szkiełku nakrywkowym do mikroskopu, po lewej obraz z transmisyjnego mikroskopu optycznego w świetle przechodzącym przy powiększeniu 100x, po prawej obraz topografii powierzchni uzyskany techniką mikroskopii sił atomowych

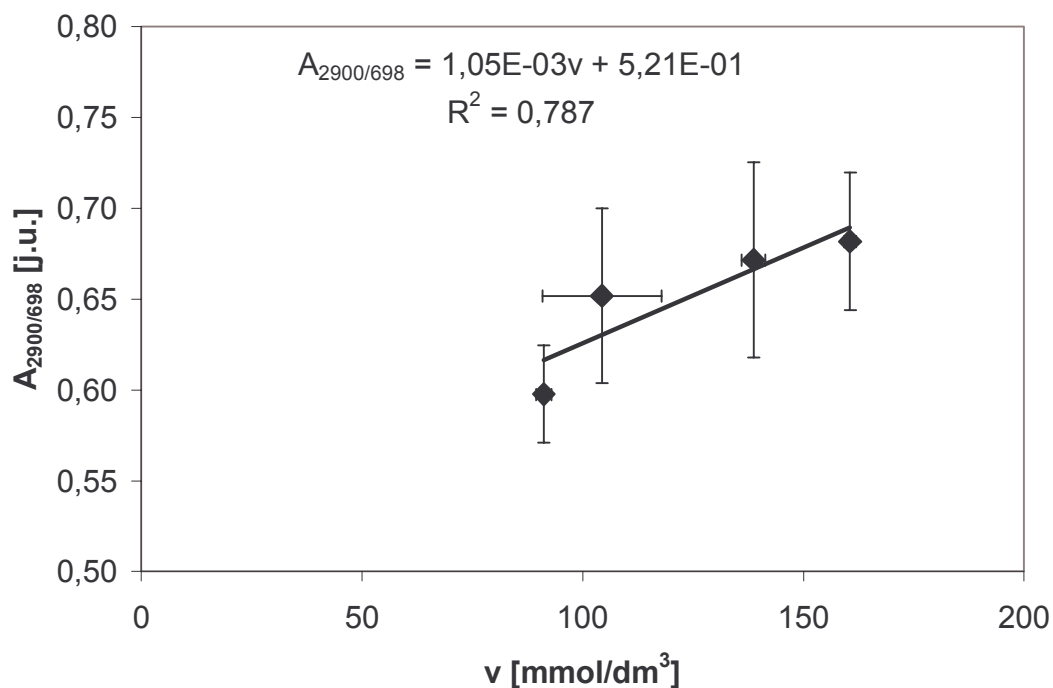
Struktury takie mogą rozpraszać promieniowanie elektromagnetyczne, co może być przyczyną anomalii obserwowanych w przypadku zależności intensywności pasma od stężenia czy grubości warstwy. Z drugiej strony, w przypadku współwykwitania okta-kozanu i stearynianu cynku duża różnica w wartości współczynnika załamania światła może być dodatkowym czynnikiem powodującym rozpraszanie promieniowania podczerwonego i tym samym anomalie w wynikach pomiarów.

W tym miejscu nasuwa się jeszcze jedno ograniczenie opracowanej metody badawczej, jest to ograniczenie jej stosowalności jedynie do tzw. białej gumy, tj. nie zawierającej sadzy jako napełniacza. Widma wulkanizatów napełnionych sadzą wykonane techniką całkowitego wewnętrznego odbicia charakteryzują się zdecydowanie większym nachyleniem linii bazowej w porównaniu z intensywnością obecnych w nim pasm absorpcji. Cecha ta wyklucza możliwość ich analizowania. Zjawisko to jest wynikiem bardzo silnego pochłaniania przez sadzę promieniowania elektromagnetycznego w bardzo szerokim zakresie długości fali. Jakkolwiek można znaleźć w literaturze przedmiotu doniesienia o uzyskiwaniu bardzo dobrej jakości widm stosowaną przeze mnie techniką (FTIR-IRS) [133], to z moich doświadczeń wynika, iż bez skomplikowanej obróbki, która może zmieniać względne intensywności pasm nie jest to możliwe.

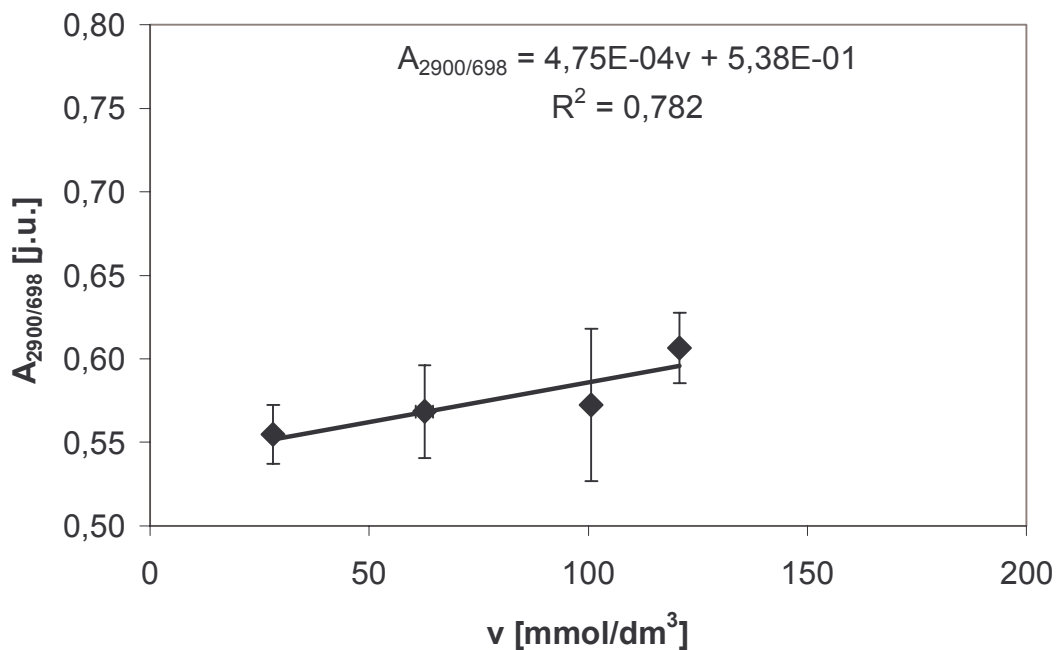
6.1.2. Opracowanie metody oznaczania rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowych w wulkanizatach

Próbki w postaci krążków o średnicy 30 mm i grubości 2 mm wulkanizowałem w formie aluminiowej, w temperaturze 160°C, w czasie wyznaczonym reometrycznie, wg PN ISO 3417. Przed wykonaniem pomiaru, próbki przechowywałem w temperaturze pokojowej przez okres co najmniej 90 dni zakładając, że jest to wystarczający okres czasu dla zapewnienia zakończenia procesu segregacji powierzchniowej. Bezpośrednio przed przystąpieniem do pomiaru z powierzchni próbek usuwałem wykwit oktakošanu (poprzez mechaniczne zeszkrobanie wykwitu z powierzchni próbki), w celu zapobieżenia zanieczyszczenia nim podczas przecinania próbki, powierzchni jej przekroju. Oczyszczone próbki przecinałem za pomocą gilotyny z ostrzem ze stali nierdzewnej. Świeżo uzyskane powierzchnie przekroju poddawałem badaniu metodą całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania podczerwonego (FTIR-IRS). Dla każdej próbki wykonałem co najmniej 10 pomiarów. W uzyskanych widmach poddawałem analizie pasma absorpcji pochodzące od drgań charakterystycznych grup $-CH_3$ i $-CH_2-$, które położone są w zakresie liczb falowych od 2800 cm^{-1} do 3100 cm^{-1} . Jako pasmo odniesienia wybrałem drganie pochodzące od wiązania C-H w pierścieniu aromatycznym (mery styrenowe), przy liczbie falowej 698 cm^{-1} . Współczynniki absorpcji (a) oktakošanu w matrycy SBR wyznaczyłem na podstawie analizy widm przekroju świeżo zwulkanizowanej (po upływie 2 godzin) próbki zawierającej 1 phr oktakošanu i usieciowanej w najmniejszym stopniu (pa1). Mieszanke tą wybrałem, gdyż w jej przypadku migracja powierzchniowa oktakošanu zachodziła najwolniej, co pozwoliło zminimalizować błędy podczas wyznaczania współczynnika absorpcji (a). Dla wyznaczenia współczynnika absorpcji, jak również wartości rozpuszczalności oktakošanu w wulkanizatach kauczuku SBR, należało uwzględnić absorpcję grup $-CH_3$ i $-CH_2-$ w kauczuku. W tym celu wyznaczyłem intensywności pasm 2900 cm^{-1} (I_{2900}) i 698 cm^{-1} (I_{698}), na ich podstawie obliczałem względne intensywności tych pasm ($I_{2900/698}$) dla wszystkich próbek referencyjnych (nie zawierających oktakošanu). Okazało się, że względna intensywność pasma 2900 cm^{-1} jest zależna od gęstości usieciowania elastomeru (v), co ilustrują rysunki 18 i 19. Próba wyjaśnienia obserwowanego zjawiska przez wzrost gęstości wulkanizatów następujący wraz ze wzrostem ich stopnia usieciowania, a co za tym idzie wzrost stężenia grup CH_2 i CH_3 , nie dała oczekiwanych rezultatów. Zastosowana do oznaczenia

gęstości technika badawcza (metoda imersyjna PN-ISO 2781), pozwoliła na uzyskanie wyników charakteryzujących się większym rozrzutem niż oczekiwane zmiany. Ponieważ wyjaśnienie genezy obserwowanego zjawiska nie było celem mojej pracy zaniechałem dalszych prac nad jego wyjaśnieniem. Niemniej jednak zaobserwowaną zależność uwzględniłem w dalszych obliczeniach.



Rysunek 18. Zależność względnej intensywności pasma 2900 cm⁻¹ od gęstości usieciowania próbek sieciowanych nadtlenkowo



Rysunek 19. Zależność względnej intensywności pasma 2900 cm⁻¹ od gęstości usieciowania próbek usieciowanych siarkowo

Obliczona wartość współczynnika absorpcji oktakošanu w matrycy SBR wynosi:

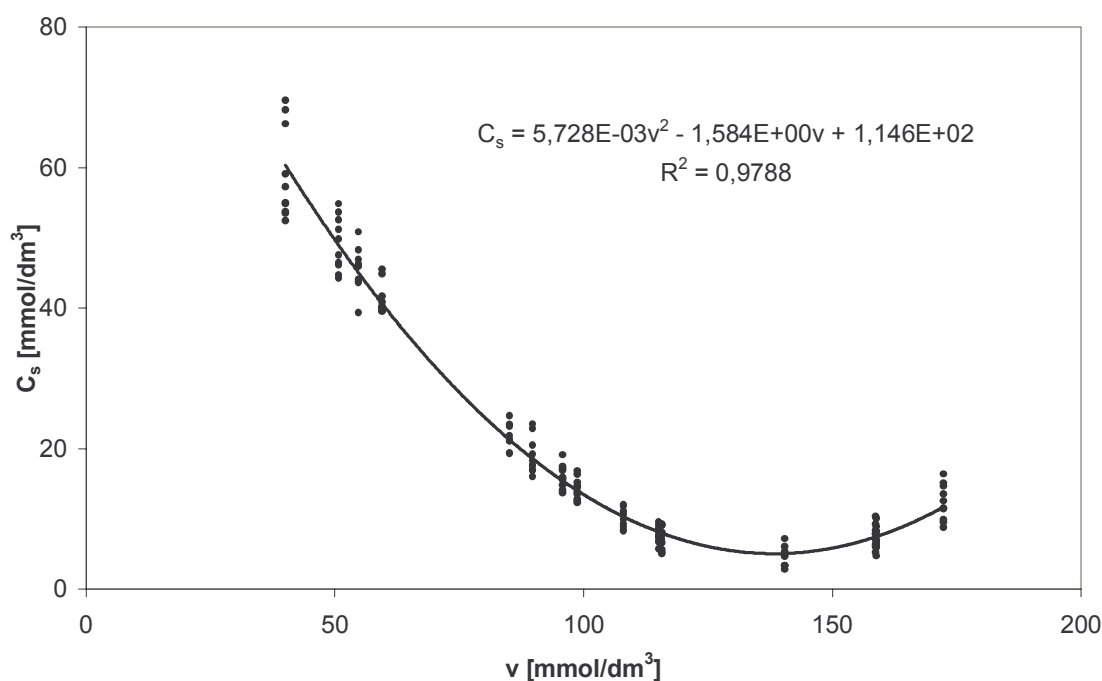
$$a = 1850 \left[\frac{\frac{mmol}{dm^3}}{j.u.} \right] \quad (28)$$

Wartość stężenia (granicy rozpuszczalności) oktakošanu w wulkanizatach SBR obliczałem według następującego wzoru:

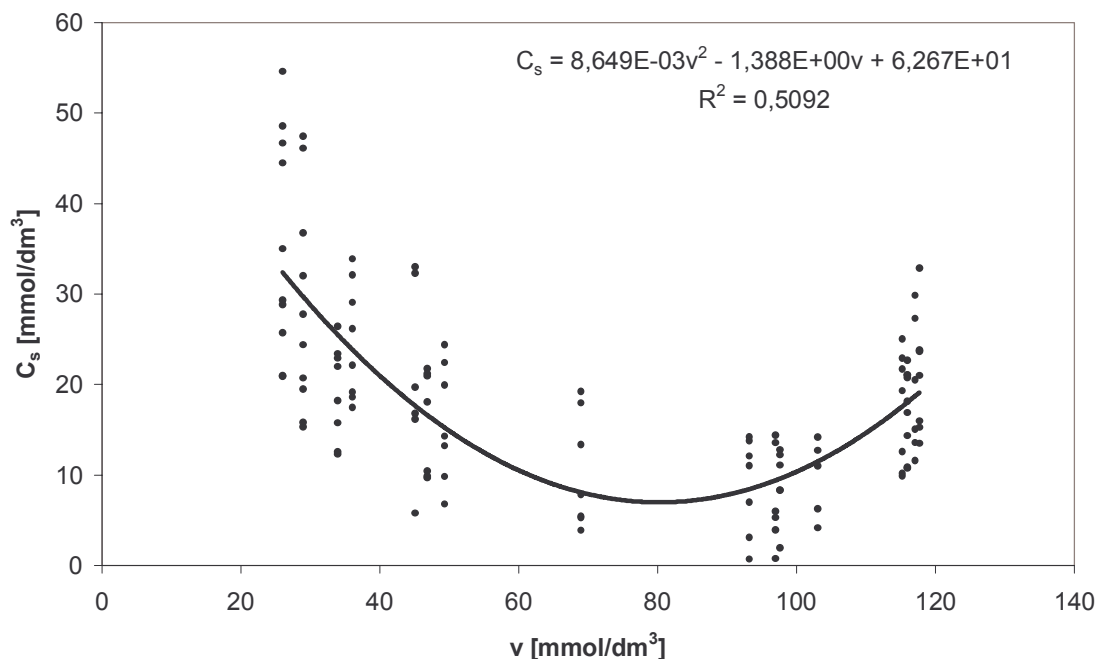
$$C_x = a \cdot (I_x - I_{SBR,V}) \quad (29)$$

gdzie: a – współczynnik absorpcji oktakošanu, I_x , $I_{SBR,V}$ – względna intensywność pasma 2900 cm^{-1} do pasma 698 cm^{-1} dla badanej próbki i obliczona dla gęstości usieciowania próbki względna intensywność pasma 2900 cm^{-1} do pasma 698 cm^{-1} w wulkanizacie nie zawierającym oktakošanu.

Wyznaczone zależności rozpuszczalności w funkcji gęstości usieciowania zaprezentowane są na rysunkach 20 i 21.



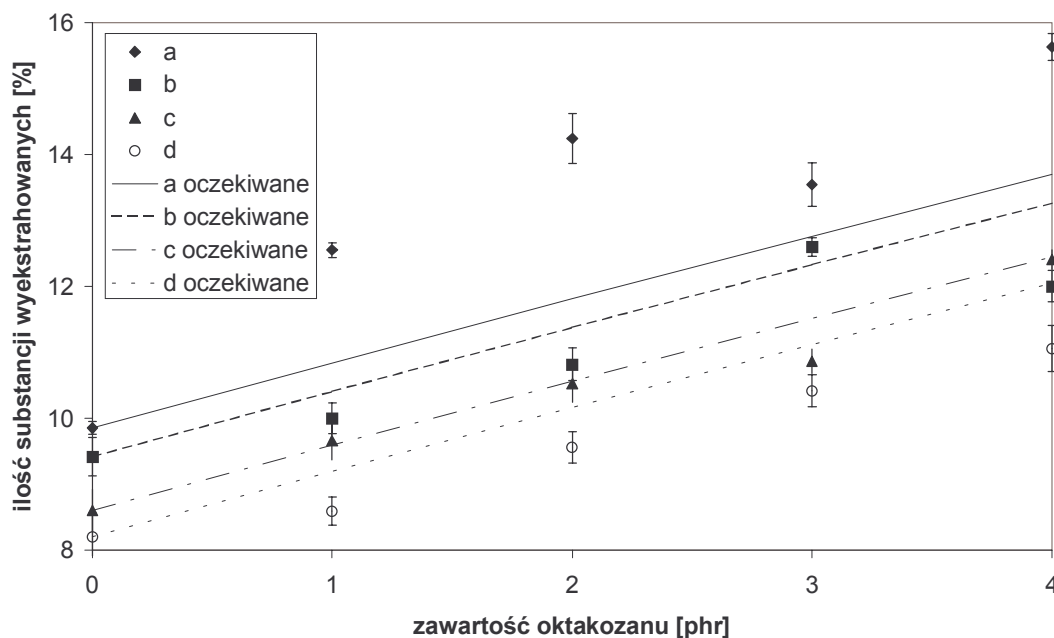
Rysunek 20. Zależność rozpuszczalności w funkcji gęstości usieciowania w przypadku próbek nadtlenkowych



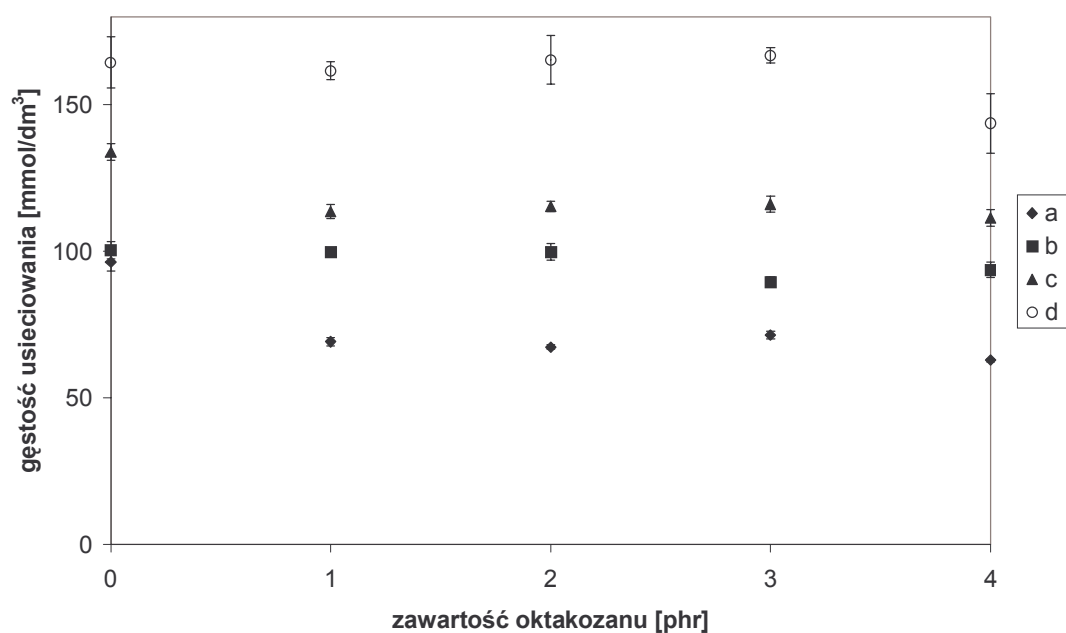
Rysunek 21. Zależność rozpuszczalności w funkcji gęstości usieciowania elastomeru w przypadku próbek siarkowych

Rozpuszczalność oktakożanu w wulkanizatach kauczuku butadienowo-styrenowego maleje wraz ze wzrostem gęstości usieciowania, co jest zgodne z przewidywaniami opartymi o zmniejszanie się objętości swobodnej wraz ze wzrostem gęstości usieciowania elastomeru. Dalszy wzrost wyznaczonej rozpuszczalności oktakożanu w wulkanizatach może wynikać ze szczepienia się oktakożanu na makrocząsteczkach kauczuku, co może potwierdzać oznaczenie ilości substancji wyekstrahowanych heksanem z badanych wulkanizatów, rysunek 22. W przypadku najmniejszej zawartości środka sieciującego (DCP) w mieszance ilość substancji niezwiązanych chemicznie z kauczukiem rośnie znacznie bardziej niż wynikałoby to z ilości dodanego oktakożanu, natomiast wraz ze wzrostem ilości stosowanego środka sieciującego (od 0,2 do 1 phr DCP) wzrost ilości substancji wyekstrahowanych heksanem jest mniejszy niż wynikający z ilości dodanego oktakożanu. W przypadku małego stężenia substancji sieciującej (seria a) oktakożan prawdopodobnie solwatuje makrocząsteczki kauczuku, czego skutkiem może być przerwanie łańcucha kinetycznego reakcji sieciowania wg mechanizmu „cross-polymerisation”, a tym samym obniżenie wydajności sieciowania. Substancje oligomeryczne, których ciężar cząsteczkowy jest zdecydowanie większy niż oktakożanu, nie przyłączają się do sieci elastomeru przez co mogą być wyekstrahowane przez heksan. Dla większych stężeń rodników w układzie, oktakożan może nie tylko przerywać łań-

cuch kinetyczny sieciowania („cross-polymerisation”) ale również zwiększać udział reakcji rekombinacji rodników (małocząsteczkowych), powodując tym samym zmniejszenie gęstości usieciowania elastomeru, co ilustruje rysunek 23.

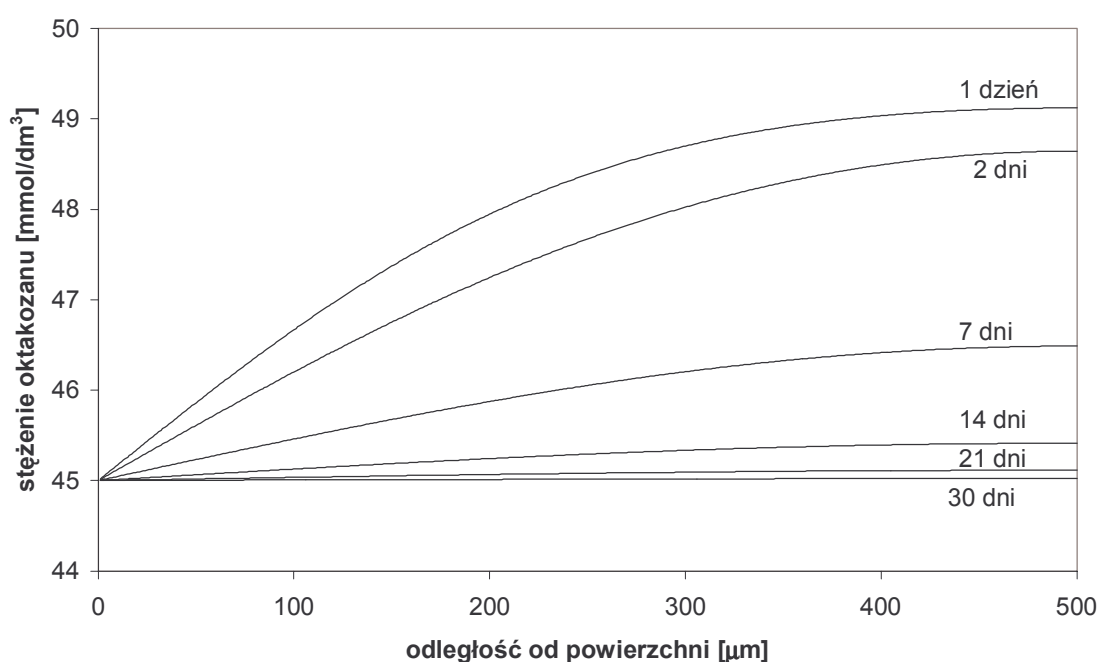


Rysunek 22. Zależność ilości substancji wyekstrahowanych heksanem z nadtlenkowych wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego; zawartość zespołu sieciującego rośnie od a do d; wartości oczekiwane obliczone zostały jako suma ilości substancji wyekstrahowanych z wulkanizatów nie zawierających oktakożanu i oktakożanu dodanego do odpowiednich mieszanek

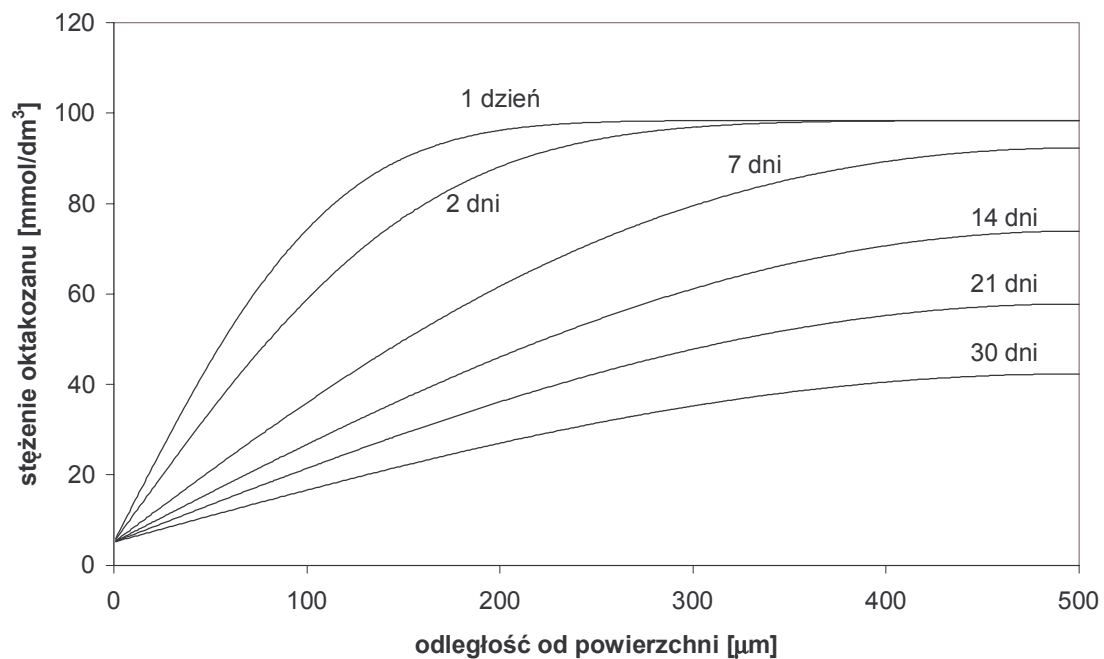


Rysunek 23. Zależność gęstości usieciowania SBR od ilości dodanego oktakożanu; zawartość zespołu sieciującego rośnie od a do d; wyniki uzyskane metodą pęcznienia równowagowego wulkanizatów w heksanie

Wytlumaczenie wzrostu wartości wyznaczonej rozpuszczalności oktakozanu, zarówno w przypadku sieciowania nadtlakiem jak i siarką, może być jeszcze jedno: 90 dni to zbyt krótki okres czasu, aby nadmiar rozpuszczonego oktakozanu mógł wymigrować na powierzchnię wulkanizatu. Wykorzystując opisany w poprzednim rozdziale sposób obliczania kinetyki migracji z zastosowaniem metody elementów skończonych (FEM), można ekstrapolować uzyskane wyniki, w celu przewidywania zmian grubości wykwitów oraz profilu stężenia substancji migrującej w czasie. Przykładowe profile stężeń oktakozanu w dwu próbkach ilustrują rysunki 24 i 25. W przypadku próbki o najmniejszym stopniu usieciowania i niedużej zawartości oktakozanu (2phr), już po trzech tygodniach możemy uznać migrację za zakończoną, natomiast wulkanizacie mieszanki zawierającej maksymalną ilość zarówno oktakozanu jak i środka sieciującego po 30 dniach nadal pozostaje w próbce znaczna część rozpuszczonego oktakozanu, co z całą pewnością wywarło wpływ na uzyskane wyniki oznaczeń rozpuszczalności badanych substancji małowcząsteczkowych. Należy zdawać sobie również sprawę, iż zaprezentowane na poniższych rysunkach wyniki obliczeń wymagały wcześniejszej znajomości rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowej w wulkanizacie.



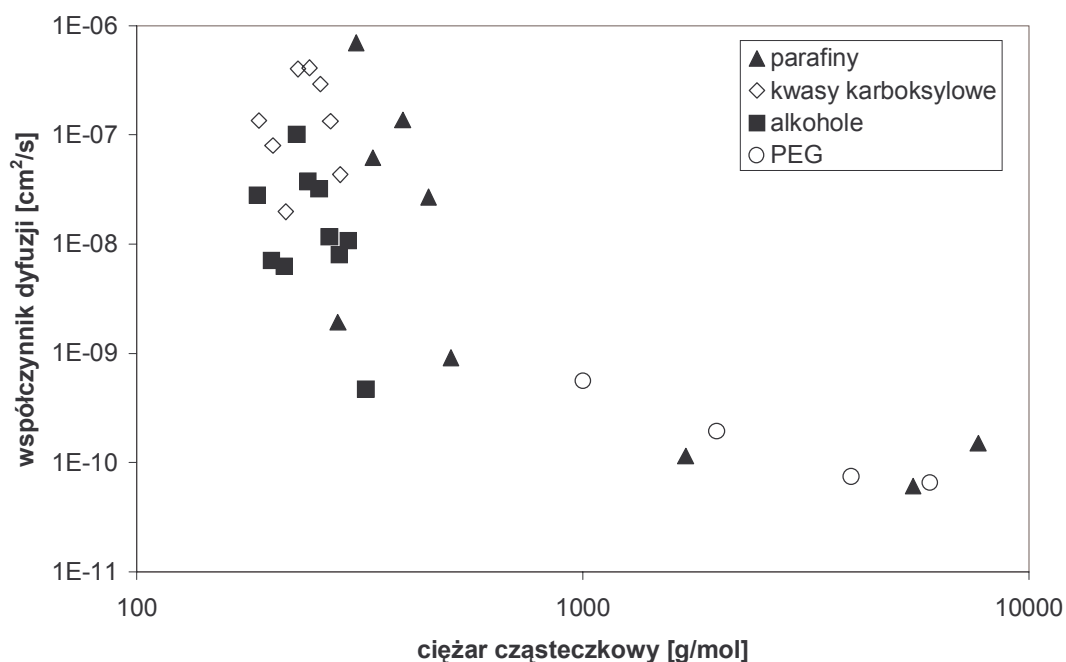
Rysunek 24. Profil stężenia oktakozanu w próbce pa2 – zawartość oktakozanu 2 phr, zawartość DCP 0,2 phr; wyniki uzyskane poprzez ekstrapolację danych doświadczalnych metodą elementów skończonych do 1 miesiąca w przypadku próbki o grubości 1 mm



Rysunek 25. Profil stężenia oktakożanu w próbce pd4 – zawartość oktakożanu 4 phr, zawartość DCP 1 phr; wyniki uzyskane poprzez ekstrapolację danych doświadczalnych metodą elementów skończonych do 1 miesiąca w przypadku próbki o grubości 1 mm

6.1.3. Wpływ długości łańcucha alifatycznego substancji małowcząsteczkowej na wartość jej współczynnika dyfuzji i szybkość migracji w wulkanizatach kauczuku butadienowo-styrenowego

Wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego substancji małowcząsteczkowej oczekiwałem zmniejszania się współczynnika dyfuzji. Okazało się jednak, że wartość współczynnika dyfuzji maleje w przypadku pierwszych kilku homologów (kwasy karboksylowe i alkohole), a następnie obserwowałem gwałtowny wzrost wartości współczynnika dyfuzji i ponowne jej zmniejszanie się, co ilustruje rysunek 26 [XI, XIII]. Prawdopodobnie w przypadku parafin zależność współczynnika dyfuzji od ciężaru cząsteczkowego jest analogiczna jak w przypadku ich pochodnych (kwasy karboksylowe i alkohole). Brak stwierdzenia początkowego zmniejszania się współczynnika dyfuzji wynika prawdopodobnie ze zbyt wąskiego spektrum zbadanych parafin. W przypadku oligo(tlenków etylenu) (PEG) ciężar cząsteczkowy wszystkich badanych substancji był na tyle duży ($M_n \geq 1000$) że zaobserwowałem jedynie końcowy fragment omawianej zależności.



Wyjaśnienia takiego zachowania próbowałem szukać w zależności współczynnika dyfuzji od stężenia substancji migrującej. Jakkolwiek, ilość wprowadzonej substancji małocząsteczkowej (wagowo) jest jednakowa w obrębie każdej serii, to ze względu na ich różną rozpuszczalność w wulkanizacie, nadmiar substancji powyżej granicy rozpuszczalności zmienia się wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego modyfikatora. Postanowiłem podjąć próbę znormalizowania współczynnika dyfuzji, przyjąłem w tym celu założenie, że porównywalne warunki na poziomie molekularnym z punktu widzenia substancji migrującej będą w stanie równowagi termodynamicznej, tj. przy stężeniu odpowiadającym granicy rozpuszczalności (C_s) badanej substancji w wulkanizacie. Do opisu zależności współczynnika dyfuzji od stężenia zastosowałem dwa równania opisane wcześniej w literaturze przedmiotu:

- zależność opisaną przez Zhanga [19], opisaną w przypadku dyfuzji lotnych substancji organicznych (heksan, toluen, o-ksylen i inne) w powłokach polimerowych:

$$D_1 = D_2 \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^3 \quad (30)$$

- oraz zależność zaproponowaną przez Halsego [103], w przypadku dyfuzji dekanu w wulkanizatach kauczuku naturalnego:

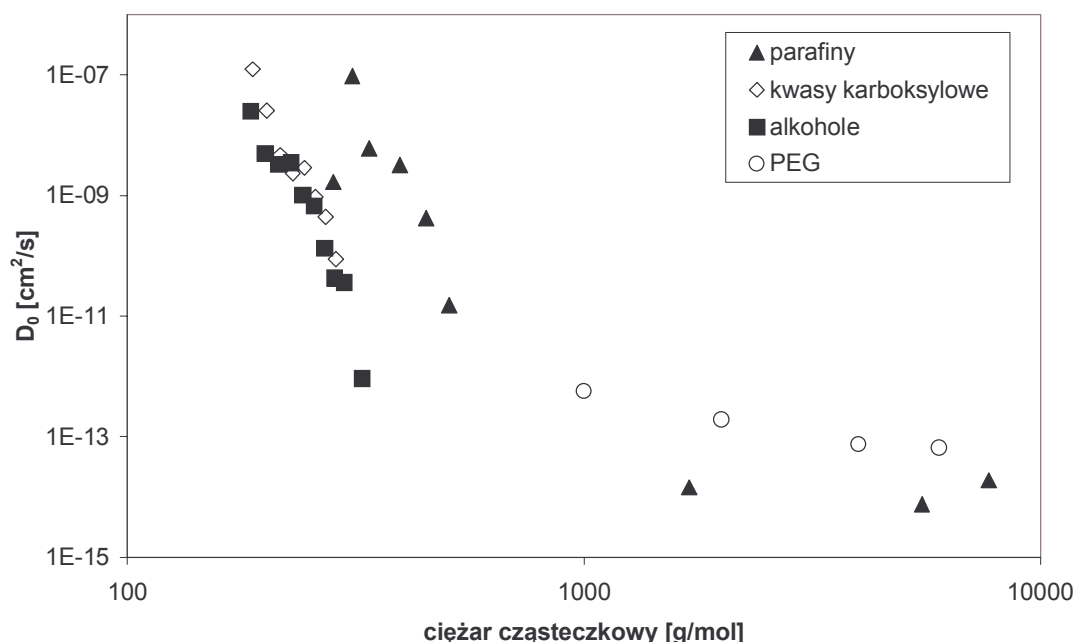
$$D_1 = D_2 \cdot e^{\left(\frac{C_1}{C_2} \right)} \quad (31)$$

gdzie: D_1 , D_2 współczynniki dyfuzji odpowiednio przy stężeniach C_1 i C_2 .

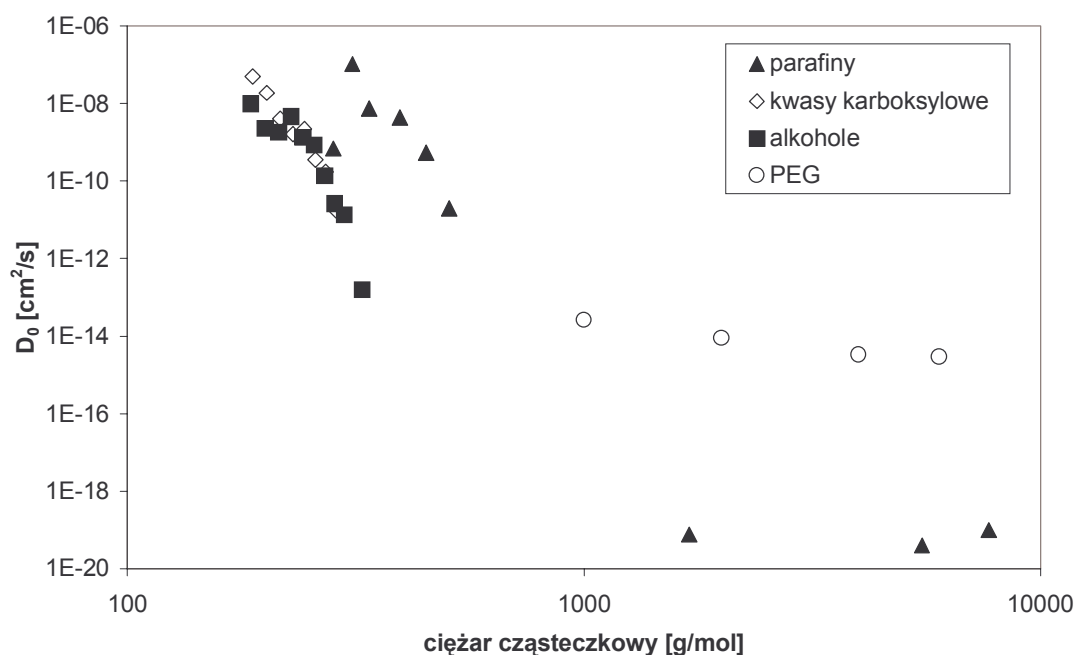
Należy zwrócić uwagę na fakt, iż z obydwu cytowanych równań wynika, że współczynnik dyfuzji rośnie wraz ze wzrostem stężenia substancji migrującej. Moim zdaniem zależność współczynnika dyfuzji od stężenia substancji dyfundującej nie jest tak prosta, a w literaturze przedmiotu można odnaleźć wyniki dowodzące występowania tendencji przeciwnej. Przykładem może być dyfuzja przyspieszacza z grupy ditiofosforanów w wulkanizatach kauczuku naturalnego, opisana przez Schustera [134], w przypadku wszystkich trzech badanych wulkanizatów współczynnik dyfuzji wyraźnie maleje wraz ze wzrostem stężenia substancji migrującej. Jakkolwiek autor nie podaje żadnej interpretacji ani formalnego opisu obserwowanego zjawiska, to na podstawie zamieszczo-

nych w pracy wykresów można domniemywać, iż współczynnik dyfuzji maleje liniowo wraz ze wzrostem stężenia substancji dyfundującej w wulkanizacie.

Przeliczone współczynniki dyfuzji, z uwzględnieniem granicy rozpuszczalności (D_0) według równań 30 i 31 zaprezentowałem odpowiednio na rysunkach 27 i 28.



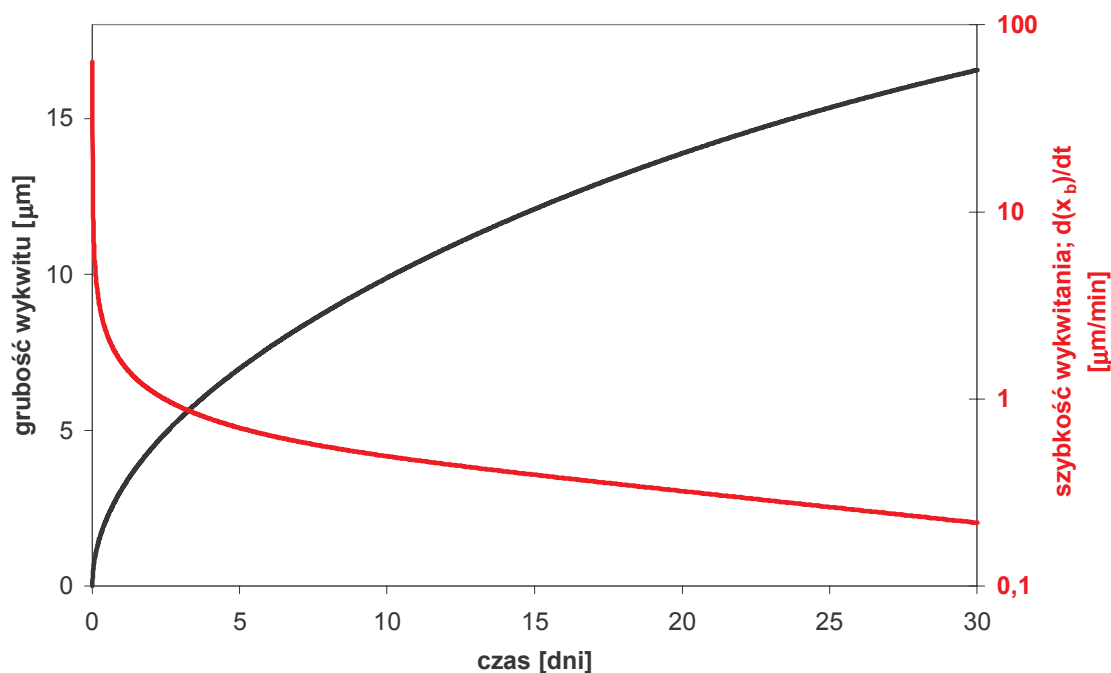
Rysunek 27. Zależność znormalizowanego współczynnika dyfuzji (D_0) od ciężaru cząsteczkowego migrującej substancji; normalizacja do stężenia odpowiadającego granicy rozpuszczalności, według równania 30; PEG – poli(tlenek etylenu)



Rysunek 28. Zależność znormalizowanego współczynnika dyfuzji (D_0) od ciężaru cząsteczkowego migrującej substancji; normalizacja do stężenia odpowiadającego granicy rozpuszczalności, według równania 31; PEG – poli(tlenek etylenu)

Niezależnie od równania zastosowanego do opisu zależności współczynnika dyfuzji od stężenia, opisane wcześniej załamanie zależności współczynnika dyfuzji od ciężaru cząsteczkowego „wyprostowuje” się. W obu przypadkach widać, iż nachylenie zależności współczynnika dyfuzji od ciężaru cząsteczkowego zdecydowanie zmniejsza się po przekroczeniu ciężaru cząsteczkowego ok. 700 g/mol. Prawdopodobnie zmianie ulega mechanizm dyfuzji, z molekularnego charakterystycznego dla substancji mało-cząsteczkowych na segmentalny (reptacja), który jest charakterystyczny dla oligomerów i polimerów.

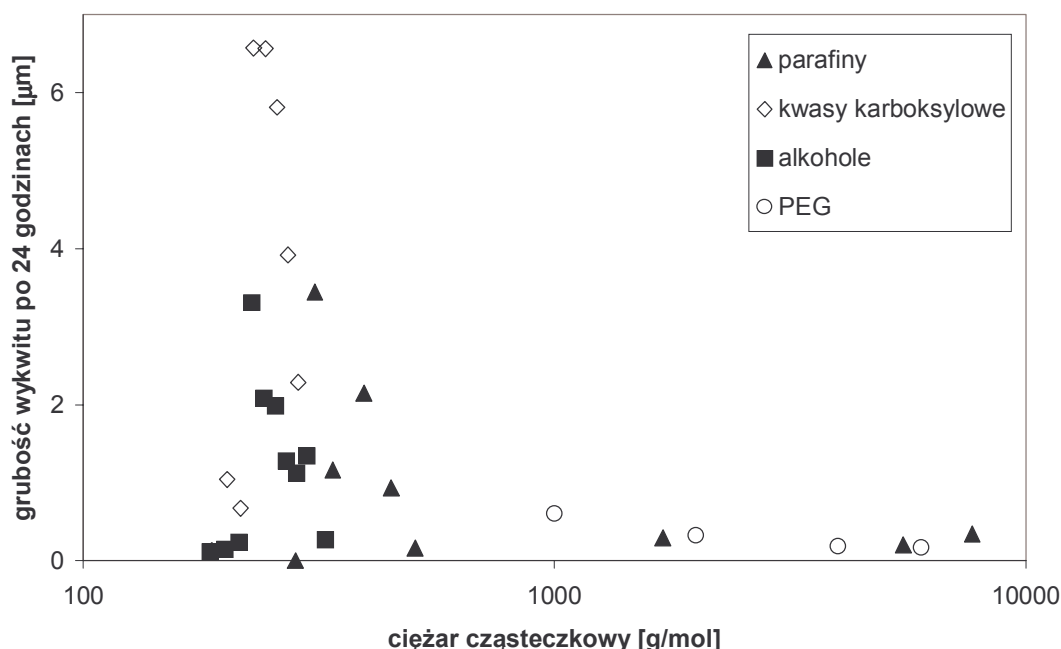
Biorąc pod uwagę, iż współczynnik dyfuzji maleje wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego natomiast siła napędowa procesu rośnie ze względu na fakt, iż maleje rozpuszczalność, to należało oczekiwać występowania maksimum na krzywej zależności szybkości wykwitania w funkcji ciężaru cząsteczkowego. Ponieważ szybkość wykwitania jest zmienna w czasie, co zilustrowałem na rysunku 29, należało przyjąć jakiś parametr do opisu szybkości migracji.



Rysunek 29. Kinetyka migracji oktakozanu z próbki pd4 (zawartość oktakozanu 4 phr, zawartość DCP 1 phr); czarna linia odpowiada grubości wykwitania, szara linia szybkości wykwitania, wyniki uzyskane poprzez ekstrapolację wyznaczonej doświadczalnie kinetyki migracji metodą elementów skończonych

Aby uniknąć znaczącego wpływu wydajności migracji na parametr opisujący jej szybkość należało wybrać chwilę w czasie możliwie bliskim początkowi zachodzenia zjawiska, z drugiej strony zjawisko powinno być w tym momencie na tyle zaawanso-

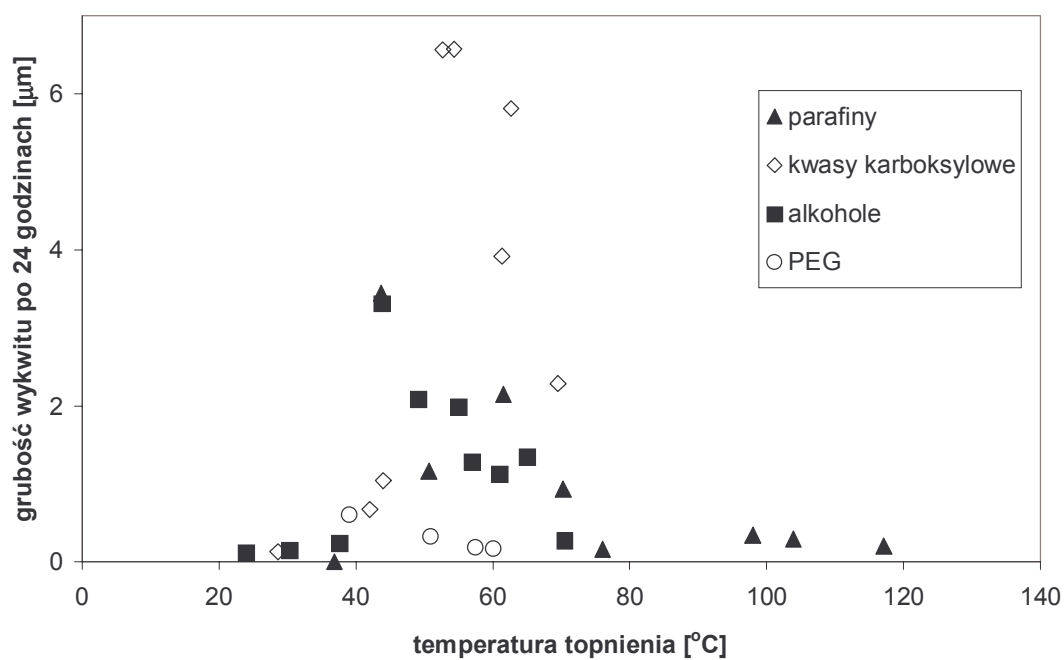
wane aby parametr oddawał warunki powstawania wykwit. Jako parametr opisujący szybkość migracji wybrałem więc grubość wykwit po 24 godzinach zachodzenia zjawiska, zależność tego estymatora szybkości migracji od ciężaru cząsteczkowego zaprezentowałem na rysunku 30.



Rysunek 30. Zależność szybkości migracji od ciężaru cząsteczkowego migrującej substancji; PEG – poli(tlenek etylenu), wyniki uzyskane poprzez ekstrapolację wyznaczonej doświadczalnie metodą elementów skończonych kinetyki migracji

W przypadku wszystkich badanych substancji, za wyjątkiem poli(tlenku etylenu) (PEG) udało się zaobserwować przebieg z maksimum zależności szybkości migracji w funkcji ciężaru cząsteczkowego. Brak maksimum w przypadku PEG wynika najprawdopodobniej z faktu, iż ciężar cząsteczkowy badanych oligomerów był zbyt wysoki, co mogło pociągnąć za sobą zmianę mechanizmu dyfuzji na reptacyjny. Przyglądając się uzyskanym wynikom badań trudno oprzeć się wrażeniu, iż zmiany szybkości wykwitania w funkcji ciężaru cząsteczkowego przebiegają analogicznie jak w funkcji temperatury, patrz rysunek 4.

Na rysunku 31 zaprezentowałem szybkość migracji w funkcji temperatury topnienia substancji migrującej. Okazuje się, iż maksima takiej zależności dla różnych rodzajów substancji migrujących obserwowane są w znacznie węższym zakresie niż w przypadku zależności od ciężaru cząsteczkowego, co ilustruje rysunek 30. Temperatura topnienia może być zatem bardzo użytecznym parametrem do przewidywania wykwitania substancji małowielkocząsteczkowych w elastomerach.



Rysunek 31. Zależność szybkości wykwitania od temperatury topnienia substancji migrującej; PEG – poli(tlenek etylenu), wyniki uzyskane poprzez ekstrapolację wyznaczonej doświadczalnie metodą elementów skończonych kinetyki migracji

6.1.4. Wpływ gęstości usieciowania elastomeru i stężenia substancji małowcząsteczkowej na jej współczynnik dyfuzji i szybkość migracji

Wpływ gęstości usieciowania elastomeru i stężenia początkowego substancji małowcząsteczkowej w wulkanizacie zbadałem na przykładzie segregacji oktakozanu z matrycy kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR). Podjąłem również próbę zbadania wpływu struktury sieci przestrzennej na zjawisko wykwitania, w tym celu zaprojektowałem dwie serie mieszanek, z których pierwsza zawierała nadutlenek dikumylu jako środek sieciujący, a więc w wulkanizatach występowały węzły sieci C-C. Druga natomiast konwencjonalny siarkowy zespół sieciujący: siarkę, N-cykloheksylo-2-benzotiazolilo-sulfenamid (CBS), kwas stearynowy oraz ZnO, tak więc wiązania poprzeczne były typu C-S-C i C-S-S-C, składy i warunki wulkanizacji zawarłem odpowiednio w tabeli 9 i 10.

W przypadku wulkanizatów nadutlenkowych współczynnik dyfuzji (D) maleje wraz ze wzrostem stężenia początkowego oktakozanu w wulkanizacie, co ilustruje rysunek 32. Zależność ta jest ponadto tym wyraźniejsza im mniejsza jest gęstość usieciowania kauczuku. Kierunek obserwowanej zależności pozostaje w zgodzie z obserwacjami Schustera [134], natomiast jest zgoła przeciwny do kierunku zjawisk opisywanych przez Zhanga [19], Halsego [103] czy Nawaya [135]. W trzech ostatnich przypadkach badano układy usieciowany polimer – ciecz, natomiast w moim przypadku substancja migrująca jest w temperaturze eksperymentów ciałem stałym podobnie jak w badaniach Schustera, co może być przyczyną wspomnianych rozbieżności. Opisywane przez tych autorów [19, 103, 135] zależności współczynnika dyfuzji od ciężaru cząsteczkowego, mają charakter wykładniczy, można je przedstawić w postaci następującego równania:

$$D = A \cdot e^{b \cdot C} \quad (32)$$

gdzie: A – czynnik przedwykładniczy, b – określa przebieg zależności i tak jeśli $b < 0$ współczynnik dyfuzji maleje wraz ze wzrostem stężenia (C) substancji dyfundującej natomiast gdy $b > 0$ jest przeciwnie.

W literaturze przedmiotu również opisane zostały zależności współczynnika dyfuzji „ciał stałych” w elastomerach np. dyfuzja siarki i przyspieszaczy, opisana przez Gardinera [136]. Jednak metodyka pomiarowa budzi moim zdaniem spore wątpliwości,

Gardiner badał dyfuzję siarki i przyspieszaczy mikrorefraktometrycznie w kauczukach (NR, BR, SBR, EPDM) usieciowanych radiacyjnie. Temperatura pomiaru wynosiła 150°C, tak więc z całą pewnością poza wpływem stężenia Gardiner obserwował jednocześnie efekty związane ze wzrostem gęstości usieciowania. Mimo uzyskania przez Gardinera bardzo interesujących wyników, tj. przebieg krzywej zależności współczynnika dyfuzji od stężenia siarki z minimum, to nie można uznać jego doniesień za w pełni miarodajne.

Jakkolwiek serie wulkanizatów, zawierających tę samą ilość środka sieciującego a różne ilości oktakošanu, różnią się nieco gęstością usieciowania (v), to postanowiłem przyjąć, że są one „prawie takie same”. Dla każdej z nich wyznaczyłem parametry w równaniu 32. Obliczone wartości parametrów zestawilem w tabeli 14. Wartość parametru „b”, określającego kierunek i intensywność zmian współczynnika dyfuzji wraz ze wzrostem stężenia oktakošanu jest dla wszystkich serii, z dokładnością do wielkości błędu pomiarowego jednakowa, co dowodzi że zależność ta nie jest przypadkowa.

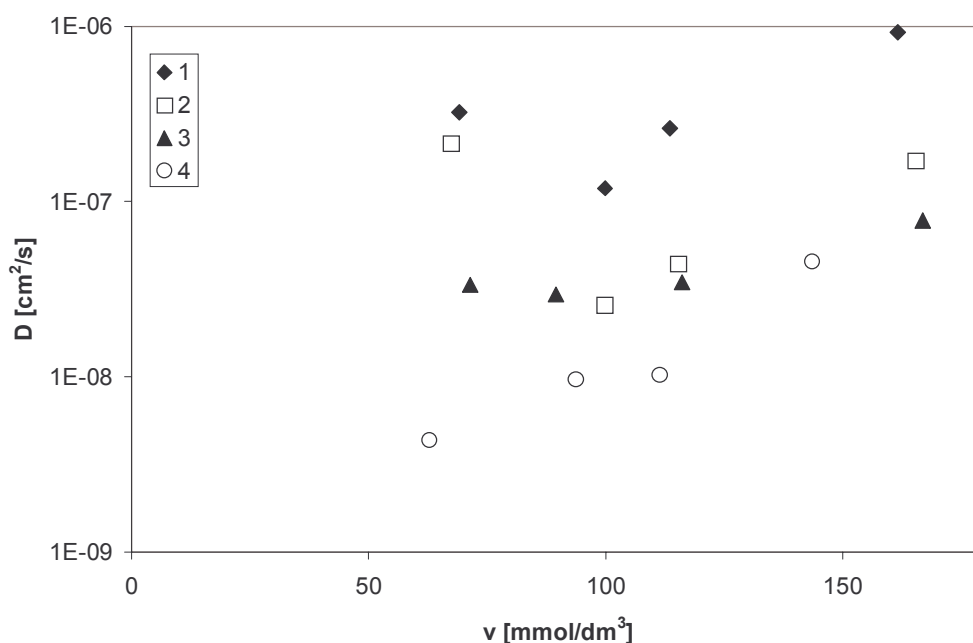
Tabela 14. Parametry z równania 32 obliczone dla zależności współczynnika dyfuzji od stężenia oktakošanu w wulkanizatach nadtlennokowych

Zawartość DCP [phr]	A [cm^2/s]	b [dm^3/mmol]	R ²
0,2	2,3E-06	-0,060±0,012	0,937
0,4	1,9E-07	-0,030±0,009	0,853
0,6	5,5E-07	-0,041±0,008	0,926
1,0	1,8E-06	-0,040±0,008	0,933

W przypadku małych zawartości oktakošanu zależność współczynnika dyfuzji w funkcji gęstości usieciowania ma przebieg z minimum, dopiero przy jego największym stężeniu początkowym zależność tak jest monotoniczna. Występowanie wspomnianego minimum wskazuje na to, iż mamy do czynienia z dwoma konkurencyjnymi efektami: zmniejszaniem się objętości swobodnej wraz ze wzrostem gęstości usieciowania – spowolnienie dyfuzji, oraz wzrostem lokalnych naprężeń sieci, co daje efekt przeciwny. W przypadku największej zawartości oktakošanu nie obserwujemy wpływu pierwszego z opisanych zjawisk, gdyż ilość wprowadzonego oktakošanu prawdopodobnie przekracza ilość dostępnej objętości swobodnej w wulkanizacie, czego efektem jest bardzo silny wzrost współczynnika dyfuzji wraz ze wzrostem gęstości usieciowania elastomeru.

W przypadku wulkanizatów siarkowych wystąpił problem związany z jednoczesną migracją na powierzchnię wulkanizatu oktakošanu i stearynianu cynku, którego próbę

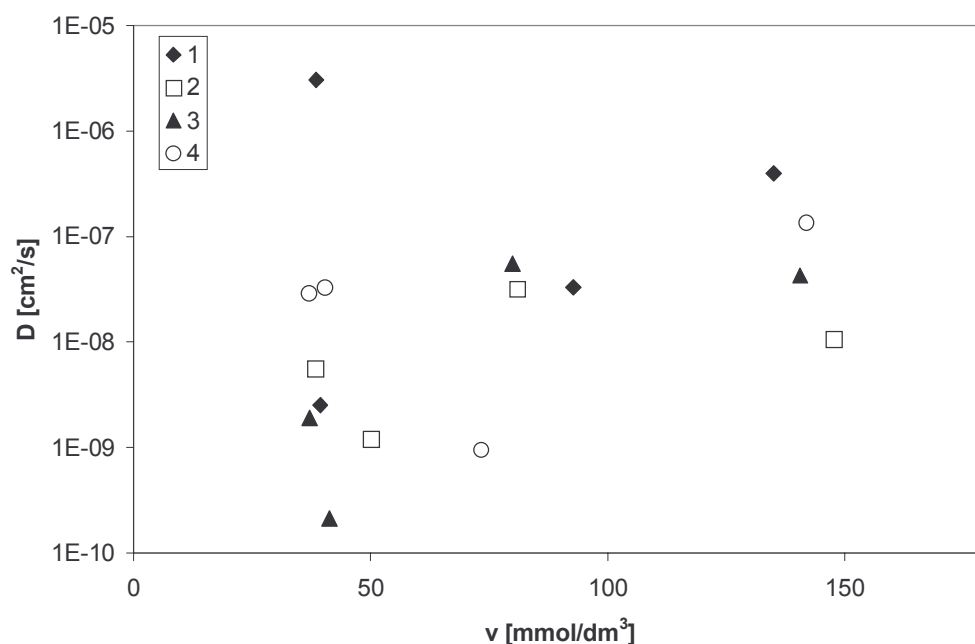
rozwiązania opisałem w jednym z poprzednich podrozdziałów (6.1.1.). Ponieważ nie udało mi się znaleźć jednoznacznej zależności pomiędzy intensywnością pasma 1650 cm^{-1} ani 3500 cm^{-1} a intensywnością analizowanego w przypadku oktakozanu pasma 2950 cm^{-1} , postanowiłem więc nie uwzględniać migracji stearynianu cynku w obliczeniach przyjmując, że intensywność pasma 2950 cm^{-1} w całości pochodzi od oktakozanu. Jakkolwiek wprowadziłem tym samym znaczny błąd systematyczny do uzyskanych wyników, to przyjąłem, iż jeżeli we wszystkich próbkach zawartość ZnO i kwasu okta-dekanowego była jednakowa to błąd w uzyskanych wynikach powinien być porównywalny. Uzyskaną zależność współczynnika dyfuzji od gęstości usieciowania i zawartości oktakozanu zaprezentowałem na rysunku 33.



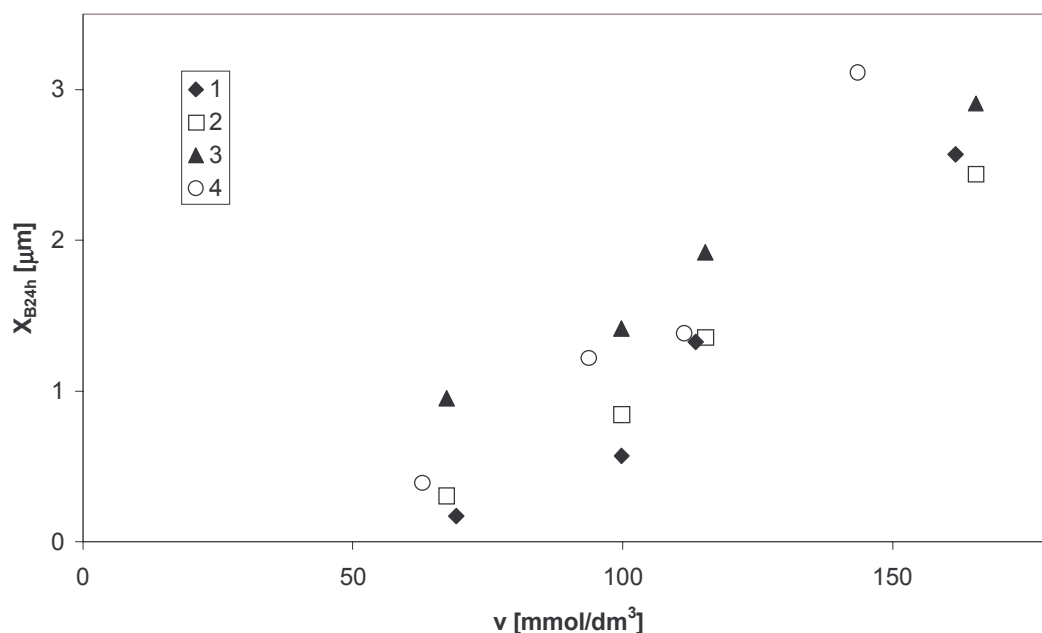
Rysunek 32. Zależność współczynnika dyfuzji (D) od gęstości usieciowania kauczuku (ν) dla wulkanizatów nadtlenkowych; cyfry w legendzie oznaczają początkową zawartość oktakozanu w wulkanizacie w phr

Współczynnik dyfuzji oktakozanu w siarkowym wulkanizacie kauczuku butadienowo-styrenowego, podobnie jak w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych, maleje wraz ze wzrostem zawartości oktakozanu. Niemniej jednak i w tym przypadku przy największym stężeniu oktakozanu wyznaczony współczynnik dyfuzji przyjmuje znowu wysokie wartości. Potwierdza się również, obserwowana w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych, zależność współczynnika dyfuzji od gęstości usieciowania elastomeru. Trudno oprzeć się jednak wrażeniu, iż w uzyskane wyniki wdarł się chaos. Zmiany współczynnika dyfuzji są w wielu miejscach zbyt gwałtowne, a uzyskane na metodą

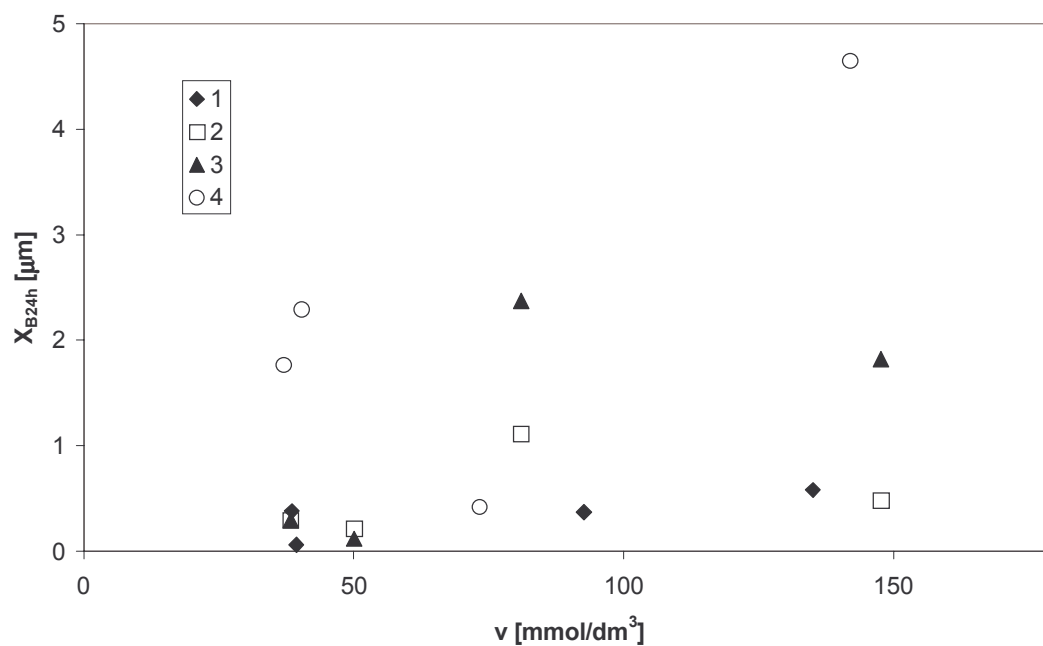
ekstrapolacji kinetyk migracji grubości wykwitów, nie układają się w sensowny obraz w przeciwieństwie do analogicznych wyników uzyskanych dla wulkanizatów nadtlennokowych, co zaprezentowałem na rysunkach 34 i 35.



Rysunek 33. Zależność współczynnika dyfuzji (D) od gęstości usieciowania kauczuku (v) dla wulkanizatów siarkowych; cyfry w legendzie oznaczają początkową zawartość oktakozanu w wulkanizacie w phr



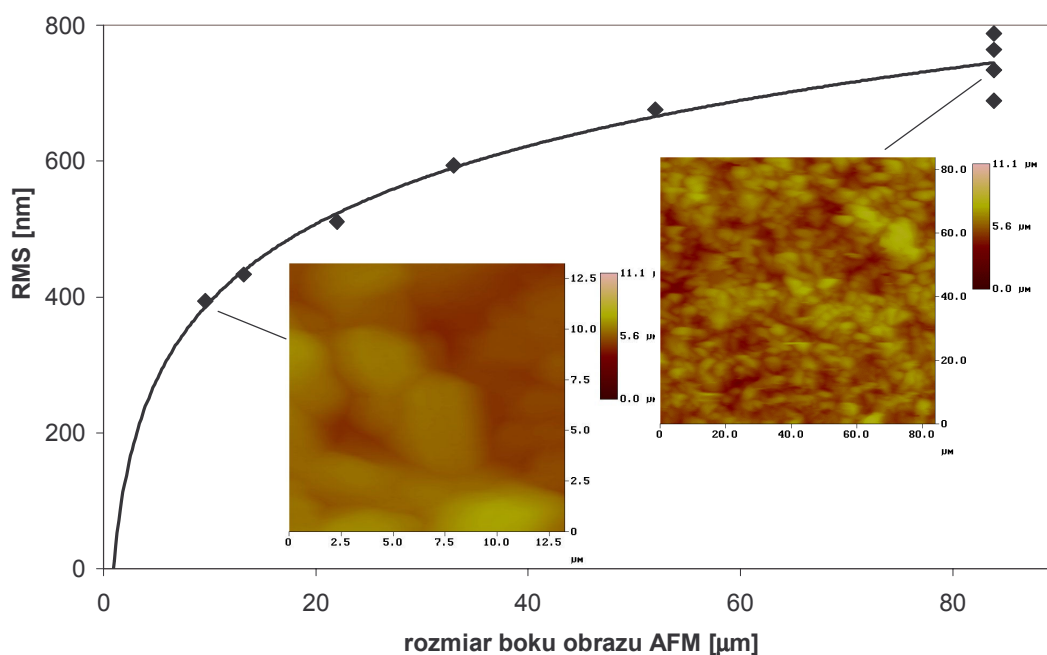
Rysunek 34. Zależność szybkości migracji wyrażonej poprzez grubość wykwitu po 24 godzinach (x_{B24h}) od gęstości usieciowania wulkanizatów nadtlennokowych oraz od początkowej zawartości oktakozanu w mieszance; wyniki uzyskane poprzez ekstrapolację kinetyk migracji metodą elementów skończonych



Rysunek 35. Zależność szybkości migracji wyrażonej poprzez grubość wykwitów po 24 godzinach (x_{B24h}) od gęstości usieciowania wulkanizatów siarkowych oraz od początkowej zawartości oktakożanu w mieszance; wyniki uzyskane poprzez ekstrapolację kinetyk migracji metodą elementów skończonych

6.1.5. Wpływ szybkości migracji na morfologię wykwitów

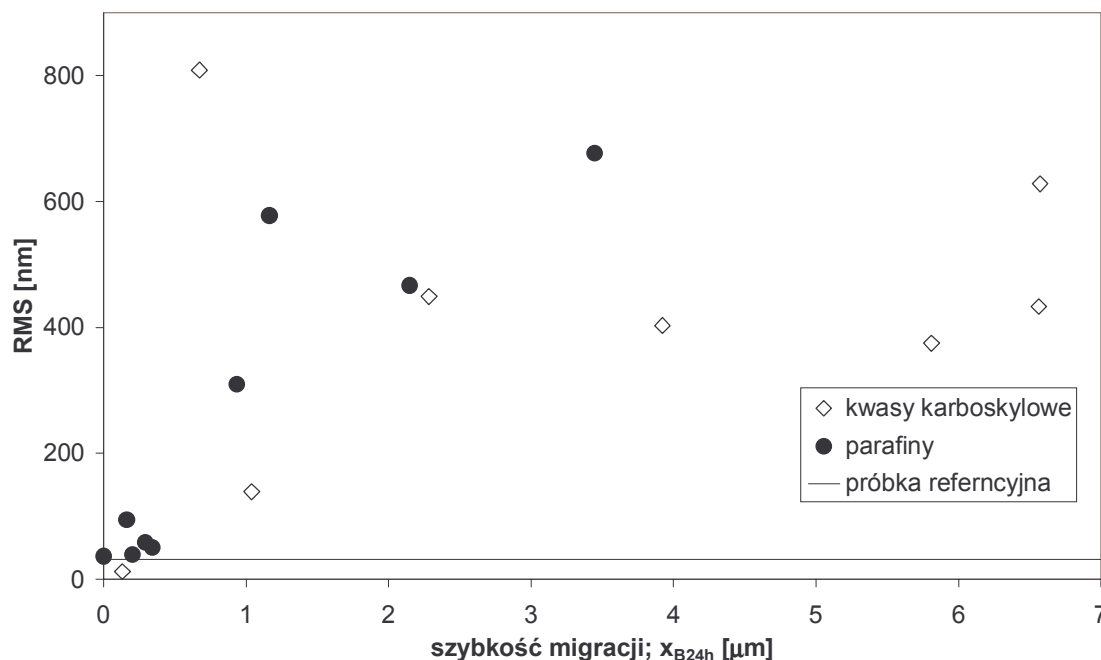
Morfologię wykwitów stosowanych substancji małowcząsteczkowych na powierzchni wulkanizatów zbadałem techniką mikroskopii sił atomowych (AFM). Uzyskiwałem trójwymiarowe obrazy topografii powierzchni oraz odpowiadające im obrazy powstałe w oparciu o różnice we współczynniku tarcia (obrazy tarciove), te drugie przydatne były do stwierdzania ciągłości wykwitu. W celu kwantyfikacji uzyskanych obrazów przyjąłem do opisu morfologii powierzchni wykwitów jeden z parametrów chropowatości mianowicie RMS. RMS jest liczony jako odchylenie standardowe od wartości średniej poziomego obrazu. Okazało się jednak, że wartość parametru RMS zależy od wielkości obserwowanego obrazu, przykładową zależność chropowatości od wielkości obrazu ilustruje rysunek 36.



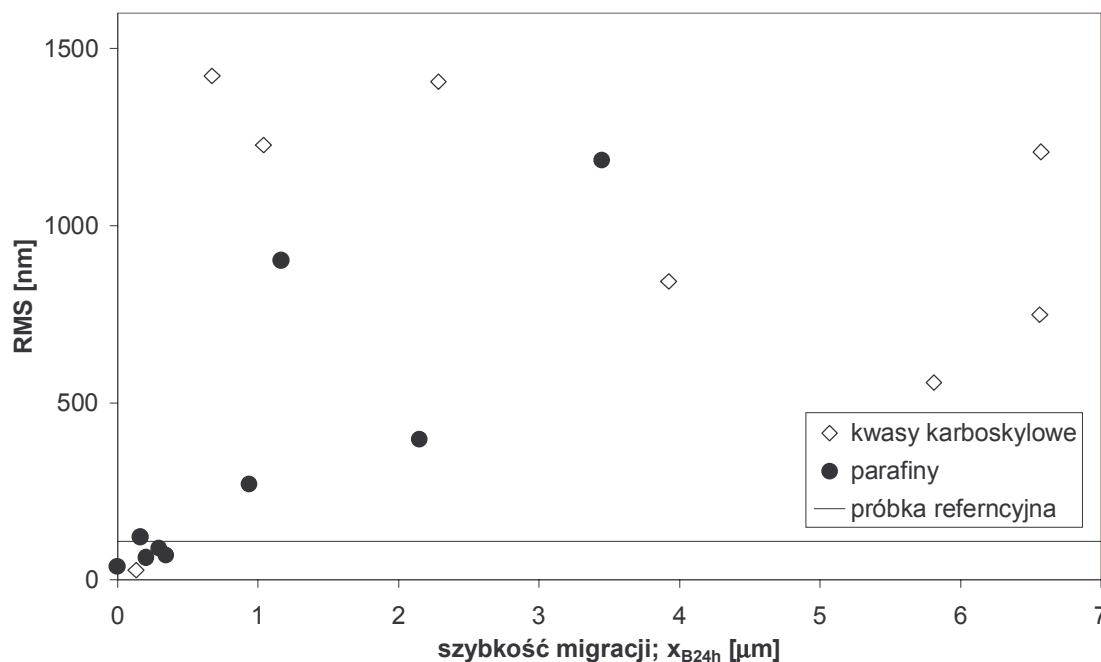
Rysunek 36. Zależność chropowatości (RMS) od wielkości obrazu AFM na podstawie którego została obliczona; wyniki uzyskane dla wykwitu kwasu pentadekanowego na nadtlenkowym wulkanizacie SBR

W większości przypadków parametr RMS rośnie wraz ze wzrostem wielkości obrazu AFM do rozmiaru ok. 20x20 μm, po czym jego wartość stabilizuje się, postanowiłem więc obliczać wartość RMS osobno dla obrazów o wielkości do 20x20 μm i od 60x60 μm do 90x90 μm, nazywając wyznaczone wielkości odpowiednio chropowatością lokalną i globalną. Uzyskane wyniki zaprezentowałem odpowiednio na rysunkach 37 i 38 [XII]. Zarówno chropowatość lokalna jak i globalna rosną wraz ze wzrostem

szybkości wykwitania jakkolwiek w obydwu przypadkach zależności nie są klarowne. Można jednak stwierdzić, że aby wykwit był chropowaty (tj. chropowatość wykwit była większa od chropowatości próbki odniesienia), to musi tworzyć się z dostatecznie dużą szybkością, której graniczna wartość wynosi ok. $0,5\mu\text{m}/24\text{godz}$.



Rysunek 37. Zależność chropowatości (RMS) dla obszarów poniżej $20 \times 20 \mu\text{m}$ od szybkości migracji, wyrażonej poprzez grubość wykwit po 24 godzinach (x_{B24h})



Rysunek 38. Zależność chropowatości (RMS) dla obszarów od $60 \times 60 \mu\text{m}$ do $90 \times 90 \mu\text{m}$ od szybkości migracji, wyrażonej poprzez grubość wykwit po 24 godzinach (x_{B24h})

6.1.6. Podsumowanie wyników badań migracji

W rezultacie przeprowadzonych przeze mnie badań opracowałem nową metodę badawczą pomiaru kinetyki segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych (ciał stałych) z wulkanizatów. Metoda oparta jest o pomiary techniką całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania podczerwonego (FTIR-IRS). Wyznaczanie współczynnika dyfuzji oraz ekstrapolację uzyskanych wyników w dziedzinie czasu przeprowadziłem stosując metodę elementów skończonych. Jakkolwiek w mojej pracy ograniczyłem się jedynie do opisu ilościowego zjawiska dyfuzji prawami Ficka, to opracowane procedury mogą być zastosowane również z innymi równaniami opisującymi zjawisko dyfuzji. Opracowana metoda badawcza nie jest jednak wolna od wad, należą do nich:

- bardzo duży wpływ dokładności wyznaczenia granicy rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowych w wulkanizatach na wartość współczynnika dyfuzji,
- ograniczenie do modelowych układów elastomerowych.

Pierwsza wspomniana wada wynika w zasadzie z trudności w badaniu granicy rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowych w układach elastomerowych. Problem ten próbowałem rozwiązać stosując pomiary spektroskopowe (FTIR) stężenia badanych substancji, jednak opracowana metoda ma niezadowalającą dokładność (uzyskane wyniki obarczone są stosunkowo dużym błędem przypadkowym oraz znacznym błędem systematycznym).

Druga wada, tj. ograniczenie do układów modelowych wynika z trudności w wykonywaniu widm IR gumy, a w szczególności gumy napętnionej sadzą oraz z jednoczesnej migracji wielu substancji. Problemy z sadzowymi mieszankami wydają się intuicyjne, gdyż sadza wykazuje zdolność do pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego w bardzo szerokim zakresie. W przypadku jednoczesnej migracji wielu substancji trudności wynikać mogą z ich różnych właściwości optycznych, czego konsekwencją jest rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego zamiast jego odbicia.

Z moich badań wynika, iż współczynnik dyfuzji maleje wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego substancji migrującej. Jakkolwiek zależność ta nie jest monotoniczna, w okolicy homologu o temperaturze topnienia o ok. 15°C wyższej od temperatury pomiaru ($T = 23^{\circ}\text{C}$) obserwowałem gwałtowny wzrost wyznaczonego współczynnika dyfuzji. Zaobserwowaną zależność próbowałem wytłumaczyć w oparciu o wpływ stężenia

substancji migrującej na współczynnik dyfuzji. Jednak wyznaczona przeze mnie zależność współczynnika dyfuzji od stężenia na przykładzie oktakozanu okazała się być malejąca – a zastosowanie funkcji malejącej pogłębiło by jeszcze bardziej obserwowany uskok na krzywej. Mimo braku uzasadnienia genezy obserwowanego zjawiska, uważam uzyskane wyniki za wiarygodne, gdyż obliczone na ich podstawie wartości szybkości wykwitania i grubości wykwitów znajdują odbicie we wcześniejszych obserwacjach organoleptycznych oraz instrumentalnych (AFM) próbek.

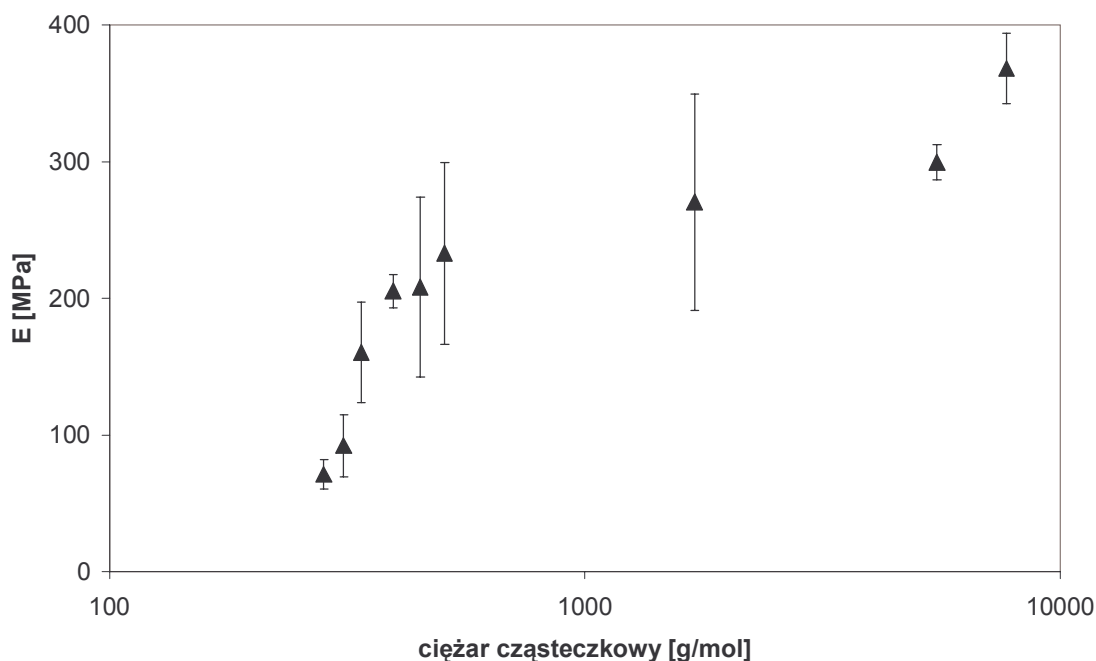
Jak widać, wykonane badania wzbudzają więcej wątpliwości co do mechanizmu migracji niż przyczyniają się do jego wyjaśnienia. Było to przyczyną podjęcia próby zbadania, w ostatnim etapie moich badań, zależności współczynnika dyfuzji od stężenia substancji migrującej oraz od gęstości usieciowania kauczuku SBR. Spośród wcześniej badanych substancji małowielkocząsteczkowych do tego etapu wybrałem oktakozan i na jego przykładzie zbadałem wspomniane zależności. Okazało się, iż współczynnik dyfuzji oktakozanu w nadtlenkowych wulkanizatach kauczuku butadienowo-styrenowego maleje wykładniczo wraz ze wzrostem stężenia oktakozanu w próbce. Wpływ gęstości usieciowania jest podobny jedynie dla małych gęstości usieciowania i niskich zawartości oktakozanu, przy wyższych gęstościach usieciowania i większych zawartościach oktakozanu współczynnik dyfuzji rośnie wraz ze wzrostem gęstości usieciowania. Zapewne może być to skutkiem lokalnych naprężeń sieci elastomeru. Mimo pewnego postępu w poznaniu mechanizmu zjawiska migracji nadal wytłumaczenia przebiegu zależności współczynnika dyfuzji od ciężaru cząsteczkowego podać nie potrafię.

Pozwoliłem sobie w tym podsumowaniu pominąć milczeniem serię mieszanek siarkowych zawierających oktakozan, aczkolwiek to właśnie podczas eksperymentów na nich przekonałem się o ograniczeniach opracowanej przeze mnie metody pomiarowej.

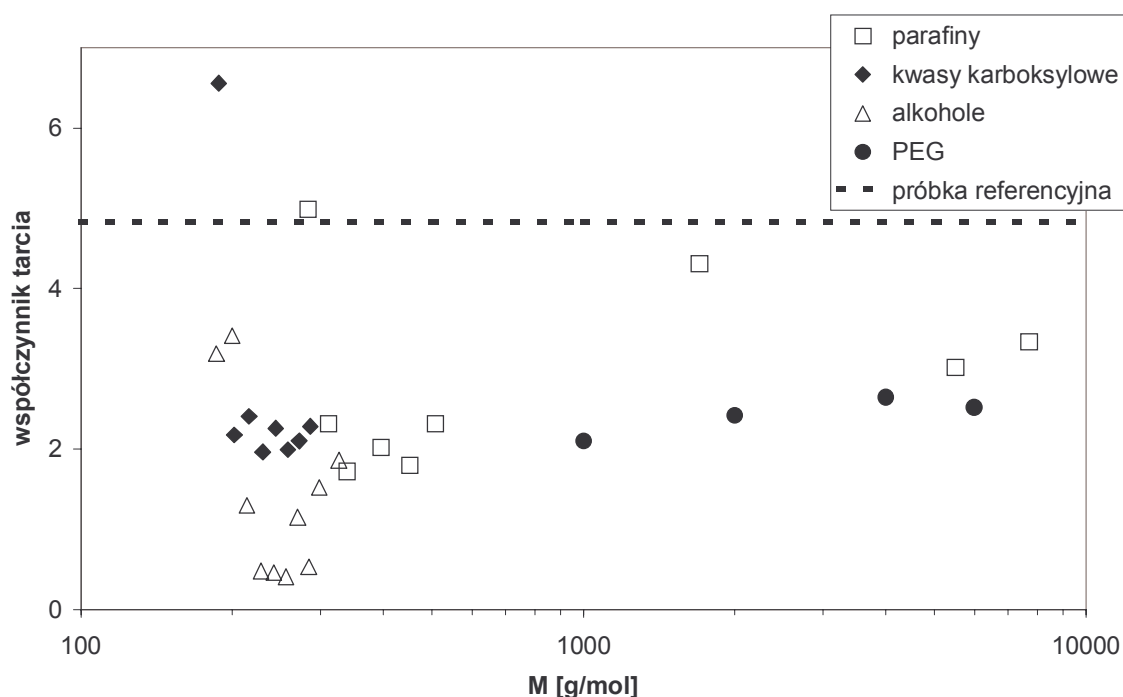
6.2. Badania efektów tribologicznych wywołanych przez wykwitanie

6.2.1. Wpływ długości łańcucha alifatycznego substancji małowczątkowych na współczynnik tarcia wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego

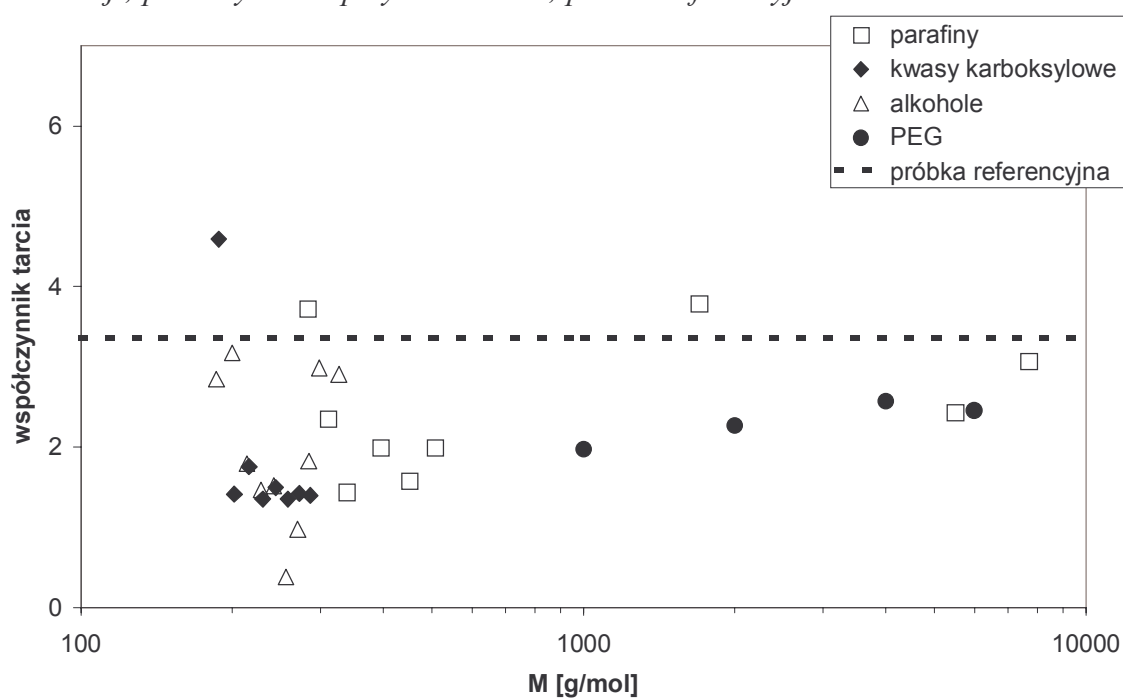
Ponieważ wraz ze zmianą długości łańcucha alifatycznego zmieniają się właściwości mechaniczne i fizykochemiczne substancji małowczątkowych, a tym samym wykwitów, to spodziewałem się zaobserwować ich wpływ na właściwości tribologiczne wulkanizatów. Zależność modułu mechanicznego (E) od ciężaru cząsteczkowego zbadalem metodą nanoindentacji sferycznej, uzyskane w przypadku parafin wyniki zaprezentowałem na rysunku 39. Moduł mechaniczny rośnie wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego parafin, można więc oczekiwać, iż maleć będzie jego zdolność do smarowania, gdyż coraz większe siły ścinające będą niezbędne do „rozsmarowywania” wykwitów. Uzyskane wartości współczynnika tarcia przy nacisku 4 i 6 N w funkcji ciężaru cząsteczkowego zaprezentowałem odpowiednio na rysunkach 40 i 41 [VI, VIII, IX].



Rysunek 39. Zależność modułu mechanicznego (E) od ciężaru cząsteczkowego parafiny; pomiary wykonane metodą nanoindentacji sferycznej



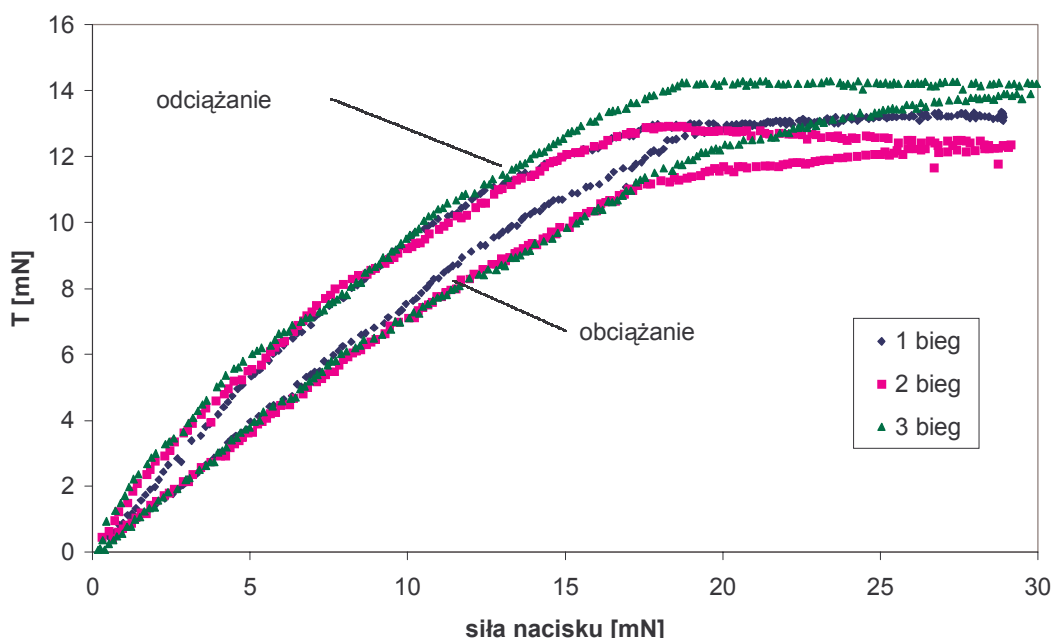
Rysunek 40. Zależność współczynnika tarcia od ciężaru cząsteczkowego (M) migrującej substancji; pomiary tarcia przy nacisku 4N; próbka referencyjna – sc



Rysunek 41. Zależność współczynnika tarcia od ciężaru cząsteczkowego (M) migrującej substancji; pomiary tarcia przy nacisku 6N; próbka referencyjna – sc

W przypadku wykwitów parafin i alkoholi obserwujemy przebieg zależności współczynnika tarcia od ciężaru cząsteczkowego z minimum, a w przypadku wykwitów kwasów karboksylowych przy pewnej dozie wyobraźni taką zależność również możemy dostrzec. Jak więc wytłumaczyć taki przebieg zależności współczynnika tarcia od dłu-

gości łańcucha alifatycznego małowcząsteczkowych modyfikatorów? Pierwszym czynnikiem jaki brałem pod uwagę jest wpływ podłoża, tj. jego charakterystyki mechanicznej, lecz aby podłoże mogło mieć wpływ na współczynnik tarcia, to grubość wykwitów musi być na tyle mała, aby naprężenia przenoszone były w znacznym stopniu w głąb materiału. Wpływ podłoża na właściwości tribologiczne postanowiłem zbadać metodą mikrotarcia w eksperymencie polegającym na cyklicznym zwiększaniu i zmniejszaniu siły nacisku (od 0 do 30 mN) podczas tarcia, a następnie wyznaczeniu pola powierzchni pomiędzy krzywymi obciążania i odciażania, ideę tego pomiaru zaprezentowałem na rysunku 42. Wyznaczoną w ten sposób wartość nazwałem umownie „histerezą” mikrotarcia.



Rysunek 42. Pomiar „histerezy” mikrotarcia; próbka referencyjna - sc, $v = 100 \text{ nm/s}$, zmiana nacisku 1 mN/min

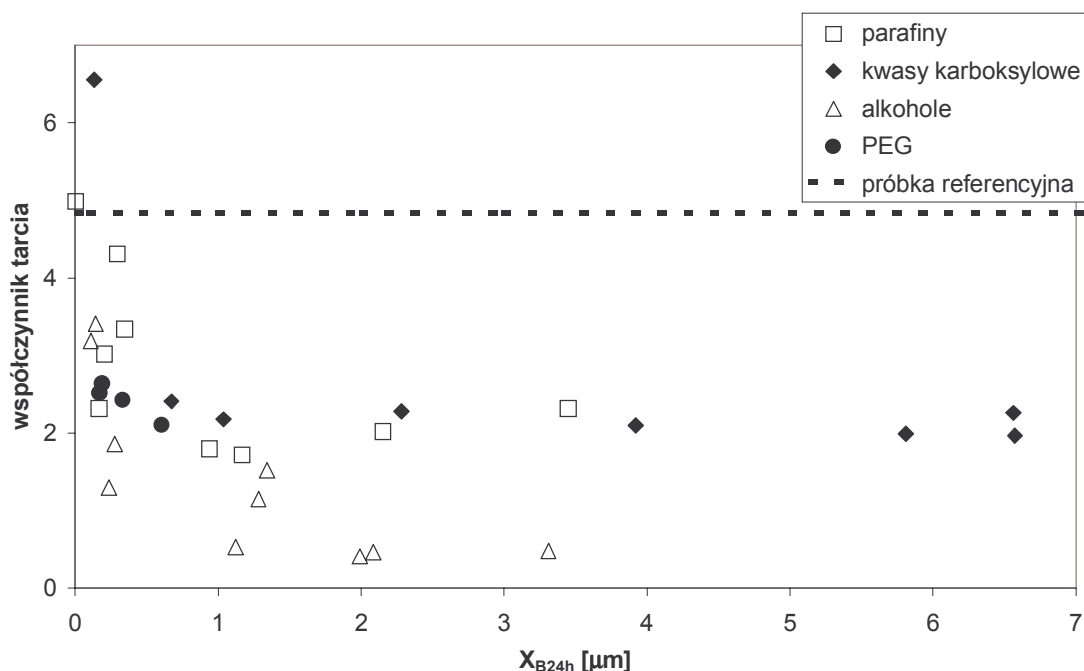
Zależność „histerezy” mikrotarcia dla parafin od ciężaru cząsteczkowego przedstawiłem na rysunku 43 razem z współczynnikiem tarcia, dla zilustrowania ich wzajemnej relacji. Współczynnik tarcia jest w pewnym stopniu skorelowany z „histerezą” mikrotarcia. Widać, iż jego wartość jest najmniejsza, gdy „histerezy” praktycznie nie obserwujemy natomiast znacząco rośnie gdy „histereza” przekracza wartość obserwowaną w przypadku próbki referencyjnej (sc). Bardzo duże wartości „histerezy” w przypadku trzech najdłuższych „parafin” wynikają z faktu, iż powierzchnia wulkanizatów jest pokryta jedynie częściowo wykwitami, jak również występowania niejednorodności fazowej matrycy – rysunek 44.

Tabela 15. Charakterystyka tribologiczna wulkanizatów modyfikowanych parafinami; M – ciężar cząsteczkowy (* liczbowo średni), W – zużycie, t_1 – czas indukcji zużycia, t_2 – czas docierania, T_0 – początkowa wartość siły tarcia, T_1 – maksymalna wartość siły tarcia, T_2 – siła tarcia podczas ustalonego zużycia; nd – wartość nie została wyznaczona

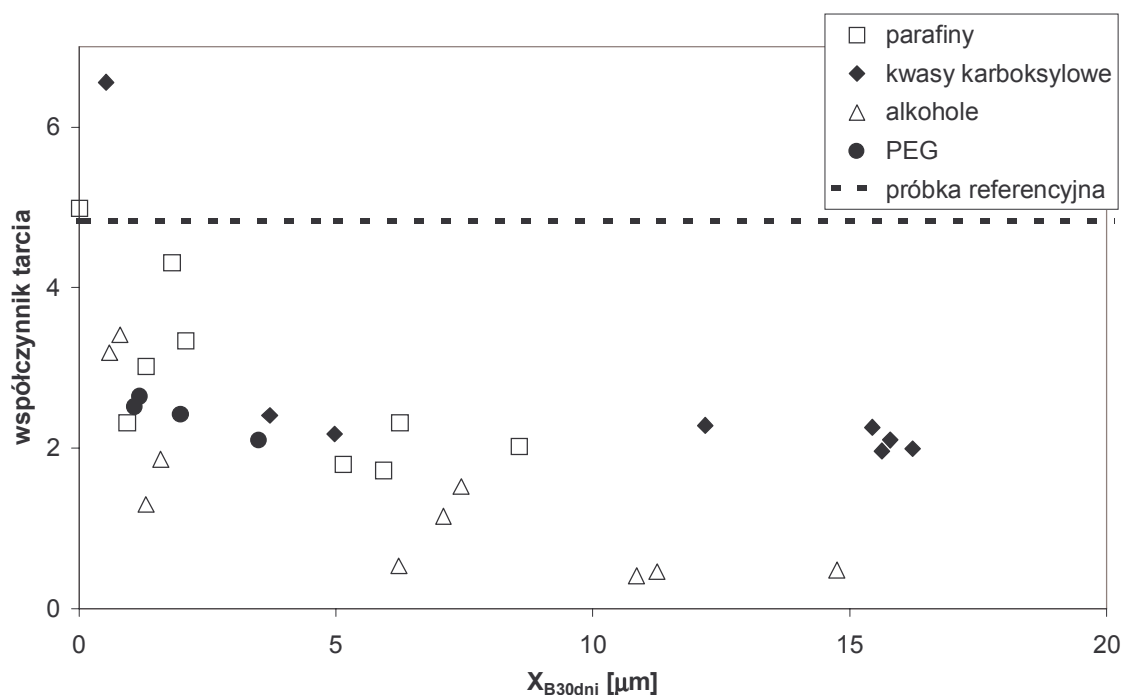
próbka	M [g/mol]	W [mg/km]	t_1 [min]	t_2 [min]	T_0 [N]	T_1 [N]	T_2 [N]
referencyjna		1521	9	26	9,6	12,0	6,2
p20	282,56	1699	7	13	12,7	15,0	2,6
p22	310,61	551	12	34	4,0	15,2	3,6
p24	338,66	391	30	65	1,6	14,6	3,2
p28	394,77	81	68	140	1,5	15,0	3,1
p32	450,88	63	95	>180	1,7	15,1	nd
p36	506,99	5	147	>180	2,8	14,9	nd
PE1	1700*	181	24	56	7,7	16,4	11,0
PE2	5500*	308	12	30	7,8	14,1	11,0
PE3	7700*	2560	2	8	9,6	14,0	10,0

Jakkolwiek siły niezbędne do dekohezji materiału podczas ustabilizowanego zużycia (T_2) w warunkach pracy ustalonej są w przypadku próbek PE1-PE3 zdecydowanie większe, to jednak nie zapewnia to odporności na zużycie.

Jak już wspomniałem, drugim rozpatrywanym parametrem wpływającym na współczynnik tarcia jest grubość warstwy wykwit. Zależność współczynnika tarcia dla parafin w funkcji grubości wykwit po 24 godzinach i po 30 dniach przedstawiłem odpowiednio na rysunkach 45 i 46.



Rysunek 45. Zależność współczynnika tarcia od grubości wykwit po 24 godzinach (x_{B24h}); tarcie przy nacisku 4N; próbka referencyjna – sc



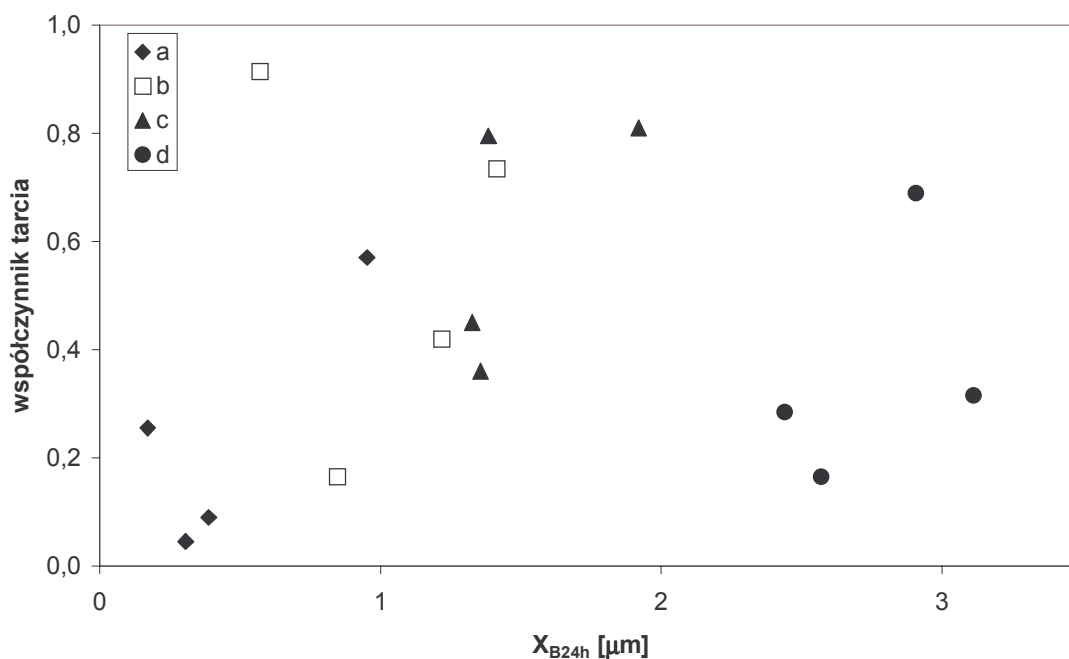
Rysunek 46. Zależność współczynnika tarcia od grubości wykwitu po 30 dniach (x_{B30dni}); tarcie przy nacisku 4N; próbka referencyjna – sc

Wyraźnie widać, iż współczynnik tarcia maleje wraz ze wzrostem grubości wykwitu (x_B), przy czym zależność ta jest najsilniejsza w zakresie małych grubości wykwitu – do kilku μm .

Aby jednak rozwiązać wątpliwości jakie budzić może fakt, iż każdemu z punktów na powyższych rysunkach odpowiada inna substancja o innych właściwościach, w kolejnych dwu podrozdziałach omówię zarówno wpływ grubości wykwitu jak i podłoża na właściwości tribologiczne na przykładzie jednej substancji – oktakozanu.

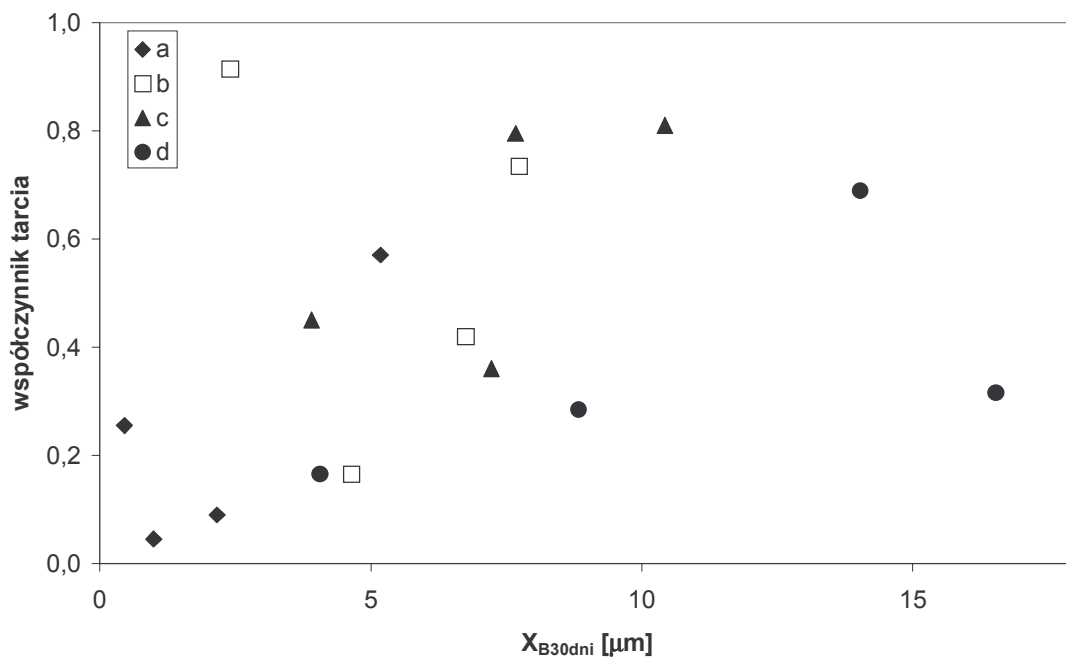
6.2.2. Wpływ grubości wykwitniny substancji małowcząsteczkowej na właściwości tribologiczne usieciowanego SBR

Wpływ grubości wykwitniny substancji małowcząsteczkowej na współczynnik tarcia zbadałem na przykładzie wykwitania oktakożanu z matrycy kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR). Zależność współczynnika tarcia od grubości wykwitniny po 24 godzinach i 30 dniach w przypadku nadtlenkowych wulkanizatów zaprezentowałem odpowiednio na rysunkach 47 i 48. Ponieważ uzyskane wyniki ekstrapolacji kinetyk migracji, w przypadku wulkanizatów siarkowych, nie są wiarygodne, to współczynnik tarcia postanowiłem przedstawić w funkcji początkowej zawartości oktakożanu w mieszaninie, co ilustruje rysunek 49.

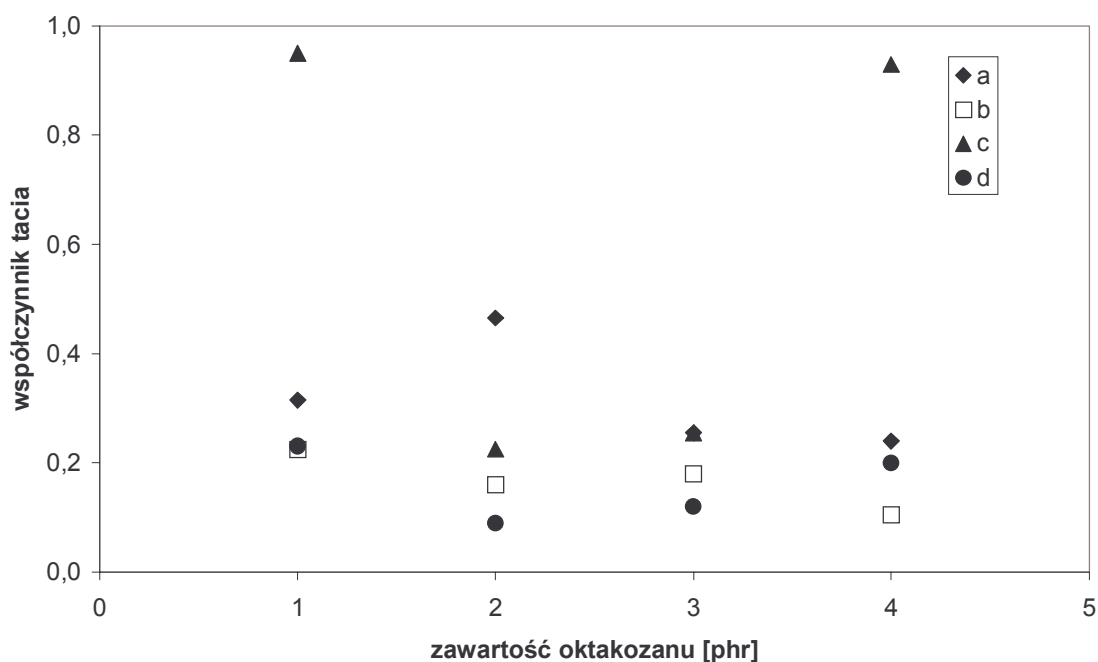


Rysunek 47. Zależność współczynnika tarcia wulkanizatów nadtlenkowych od grubości wykwitniny po 24 godzinach; tarcie przy nacisku 2N; gęstość usieciowania rośnie w szeregu od a do d:

$$\begin{aligned}v_a &= 67,7 \pm 3,6 \text{ mmol/dm}^3 \\v_b &= 95,7 \pm 5,0 \text{ mmol/dm}^3 \\v_c &= 114,1 \pm 2,1 \text{ mmol/dm}^3 \\v_d &= 159 \pm 11 \text{ mmol/dm}^3\end{aligned}$$



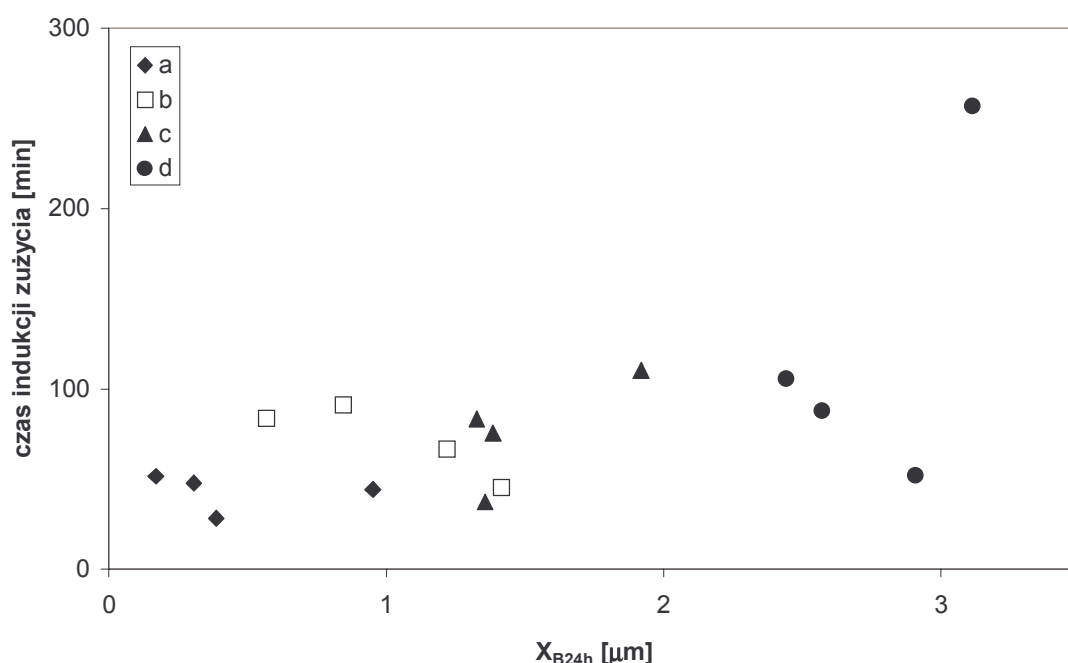
Rysunek 48. Zależność współczynnika tarcia wulkanizatów nadtlennkowych od grubości wykuitu po 30 dniach; tarcie przy nacisku 2N; gęstość usieciowania rośnie w szeregu od a do d



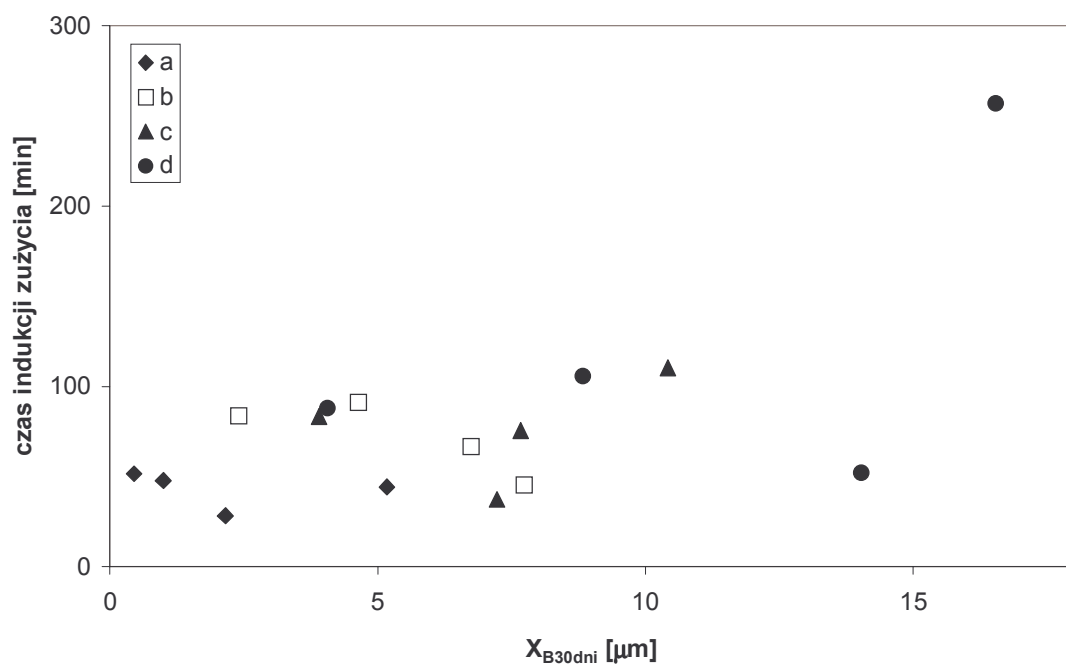
Rysunek 49. Zależność współczynnika tarcia wulkanizatów siarkowych od początkowej zawartości oktakożanu w wulkanizatach; tarcie przy nacisku 2N; gęstość usieciowania rośnie w szeregu od a do d

Jak widać z rysunków 47-50 współczynnik tarcia nie jest prostą funkcją grubości wykuitu. Zależność ta ma przebieg z minimum przy małych gęstościach usieciowania

kauczuku (seria a i b), natomiast dla wulkanizatów silniej usieciowanych (seria c) najmniejszą wartość współczynnika tarcia obserwujemy dla najcieńszych wykwitów lub nawet pojawia się przebieg z maksimum dla najbardziej usieciowanej serii „d” – rysunek 48. Świadczy to o tym, że zależnie od sztywności podłoża występuje pewna optymalna grubość wykwitu zapewniająca efektywne smarowanie. Jeżeli wykwit jest grubszy, to na skutek odkształcania ulega on pokruszeniu i złuszczeniu, a co za tym idzie przestaje spełniać funkcję smarną. Jednak po przekroczeniu pewnej grubości wykwitu złuszczeniu ulega tylko jego część a pozostała warstwa może nadal spełniać rolę smaru stałego na powierzchni wulkanizatu. Postulowaną hipotezę potwierdza zależność trwałości tribologicznej, ocenianej na podstawie czasu indukcji zużycia (t_1), od grubości wykwitu (x_B) – rysunek 50 i 51. Należy w tym miejscu podkreślić, iż czas indukcji zużycia (t_1) w przypadku wulkanizatów nie zawierających oktakozanu wynosił zaledwie 2-3 minuty, tak więc obserwowany wzrost trwałości jest bardzo duży w przypadku wszystkich próbek zawierających małowcząsteczkowy modyfikator (od 10 do 150 krotny). Porównując zależność współczynnika tarcia i parametru t_1 od grubości wykwitu (rysunek 48 i 51) można zauważyć, że małe wartości współczynnika tarcia na początku eksperymentu wcale nie oznaczają dużej trwałości, oraz że trwałość tribologiczna nie rośnie wraz ze wzrostem ilości smaru stałego na powierzchni wulkanizatu.



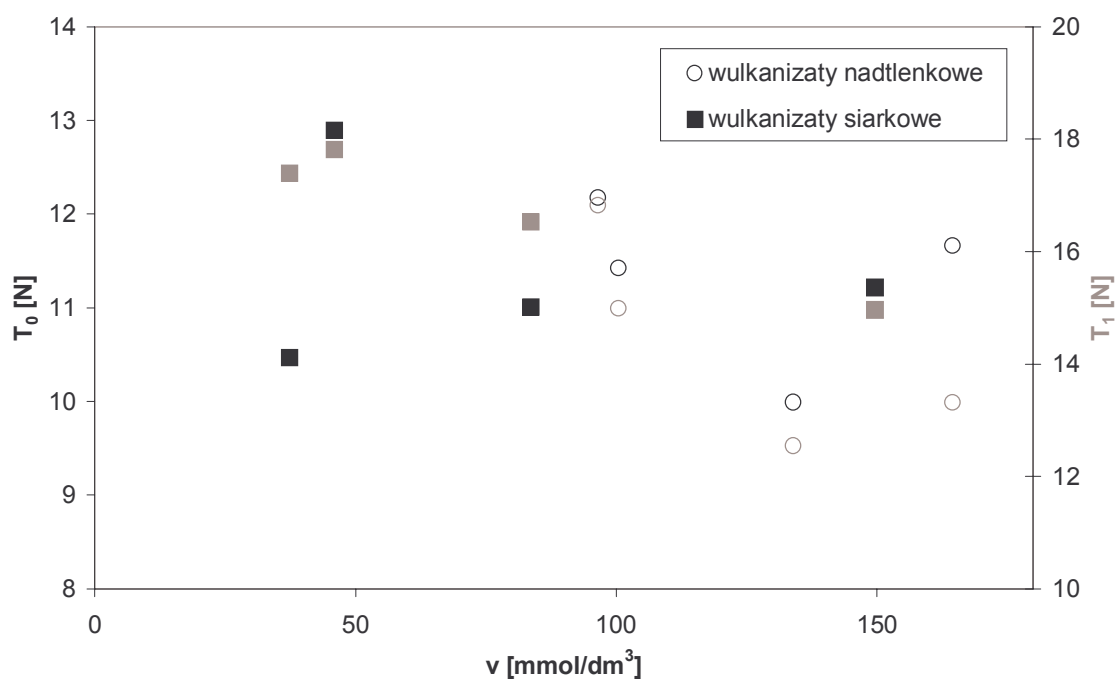
Rysunek 50. Zależność czasu indukcji zużycia (t_1) wulkanizatów nadtlennokowych od grubości wykwitu po 24 godzinach; tarcie przy nacisku 2N



Rysunek 51. Zależność czasu indukcji zużycia (t_1) wulkanizatów nadtlennowych od grubości wykwitu po 30 dniach; tarcie przy nacisku $2N$

6.2.3. Wpływ podłoża (gęstości usieciowania elastomeru) na charakterystykę tribologiczną elastomeru

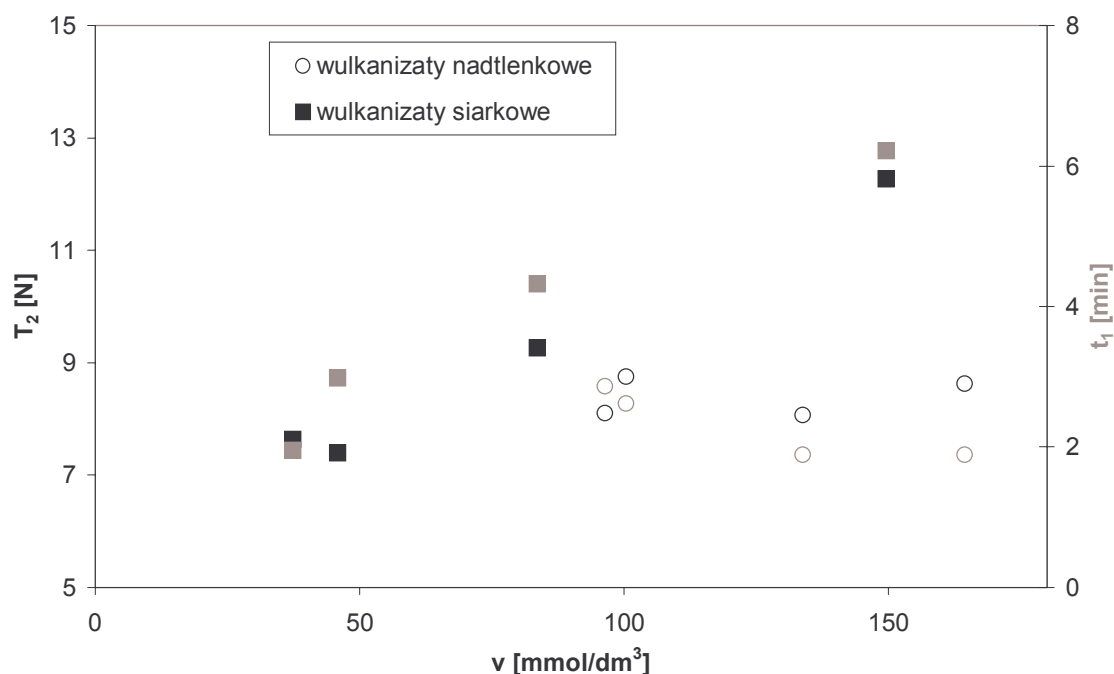
Aby móc ocenić wpływ podłoża (gęstości usieciowania matrycy elastomeru) na właściwości tribologiczne elastomerów pokrytych wykwitem, należy uprzednio prześledzić zmiany właściwości wulkanizatów niemodyfikowanych w zależności od gęstości sieci i rodzaju węzłów sieci. W tym celu posłużę się wynikami badań eksploatacyjnych wulkanizatów nie zawierających oktakošanu. Początkowa wartość siły tarcia (T_0) wulkanizatów nadtlenkowych ma przebieg z minimum w funkcji gęstości usieciowania – rysunek 52. Jest to przebieg nieoczekiwany, gdyż wraz ze wzrostem gęstości usieciowania składowa histerezyjna powinna maleć natomiast składowa adhezyjna nie powinna się zmieniać, jednak uzyskane wartości maksymalnej siły tarcia (T_1) również układają się w zależność z minimum. Zupełnie inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku wulkanizatów siarkowych. W ich przypadku obserwujemy zależność z maksimum obydwu wspomnianych parametrów.



Rysunek 52. Zależność początkowej wartości siły tarcia (T_0 – oś lewa, punkty czarne) oraz maksymalnej wartości siły tarcia (T_1 – oś prawa, punkty szare) od gęstości usieciowania; tarcie przy nacisku 4N

Kolejnym wyznaczanym parametrem jest czas indukcji zużycia (t_1), nie zmienia się on wraz ze wzrostem gęstości usieciowania w przypadku wulkanizatów nadtlenko-

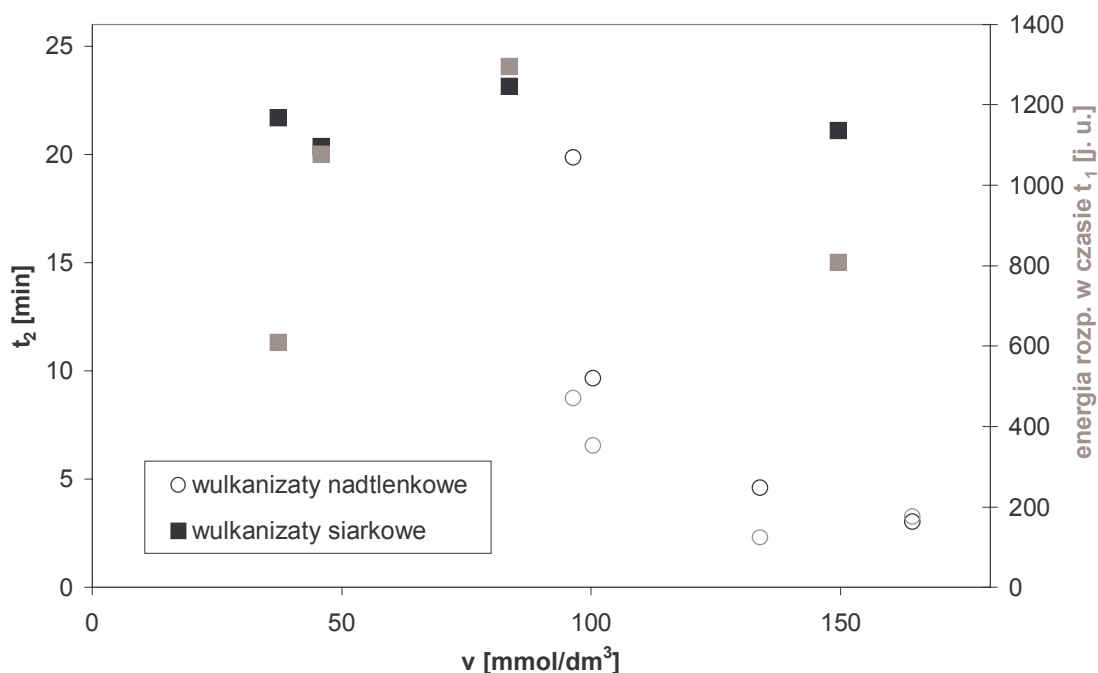
wych rośnie natomiast w przypadku wulkanizatów siarkowych, co ilustruje rysunek 53. Z moich obserwacji dla wulkanizatów zawierający napelniacze aktywne wynika, iż parametr t_1 jest związany z wytrzymałością zmęczeniową materiału, tj. zależy od wytrzymałości materiału i zdolności do rozpraszania przezeń naprężeń.



Rysunek 53. Zależność siły tarcia podczas ustabilizowanego zużywania się materiału (T_2 – oś lewa, punkty czarne) oraz czasu indukcji zużycia (t_1 – oś prawa, punkty szare) od gęstości usieciowania; tarcie przy nacisku 4N

Wulkanizaty nadtlenkowe tracą zdolność do rozpraszania naprężeń wraz ze wzrostem gęstości usieciowania SBR, natomiast ich wytrzymałość mechaniczna rośnie czego rezultatem jest obserwowany charakter zależności. Wulkanizaty siarkowe nie tracą zdolności do rozpraszania naprężeń wraz ze wzrostem gęstości usieciowania kaučuku, więc wzrost wytrzymałości powoduje zwiększenie się wytrzymałości zmęczeniowej (parametru t_1). Siła tarcia podczas ustabilizowanego zużywania się materiału (T_2) odpowiada dekohezji materiału pod wpływem sił ścinających, w przypadku gdy ścier jest usuwany z węzła tarcia i nie formują się z niego produkty zużycia pozostające w strefie kontaktu (tzw. rolki), w prezentowanych tu przypadkach warunki te były spełnione. Wartość siły tarcia podczas ustabilizowanego zużywania się materiału (T_2) maleje nieznacznie wraz ze wzrostem gęstości usieciowania w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych, natomiast w przypadku wulkanizatów siarkowych obserwujemy znaczny wzrost tego parametru – rysunek 53. Podobne różnice zaobserwowałem w przypadku czasu docierania (t_2) i energii rozpraszanej w czasie indukcji zużycia (t_1) –

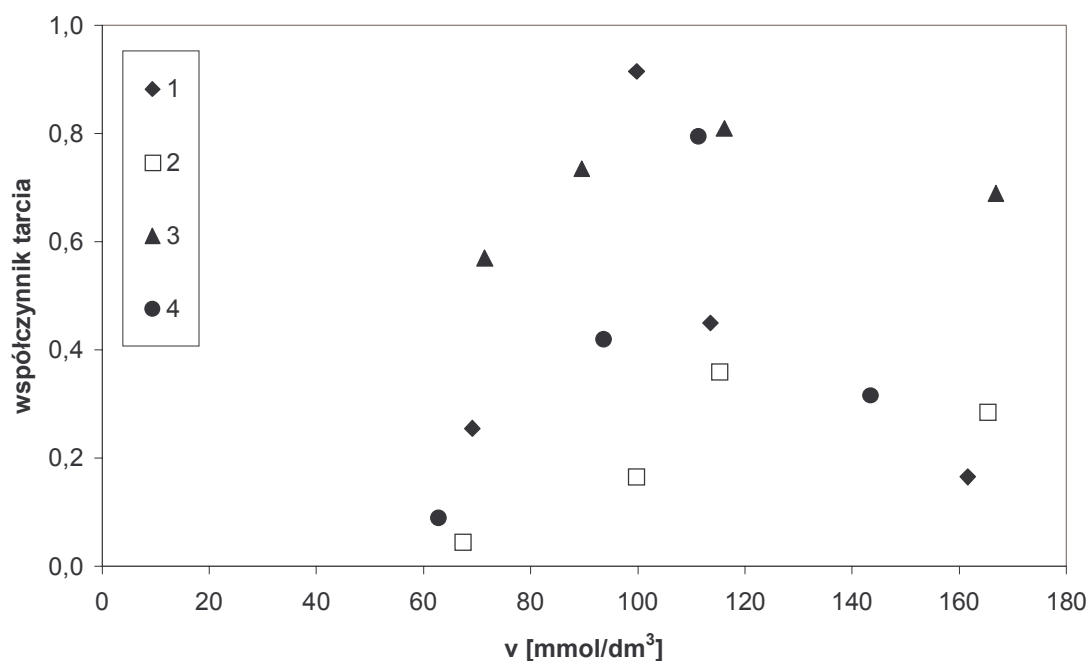
rysunek 54. Czas docierania (t_2) silnie maleje wraz ze wzrostem gęstości usieciowania wulkanizatów nadtlenkowych, mimo że czas indukcji zużycia nie zmieniał się, natomiast w przypadku wulkanizatów siarkowych sytuacja jest odwrotna. Z przedstawionych wyników wynika wyraźnie, iż zarówno gęstość usieciowania jak i rodzaj węzłów sieci odgrywają ogromną rolę w procesie tarcia.



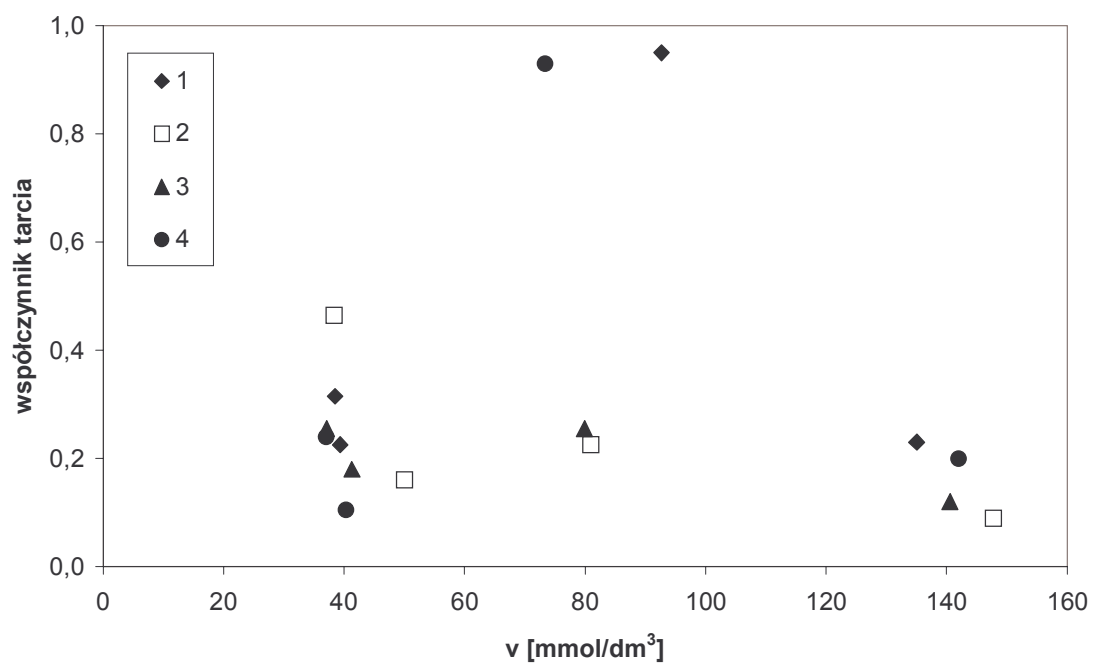
Rysunek 54. Zależność czasu docierania (t_2 – oś lewa, punkty czarne) oraz energii rozpraszanej w czasie indukcji zużycia (oś prawa, punkty szare) od gęstości usieciowania; tarcie przy nacisku 4N

W przypadku wulkanizatów nadtlenkowych współczynnik tarcia w funkcji gęstości usieciowania ma przebieg z maksimum, niezależnie od zawartości oktakozanu, czego dowodem są dane zamieszczone na rysunku 55. Przebieg taki można wytłumaczyć poprzez zmiany odkształcenia kruchego wykwitu wraz z odkształceniem całej próbki, przy małych gęstościach usieciowania odkształcenie próbki jest duże, tak więc promień ugięcia wykwitu również, wraz ze wzrostem gęstości usieciowania maleje pole powierzchni rzeczywistego kontaktu, aż do sytuacji gdy wykwit jest kruszony prawie całkowicie. Dalsze zwiększanie sztywności podłoża zmniejsza deformację wykwitu. Oczywiście, obserwowane zjawisko można wytłumaczyć jeszcze inaczej, tj. wraz ze wzrostem gęstości usieciowania maleje rozpuszczalność oktakozanu w wulkanizatach więc rośnie grubość jego wykwitu. Z całą pewnością zależność zaobserwowana na rysunku 55 jest przejawem działania kilku czynników.

Zupełnie inna sytuacja występuje w przypadku wulkanizatów siarkowych SBR. Wyraźnie widać, że rozpiętość wyników jest zdecydowanie mniejsza niż w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych – rysunek 56. Zmiany współczynnika tarcia wraz z gęstością usieciowania wulkanizatów nadtlenkowych nie są klarowne. Można powiedzieć, że wyniki wydają się chaotyczne jednak jeżeli wziąć pod uwagę, iż współczynnik tarcia wulkanizatów nie zawierających oktakošanu wynosi ok. 3,2 – 4,2, w tych samych warunkach to można przyjąć, że uzyskane wyniki są zbliżone. Wykwity oktakošanu na powierzchni wulkanizatów siarkowych cechuje zdecydowanie mniejsza kruchość (obserwacje organoleptyczne) niż w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych co jest prawdopodobnie rezultatem ich heterogeniczności, gdyż wraz z oktakošanem migruje również stearynian cynku. Zdecydowanie większa elastyczność wykwitów na powierzchni wulkanizatów siarkowych jest zapewne przyczyną mniejszego wpływu podłoża na wartość współczynnika tarcia.



Rysunek 55. Zależność współczynnika tarcia wulkanizatów nadtlenkowych zawierających oktakošan (oznaczenie serii 1-4 jest tożsame z początkową zawartością oktakošanu w mieszance) od gęstości usieciowania; tarcie przy nacisku 2N

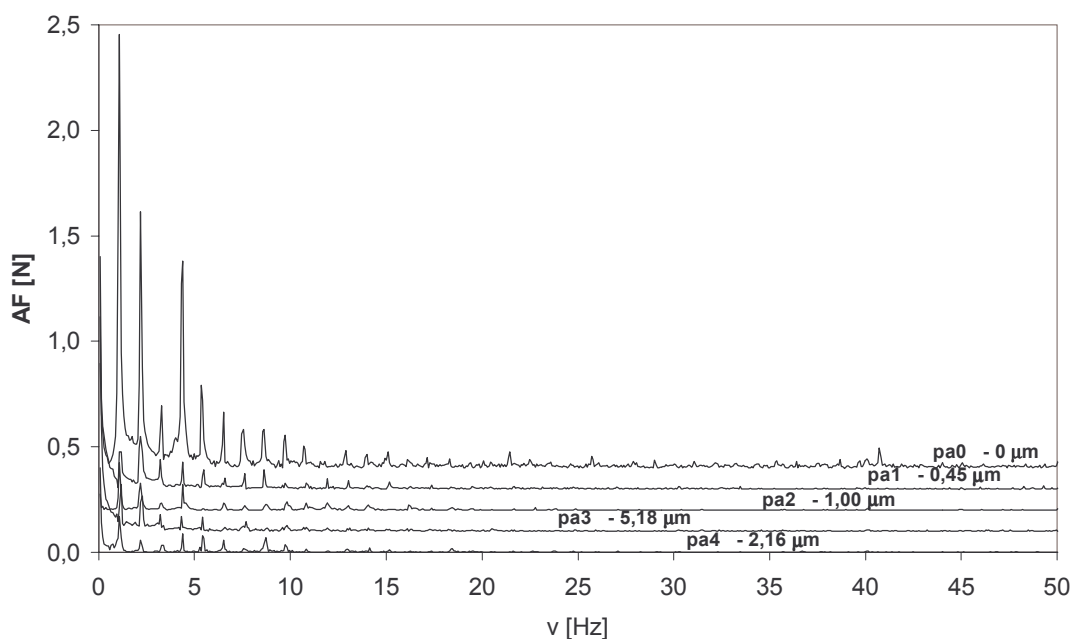


Rysunek 56. Zależność współczynnika tarcia wulkanizatów siarkowych zawierających oktakożan (oznaczenie serii 1-4 jest tożsame z początkową zawartością oktakożanu w mieszance [phr]) od gęstości usieciowania; tarcie przy nacisku 2N

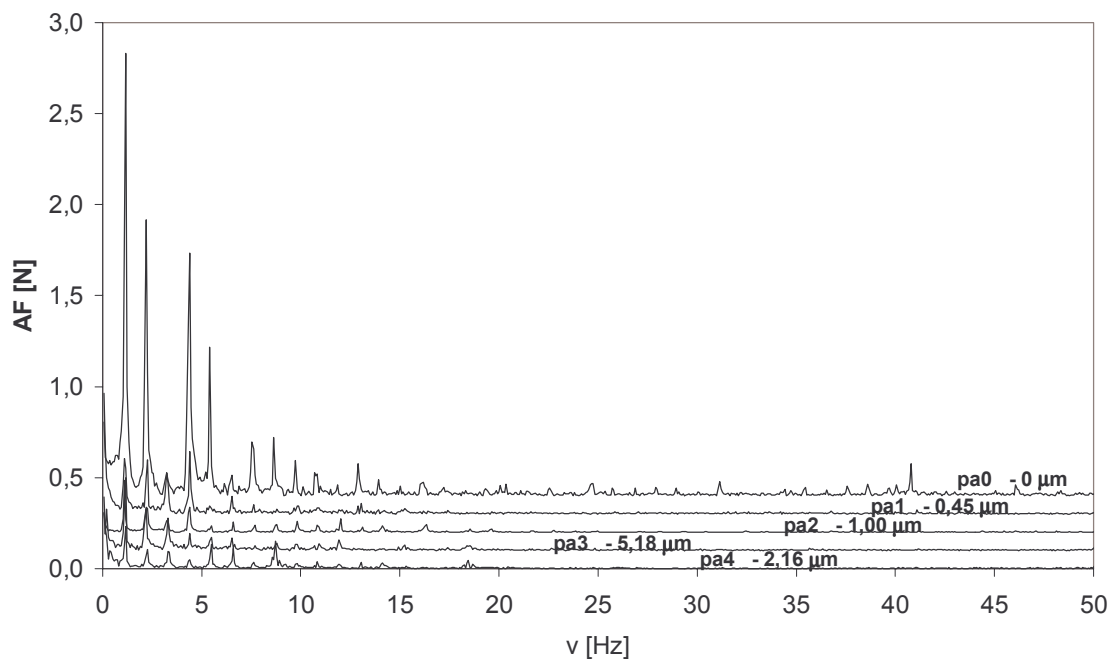
6.2.4. Zmiany dynamiki procesów tribologicznych wywołane poprzez wykwit i ich konsekwencje

Tracie elastomerów zachodzi w dużej mierze według mechanizmu „stick-slip”, tak więc siła tarcia zmienia się okresowo w czasie. Ze względu na uwarunkowania geometryczne i właściwości gumy mamy do czynienia nie z pojedynczym drganiem (zmianą siły tarcia), lecz ze złożeniem wielu drgań. Transformacja Fouriera pozwala na przedstawienie uzyskanych wyników pomiaru siły tarcia w czasie w funkcji częstotliwości jej zmian. Już samo widmo siły tarcia pozwala nam, zorientować się z jakimi zakresami częstotliwości mamy do czynienia, oraz jak duże amplitudy siły tarcia generowane są podczas eksperymentu tribologicznego. Stwierdziłem duże różnice pomiędzy wulkanizatami nie zawierającymi małowcząsteczkowych modyfikatorów. W przypadku wulkanizatów nadtlennkowych nie następuje wyraźna zmiana ilości rozpraszanej energii w funkcji gęstości usieciowania, natomiast rosną intensywności drgań o wyższych częstotliwościach kosztem drgań o niskich częstotliwościach. Następuje również zmiana symetrii drgań mianowicie rośnie udział fazy „stick” w cyklu „stick-slip”.

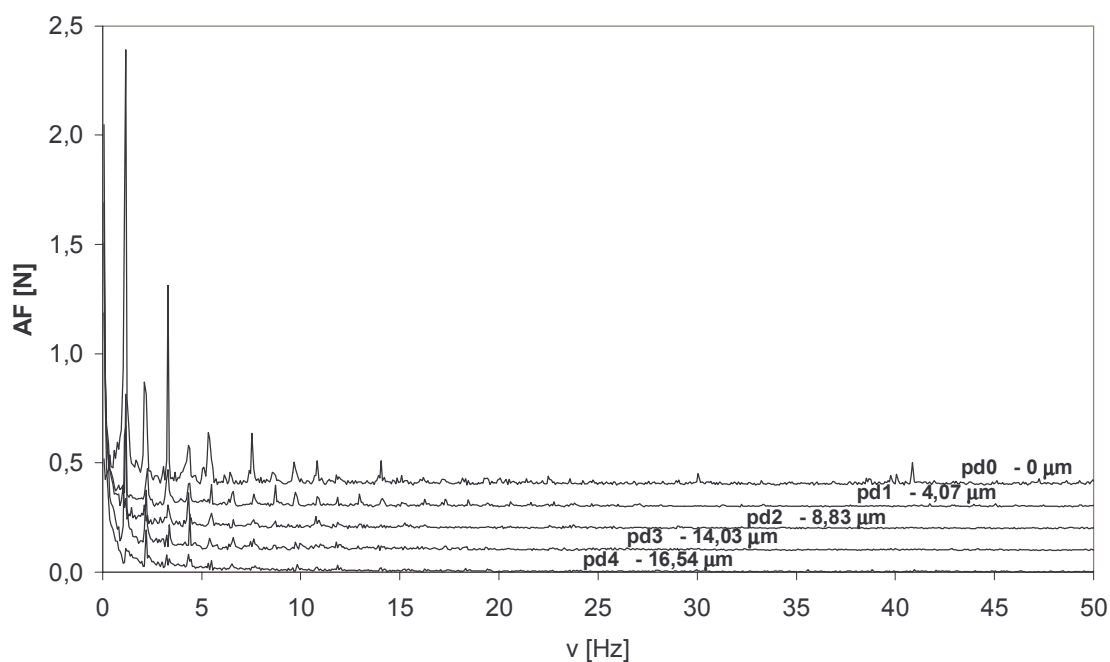
Obecność wykwitów zgodnie z oczekiwaniami zmniejsza bardzo wyraźnie intensywność drgań generowanych w próbkach podczas tarcia, co ilustrują rysunki 57-60.



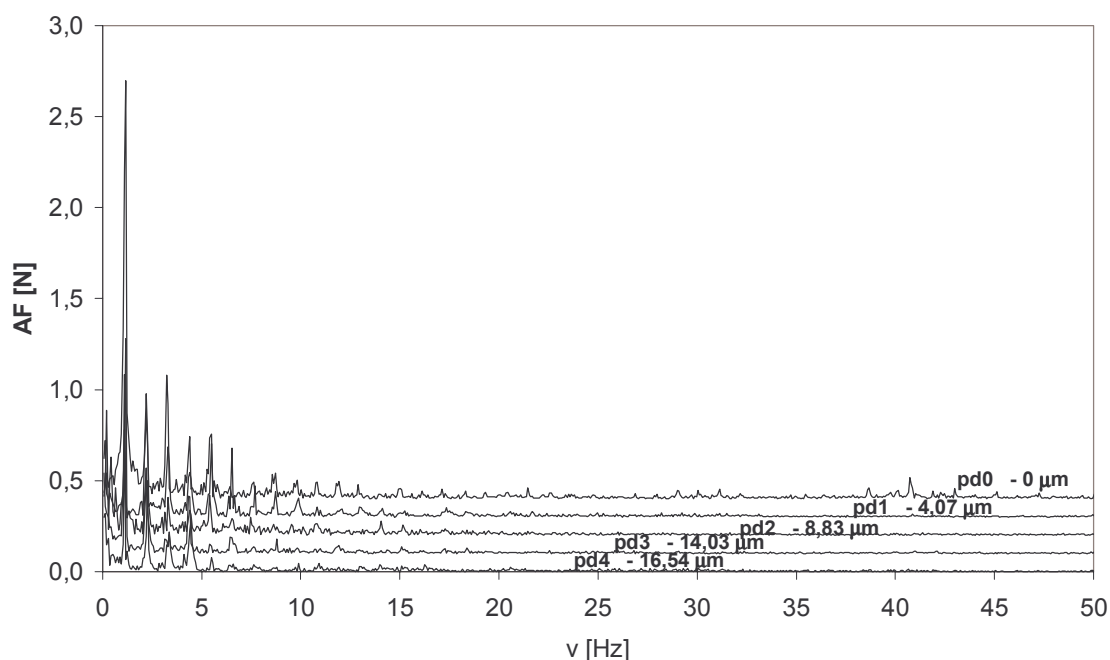
Rysunek 57. Widma siły tarcia próbek o najniższej gęstości usieciowania (seria pa) o różnej zawartości początkowej oktakozanu; AF – amplituda zmian siły tarcia, tarcie przy nacisku 2N; nad widmami umieściłem grubości wykwitów obliczone dla 30 dni



Rysunek 58. Widma siły tarcia próbek o najniższej gęstości usieciowania (seria pa) o różnej zawartości początkowej oktakozanu; AF – amplituda zmian siły tarcia, tarcie przy nacisku 3N; nad widmami umieściłem grubości wykwitów obliczone dla 30 dni



Rysunek 59. Widma siły tarcia próbek o najwyższej gęstości usieciowania (seria pd) o różnej zawartości początkowej oktakozanu; AF – amplituda zmian siły tarcia, tarcie przy nacisku 2N; nad widmami umieściłem grubości wykwitów obliczone dla 30 dni



Rysunek 60. Widma siły tarcia próbek o najwyższej gęstości usieciowania (seria pd) o różnej zawartości początkowej oktaozanu; AF – amplituda zmian siły tarcia, tarcie przy nacisku 3N; nad widmami umieściłem grubości wykwitów obliczone dla 30 dni

Widać wyraźnie, iż już wykwit o grubości niecałego pół mikrometra (próbka pa1) powoduje bardzo duże zmniejszenie intensywności zmian siły tarcia jak również wygładzenie linii podstawowej widma, tj. zmniejszenie intensywności szumów – rysunki 57 i 58. Dowodzi to nie tylko występowania zjawiska smarowania, które zachodzi już przy bardzo małych grubościach wykwitów, lecz również tego, iż wspomniane szумы obecne w widmach wulkanizatów nie pokrytych wykwitami, nie są przypadkowe.

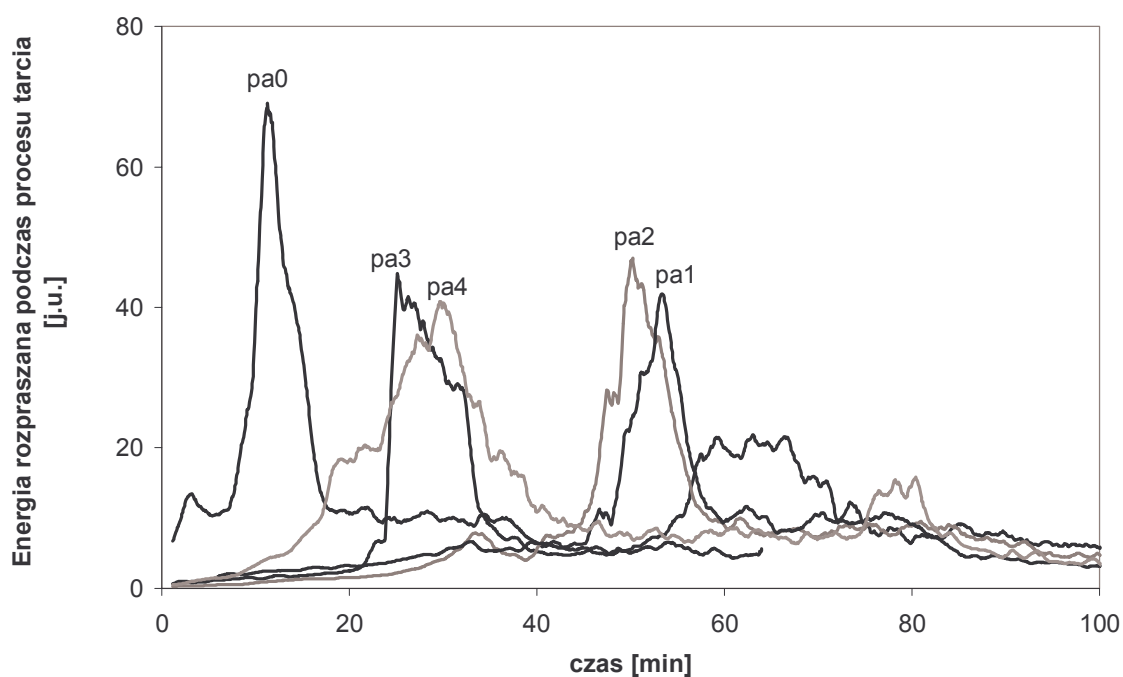
Należy zwrócić uwagę na fakt, iż obecność wykwitu powoduje zmniejszanie się intensywności pasm pochodzących od prawie wszystkich drgań, jednak pojawia się składowa stała drgań, tj. linia widma wznosi się w okolicy zera na osi częstotliwości. Pojawianie się składowej stałej może świadczyć o występowaniu drgań o częstotliwościach mniejszych niż są możliwe do zarejestrowania (w tym przypadku $< 0,15\text{Hz}$) lub zmian nieokresowych właściwości materiału w czasie. Pierwszą ewentualność moim zdaniem można wykluczyć, natomiast zmiana właściwości tribologicznych materiału w czasie jest zjawiskiem znanym jako docieranie a następnie zużywanie się materiału. Największe zmiany charakterystyki tribologicznej w czasie zachodzą w okresie docierania – przykład takich zmian zilustrowałem na rysunku 61. Najsilniejszy wzrost intensywności zmian siły tarcia (energii rozpraszanej podczas tarcia) występuje podczas okresu indukcji zużywania, natomiast zaraz potem następuje bardzo szybkie zmniejsza-

nie się ich intensywności aż do chwili, gdy węzeł jest dotarty i zaczyna się ustabilizowane zużycie.

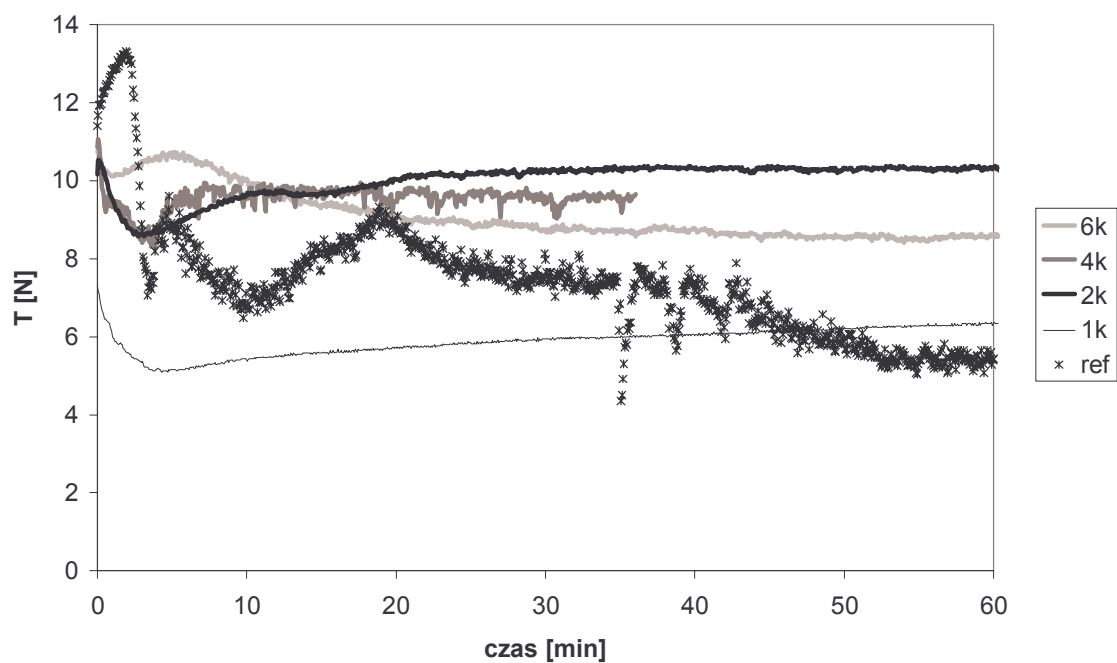
Segregacja powierzchniowa może spowodować nie tylko zmniejszenie współczynnika tarcia, czy wzrost czasu docierania, lecz również całkowicie zmienić charakterystykę tribologiczną gumy. Nie jest to zjawisko często występujące, w toku moich badań jedna seria substancji spowodowała takie zmiany, były to poli(tlenki etylenu) (PEG).

Charakterystyka tarcia zarejestrowana podczas badań eksploatacyjnych, nie pozwoliła na ustalenie żadnego z parametrów, które zwykłem w przypadku tych przebiegów wyznaczać – rysunek 62.

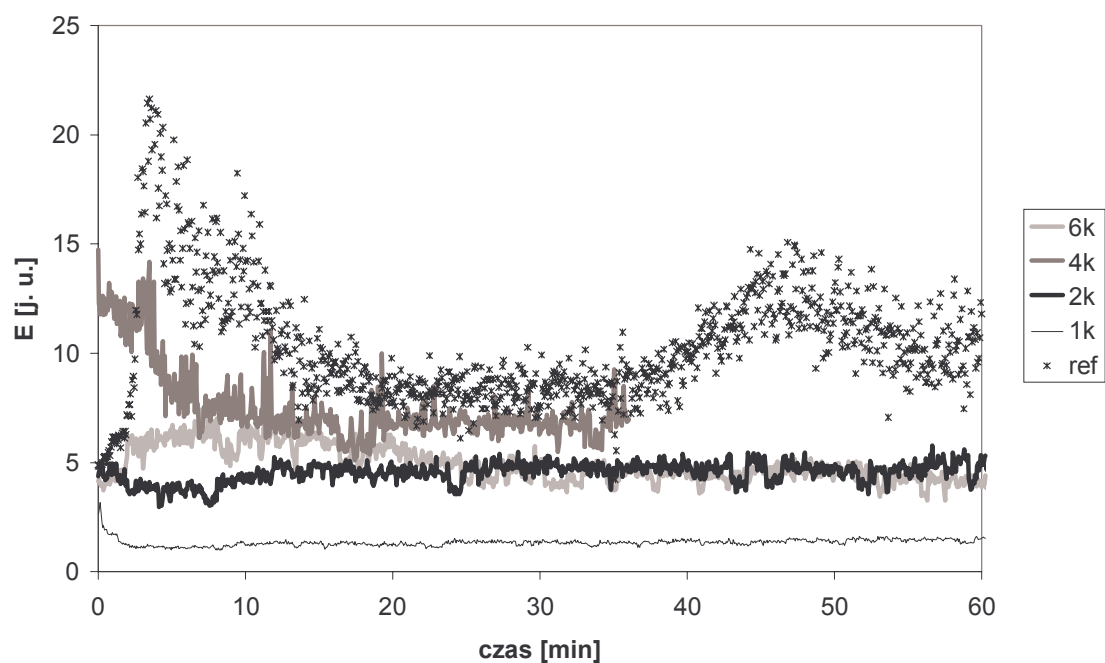
Analiza zmian ilości rozpraszanej energii podczas tarcia również nie umożliwiła mi oszacowania początku zużycia, czasu dotarcia i innych parametrów – rysunek 63. Na podstawie uzyskanych wyników można jedynie stwierdzić, że najbardziej efektywne smarowanie zachodzi w przypadku zastosowania poli(tlenku etylenu) o najniższym ciężarze cząsteczkowym.



Rysunek 61. Zmiany wielkości energii rozpraszanej podczas procesu tarcia w czasie przez próbki o najniższej gęstości usieciowania (seria pa) o różnej zawartości oktazonu; tarcie przy nacisku 4N, linie na wykresie poprowadzone jako średnia ruchoma z 20 punktów pomiarowych



Rysunek 62. Siła tarcia wulkanizatów zawierających poli(tlenek etylenu) w funkcji czasu; tarcie przy nacisku 4N



Rysunek 63. Zmiany wielkości energii rozpraszanej podczas procesu tarcia w czasie przez próbki zawierających poli(tlenek etylenu); tarcie przy nacisku 4N

6.2.5. Podsumowanie wyników badań tribologicznych

Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, że obecność warstwy wykwitów na powierzchni gumy powoduje obniżenie współczynnika tarcia. Obserwowane zmiany właściwości tribologicznych są wynikiem działania wykwitów substancji małowcząsteczkowych jako smarów stałych na powierzchni wulkanizatów. Efektywność smarowania zależy od grubości wykwitów, a co więcej obserwowałem optimum grubości wykwitów. Optymalna grubość wykwitów jest różna w zależności od przyjętego parametru oceny efektywności smarowania, tj. współczynnik tarcia, czas indukcji zużycia czy czas docierania. Bardzo duży wpływ na właściwości tribologiczne gumy pokrytej wykwitami ma również podłoże, tj. właściwości objętościowe gumy. W moim przypadku analizowanym parametrem opisującym właściwości objętościowe gumy była gęstość usieciowania, badania wykazały bezpośredni związek gęstości usieciowania z wartością współczynnika tarcia. Zależność współczynnika tarcia od gęstości usieciowania wulkanizatów nadtlenkowych pokrytych wykwitami oktaoksanu charakteryzuje się przebiegiem z maksimum. W przypadku wulkanizatów siarkowych zależność ta zacieśnia się gdyż wykwitów na powierzchni wulkanizatów siarkowych są bardziej „elastyczne”, przez co ich kruszenie się pod wpływem odkształceń gumy nie jest intensywne, a zatem nie odgrywa decydującej roli.

Obecność warstwy wykwitów na powierzchni gumy zmniejsza bardzo wyraźnie ilość energii rozpraszanej podczas tarcia co może być zaletą w zastosowaniach, w których istotna jest oszczędność energii lub wymagane są małe opory ruchu. Cecha ta może być jednak również poważną wadą w zastosowaniach wykorzystujących duże tarcie gumy, np. okładziny szczęk hamulcowych w rowerach czy okładzina talerza chwytającego płyty CD w odtwarzaczach.

Stwierdziłem, że segregacja powierzchniowa oraz oddziaływanie oligomerycznych poli(tlenków etylenu) z matrycą elastomerową powoduje całkowitą zmianę charakterystyki tribologicznej materiału. W tym przypadku przebiegi siły tarcia i rozpraszanej energii podczas tarcia w czasie w niczym nie przypominają typowych charakterystyk gumy.

7. Wnioski

- Opracowałem metodę badania kinetyki segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych i oligomerycznych, z zastosowaniem pomiarów techniką całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania podczerwonego (FTIR-IRS). Do opracowania wyników, tj. wyznaczenia współczynnika dyfuzji i ekstrapolacji kinetyk w dziedzinie czasu, zastosowałem metodę elementów skończonych z dwuwymiarowym modelem próbki (kierunek x oraz czas).
- Opracowana przeze mnie metoda badania kinetyki segregacji powierzchniowej doskonale sprawdza się w przypadku modelowych układów elastomerowych, jednak jej zastosowanie do układów rzeczywistych jest ograniczone. Metoda nie nadaje się do badania zjawiska migracji w gumie napełnionej sadzą, jak również do układów, w których zachodzi jednoczesna migracja kilku składników silnie różniących się strukturą krystaliczną. Co więcej śledzenie migracji pojedynczych substancji tworzących wykwit o strukturze silnie rozpraszającej promieniowanie podczerwone nie może być wykorzystane do analizy ilościowej – np. stearynian cynku.
- Szybkość wykwitania ma przebieg z maksimum w funkcji ciężaru cząsteczkowego w przypadku wszystkich badanych substancji małowcząsteczkowych.
- Współczynnik dyfuzji maleje wraz ze wzrostem stężenia substancji migrującej w przypadku oktakozanu migrującego w wulkanizatach nadtlennowych kauczuku butadienowo-styrenowego. Próbuąc opisać równaniem matematycznym obserwowaną zależność dobre przybliżenie uzyskałem w przypadku funkcji wykładniczej.
- Naprężenia sieci elastomeru są jedną z sił napędowych zjawiska wykwitania. Wskazuje na to fakt, iż współczynnik dyfuzji rośnie wraz ze wzrostem gęstości usieciowania kauczuku po przejściu przez minimum, mimo zmniejszania się ruchliwości segmentalnej makrocząsteczek elastomeru wraz ze wzrostem gęstości usieciowania.
- Powstałe na skutek segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych wykwit stanowi warstwę smaru stałego na powierzchni gumy obniżając współczynnik tarcia, zmniejszając ilość energii rozpraszanej podczas tarcia, wydłużając czas indukcji zużycia i czas docierania gumy. Obecność wykwitów może również całkowicie zmienić charakterystykę tribologiczną gumy czego przykładem są wykwit oligomerycznych poli(tlenków etylenu).

8. Streszczenie

Zjawisko migracji i segregacji powierzchniowej małowcząsteczkowych składników mieszanek gumowych jest od dawna znane w przemyśle, jednak jedynie od strony jakościowej. W swojej pracy doktorskiej udało mi się uzyskać dane ilościowe na ten temat dzięki zastosowaniu metody całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania podczerwonego (FTIR-IRS). Do obliczenia zmian grubości wykwitn na podstawie zarejestrowanych kinetyk posłużyłem się opisem oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią podczas zjawiska odbicia. Aby wyznaczyć współczynnik dyfuzji substancji małowcząsteczkowej w wulkanizacie na podstawie zmian grubości wykwitn, wykorzystałem metodę elementów skończonych (FEM) do opisu zjawiska dyfuzji w próbkach. Metoda FEM znalazła jednocześnie zastosowanie do ekstrapolacji uzyskanych wyników w dziedzinie czasu, umożliwiając przewidywanie zmian grubości wykwitn podczas eksploatacji wyrobu gumowego. Po rozwiązaniu problemu analitycznego podjąłem się zbadania zjawiska wykwitn kilku szeregów homologicznych substancji małowcząsteczkowych z wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR). Zbadałem również wpływ segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych na tarcie i zużycie gumy.

Obiektami badań były trzy szeregi homologiczne substancji małowcząsteczkowych wykwitające z wulkanizatów SBR, tj. parafiny ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ do $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3$), kwasy karboksylowe ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ do $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) i alkohole ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ do $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{OH}$) oraz trzy oligoetyleny ($M_n = 1700-7700$) i cztery oligo(tlenki etylenu) ($M_n = 1000-6000$).

Opracowana metoda może być z powodzeniem stosowana do badania segregacji powierzchniowej pojedynczych substancji małowcząsteczkowych z układów elastomerowych. Niestety już przy jednoczesnym wykwitaniu dwóch substancji różniących się właściwościami optycznymi, metoda ta zawodzi ze względu na rozpraszanie promieniowania podczerwonego. Układy elastomerowe badane opisaną metodą nie mogą zawierać sadzy. To ograniczenie jest najbardziej dotkliwe ponieważ wyklucza badanie układów o znaczeniu praktycznym – ogromna większość wyrobów gumowych jest napelniona sadzą.

Stwierdziłem, że substancje małowcząsteczkowe ze wszystkich badanych szeregów homologicznych wykwitają podobnie, tj. szybkość wykwitania ma przebieg z maxi-

mum, a maksymalna szybkość wykwitania występuje w przypadku homologu o temperaturze topnienia o ok. 15°C wyższej od temperatury otoczenia.

Stwierdziłem, że wykwyty substancji małowcząsteczkowych stanowią warstwę smaru stałego na powierzchni gumy, obniżając współczynnik tarcia, oraz zmniejszając ilość energii rozpraszanej w procesie. Skutkiem tych zjawisk jest wydłużenie czasu indukcji zużycia i czasu docierania gumy we współpracy ze stalą.

Wyniki uzyskane w mojej pracy doktorskiej zawierają elementy nowości naukowej, pogłębiają wiedzę na temat przebiegu segregacji powierzchniowej składników mieszanek gumowych oraz wpływu wykwitów na właściwości tribologiczne gumy.

9. Literatura cytowana

- [1] Van Amerongen G. J., *Rubber Chem. Technol.* 1964, **37**, 1065-1152.
- [2] Clarke C. J., *Polymer* 1996, **37**, 4747-4752.
- [3] Dimauro P. J., Paris H. L., Fath M. A., *Rubber Chem. Technol.* 1979, **52**, 973-984.
- [4] Layer R. W., Lattimer R. P., *Rubber Chem. Technol.* 1990, **63**, 426-449.
- [5] www.akrochem.com/pdfs/proaids/X-proaid_lcf.pdf 2004.
- [6] Grattard N., Pernin M., Marty B., Roudaut G., Champion D., Le Meste M.,
J. Control. Release 2002, **84**, 125-135.
- [7] Tanimura S., Saito Y., Horiuchi H., Mieno K., Nakao S., Nakano T., Kemei K.,
patent US 4257926, 1981.
- [8] McCandeles J. R., Kansupada B. K., patent US 5478630, 1995.
- [9] Gopalan K., Royse M. A., patent US 6514604, 2003.
- [10] Freakley P. K., Ghala M. J., *Kaut. Gummi Kunstst.* 2000, **53**, 224-227.
- [11] Rys-Sikora J., Abraham R., patent US 4067124, 1978.
- [12] Biaudet H., Mouillet L., Debry G., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1997, **59**, 847-853.
- [13] Dove J. S., patent US 5691446, 1997.
- [14] Brocca D., Arvin E., Mosbek H., *Water Research* 2002, **36**, 3675-3680.
- [15] Helmroth E., Rijk R., Dekker M., Jungen W., *Trends Food Sci. & Technol.* 2002, **13**, 102-109.
- [16] Marcato B., Guerra S., Vianello M., Scalia S., *Int. J. Pharm.* 2003, **257**, 217-225.
- [17] Saechtling H., Zebrowski W., „*Tworzywa Sztuczne Poradnik*”, WNT, Warszawa 1978, str. 293.
- [18] Praca zbiorowa pod redakcją: Floriańczyk Z., Penczek S., „*Chemia Polimerów tom II, Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowania*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997, str. 143.
- [19] Zhang L. Z., Niu J. L., *Int. J. Heat and Mass Tran.* 2003, **46**, 2415-2423.
- [20] Crawford D. M., Napadensky E., Beck Tan N. C., Reuschle D. A., Mountz D. A., Mauritz K. A., Laverdure K. S., Gido S. P., Liu w., Hsiao B., *Thermochim. Acta* 2001, **367-368**, 125-134.
- [21] Grada G., Kacprzak F., „*Barwienie Tworzyw Sztucznych*”, WNT, Warszawa 1966, str. 106.

- [22] Choi H. J., Cho M. S., Kim C. A., John M. S., *Polym. Eng. Sci.* 1999, **39**, 1473-1479.
- [23] Lee H., Archer L. A., *Polym. Eng. Sci.* 2002, **42**, 1568-1579.
- [24] Gardiner J. B., *Rubber Chem. Technol.* 1968, **41**, 1312-1328.
- [25] Jacob C., Bhowmick A. K., De P. P., De S. K., *Rubber Chem. Technol.* 2003, **76**, 36-59.
- [26] www.struktol.com, "STRUKTOL® Rubber Handbook", Struktol Company 2001, str. 14-25.
- [27] <http://www.dow.com/polyglycols/carbowax/app/rubber.htm> 2004.
- [28] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 3130-3136.
- [29] Parra D. F., Freire M. T., De Paoli M. A., *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **75**, 670-676.
- [30] Atkins P. W., „*Chemia – Przewodnik Po Chemii Fizycznej*”, , PWN, Warszawa 1997, str. 41, 179, 239.
- [31] Pusha S. A., Goonetilleke P., *Rubber Chem. Technol.* 1995, **68**, 705-716.
- [32] Dhingra S. S., „*Mixed Gas Transport Study Through Polymeric Membranes: A Novel Technique*”, Rozprawa doktorska, Virginia State University US 1997, str. 110-121.
- [33] Hobler T., „*Dyfuzyjny ruch masy i absorber*”, WNT, Warszawa 1976, str. 95.
- [34] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 2587-2593.
- [35] Clement R., Jonquieres A., Sarti I., Sposata M. F., Custal Teixidor M. A., Lochon P., *J. Membrane Sci.* 2004, **232**, 141-152.
- [36] Donnet J. B., Qin R. Y., Wang M. J., *J. Colloid Interface Sci.* 1992, **153**, 572-577.
- [37] Neogi P., „*Diffusion in Polymers*”, Marcel Dekker Inc., New York 1996, str. 157-163.
- [38] Neway B., Hedenqvist M. S., Gedde U. W., *Polymer* 2003, **44**, 4003-4009.
- [39] Budzien J., McCoy J. D., Rottach D., Curro J. G., *Polymer* 2004, **45**, 3923-3932.
- [40] Madkour T. M., Mohamed S. K., Brakat A. M., *Polymer* 2002, **43**, 533-539.
- [41] Wolińska-Grabczyk A., *Polymer* 2004, **45**, 4391-4402.
- [42] Hedenqvist M. S., Angelstok A., Edsberg L., Larsson P. T., Gedde U. W., *Polymer* 1996, **37**, 2887-2902.
- [43] Neway B., Hedenqvist M. S., Mathat V. B., Gedde U. W., *Polymer* 2001, **42**, 5307-5319.
- [44] Nair S. V., Sreekala M. S., Unnikrishnan G., Johnson T., Thomas S., Groeninckx G., *J. Membrane Sci.* 2000, **177**, 1-17.

- [45] Akiba M., Hashim A. S., *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 475-521.
- [46] Dluzenski P. R., *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 451-492.
- [47] van Krevelen D. W., „*Properties of Polymers*”, Elsevier, Oxford 1997, str. 212.
- [48] Hansen C. M., Smith A. L., *Carbon* 2004, **42**, 1591-1597.
- [49] Hansen C. M., *Prog. Org. Coat.* 2004, **51**, 77-84.
- [50] Kim J., Shin S. C., *Int. J. Pharm.* 2004, **273**, 23-27.
- [51] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **68**, 1821-1828.
- [52] Schroder A., Kluppel M., Schuster R. H., Heidberg J., *Kaut. Gummi Kunstst.* 2001, **54**, 260-266.
- [53] Gerspacher M., Farrell C. P., *Kaut. Gummi Kunstst.* 1998, **51**, 489-495.
- [54] Wypych G., „*Handbook of Fillers*”, pdl, New York 1999, str. 338.
- [55] Praca Zbiorowa, „*GUMA Poradnik Inżyniera i Technika*”, WNT, Warszawa 1973, str. 93.
- [56] Mandel U. K., Aggarwal S., *Polym. Test.* 2001, **20**, 305-311.
- [57] Mandel U. K., Tripathy D. K., De S. K., *Plast. Rub. Compos. Pro.* 1995, **24**, 19-25.
- [58] Sereda L., Lopez-Gonzalez M., Visconte L., Nunes R., Furtado L., Riande E., *Polymer* 2003, **44**, 3085-3093.
- [59] Beak S., Srinivasa A. R., *Int. J. NonLinear Mech.* 2004, **39**, 201-218.
- [60] Choi S., *Polym. Test.* 2002, **21**, 741-744.
- [61] Edwards D. A., *Z. Angew. Math. Phys.* 2001, **52**, 254-288.
- [62] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **61**, 117-125.
- [63] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 1987-1993.
- [64] Hong S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 833-841.
- [65] Deaunay-Bertoucini N., van der Wielen F., de Voogt P., Erlandsoon B., Schoenmakers P., *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2004, **35**, 1059-1073.
- [66] Pangelian A. B., McCullough R. L., Kelley M. J., *Composites Part A* 1999, **30**, 67-74.
- [67] Irudayaraj J., Yang H., *J. Food Eng.* 2002, **55**, 25-33.
- [68] Dumont N., Depecker C., *Vib. Spectrosc.* 1999, **20**, 5-14.
- [69] Adamsons K., *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 1363-1409.
- [70] Medard N., Benninghoven A., Rading D., Licciardello A., Auditore A., Minh Duc T., Montigaud H., Vernerey F., Poleunis C., Bertrand P., *Appl. Surf. Sci.* 2003, **203-204**, 571-574.

- [71] Shearmur T. E., Drew D. W., Clough A. S., van der Grinten M. G., Stark A. T., *Polymer* 1996, **37**, 2695-2700.
- [72] Nsouli B., Roumie M., Zahraman K., Thomas J. P., Jaksic M., Pastuovic Z., Dole P., Nasreddine M., *Nucl. Instrum. Meth. B* 2002, **198**, 201-207.
- [73] Opieńska-Blauth J., Krackowski H., Brzuszkiewicz H., „*Zarys Chromatografii Cienkowarstwowej*”, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1971, str. 69.
- [74] Ferrara G., Bertoldo M., Scoconi M., Ciardelli F., *Polym. Degrad. Stabil.* 2001, **73**, 411-416.
- [75] Kajzer M., „*Wpływ gradientu temperatury w formie na właściwości wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego*”, Praca dyplomowa, Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej, Łódź 2004.
- [76] Kunz K., Anastasiadis S. H., Stamm M., Schurrat T., Rauch F., *Eur. Phys. J. B* 1999, **7**, 411-419.
- [77] Jones R., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999, **4**, 153-158.
- [78] Bistac S., Vallat M. F., Schultz J., *Prog. Org. Coat.* 1999, **37**, 49-56.
- [79] Herminghaus S., Jacobs K., Seemann R., *Eur. Phys. J. E* 2001, **5**, 531-538.
- [80] de Gennes P. G., *Eur. Phys. J. E* 2000, **2**, 201-205.
- [81] Binder K., *Eur. Phys. J. E* 2000, **3**, 204; Jones R., *Eur. Phys. J. E* 2000, **3**, 205.
- [82] Jablonski E. L., Gorga R. E., Narasimhan B., *Polymer* 2003, **44**, 729-741.
- [83] Bee M., *Chem. Phys.* 2003, **292**, 121-141.
- [84] Bucknall D. G., Higgins J. S., Butler S. A., *Chem. Eng. Sci.* 2001, **56**, 5472-5483.
- [85] Dlubek G., Bondarenko V., Pionteck J., Kilburn D., Pompe G., Taesler C., Redmann F., Petters K., Krause-Rehberg R., Asharafal Alam M., *Radiat. Phys. Chem.* 2003, **68**, 369-373.
- [86] Diao J., Hess D. W., *J. Electron Spectrosc.* 2004, **135**, 87-104.
- [87] Musto P., Ragosta G., Mensitieri G., *e-Polymers* 2002, **17**, 1-14;
www.e-polymers.org.
- [88] Loster M., Friedrich K. A., *Surf. Sci.* 2003, **523**, 287-297.
- [89] DeClerck K., van Ostveldt P., Rahier H., van Mele B., Westbroek P., Kiekens P., *Polymer* 2004, **45**, 4105-4112.
- [90] Buffeteau T., Eygelem D., Desbat B., *Vib. Spectrosc.* 1996, **11**, 29-36.
- [91] Coutts-London C., Wright N., Mieso E., Koenig J., *J. Control. Release* 2003, **93**, 223-248.

- [92] Kupper L., Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H. M., *Vib. Spectrosc.* 2004, **34**, 63-72.
- [93] Byron H., Hoover F. I., Gilbert A., Harold H., *Rubber&Plastics News* 2001, **31**, 42-51.
- [94] Aminabhavi T. M., Phayde H. T., Daleortego J., Stahl W. M., *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **63**, 1223-1235.
- [95] Wijmans J. G., *J. Membrane Sci.* 2004, **237**, 39-50.
- [96] Hongqin L., Silva C. M., Macedo E. A., *Fluid Phase Equilibr.* 2002, **202**, 89-107.
- [97] Richardson M. J., Schutz G. M., *Physica A* 1997, **235**, 440-450.
- [98] Iotov M. S., „*Diffusion in amorphous media*”, Rozprawa doktorska, rozdz. 2, California Institut of Technology, US 1998.
- [99] Zhou Y., Wu X. Y., *J. Control. Release* 1997, **49**, 277-288.
- [100] Bartos J., Kristiakova K., Sausa O., Kristiak J., *Polymer* 1996, **37**, 3397-3403.
- [101] Li H. L., Ujihira Y., *Polymer* 1998, **39**, 4075-4079.
- [102] Suveg K., Klapper M., Domjan A., Mullins S., Vertes A., *Radiat. Phys. Chem.* 2000, **58**, 538-543.
- [103] Halse M. R., Rahman H. J., Strange J. H., *Physica B* 1994, **203**, 169-185.
- [104] de Gennes P. G., *J. Chem. Phys.* 1971, **55**, 572-579.
- [105] de Gennes P. G., „*Scaling Concepts in Polymer Phisics*”, Cornell University Press, London 1979, 223-227.
- [106] Doi M., Edwards S. F., „*The theory of polymer dynamics*”, Oxford University Press, New York 1994, 188-197.
- [107] van Henkelum A., Barkema G., Bisseling R., *J. Comput. Phys.* 2002, **180**, 313-326.
- [108] Alentiev A., Economou I., Finkelshtein E., Petrou J., Raptis V., Sanopoulou M., Ushakov N., Yampolskii Y., *Polymer* 2004, **45**, 6933-6944.
- [109] Sivasubramanian A., „*Molecular dynamics simulation of small molecule diffusion i hydrogels*”, Rozprawa doktorska, Drexel University US 2003, str. 4-32.
- [110] Moore D. F., „*Friction and Lubrication of Elastomers*”, Pergamon Press Ltd., Oxford 1972.
- [111] Malcolm R. K., McCullagh S. D., Woolfson A. D., Gorman S. P., Jones D. S., Cuddy J., *J. Control. Release* 2004, **97**, 313-320.

- [112] Lamparska K., „*Migracja wosków w elastomerach na przykładzie kauczuku Butadienowo-styrenowego*”, Praca dyplomowa Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej, Łódź 1999.
- [113] Bieliński D., „*Budowa warstwy wierzchniej a tarcie elastomerów*”, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 882, Łódź 2001.
- [114] Claudy P.; Letoffe J. M., *Calorim. Anal. Therm.* 1991, **22**, 281-290.
- [115] Company J. C., *Chem. Eng. Sci.* 1973, **28**, 318-323.
- [116] Bieliński D., Ślusarski L., Proc. of the 7th European Symposium on Polymer Blends, Lyon-Villeurbanne, 05.2002 – prezentacja posterowa.
- [117] Schaake R. C. F., van Miltenburg J. C., De Kruif C. G., *J. Chem. Thermodynam.* 1982, **14**, 763-769.
- [118] Schaake R. C. F.; van Miltenburg J. C., De Kruif C. G., *J. Chem. Thermodynam.* 1982, **14**, 771-778.
- [119] <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/DO/1-dodecanol.html> 2004.
- [120] Mosselman C.; Mourik J., Dekker H., *J. Chem. Thermodynam.* 1974, **6**, 477-487.
- [121] <http://search.chemexper.com> 2004.
- [122] Feldstein M. M., Kuptsov S. A., Shandryuk G. A., Plate N. A., *Polymer* 2001, **42**, 981-990.
- [123] Karty charakterystyki produktów firmy DOW o nazwie handlowej CARBOWAX http://www.harwickstandard.com/web/MSDS/c_msds.html 2005.
- [124] Maggie A., Wulff M., Herdinius S., *Thermochim. Acta* 1995, **265**, 89-102.
- [125] Praca zbiorowa „*Guma. Poradnik Inżyniera i technika*“, rozdz. X, WNT, Warszawa 1981, str. 688.
- [126] Chudoba T., Schwarzer N., Richter F., *Thin Solid Films* 1999, **355-356**, 284-289.
- [127] Skorko M., „*Fizyka*”, PWN, Warszawa 1976, str. 152.
- [128] Baba M., Gardette J. L., Lacoste J., *Polym. Degrad. Stabil.* 1999, **65**, 415-420.
- [129] Kaczmarek Ł., „*Wpływ segregacji powierzchniowej polietylenu na właściwości tribologiczne wulkanizatów kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego*”, Praca dyplomowa, Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
- [130] Harrick N. J., „*Internal Reflectance Spectroscopy*”, Wiley-Interscience, New York 1967.
- [131] Gordon M. K., „*Analytical Chemistry of Polymers part III Identification Procedures and Chemical Analysis*”, **49**, Wiley&Sons, New York 1962.

- [132] Kazicyna L. A., Kupletska N. B., „*Metody Spektroskopowe Wyznaczania Struktury Związków Organicznych*”, PWN, Warszawa 1974, str. 298.
- [133] Do T., Celina M., Fredericks P., *Polym. Degrad. Stabil.* 2002, **77**, 417-422.
- [134] Rosca C., Giese U., Schuster R. H., *Kaut. Gummi Kunstst.* 2004, **57**, 593-598.
- [135] Neway B., Westberg A., Mattozzi A., Hedenqvist M. S., Giacinti Baschetti M., Mathot V., Gedde U. W., *Polymer* 2004, **45**, 3913-3922.
- [136] Gardiner J. B., *Rubber Chem. Technol.* 1969, **42**, 1058-1078.

10. Spis własnych publikacji i prezentacji konferencyjnych

10.1. Publikacje będące wynikiem badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej

Prace opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych

- [I] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Wpływ migracji powierzchniowej alifatycznych kwasów karboksylowych na właściwości tribologiczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego*”, Trybologia 2002, **33 (4)**, 1089-1096.
- [II] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, G. Boiteux, J-P. Chapel, „*Surface migration of carboxylic acid in styrene-butadiene rubber and its tribological consequences*”, J. Appl. Polym. Sci. 2002, **86 (13)**, 3368-3376.
- [III] D. Bieliński, P. Głąb, Ł. Kaczmarek, L. Ślusarski, G. Boiteux, J-P. Chapel, „*Importance of the surface layer for polymer materials*”, Solid State Phenomena 2003, **94**, 305-308.
- [IV] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, A. Pawlak, J. Morawiec, A. Gałęski, E. Piórkowska, „*Nanokompozyty polimerowe – właściwości powierzchniowe i objętościowe*”, Archiwum Nauki o Materiałach 2003, **25 (4)**, 489-504.
- [V] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*FTIR internal reflection study of migration and surface segregation of carboxylic acids in styrene-butadiene rubber*”, Polimery 2004, **49(10)**, 706-711.
- [VI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Surface segregation of carboxylic acids in styrene-butadiene rubber – effect of the bloom on friction*”, wysłane do druku 2004
- [VII] D. Bieliński, P. Głąb, K. Maciejewska, „*Próba analizy zjawiska „stick-slip” dla elastomerów*”, Tribologia 2004, **35 (1)**, 43-50.
- [VIII] D. Bieliński, P. Głąb, „*Konsekwencje tribologiczne segregacji powierzchniowej alifatycznych alkoholi z wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego, Tribologia*” – wysłane do druku 2004.

Wystąpienia i plakaty prezentowane na konferencjach

- [IX] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Influence of migration of low molecular weight substances on friction of rubber*”, 2nd World Tribology Congress Vienna 2001, poster.

- [X] D. Bieliński, P. Głąb, Ł. Kaczmarek, L. Ślusarski, G. Boiteux, J-P. Chapel, „*Importance of the surface layer for polymer materials*”, Konferencja E-MRS - Fall Meeting Symposium C “Interfacial effects and novel properties in nanomaterials”, Warszawa 2002, poster.
- [XI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Influence of the lenght of aliphatic backbone on blooming of low molecular weight additives of rubber mix - AFM study*”, SPM Workshop, Kraków 2003, poster.
- [XII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Wpływ migracji powierzchniowej alifatycznych kwasów karboksylowych na właściwości tribologiczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego*”, 25 Szkoła Tribologiczna, Łądek Zdrój 2002, wystąpienie.
- [XIII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Budowa i struktura wykwitów n-parafin a właściwości elastomerów*”, XVI Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, Polanica Zdrój 2003, wystąpienie.
- [XIV] D. Bieliński, P. Głąb, K. Maciejewska, „*Próba analizy zjawiska „stick-slip” dla elastomerów*”, 27 Szkoła Tribologiczna, Stare Jabłonki 2004, komunikat.

10.2. Publikacje spoza zakresu tematyki rozprawy doktorskiej

Prace opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych

- [XV] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Zastosowanie metody FT-IR i pomiaru twardości metodą nanoindentacji do badania przebiegu fotosieciowania żywicy poliestrowej*”, Polimery 2001, **7-8**, 494-500.
- [XVI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Charakterystyka warstwy wierzchniej a właściwości materiałów elastomerowych*”, Elastomery 2001, **2 (27)**, 29-37.
- [XVII] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Dyspersja napelnacza a właściwości tribologiczne i mechaniczne gumy*”, Tribologia 2002, **33 (4)**, 1081-1088.
- [XVIII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Tribological effect of chloroparaffin oil addition to SBR – modification of the surface*”, Tribologia 2003, **34 (1)**, 7-17
- [XIX] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Wpływ stopnia dyspersji i dystrybucji sadzy na właściwości mechaniczne i tribologiczne gumy*”, Trybologia 2004, **35 (5)**, 31-40.

- [XX] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Studies of filler agglomeration by atomic force microscopy and positron annihilation spectroscopy*”, Kautschuk Gummi Kunststoffe 2004, **57**, 579-586.

Wystąpienia i plakaty prezentowane na konferencjach

- [XXI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Low friction surface modification of rubber*”, Proceedings of the 3rd COST 516, Eibar, Spain 2000, 126-135.
- [XXII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Zastosowanie metody FT-IR i pomiaru twardości metodą nanoindentacji do badania przebiegu fotosieciowania żywicy poliestrowej*”, Materiały zjazdowe SITPTChem s5/k10, Łódź 2000, 144.
- [XXIII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Charakterystyka warstwy wierzchniej a właściwości materiałów elastomerowych*”, Materiały Konferencyjne ELASTOMERY, Warszawa 2000, R 3, 5-6 – referat.
- [XXIV] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Niskocierne powłoki dla gotowych wyrobów gumowych*”, Materiały Konferencyjne ELASTOMERY, Warszawa 2000, R 4, 7-8 – referat.
- [XXV] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Tribological effect of chloroparaffin oil addition to SBR – modification of surface*”, 2nd Symposium on Tribochemistry, Kraków 2001, poster.
- [XXVI] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Dyspersja napelniacza a właściwości tribologiczne i mechaniczne gumy*”, 25 Szkoła Tribologiczna, Łądek Zdrój 2002, wystąpienie.
- [XXVII] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Wpływ stopnia dyspersji i dystrybucji sadzy na właściwości mechaniczne i tribologiczne gumy*”, 27 Szkoła Tribologiczna, Stare Jabłonki 2004, komunikat.
- [XXVIII] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Influence of filler dispersion on rubber friction*”, Kautschuk-Herbst-Kolloquium 2004, wystąpienie.
- [XXIX] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Dispersion of fillers and its effect on properties of rubber*”, , Paderborn 2005, referat.

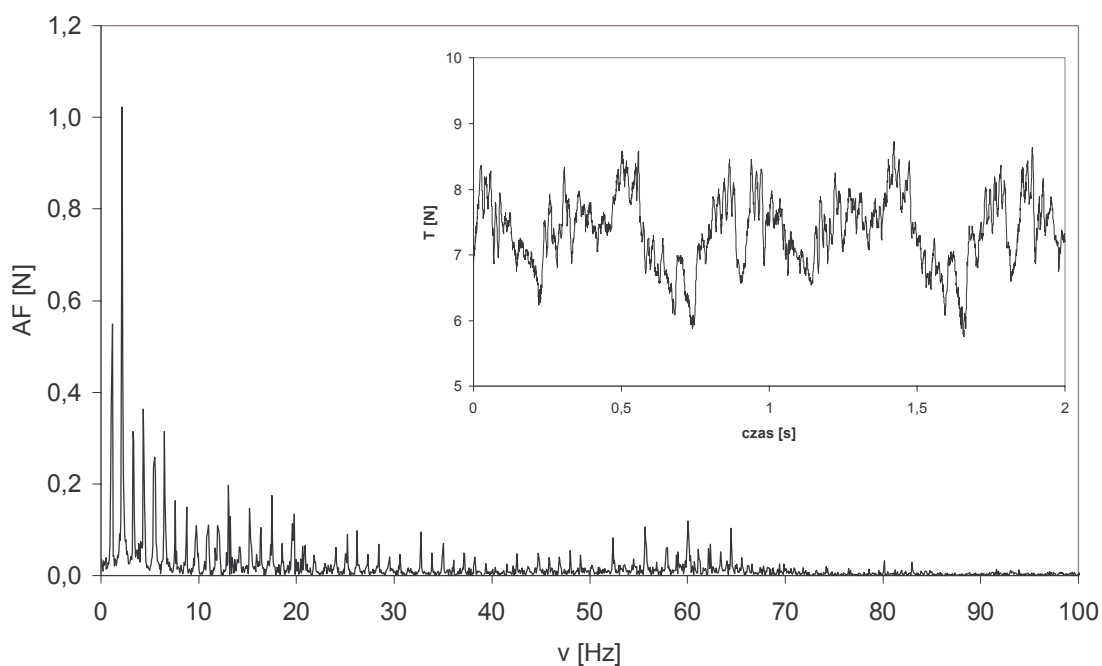
Inne formy upowszechniania wyników

- [XXX] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, EUNISPA/BASIN'2000 (prezentacja innowacji), Łódź 2000, poster nr 22.
- [XXXI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Niskocierne materiały elastomerowe*”, Polski Rynek Innowacji 2001, **1-2 (17-18)**, 11-13.
- [XXXII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Sposób poprawy właściwości tribologicznych elastomerów i gumy*”, Zgłoszenie patentowe nr P-337 376 (03.01.2000), .

11. Załączniki

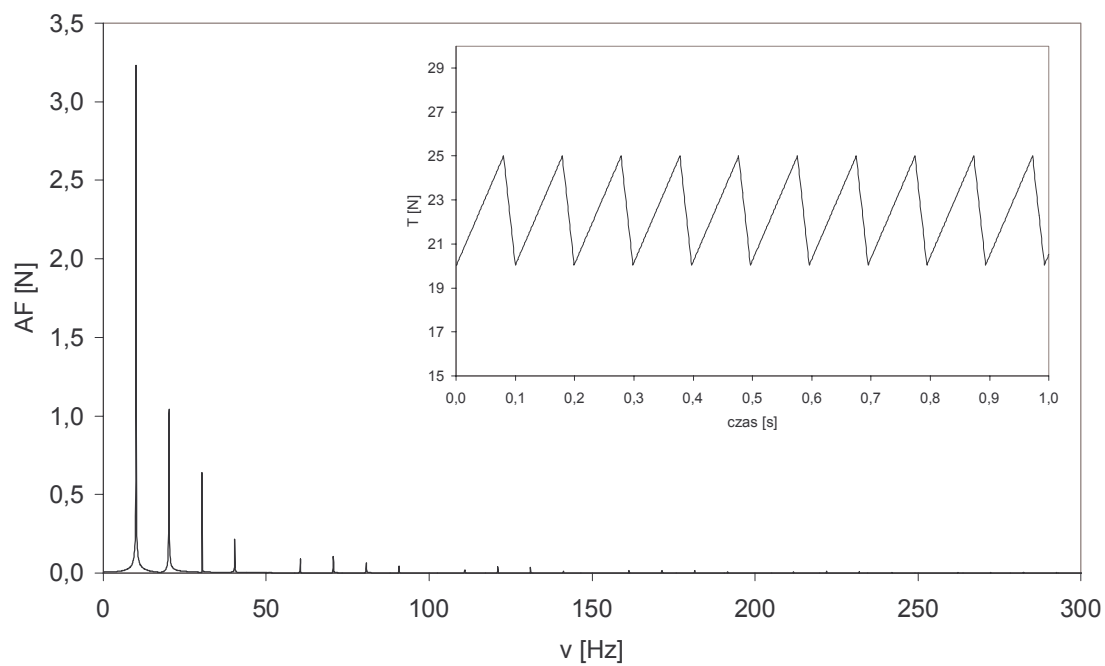
11.1. Załącznik 1 – Analiza widm siły tarcia [VII, XIV]

Na rysunku 64 przedstawiłem przykładowy przebieg siły tarcia w czasie oraz widmo uzyskane po jego transformacji z dziedziny czasu do dziedziny częstotliwości metodą szybkiej transformacji Fouriera (FFT) – pomiary przeprowadziłem na stanowisku badawczym o liniowej geometrii kontaktu gumowa rolka współpracująca ze stałym klockiem. Wyraźnie widać okresowość zmian siły tarcia jak również to, iż uzyskany przebieg stanowi superpozycję wielu drgań. Widmo siły tarcia zawiera znacznie większą liczbę pików w porównaniu z liczbą drgań obserwowanych na przebiegu siły tarcia w czasie. Przyczyną tego jest fakt, iż transformacja Fouriera rozkłada drgania na składowe sinusoidalne. Wiadomo jednak, iż przebieg pojedynczego drgania „stick-slip” przypomina swoim kształtem raczej trójkąt niż sinusoidę.

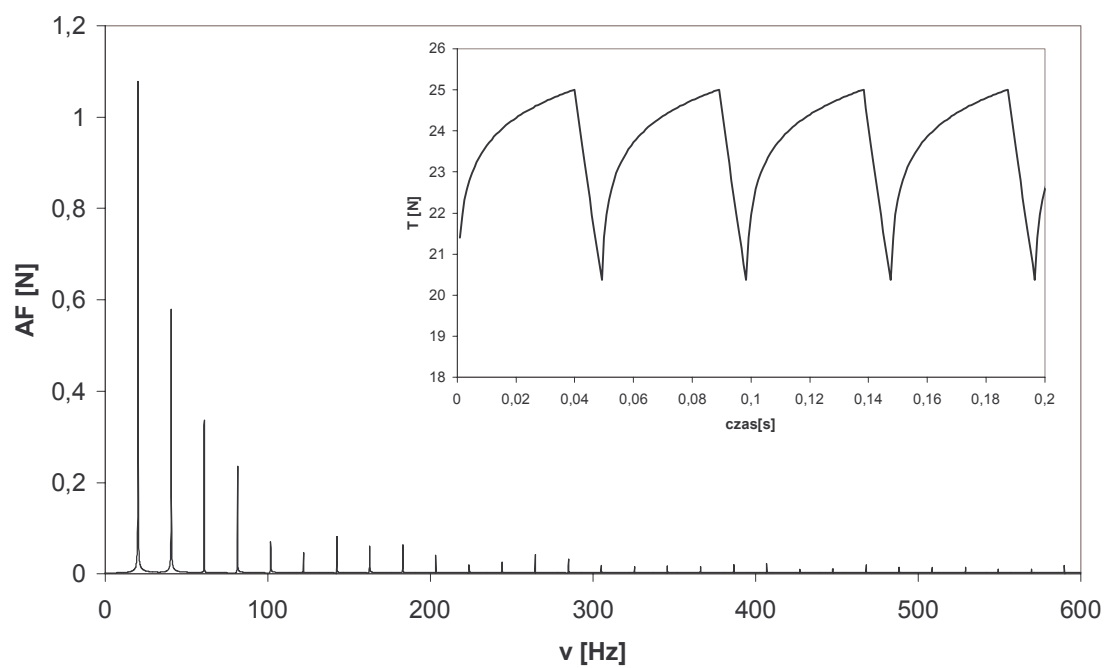


Rysunek 64. Wyniki badania tarcia próbki „pd0”; AF – amplituda siły tarcia ($2N$, $v = 12cm/s$)

Jeżeli przyjąć, iż mamy do czynienia z pojedynczym drganiem „trójkątnym”, to będzie mu odpowiadać określona sekwencja pików w widmie – rysunek 65. Oczywiście możemy przyjąć również inny kształt przebiegu siły tarcia, np. „logarytmiczny” – rysunek 66.

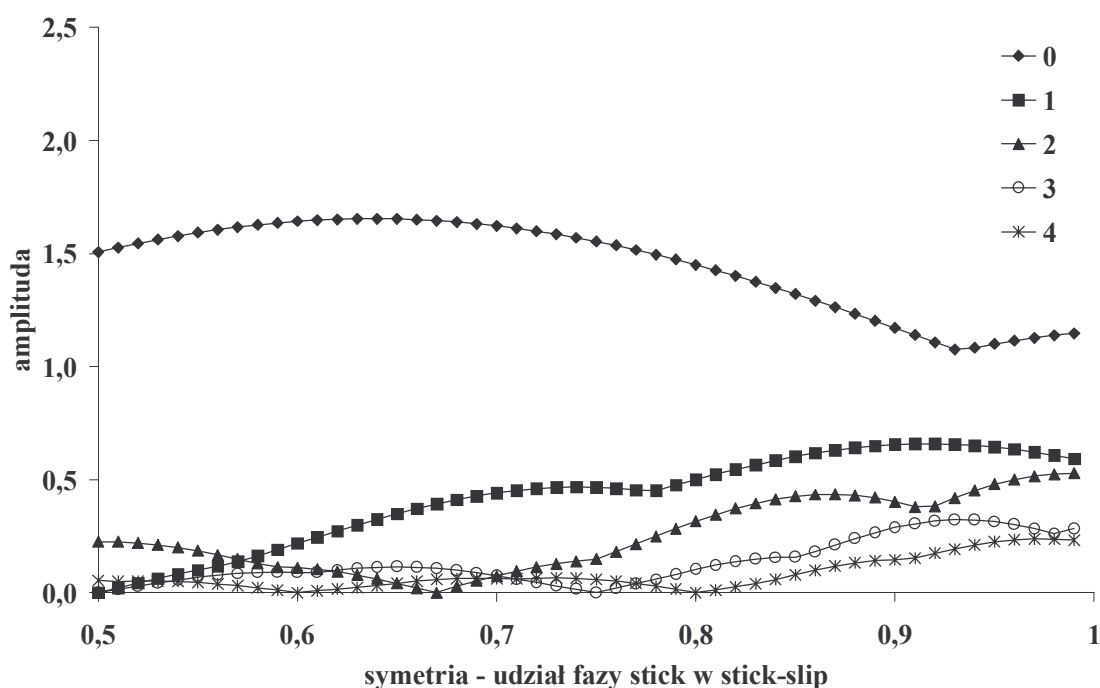


Rysunek 65. „Stick-slip” przebieg „trójkątny”

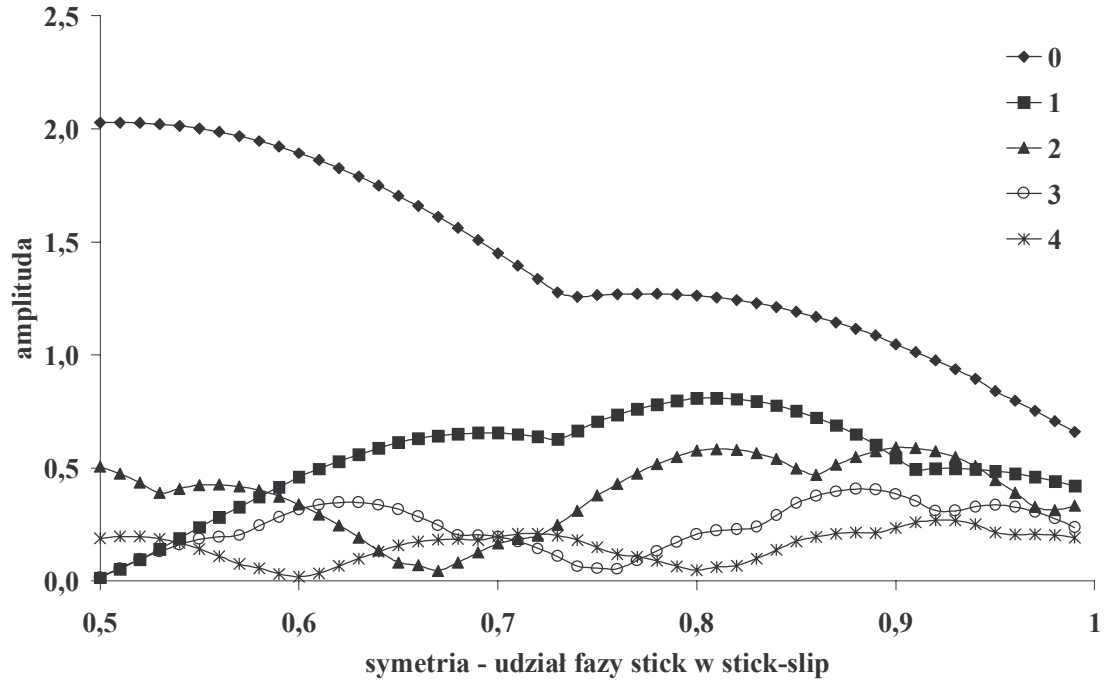


Rysunek 66. Stick-slip przebieg „logarytmiczny”

Sekwencja pików opisująca pojedyncze drganie, zależy będzie nie tylko od typu drgania (trójkątne czy logarytmiczne) ale przede wszystkim od symetrii drgania (s). Jako miarę symetrii przyjąłem udział fazy „stick” w całym drganiu. Jednocześnie, przyjąłem założenie, iż faza „stick” jest dłuższa od fazy „slip” ($s \geq 0,5$). Założenie to wynika z faktu, iż widma drgań o symetrii $s = x$ i $s = (1-x)$ są sobie równe, co zmusza do wyboru zakresu wartości symetrii $s \leq 0,5$ lub $s \geq 0,5$. Wybór tego drugiego jest konsekwencją obserwacji rzeczywistych przebiegów siły tarcia. Generalnie, faza „stick” trwa dłużej niż faza „slip”. Reasumując, do opisu zjawiska „stick-slip” dysponujemy trzema parametrami, charakteryzującymi pojedyncze drganie: częstotliwość (ν), amplituda (AF) oraz jego symetria (s). Przed przystąpieniem do analizy widm tarcia badanych materiałów należało stworzyć tablicę korelacyjną, zawierającą sekwencję pików odpowiadających określonym wartościom symetrii. W naszym przypadku tablicę korelacyjną zbudowałem w przedziale symetrii od 0,5 do 1 z krokiem co 0,01 i sekwencją 24 składowych harmonicznych piku podstawowego. Zależność względnych intensywności czterech harmonicznych i piku podstawowego dla „trójkątnego” i „logarytmicznego” przebiegu drgania „stick-slip” przedstawiłem odpowiednio na rysunku 67 i 68.



Rysunek 67. Względne intensywności podstawowej składowej drgania (0) oraz jego 4 harmonicznych (1-4) dla kształtu „trójkątnego”; amplituda piły „trójkątnej” 5 N



Rysunek 68. Względne intensywności podstawowej składowej drgania (0) oraz jego 4 harmonicznych (1-4) dla kształtu „logarytmicznego”; amplituda piły „logarytmicznej” 5 N

Dla uproszczenia analizy przyjąłem założenie, iż częstotliwości wszystkich drgań są wielokrotnościami częstotliwości drgania podstawowego. Założenie to nie zawsze będzie spełnione, np. gdy produkty zużycia pozostające w węźle tarcia, formują się w rolki. Występowanie zjawiska „stick-slip” obserwowałem również podczas tarcia któremu towarzyszyło zużycie (badania spoza zakresu rozprawy), jednak przebieg siły tarcia w takim przypadku jest wynikiem superpozycji zjawiska „stick-slip” i drgań pochodzących od niszczenia materiału (np. w następstwie jego rozdzierania). W przypadku braku akumulacji produktów zużycia w węźle tarcia można uznać, że przyjęte założenie jest słuszne. Opracowany algorytm analizy widm siły tarcia jest następujący:

Krok 1

Wstępne przypisanie symetrii kolejnym pikom. Kierowałem się przy tym analizą względnej intensywności drgania podstawowego oraz jego drugiej i czwartej harmonicznej. W tym celu zdefiniowałem następującą funkcję błędu (R):

$$R = ABS \left[\left(A_{2,T} - \frac{A_{2,S}}{A_{0,S}} \right) \cdot \left(A_{4,T} - \frac{A_{4,S}}{A_{0,S}} \right) \right] \quad (33)$$

gdzie: $ABS[x]$ – wartość bezwzględna x , $A_{x,T}$ – amplituda x -tej harmonicznej drgania zawartego w tablicy korelacyjnej, $A_{x,S}$ – amplituda x -tej harmonicznej drgania zawartego w widmie.

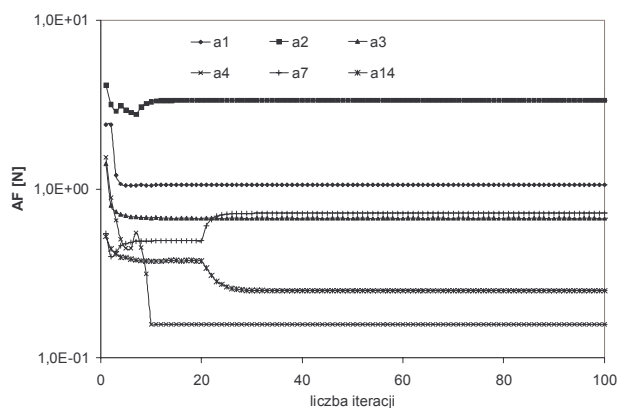
Symetrię i amplitudę drgań przypisywałem minimalnej wartości funkcji R . Następnie, po przypisaniu symetrii do pierwszego pików, od całego widma odejmowałem sekwencję pików, odpowiadającą wyznaczonej symetrii. Zredukowane w ten sposób widmo poddawałem analogicznym operacjom, ustalającym symetrię kolejnego pików.

Krok 2

Iteracyjne oznaczenie symetrii i amplitudy pików. Przypisywanie symetrii na tym etapie przeprowadzałem analogicznie jak poprzednio, różnica polegała na tym, że przed przystąpieniem do tego etapu odejmowałem od widma sekwencję pików odpowiadającą wszystkim pozostałym drganiom, poza tym które było analizowane. Aby uniknąć wpadania algorytmu obliczeniowego w rezonans (wyjaśnienie pojęcia rezonansu algorytmu obliczeniowego znajduje się w załączniku 3) symetrię pików na tym etapie przyjmowałem jako średnią z wyznaczonej w tym kroku i w kroku poprzednim:

$$S = \frac{S_{\text{Poprzednie}} + S_{\text{Nowe}}}{2} \quad (34)$$

Przykładową zależność zmian amplitudy wybranych pików siły tarcia od liczby przeprowadzonych iteracji ilustruje rysunek 69. W celu uzyskania wiarygodnego wyniku iterację należy powtarzać co najmniej 25 razy.



Rysunek 69. Zmiana amplitudy siły tarcia (AF) wybranych pików w zależności od liczby przeprowadzonych iteracji

11.2. Załącznik 2 – Oznaczanie parametrów Hugginsa

Pęcznienie równowagowe

Pęcznienie równowagowe wulkanizatów usieciowanych DCP lub zespołem siarkowym przeprowadziłem w toluenie i heksanie. Z każdego wulkanizatu wycinałem po pięć, różniących się kształtem, próbek o masie od 20 do 50 mg. Po zważeniu próbki umieszczałem w naczynkach wagowych i zalewałem je rozpuszczalnikiem. Pęcznienie przeprowadzałem w temperaturze 25⁰C w czasie 72 godzin. Spęcznione próbki wyjmowałem z rozpuszczalnika i osuszałem ich powierzchnię za pomocą bibuły filtracyjnej, następnie przez zanurzenie w eterze dietylowym i ponowne osuszenie powierzchni. Masę spęcznionych próbek oznaczałem w ciągu 10 sekund po ich umieszczeniu na szalce wagi torsyjnej z dokładnością 1 mg. Następnie próbki suszyłem do stałej masy w temperaturze 35⁰ C w suszarce próżniowej.

Równowagowe pęcznienie wagowe (Q_w) obliczyłem ze wzoru:

$$Q_w = \frac{m_{sp} - m_s}{m_s^*} \quad (35)$$

gdzie: m_{sp} – masa spęcznionej próbki, m_s – masa próbki wysuszonej po spęcznieniu, m_s^* – zredukowana masa próbki, skorygowana o zawartość substancji mineralnych

$$m_s^* = m_s - m_0 \cdot \frac{m_n}{m_c} \quad (36)$$

gdzie: m_0 – początkowa masa próbki, m_n – masa substancji mineralnych zawartych w mieszance, m_c – masa wszystkich składników mieszanki

Równowagowe pęcznienie objętościowe (Q_v) obliczałem ze wzoru:

$$Q_v = Q_w \cdot \frac{d_w}{d_r} \quad (37)$$

gdzie: d_w – gęstość kauczuku SBR, $d_w = 0,93 \text{ g/cm}^3$, d_r – gęstość rozpuszczalnika, toluen $d_r = 0,862 \text{ g/cm}^3$, heksan $d_r = 0,655 \text{ g/cm}^3$.

Zawartość substancji wyekstrahowanych przez rozpuszczalnik (E) obliczyłem ze wzoru:

$$E = \frac{m_0 - m_s}{m_0} \cdot 100\% \quad (38)$$

Udział objętościowy usieciowanego kauczuku (V_r) w spęcznionej próbce obliczyłem ze wzoru:

$$V_r = \frac{1}{1 + Q_v} \quad (39)$$

Stopień usieciowania kauczuku (α_c) obliczyłem ze wzoru:

$$\alpha_c = \frac{1}{Q_v} \quad (40)$$

Następnie gęstość usieciowania kauczuku obliczyłem korzystając ze wzoru Flory'ego–Reihnera [125]:

$$v = -\frac{1}{V_0} \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{2V_r}{f}} \quad (41)$$

gdzie: v - gęstość usieciowania, V_0 - objętość molowa rozpuszczalnika spęczniającego (obliczona na podstawie gęstości i ciężaru cząsteczkowego), V_r - udział objętościowy polimeru w spęcznionej próbce, f - funkcyjność węzłów sieci (przyjąłem uproszczenie że $f=4$), μ - parametr Hugginsa obliczany według wzoru:

$$\mu = \mu_0 + \beta \cdot V_r \quad (42)$$

gdzie: μ_0 - parametr Hugginsa dla układu polimer nieusieciowany - rozpuszczalnik, β - stała uwzględniająca wpływ gęstości usieciowania na oddziaływanie polimer - rozpuszczalnik.

Stale elastyczności

Do oznaczenia stałych elastyczności $2C_1$, $2C_2$ zastosowałem wiosełka pomiarowe o szerokości 4 mm. Po zmierzeniu grubości próbki z dokładnością 0,01 mm, odmierze-

niu długości odcinka pomiarowego $L_0 = 20$ mm, zamocowaniu próbek w uchwytach, za pomocą katetometru mierzyłem długość odcinka pomiarowego z dokładnością do 0,01 mm co 30 min, każdorazowo zwiększając obciążenie próbki, tak aby przyrost wydłużenia wynosił każdorazowo 10-15%. Stałe elastyczności obliczyłem rozwiązując równanie Mooney'a–Rivlina, metodą najmniejszych kwadratów:

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2 \cdot C_1 + 2 \cdot C_2 \cdot \lambda^{-1} \quad (43)$$

gdzie: σ^* – naprężenie zredukowane, σ_0 – naprężenie odniesione do przekroju poprzecznego próbki nieodkształconej, λ – odkształcenie próbki ($\lambda = L/L_0$), L – długość odcinka pomiarowego obciążonej próbki, $2 C_1$ – pierwsza stała elastyczności, $2 C_2$ – druga stała elastyczności.

Oznaczenie wartości stałych elastyczności pozwoliło obliczyć gęstość sieci przestrzennej (ν) w wulkanizatach:

$$\nu = \frac{2 \cdot C_1^T}{R \cdot T \cdot d_w} \quad (44)$$

gdzie: R – stała gazowa, $R = 8,314$ J/(mol·K), d_w – gęstość kauczuku, T – temperatura pomiaru [K], $2C_1^T$ – stała elastyczności $2C_1$ przeliczona na warunki standardowe obliczona wg następującego wzoru:

$$2 \cdot C_1^T = 2 \cdot C_1^{Tp} \frac{298}{273,15 + T_p} \quad (45)$$

gdzie: T_p – temperatura oznaczania stałej elastyczności [$^{\circ}\text{C}$].

Wykorzystując obliczone wartości gęstości sieci przestrzennej i równanie Flory'ego–Reihnera obliczyłem wartości parametru Hugginsa (μ). Uzyskane wyniki przedstawiłem w funkcji udziału objętościowego usieciowanego polimeru w spęcznionej próbce (V_r), następnie metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyłem parametry μ_0 i β , wraz z ich odchyleniami standardowymi.

11.3. Załącznik 3 – Opis rozwiązania drugiego prawa Ficka metodą elementów skończonych

Rozwiązywanie równań metodą elementów skończonych (FEM) polega na podzieleniu przestrzeni na obszary (elementy) o skończonych wymiarach – nazwa jest odzwierciedleniem różnicy pomiędzy tą metodą, a definicjami matematycznymi, wg których operujemy na nieskończenie małych elementach przestrzeni. Dokładność metody FEM jest tym większa, im mniejszych rozmiarów są elementy przestrzeni. Jednak z drugiej strony, im więcej jest elementów w układzie, tym więcej obliczeń należy wykonać, co pociąga za sobą jednocześnie wzrost czasu obliczeń i ilość błędów numerycznych, które mogą zostać popełnione w toku obliczeń.

Pierwszym krokiem w zastosowaniu metody FEM jest stworzenie modelu ciała, którego zachowanie chcemy symulować. Do obliczeń przyjąłem model dwuwymiarowy:

- jednowymiarowe ciało - uwzględniłem w obliczeniach jedynie kierunek x przyjmując, że wymiary ciała w płaszczyźnie prostopadłej są znacznie większe niż w kierunku x – próbka o grubości 1 mm, jednocześnie przyjąłem założenie, że próbka pod względem dyfuzyjnym jest symetryczna, więc do obliczeń pozostała mi jedynie połowa przestrzeni, tj. 0,5 mm,
- oś czasu – t .

Drugim krokiem jest podzielenie przestrzeni na elementy skończone. Kierunek x podzieliłem na 500 odcinków o długości 1 μm (plasterki o grubości 1 μm). Weryfikacja słuszności takiego podziału polegała na obserwacji profili stężenia substancji dyfundującej w czasie. Profile były ciągłe, a algorytm obliczeniowy „nie wpadał w rezonans”. Oś czasu podzieliłem pierwotnie na odcinki o długości 1 s, jednak w przypadku wysokich wartości współczynników dyfuzji okazało się, że jest to okres zbyt długi - algorytm obliczeniowy „wpadał w rezonans”. Doświadczalnie ustaliłem, że najdłuższy odcinek na osi czasu nie powodujący rezonowania algorytmu obliczeniowego to 0,25 s, dla bezpieczeństwa zastosowałem podział na odcinki o mniejszej długości - 0,1 s.

W tym miejscu należy wyjaśnić, co rozumiem jako wpadanie algorytmu w rezonans. Wyobraźmy sobie, że w plasterku przestrzeni jest pewne stężenie substancji

(C) i występuje gradient stężenia (∇C) to zmiana stężenia (ΔC) będzie wg II prawa Ficka równa iloczynowi odcinka czasu (dt) i gradientu stężenia:

$$\Delta C = dt \cdot \nabla C \quad (46)$$

Problem pojawi się, gdy zmiana stężenia będzie większa niż jego wartość:

$$\Delta C > C \quad (47)$$

a może się tak stać, gdy odcinek czasu (dt) jest zbyt długi. Dalsze konsekwencje mogą być dwojakie:

- algorytm rezonuje stabilnie – amplituda oscylacji wartości stężenia w czasie i na osi x osiąga pewną wartość i dalej nie zmienia się w czasie,
- algorytm rezonuje rozbieżnie – amplituda oscylacji wartości stężenia rośnie w czasie.

W pierwszym przypadku profil stężenia jest piłokształtny, lecz po scałkowaniu ubytek ilości substancji daje wynik prawidłowy, w drugim przypadku najczęściej uzyskujemy „zawieszenie się komputera”.

Trzecim krokiem w metodzie FEM jest opracowanie sposobu numerycznego rozwiązania równania opisującego zjawisko (w naszym przypadku II prawo Ficka) dla każdego z elementów z osobna. Według II prawa Ficka zmiana stężenia (ΔC) w wycinku przestrzeni (dx) w czasie (dt) wynosi:

$$\Delta C(t, x) = -D \cdot \frac{d^2 C(t, x)}{d^2 x} \cdot dt \quad (48)$$

widać więc, że naszym zadaniem jest znalezienie pochodnej drugiego stopnia funkcji opisującej stężenie ($C(t, x)$). Przyjmijmy, że w przypadku małej odległości (tj. trzy punkty – 3 μm) stężenie można opisać równaniem kwadratowym:

$$C(x) = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \quad (49)$$

to druga pochodna wynosi:

$$\frac{d^2 C(x)}{d^2 x} = 2 \cdot a \quad (50)$$

czyli zmiana stężenia jest równa:

$$\Delta C(t, x) = -2 \cdot D \cdot a \cdot dt \quad (51)$$

W przypadku trzech punktów x_i , x_{i-1} oraz x_{i+1} współczynnik a można obliczyć wg następującego równania:

$$a = \frac{x_{i-1}^2 \cdot x_i + x_{i-1} \cdot x_{i+1}^2 + x_i^2 \cdot x_{i+1} - x_{i-1}^2 \cdot x_{i+1} - x_i^2 \cdot x_{i-1} - x_{i+1}^2 \cdot x_i}{C_{i-1} \cdot x_i + C_{i+1} \cdot x_{i-1} + C_i \cdot x_{i+1} - C_{i-1} \cdot x_{i+1} - C_i \cdot x_{i-1} - C_{i+1} \cdot x_i} \quad (52)$$

Jeżeli powierzchnię przyjmiemy jako punkt $i = 0$, a stężenie w tym punkcie jako równe granicy rozpuszczalności ($C(t,0) = C_s$), co wynika z przyjętego założenia, że potencjał termodynamiczny molekuł substancji jest taki sam w wykwicie jak w matrycy elastomeru przy stężeniu równym granicy rozpuszczalności. Tym sposobem możemy obliczyć zmiany stężenia substancji od punktu pierwszego ($i = 1$) do przedostatniego ($i = 499$), pozostaje jednak punkt ostatni ($i = 500$). Dla uproszczenia przyjąłem więc, że stężenie w ostatnim punkcie jest równe stężeniu w punkcie przedostatnim ($C(t,500) = C(t,499)$).

Pozostaje jeszcze uruchomić obliczenia, tu jednak pojawia się kolejny problem. W chwili początkowej ($t = 0$) stężenie substancji w całej przestrzeni jest jednakowe i równe stężeniu początkowemu ($C(0,x) = C_0$), jedynie wirtualne stężenie na powierzchni ma inną wartość ($C(t,0) = C_s$). Zatem gradient stężenia występuje jedynie w punkcie pierwszym ($i = 1$), co oznacza że gdyby uruchomić takie obliczenia z krokiem w osi czasu równym 1s ($dt = 1s$), to po 100 s na głębokości 101 μm nadal nic by się nie stało w sensie zmian stężenia. Być może w przypadku wykwitania małocząsteczkowych substancji nie miałyby się to wiele z prawdą, jednak z całą pewnością sytuacja taka zniekształciła by profil stężenia substancji dyfundującej w materiale. W celu wyeliminowania tego problemu postanowiłem wykonywać „przebieg” zerowy,

w którym krok w osi czasu jest bardzo mały – bliski zeru ($dt = 0,0001s$). W tym przebiegu obliczałem zmianę stężenia (ΔC_i) w punkcie pierwszym ($i = 1$), następnie uwzględniałem tę zmianę w tym punkcie ($i = 1$) i przechodziłem do punktu kolejnego ($i = i+1$), operację tę powtarzałem aż do punktu przedostatniego ($i = 499$) – stężenia w ostatnim punkcie nie zmieniałem ($i = 500$). Czasu trwania przebiegu ($dt = 0,1ms$) nie uwzględniałem w sumarycznym czasie obliczeniowym zachodzenia zjawiska.

Kolejne przebiegi wykonywałem licząc zmiany stężenia (ΔC) wg opisanego algorytmu, przy czym zmiany stężenia w punkcie x_i uwzględniałem w profilu stężenia dopiero przed rozpoczęciem kolejnego przebiegu.

Ostatnim elementem obliczeń pozostało wyznaczanie na podstawie profilu stężenia grubości wykwit (x_B). Zabieg ten wykonywałem wg następującego równania:

$$x_B = \left(\sum_{i=1}^{500} (C_0 - C(t, x)) \right) \cdot \frac{dx \cdot M}{d} \quad (53)$$

gdzie: M – ciężar cząsteczkowy dyfundującej substancji, d – gęstość substancji.

12. Spis tabel i rysunków

12.1. Spis tabel

Tabela 1. Wielkości fizyczne	4
Tabela 2. Substancje chemiczne	5
Tabela 3. Inne skróty	5
Tabela 4. Przykłady substancji wykwitających z mieszanek gumowych i ich wulkanizatów	10
Tabela 5. Zjawiska wywołane przez wprowadzenie do mieszanki gumowej napelnacza i ich potencjalny wpływ na migrację substancji małowcząsteczkowych z gumy	18
Tabela 6. Charakterystyka fizykochemiczna modyfikatorów	43
Tabela 7. Charakterystyka handlowa materiałów	44
Tabela 8. Skład i warunki wulkanizacji badanych mieszanek	45
Tabela 9. Skład i parametry wulkanizacji mieszanek zawierających oktakoza, sieciowanych rodnikowo,	45
Tabela 10. Skład i parametry wulkanizacji mieszanek zawierających oktakoza, sieciowanych siarkowym zespołem sieciującym	45
Tabela 11. Skład i parametry wulkanizacji mieszanek wzorcowych do badań migracji powierzchniowej stearynianu cynku (StZn)	45
Tabela 12. Parametry Hugginsa oddziaływań kauczuku butadienowo-styrenowego z toluenem i heksanem	46
Tabela 13. Korelacja intensywności pasm 1650 cm^{-1} i 3500 cm^{-1} z pasmem 2900 cm^{-1} w przypadku badania segregacji powierzchniowej metodą całkowitego wewnętrznego odbicia	63
Tabela 14. Parametry z równania 32 obliczone dla zależności współczynnika dyfuzji od stężenia oktakoza w wulkanizatach nadtlennych	79
Tabela 15. Charakterystyka tribologiczna wulkanizatów modyfikowanych parafinami	91

12.2. Spis rysunków

Rysunek 1. Obraz wykwitów występujących na powierzchni gumy stosowanej do produkcji amortyzatorów, uzyskany techniką mikroskopii sił atomowych (AFM, badania własne)	9
Rysunek 2. Zależność współczynnika dyfuzji od ciężaru cząsteczkowego, dane zaczerpnięte z literatury przedmiotu	11
Rysunek 3. Zależność współczynnika dyfuzji (D) cykloheksanu i wody od T_g poliuretanów (PU)	14
Rysunek 4. Zależność szybkości migracji od temperatury	20
Rysunek 5. Błędy mogące pojawić się w wynikach analizy, wykonywanej tylko po pewnym czasie, bez uwzględnienia rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowej	23
Rysunek 6. Porównanie metod badania dyfuzji	25
Rysunek 7. Schemat tribometru T-05	48
Rysunek 8. Idea analizy przebiegu siły tarcia w czasie;	49
Rysunek 9. Drugie ogrzewanie podczas badania metodą DSC wulkanizatów kauczuku SBR, zawierających 4 phr kwasu karboksylowego	52
Rysunek 10. Schemat ideowy odbicia promieniowania elektromagnetycznego w technice IRS od powierzchni gumy z wykwitami	54
Rysunek 11. Zestawienie widm w zakresie liczby falowej 1600 do 1800 cm^{-1} próbki wulkanizatu kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) zawierającej kwas oktadekanowy	55
Rysunek 12. Kinetyka migracji kwasu oktadekanowego z matrycy kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR)	55
Rysunek 13. Zależność grubości wykwitów (x_B) od absorpcji (A)	58
Rysunek 14. Odchylenie standardowe współczynnika dyfuzji (SD_a) obliczone na podstawie korelacji wyników eksperymentalnych z zależnością teoretyczną	60
Rysunek 15. Odchylenie standardowe współczynnika dyfuzji (SD_c) względem dokładności oznaczenia granicy rozpuszczalności	61
Rysunek 16. Zestawienie widm próbki sa2 (najniższa zawartość siarkowego zespołu sieciującego i 2 phr oktakoza) w zakresie $2600 - 3800\text{ cm}^{-1}$	62
Rysunek 17. Struktura stearynianu cynku, warstwa uzyskana poprzez powolne chłodzenie stopionego stearynianu cynku na szkiełku nakrywkowym do mikroskopu	63
Rysunek 18. Zależność względnej intensywności pasma 2900 cm^{-1} od gęstości usieciowania próbek sieciowanych nadtlennymi	66
Rysunek 19. Zależność względnej intensywności pasma 2900 cm^{-1} od gęstości usieciowania próbek usieciowanych siarkowo	66
Rysunek 20. Zależność rozpuszczalności w funkcji gęstości usieciowania w przypadku próbek nadtlennych	67
Rysunek 21. Zależność rozpuszczalności w funkcji gęstości usieciowania elastomeru w przypadku próbek siarkowych	68
Rysunek 22. Zależność ilości substancji wyekstrahowanych heksanem z nadtlennych wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego	69
Rysunek 23. Zależność gęstości usieciowania SBR od ilości dodanego oktakoza	69
Rysunek 24. Profil stężenia oktakoza w próbce pa2	70
Rysunek 25. Profil stężenia oktakoza w próbce pd4	71
Rysunek 26. Zależność współczynnika dyfuzji od ciężaru cząsteczkowego dla czterech serii badanych substancji; współczynnik dyfuzji wyznaczony przy założeniu zgodności z prawami Ficka	72
Rysunek 27. Zależność znormalizowanego współczynnika dyfuzji (D_0) od ciężaru cząsteczkowego migrującej substancji; normalizacja do stężenia odpowiadającego granicy rozpuszczalności, według równania 30	74
Rysunek 28. Zależność znormalizowanego współczynnika dyfuzji (D_0) od ciężaru cząsteczkowego migrującej substancji; normalizacja do stężenia odpowiadającego granicy rozpuszczalności, według równania 31	74
Rysunek 29. Kinetyka migracji oktakoza z próbki pd4	75
Rysunek 30. Zależność szybkości migracji od ciężaru cząsteczkowego migrującej substancji	76