

**XIV Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna
ELASTOMERY 2011**

„ELASTOMERY - INNOWACJA I ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ”

Institut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Elastomerów i Technologii Gумы w Piastowie

przy współpracy

Stowarzyszenia Przemysłu Gumowego EKOГUMА



**Xiv™ International Science and Technology Conference
ELASTOMERS 2011**

"ELASTOMERS - INNOVATION AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT"

Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes at Torun
Elastomer and Rubber Technology Division at Piastow

in cooperation with

Rubber Manufacturers Association EKOГUMА

Warszawa / Warsaw
23-25.11.2011

**Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy**

ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

t. (22) 723-60-20

f. (22) 723-71-96

piastow@impib.pl

<http://piastow.impib.pl>

KOMITET ORGANIZACYJNY **ORGANIZING COMMITTEE**

Honorowy Przewodniczący / Honourable Chairman - Stefan Kubica
Przewodniczący / Chairman - Karol Niciński
Sekretarz / Secretary – Teresa Jędrzejak
Tamara Długoborska
Jacek Magryta

KOMITET NAUKOWY **SCIENTIFIC COMMITTEE**

prof. dr hab. Dariusz Bieliński
prof. dr hab. Zbigniew Florjańczyk
prof. dr hab. Andrzej Gałęski
prof. dr Ulrich Giese
prof. Ivan Hudec
prof. dr Ryszard Kozłowski
prof. dr Jacques W.M. Noordermeer
prof. dr hab inż. Maria Rajkiewicz
prof. Mohan Ranganathan
prof. dr hab. Zbigniew Rostanec
prof. dr hab inż. Władysław Rzymski
prof. dr hab inż. Ludomir Ślusarski
prof. dr hab inż. Marian Zaborski
prof. dr hab inż. Marian Żenkiewicz
prof. dr hab inż. Danuta Żuchowska

PROGRAM KONFERENCJI

CONFERENCE PROGRAMME

23 Listopada 2011, środa
23rd November 2011, Wednesday

17:00-19:00 Rejestracja uczestników / *Registration of Delegates*
17:00-20:00 Poczęstunek (bufet) / *Refreshments (snack-bar)*

24 Listopada 2011, czwartek
24th November 2011, Thursday

Sesja Inauguracyjna
Inaugural Session

9:00-9:30 "Zastosowanie biopolimerów jako składników mieszanek kauczukowych"
"Application of biopolymers as a component of rubber blends"
Ivan Hudec, Pavol Alexy, Janka Kubačková and Jozef Feranc

9:30-10:00 "Materiały elastomerowe - historia, stan obecny, przyszłość"
„Elastomeric materials – history, the present, the future“
Ludomir Ślusarski

10:00-10:30 "Polimery z surowców odnawialnych"
„Polymers from renewable resources“
Ryszard Kozłowski, Stefan Kubica, Maria Rajkiewicz

10:30-11:00 Przerwa na kawę / *Coffee break*

Panel WERBA-CHEM GmbH

11:00-11:30 "Napełniacze mineralne w przemyśle oponiarskim"
"Mineral fillers in tyre industry"
Barbara Nemeth, Peter Alexy

11:30-12:00 "Środki wspomagające przetwórstwo dla mieszanek kauczuku butylowego"
"Processing aids for butyl rubber compounds"
Marek Gardavsky, Peter Alexy

12:00 12:30 "Żywice węglowodorów C8/C9"
"Hydrocarbon resins C8/C9"
Marek Gardavsky

- 12:30-13:00 "Rozwój krzemionek strączanych a poprawa własności użytko-
wych opon"
"Precipitated silica development for improved tyre performance"
Nico Leliveld
- 13:00-13:30 "Korzyści z nowoczesnych środków antyadhezyjnych"
"Benefits of modern antitacks"
Ryszard Jesionowski
- 17:30-14:30 Obiad / Lunch

Sesja I
Session I

- 14:30-15:00 "Zastosowanie nanoindentacji w badaniach materiałów
polimerowych"
*"Application of nanoindentation technique for studying polymer
materials"*
Dariusz M. Bieliński
- 15:00 15:30 "Badania zmęczeniowe gumy w laboratoriach LMR – przewidy-
wanie trwałości na podstawie badań termograficznych"
*"Fatigue research in rubber at the LMR laboratories - detection
of fatigue life in rubbers by thermographic method"*
Narajanashwami Ranganathan, G. Berton, S. Meo and F. Lacroix
- 15:30-15:45 "Poprawa jakości wyrobów gumowych poprzez analizę danych
z RPA (RPA - Rubber Process Analyzer)"
*"Improving the quality of rubber products with the rubber
process analyzer"*
Henry Pawlowski
- 15:45-16:00 "DMA - urządzenie do badań elastomerów o wielu możliwoś-
ciach"
*"A single testing instrument with multiple testing capabilities
for elastomers"*
Favier Arnaud
- 16:00-16:15 "Nowy na rynku polskim dostawca sprzętu laboratoryjnego
do badań gumy i tworzyw sztucznych"
*"New on Polish market supplier of laboratory equipment
for testing of rubber & plastics"*
Mauro Belloni
- 16:15-16:45 Przerwa na kawę / *Coffee break*

Sesja II
Session II

- 16:45-17:15 "Ozon i jego oddziaływanie na elastomery i gumę"
"Ozone and its reactions with elastomers and rubbers"
Gennady Zaikov, S.K. Rakovsky
- 17:15-17:45 "Charakterystyka oddziaływań plastyfikator- i napętniacz-
-polimer na podstawie czasu relaksacji NMR"
*"Characterisation of plasticizer- & filler-polymer interactions
using NMR-relaxation time spectroscopy"*
Ulrich Giese
- 17:45-18:00 "Wpływ fizycznych i chemicznych wiązań polimer-napętniacz
na poślizg opon samochodów osobowych na mokrej
nawierzchni"
*"Influence of physical and chemical polymer-filler bonds on wet
skid resistance of the passenger car tire treads"*
**Ernest Cichomski, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer,
T. V. Tolpekina, S. Schultz**
- 18:00-18:15 "Chemiczne aspekty tarcia i zużycia w węźle ciernym polimer-
-metal"
*"Chemical aspects of friction and wear in rubber-metal friction
point"*
Mariusz Siciński
- 18:15-18:30 "Zwilżalność elastomerów: wpływ chropowatości i niejedno-
rodności chemicznej na kąt zwilżania i energię powierzchni"
*"Wettability of elastomers: the influence of roughness
and chemical heterogeneity on contact angle and surface energy"*
Christian W. Karl
- 18:30 - 19:30 Sesja plakatu / *Poster session*
- 20:00-24:00 Uroczysta kolacja sponsorowana przez firmę **WERBA-CHEM**
i jej partnerów: **BARBE, GRACE i WARTER**
*Festive conference dinner sponsored by **WERBA-CHEM**
and its partners: **BARBE, GRACE and WARTER***

25 Listopada 2011, piątek
25th November 2011, Friday

Sesja III
Session III

- 9:00 - 9:30 "Niekonwencjonalne mieszaniny XNBR/CSM"
"Unconventional XNBR/CSM blends"
**Kinga Bociong, Grażyna Janowska, Magdalena Wtóra-
-Rupiewicz, Władysław M. Rzymiski**
- 9:30 - 10:00 "Synteza, technologia i zastosowanie klejów samoprzylepnych"
"Synthesis, technology and use of pressure-sensitive adhesives"
Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk
- 10:00 - 10:15 "Właściwości trybologiczne kompozytów elastomerowych
z udziałem nanorurek węglowych"
*"Tribological properties of elastomeric composites with addition
of carbon nanotubes"*
Otmar Dobrowolski, Dariusz M. Bieliński, Leszek Stobiński
- 10:15 - 10:30 "Wpływ modyfikacji cząstek montmoryllonitu na właściwości
termiczne kompozytów z kauczuku silikonowego"
*"Influence of the surface modification of montmorillonite
on thermal properties of silicone composites"*
Rafał Anyszka, Dariusz M. Bieliński
- 10:30 - 10:45 „Wielowarstwowe materiały kompozytowe”
"Multilayer composite materials"
Maria Rajkiewicz, Ludomir Ślusarski
- 10:45 - 11:15 Przerwa na kawę / *Coffee break*

Sesja IV
Session IV

- 11:15 - 11:45 "Struktura fazowa poliesterouretanów do aplikacji biomedycznych"
*"Phase structure of polyester-urethanes for biomedical applicat-
ions"*
Joanna Ryszkowska

- 11:45 - 12:00 "Nanokompozyty poliuretanowęglanowe do zastosowań biomedycznych"
"Polycarbonate-urethane nanocomposites for biomedical applications"
Bartłomiej Waśniewski
- 12:00 - 12:15 "Badania właściwości barierowych wybranych elastomerów zawierających napętniacze"
"Assessment of barrier properties of selected elastomers containing fillers"
Sylwia Krzemińska, Władysław M. Rzymiski
- 12:15 - 12:30 "Biodegradowalna skrobia termoplastyczna"
"Biodegradable thermoplastic starch"
Krzysztof Bajer, Maria Rajkiewicz
- 12:30 - 12:45 "Modyfikacja powierzchni napętniaczy"
"Surface modification of fillers"
Grzegorz Parys, Dariusz Bieliński, Hieronim Szymanowski
- 12:45 - 13:15 Przerwa na kawę / *Coffee break*

Sesja V
Session V

- 13:15 - 13:45 "Ciągły proces dewulkanizacji gumy przy użyciu współbieżnej wyciązarki dwuślimakowej"
"Continuous rubber recycling using a co-rotating twin-screw extruder"
Alessandro Gallo
- 13:45 - 14:00 "Proces ciągłego przetwarzania gumy w wyciązarce planetarnej"
"Continuous processing of rubber compounds by means of the planetary roller extruder"
Thomas Malzahn
- 14:00 - 14:15 "Jak poprawić przetwórstwo i właściwości polimerów sieciowanych nadtlenkowo"
"How to improve processing and boost physical properties in peroxide cured polymers"
Robert Kobel-Bryk

- 14:15 - 14:30 "Rola badań w technologii gumy"
"Importance of tests in rubber technology"
**Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz, Teresa Parys,
Michał Lewandowski**
- 14:30 Podsumowanie konferencji. Obiad / *Closing remarks. Lunch*

PLAKATY POSTERS

P-1 Monika Auguścik, Joanna Ryszkowska

Porowate poliuretanomoczniki do zastosowań w medycynie wytworzone przy użyciu różnych izocyjanianów / *Porous ureaurethanes for applications in medicine, produced by using different isocyanates*

P-2 Justyna Kucińska-Lipka, Maciej Sienkiewicz, Helena Janik, Józef Haponiuk

Synteza prepolimerów uretanowych z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego / *Synthesis of urethane prepolymers using microwave radiation*

P-3 Kamila Pietrzak, Joanna Ryszkowska

Poliuretanomoczniki z dodatkiem nanokrzemionki wytwarzane metodą ciągłą / *Ureaurethanes with nanosilica produced by continuous method*

P-4 Zbigniew Czech, Urszula Głuch

Aplikacyjne właściwości hydrożeli samoprzylepnych / *Application properties of self-adhesive hydrogels*

P-5 Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk

Różnicowa kalorymetria skaningowa jako metoda oceny kompozycji klejów strukturalnych / *Differential scanning calorimetry as an evaluation method of structural adhesives*

P-6 Karoly Kosár, P. Lehocký, J. Uhlár, M. Králik, P. Šimon

Ocena efektywności działania stabilizatora z zastosowaniem różnych metod badawczych / *Evaluation of stabilizer's efficiency in elastomers by different testing methods*

P-7 Alicja Krzywania-Kaliszewska, Marian Zaborski

Układy tlenek metalu/kwas nienasycony jako koagenty sieciowania elastomerów / *Metal oxide/unsaturated acids systems as coagents for crosslinking of elastomers*

P-8 Anna Marzec, Anna Laskowska, Subhan Salaeh, Marian Zaborski, Charoen Nakason, Philippe Cassagnau, Olivier Gain, Anatoli Serghei, Gisèle Boiteux

Związek pomiędzy strukturą chemiczną a właściwościami dielektrycznymi elastomerów polarnych / *Relationship between chemical structure and dielectric properties of polar elastomers*

P-9 Magdalena Lipińska, Marian Zaborski

Kompozyty elastomerowe zawierające napętniacze warstwowe modyfikowane cieczami jonowymi / *Elastomer composites containing layered fillers modified with ionic liquids*

P-10 Magdalena Maciejewska, Marian Zaborski

Koagenty sieciowania elastomerów nadtlenkami / *Coagents for elastomer crosslinking with peroxides*

P-11 Władysław Rzymski, Andrzej Marchel

Wybrane właściwości wulkanizatów mieszanin kauczuku naturalnego z kauczukiem butadienowym lub butadienowo-styrenowym / *Influence of addition butadiene BR and styrene-butadiene SBR rubber into natural rubber compound*

P-12 Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka, Adolf Balas, Helena Janik Józef Haponiuk

Kompozytowe materiały poliuretanowo-gumowe do praktycznych zastosowań / *Practical applications of rubber-urethane composites materials*

P-13 Monika Stącel

Analiza połączeń PA 6,6 oraz PA 6 z mieszankami gumowymi. Poprawa udarności podczas montażu części z podzespołem. Analiza połączeń PA6,6 oraz PA 6 o własnościach poślizgowych z mieszankami gumowymi / *Analyze of connections PA 6.6 and PA 6 with rubber compound. Improvement of impact resistance during assembling parts with components. Analyze of connections PA 6.6 and PA 6 with slide qualities with rubber compounds*

P-14 Małgorzata Piaskiewicz, Teresa Kleps, Jan Mężyński, Maria Rajkiewicz

Modyfikacja kompozytów elastomerowych SBR i EPDM za pomocą ligniny / *Modification of SBR and EPDM elastomeric composites by lignin*

P-15 Janka Kubačková, Jozef Feranc, Ivan Hudec

Wpływ ligniny na właściwości mieszanin NR/SBR / *Effect of lignin on properties of NR/SBR blends*

P-16 Michał Lewandowski, Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz

Określenie czasu eksploatacji wyrobów z elastomerów na podstawie badań właściwości gumy po przyspieszonym starzeniu / *The qualification of exploitation time articles from elastomers on the basis of the investigations rubber propriety after accelerated ageing*

P-17 Teresa Parys, Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz

Migracja specyficzna substancji szkodliwych dla zdrowia z wyrobów gumowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością / *Specific migration of substances harmful to health from rubber for contact with food*

P-18 Wojciech Głuszewski, Zbigniew Paweł Zagórski, Maria Rajkiewicz

Radiacyjna modyfikacja polimerów / *Radiation modification of elastomers*

P-19 Cezary Dębek

Właściwości dynamiczne wulkanizatów w relacji do oddziaływań (nano)napętniacz kauczuk / *Rubber dynamic properties in relation to (nano)filler-polymer interactions*

P-20 Krzysztof Formela, Karolina Kołacka, Przemysław Stankiewicz, Józef Haponiuk, Andrzej Stasiak

Wpływ warunków dewulkanizacji rozdrobnionych odpadów gumowych na właściwości rewulkanizatów / *The effect of ground tire rubber devulcanization conditions on mechanical properties of revulcanizate*

P-21 Mirosław Bryk, Aleksander Prociak, Piotr Zawada

Epoksydowany olej rzepakowy / *Epoxidized rapeseed oil*

P-22 Maria Rajkiewicz, Urszula Ostaszewska, Agnieszka Mikołajska Zdzisław Turliński

Technologia wytwarzania wyrobów tkaninowo-gumowych / *Technology of production textile rubber goods*

P-23 Maria Rajkiewicz, Agnieszka Mikołajska, Zdzisław Turliński

Biodegradowalne kompozyty skrobi termoplastycznej / *Biodegradable composites of thermoplastic starch*

**STRESZCZENIA
REFERATÓW I KOMUNIKATÓW**

ABSTRACTS OF LECTURES & ANNOUNCEMENTS

Broszura zawiera materiały nadane przez uczestników konferencji
Brochure contains materials sent by participants of the conference

Ivan Hudec, Pavol Alexy, Janka Kubačková and Jozef Feranc

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology
Institute of Polymer Materials, Department of Plastics and Rubber

Application of biopolymers as a component of rubber blends

Biopolymers, except the natural rubber are not usually used as a component in typical rubber blends. Application of lignin as a filler, antidegradant or promotor of adhesion in rubber blends was described in some earlier patents [1-2]. Cellulose as a cord yarn are used in rubber industry as reinforcing materials for tyres or conveying belts. Cellulose short fibers or nanofibers were tested as filler in rubber blends too [3]. Application of starch in native or plasticized form in rubber blends were described in many patents and papers [4-5].

Present work is focused on testing of some types of biopolymers on properties of rubber blends and vulcanizates. The influence of two types of starch in native as well as in plasticized form, two types of proteins and lignin in comparison with silica on vulcanization process and mechanical properties were tested in rubber blends based on various types of elastomers including synthetic and natural rubber.

From results is evident that vulcanization and mechanical properties of vulcanizates strongly depend on the type of biopolymer and type of rubber. The same biopolymer can exhibit different properties in dependence on type of rubber basis. Also origin of native starch and protein determines their influence on properties of vulcanizates. The application of plasticizers for starches and lignin can significantly improve mechanical properties of final products. Collagen hydrolysate and lignin exhibit very good compatibility with the rubber matrix and do not decrease the crosslinking density in comparison to other tested fillers. This fact indicates that the collagen hydrolysate and lignin play active role in vulcanization process.

Application of biopolymers as a component of rubber blends changes also dynamical-mechanical properties of vulcanizates. It indicates, that by application of biopolymers in rubber blends can by modifying important properties of tyres.

REFERENCES:

- [1] GB 948699, 1964.
- [2] US 3296158, 1967.
- [3] Brandt K., Lorenz H., Schneider L., Schuster R.H., Chem. Listy, 103, (2009), 7.
- [4] US 6838511, 2005.
- [5] Carvalho A.J.F., Job A.E., Alves N., Curvelo A.A.S., Gandini A., Carohydrate Polym., 45, (2004), 7813.

Ivan Hudec, Pavol Alexy, Janka Kubačková and Jozef Feranc

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology
Institute of Polymer Materials, Department of Plastics and Rubber

**Zastosowanie biopolimerów jako składników
mieszanek kauczukowych**

Biopolimery, z wyjątkiem kauczuku naturalnego, nie są zazwyczaj stosowane jako składniki typowych mieszanek gumowych. W kilku patentach opisane zostało zastosowanie ligniny jako napętniacza, środka przeciwarstareniowego lub promotora adhezji [1-2]. Celuloza w postaci przędzy kordowej używana jest w przemyśle gumowym do wzmacniania opon lub taśm przenośnikowych. W mieszankach gumowych testowano również krótkie włókna celulozowe oraz nanowłókna [3]. W wielu patentach i artykułach opisano wyniki prac nad zastosowaniem skrobi natywnej lub plastyfikowanej w mieszankach gumowych [4-5].

Prezentowana praca miała na celu oszacowanie wpływu pewnych biopolimerów na właściwości mieszanek gumowych i wulkanizatów. Przebadano dwa typy skrobi – natywną i plastyfikowaną, dwa rodzaje białek oraz ligninę w odniesieniu do krzemionki. Analizowano ich wpływ na proces wulkanizacji oraz właściwości mechaniczne wulkanizatów różnych elastomerów, w tym kauczuku naturalnego i izoprenowego (syntetycznego).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że przebieg wulkanizacji oraz właściwości mechaniczne wulkanizatów ściśle zależą od zastosowanego biopolimeru oraz kauczuku. Ten sam biopolimer zachowuje się odmiennie w mieszankach różnych kauczuków. Istotne jest także źródło, z którego pochodzi skrobia lub białko. Zastosowanie plastyfikatorów do skrobi lub ligniny może znacząco poprawić właściwości mechaniczne końcowego produktu. Hydrolizat kolagenowy i lignina charakteryzują się bardzo dobrą kompatybilnością z matrycą kauczukową; nie obniżają gęstości usieciowania w porównaniu z innymi badanymi napętniaczami. Na tej podstawie można sądzić, że hydrolizat kolagenowy i lignina są aktywne podczas wulkanizacji.

Biopolimery wchodzące w skład mieszanek gumowych zmieniają także dynamiczno-mechaniczne właściwości wulkanizatów. Wyniki badań wskazują, że stosując biopolimery można modyfikować istotne właściwości opon.

LITERATURA:

[1] GB 948699, 1964.

[2] US 3296158, 1967.

[3] Brandt K., Lorenz H., Schneider L., Schuster R.H., Chem. Listy, 103, (2009), 7.

[4] US 6838511, 2005.

[5] Carvalho A.J.F., Job A.E., Alves N., Curvelo A.A.S., Gandini A., Carohydrate Polym., 45, (2004), 7813.

Ludomir Slusarski

Lodz University of Technology
Institute of Polymer & Dye Technology

Elastomeric materials – history, the present, the future

In the lecture an outline of history, current state of knowledge on chemical constitution, structure and properties of elastomers as well as prospects of further progress in the area have been presented.

Particular importance of natural rubber in development of science on elastomers has been emphasized. Despite nearby three hundred years history natural rubber still retains position of very important raw material, its present consumption equals 32 % of the total amount of rubbers. Preliminary attempts of rubbers synthesis have been presented as well as a progress in the area. It has been emphasized that known monomers have been already utilized, therefore it is necessary to look for new solutions, examples of such attempts have been given. A lot of attention has been paid to different methods of elastomers modification, because its importance is still growing. It has been mentioned about some paradox and namely; a specific feature of elastomers, not occurring among another types of materials, is their ability to very large, reversible deformations. However the feature is very rarely utilized in a case of practical application of elastomers. Elastomeric materials as a rule contain different auxiliary components, first of all fillers (dispersoids or fibers) therefore they should be treated as composites. Their properties depend also on a degree of crosslinking, it should be optimal.

In the lecture two problems have been more broadly presented, and namely: crosslinking and an effect of network structure on properties of elastomers as well as strengthening effect of fillers. Particular problems, connected with application of fillers, have been also commented. At the end it has been pointed to a very important role of elastomeric materials in contemporary civilization.

Ludomir Ślusarski

Politechnika Łódzka
Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Materiały elastomerowe - historia, stan obecny, przyszłość

W referacie przedstawiono, w zarysie historię, obecny stan wiedzy na temat budowy, struktury i właściwości elastomerów oraz perspektywy dalszego postępu w tej dziedzinie. Podkreślono szczególne znaczenie kauczuku naturalnego w rozwoju nauki o elastomerach oraz technologii gumy. Mimo blisko trzechsetletniej historii kauczuk naturalny nadal zachowuje pozycję nader ważnego surowca, jego aktualne zużycie wynosi około 32% całkowitej ilości kauczuków.

Omówiono wstępne próby syntezy kauczuków oraz postęp w tej dziedzinie. Zwrócono uwagę, że znane dotychczas monomery zostały już wykorzystane, trzeba więc poszukiwać nowych rozwiązań, podano ich przykłady. Sporo uwagi poświęcono różnym metodom modyfikacji elastomerów, bowiem jej znaczenie ustawicznie wzrasta. Wspomniano o swoistym paradoksie, polegającym na tym, że szczególną cechą elastomerów, nie spotykaną poza nimi wśród innych materiałów, jest zdolność do bardzo dużych, odwracalnych odkształceń jednak jedynie rzadko i w niewielkim stopniu jest ona wykorzystywana w praktyce.

Materiały elastomerowe w istocie należą do grupy kompozytów, wzmacnianych dyspersoidami lub/i włóknami. Ich właściwości zależą ponadto, w znacznym stopniu, od właściwego doboru różnorodnych substancji pomocniczych oraz optymalnego usieciowania.

W referacie omówiono bliżej dwa zagadnienia: sieciowanie i wpływ budowy sieci przestrzennej na właściwości elastomerów oraz działanie wzmacniające napełniaczy. Uwzględniono również szczególne problemy związane z zastosowaniem napełniaczy. W podsumowaniu zwrócono uwagę na szczególnie duże znaczenie materiałów elastomerowych we współczesnej cywilizacji.

Ryszard Kozłowski, Stefan Kubica, Maria Rajkiewicz

Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes in Torun
Elastomer & Rubber Technology Division in Piastow
piastow@impib.pl

Polymers from renewable resources

From lignocellulosic renewable materials, sugars, plant oils we can obtain fuel, food, fodder, commodity chemicals, lubricants, polymers and agrofine chemicals by combined heat and power technologies, and by microbial fermentation.

Thank to R&D we obtain top value added chemicals from biomass like: consisting four five and six carbon and – 1,4 Diacids 3 hydroxy-propionic acid, glucaric acid, itaconic acid, 3 hydroxybutyrolactone, sorbitol, 2,5 furan dicarboxylic acid, aspartic acid, glutamic acid, levulinic acid, glycerol, xylitol/Arabinitol, succinic acid (for solvent, chemicals, displace current petrochemical feedstock) fumaric acid, malic acid, glutaric acid, citric acid and ferulic acid as a precursor for aromatic chemicals.

Most of this lignocellulosic feedstock is renewable and not expensive way produced from carbon dioxide by plant, algi and other micro-organic, earth, combined with the water and some minerals, taken from the soil with help of energy continuously received from the sun.

Year 2011 – declared by UN and FAO as International Year of Chemistry – is excellent example of tendency – To Green Chemistry and products like polymer from renewable resources

Ryszard Kozłowski, Stefan Kubica, Maria Rajkiewicz

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
piastow@impib.pl

Polimery z surowców odnawialnych

Z lignocelulozowych odnawialnych surowców, cukrów, olejów roślinnych możemy otrzymać paliwa, żywność, pasze, chemikalia, smary, polimery oraz tzw. agro-fine chemicals poprzez kombinacje energii i ciepła oraz poprzez procesy fermentacji.

Dzięki R&D (badaniom i rozwojowi) otrzymujemy takie wartościowe chemikalia z biomasy jak: zawierające 4,5 i 6 atomów węgla – 1,4 Diacydo-3-hydroxy propionowy kwas, kwas glukaronowy, kwas itakonowy, 3 hydroksybutyrolakton, sorbitol, 2,5 furano-dwukarboksylowy kwas asparginowy (aminobursztynowy), kwas glutaminowy, kwas lewulinowy, glicerol, ksylitol, arabinitol, kwas bursztynowy (dla rozpuszczalników, chemikalii, dla zastąpienia aktualnie petrochemicznych surowców), kwas fumarowy, kwas jabłkowy, kwas gluteryowy, kwas cytrynowy oraz kwas ferulowy (jako prekursor związków aromatycznych).

Większość tych lignocelulozowych surowców jest odtwarzalna i tanio wytwarzana z dwutlenku węgla przez rośliny, algi oraz inne mikroorganizmy na ziemi poprzez wykorzystanie wody i minerałów z gleby z pomocą energii słonecznej.

Rok 2011 – ogłoszony przez Narody Zjednoczone i FAO jako Międzynarodowy Rok Chemii jest doskonałym przykładem dążenia do tzw. zielonej chemii w tym polimerów z odnawialnych surowców.



Barbara Nemeth, Peter Alexy

WERBA-CHEM GmbH, Lugeck 1, A-1010 Wien, Tel. +43 1 514 90 35,
barbara.nemeth@werba.com, peter.alexey@werba.com

Mineral fillers in tyre industry

Mineral fillers are mostly used in tyre industry as components of rubber compounds for inner liners, inner tubes etc.

Most important properties for compounds of this type is low gas permeation and good resistance to dynamical deformations. Requirement of low gas permeation is fulfilled by fillers with plated structure. Thanks to appropriate distribution in the compound particles overlap each other what makes permeation lower in contrast to different carbon blacks, which are main components of the compound, and which are characterised by spherical shape of particles. Carbon blacks, in spite of good dispersion in rubber compound, do not form such good barrier layer as mineral fillers with plated structure.

Werba company can offer, from its wide portfolio, following products:

Werbalink BC® – delaminated kaolin with high specific surface area (BET) 22 m²/g and particle size x50 : 2,5 µm, what enables partial replacement of carbon black in the rubber compound with maintaining appropriate parameters of gas permeation.

WERBALINK IL® – mineral filler consisting of three types of minerals, with specific surface area (BET) 13 m²/g and particle size x50 : 4,5 µm.

WERBALINK IL® can also be used as a filler in rubber compounds for technical goods such as isolations for cable industry, gaskets, profiles etc.



Barbara Nemeth, Peter Alexy

WERBA-CHEM GmbH, Lugeck 1, A-1010 Wien, Tel. +43 1 514 90 35,
barbara.nemeth@werba.com, peter.alexey@werba.com

Napętniacze mineralne w przemyśle oponiarskim

Napętniacze mineralne w przemyśle oponiarskim są najczęściej stosowane w recepturach mieszanek gumowych przeznaczonych do produkcji wkładek uszczelniających (*ang. inner liner*), dętek itp.

Najważniejszymi własnościami dla tego rodzaju mieszanek są: niska przepuszczalność gazu oraz dobra odporność na odkształcenia dynamiczne. Wymóg niskiej przepuszczalności gazu spełniają napętniacze o strukturze płytkowej. Dzięki odpowiedniej dystrybucji cząstek napętniacza w mieszanke, dochodzi do ich nakładania się na siebie, co umożliwia obniżenie przepuszczalności gazu w wulkanizacji, w przeciwieństwie do różnych typów sadz, które są głównymi składnikami mieszanki, a które charakteryzują się kulistą strukturą cząsteczek. Sadze, pomimo dobrej dyspersji w mieszanke, nie tworzą tak dobrej warstwy nieprzepuszczalnej, jak napętniacze mineralne o strukturze płytkowej.

Firma Werba ze swojego bogatego portfolio może polecić następujące produkty: **Werbalink BC®** – delaminowany kaolin o wysokiej powierzchni właściwej (BET) 22 m²/g i wielkości cząsteczek x50 : 2,5 μm, co umożliwia częściowe zastąpienie sadzy w recepturze, przy zachowaniu odpowiednich parametrów przepuszczalności gazu.

WERBALINK IL® – mineralny napętniacz złożony z trzech typów minerałów, o powierzchni właściwej (BET) 13 m²/g i wielkości cząsteczek x50 : 4,5 μm.

WERBALINK IL® – może także znaleźć zastosowanie, jako napętniacz mieszanek gumowych na wyroby techniczne: izolacje dla przemysłu kablowego, uszczelki, profile itp.



Marek Gardavsky, Peter Alexy

WERBA-CHEM GmbH, Lugeck 1, A-1010 Wien, Tel. +43 1 514 90 35,
marek.gardavsky@werba.com, peter.alexey@werba.com

Processing aids for butyl rubber compounds

Due to properties of butyl rubber, processing aids added to its compounds should be characterized by following properties:

- fast dispersion in the compound
- resistance for high temperatures
- show minimal, or none, influence on compression set
- do not deteriorate physical-mechanical properties of vulcanizate
- no influence on green tack of the compound.

Mentioned processing aids should also improve flow rate of the compound in vulcanizing mould and make removing of products from the mould easier.



Marek Gardavsky, Peter Alexy

WERBA-CHEM GmbH, Lugeck 1, A-1010 Wien, Tel. +43 1 514 90 35,
marek.gardavsky@werba.com, peter.alexey@werba.com

Środki wspomagające przetwórstwo mieszanek kauczuku butylowego

Ze względu na właściwości kauczuku butylowego, środki poprawiające przetwórstwo dodawane do jego mieszanek powinny charakteryzować się następującymi właściwościami:

- szybką dyspersją w mieszance
- odpornością na wysokie temperatury
- wykazywać minimalny wpływ, lub nie oddziaływać, na odkształcenie trwałe po ścisnaniu
- nie pogarszać własności fizyko-mechanicznych wulkanizatu
- nie wpływać na kleistość konfekcyjną mieszanki.

Powinny również poprawiać szybkość płynięcia mieszanki w formie wulkanizacyjnej oraz ułatwiać formowanie wyrobów.



Marek Gardavsky

WERBA-CHEM GmbH, Lugeck 1, A-1010 Wien, Tel. +43 1 514 90 35,
marek.gardavsky@werba.com

Hydrocarbon resins C8/C9

Werbablend H90-H120; Aromatic-alifatic resins/polymers offer a variability for cost reduction of compounds through partial substitution of elastomer.

Thermic polymerization offers in comparison to catalytic polymerized resins some special characteristics and manifold applications in elastomers.

The diversity of the polymer compound at a very even weight distribution enables a perfect allocation in the polymer matrix.

Especially the price trend of the last 24 months demands a new access and alternatives to polymer compounds. Werbablend H90-H120 can be used as well in classic non-polar (SBR/NR) compounds as in EPDM extrusion products.



Marek Gardavsky

WERBA-CHEM GmbH, Lugeck 1, A-1010 Wien, Tel. +43 1 514 90 35,
marek.gardavsky@werba.com

Żywice węglowodorowe C8/C9

Werbablend H90-H120; aromatyczno-alifatyczne żywice/polimery umożliwiają redukcję kosztów mieszanki poprzez częściowe zastąpienie elastomerów.

Termiczna polimeryzacja żywicy w porównaniu z katalitycznie spolimeryzowanymi żywicami oferuje duży wachlarz jej wyjątkowych właściwości, a dzięki temu wszechstronne zastosowanie w elastomerach.

Ta różnorodność składu polimeru przy równomiernym rozłożeniu masy umożliwia jego doskonałe rozmieszczenie w matrycy polimeru.

Trend cenowy ostatnich 24 miesięcy wymusza sposób nowego podejścia i szukania alternatyw w komponowaniu polimerów w mieszance. Werbablend H90-H120 może znaleźć zastosowanie zarówno w klasycznych, niepolarnych mieszankach (SBR/NR) jak i w wytłaczanych produktach EPDM.

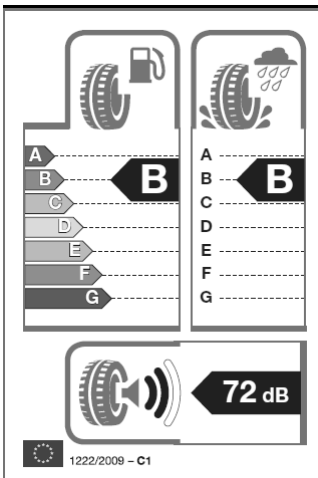
GRACE Davison

Nico Leliveld

Technical Customer Service Manager Precipitated Silica
Grace Davison, Material & Packaging Technologies
nico.leliveld@grace.com

Precipitated silica developments for improved tire performance

The use of precipitated silica in tires is well accepted in Europe since 2 decades and is growing in other regions as well. As part of EU's commitment to reduce the greenhouse emissions in 2020 by 20% compared with the 1990 levels, the transport sector is one of targeted sectors accounting for 20% of the CO₂-emission in Europe. From this the passenger cars are responsible for 12% of that and as a result of that the European authorities have taken several regulatory initiatives to reduce the CO₂-emissions. One of them is the introduction of a tire label with classification on rolling resistance and wet grip properties and this will be effective from Nov. 2012.



In the tire tread part, the use of precipitated silica finds it's most important application and the fact that silica has a positive influence on both rolling resistance and wet grip properties, will further increase the use of precipitated silica in tires. Besides that the use of precipitated silica in other parts of the tire is a new challenge for the industry.

Grace Davison Precipitated silica is known on the market under trade name PERKASIL®.

In the presentation the development of new silicas with improved properties for tire applications is discussed. Several surface characterisation techniques will be discussed. In comparative rubber application tests the improvement of tire properties from Conventional Easy-dispersible silicas to High-dispersible silicas type of silica is demonstrated.

GRACE Davison

Nico Leliveld

Technical Customer Service Manager Precipitated Silica
Grace Davison, Material & Packaging Technologies
nico.leliveld@grace.com

Rozwój krzemionek strąconych a poprawa właściwości użytkowych opon

Krzemionkę strącaną stosuje się do produkcji opon w Europie od dwudziestu lat. Jej zużycie rośnie także w innych regionach świata.

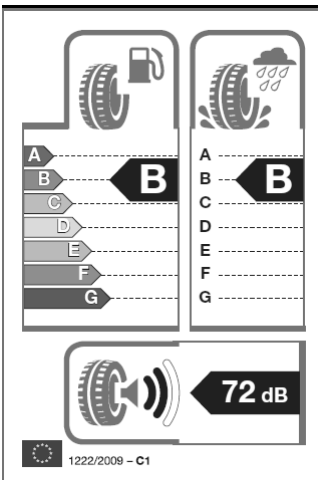
Według zobowiązania Unii Europejskiej dotyczącego ograniczenia do 2020 roku emisji gazów cieplarnianych o 20% w porównaniu z rokiem 1990, transport samochodowy wymieniany jest jako jeden z głównych sektorów odpowiedzialnych za emisję CO₂ do atmosfery w ilości 20% (z czego 12% przypada na samochody osobowe). Dlatego też wprowadzono szereg inicjatyw oraz przepisów mających na celu ograniczenie emisji CO₂. Jednym z rozwiązań są oznaczenia na oponach klasyfikujące produkt pod kątem oporów toczenia oraz poślizgu na mokrej nawierzchni, które wejdą w życie w listopadzie 2012 roku.

Zastosowanie krzemionki strąconej do produkcji bieżnika okazało się jednym z najważniejszych rozwiązań w produkcji opon. Dodatek krzemionki pozytywnie wpływa zarówno na opór toczenia, jak i poślizg na mokrej nawierzchni.

Kolejnym wyzwaniem jest zastosowanie krzemionki w innych elementach opony.

Krzemionka strącana produkowana przez firmę Grace Davison znana jest pod nazwą handlową PERKASIL®. W niniejszej prezentacji przedstawione będą nowe rodzaje krzemionek o ulepszo-

nych właściwościach umożliwiających ich zastosowanie w przemyśle oponiarskim. Omówione zostaną techniki umożliwiające charakterystykę powierzchni. Zademonstrowane będą wyniki testów porównawczych dla opon zawierających tradycyjne krzemionki łatwo dyspergujące oraz krzemionki wysoko zdyspergowane.





Ryszard Jesionowski

HANS W. BARBE CHEMISCHE ERZEUGNISSE GMBH

Alte Schmelze 2, D-65201 Wiesbaden, e-mail: ryszard.jesionowski@barbe.de

Benefits of modern antitacks

The traditional slab and pellet dips are:

1. Water Soluble Soaps
2. Water Insoluble Soaps – Metal Stearates
3. Carbonate Dispersions / Slurries
4. Clay Dispersions – Slurries
5. Combination of Different Pigments

These traditional antitacks showed various disadvantages when used for modern compounds in modern production technology, such as hard particle contamination, wear of equipment, contamination of equipment, corrosion, foam and settlement. The impact on compound properties (e.g. steel cord adhesion) was high.

HANS W. BARBE CHEMISCHE ERZEUGNISSE GmbH has developed a full range of products under the low solids concept for the different applications in the rubber industry: Tyre Compound, Technical Rubber Goods, Custom Compound. Each application requires specific considerations.

“Low Solids Concept” is the description for

- advanced formulated composition of selected raw materials
- very controlled application of the antitack
- achieving an optimum in quantity and pick-up (consumption)

Considerations are:

- compound compatibility
- process compatibility
- cost efficiency
- other requirements

To search for a compromise

The target is to

- minimize the impact on physical properties
- lower the consumption of antitack
- improve the cleanliness of the equipment
- achieve cost savings in production



Ryszard Jesionowski

HANS W. BARBE CHEMISCHE ERZEUGNISSE GMBH

Alte Schmelze 2, D-65201 Wiesbaden, e-mail: ryszard.jesionowski@barbe.de

Korzyści z nowoczesnych środków antyadhezyjnych

Tradycyjnymi środkami antyadhezyjnymi stosowanymi przy produkcji wyrobów gumowych są:

1. Mydła rozpuszczalne w wodzie
2. Mydła nierozpuszczalne w wodzie – stearyniany metalu
3. Dyspersje węglanów
4. Dyspersje krzemianów
5. Kombinacje mydeł, węglanów oraz krzemianów

Tradycyjne środki antyadhezyjne wykazywały wiele wad w zastosowaniu do współczesnych mieszanek gumowych wytwarzanych wg nowoczesnych technologii produkcyjnych. Główne wady to: zanieczyszczenie twardymi cząsteczkami, zużycie maszyn, zabrudzenie maszyn, korozja, powstawanie piany oraz tendencje do osiadania. Ich wpływ na właściwości mieszanek gumowych (np. siła wiązania pomiędzy stalą a kordem) był znaczący.

Firma HANS W. BARBE CHEMISCHE ERZEUGNISSE GmbH opracowała całą gamę produktów bazujących na koncepcji dyspersji o niskiej koncentracji (Low Solids Concept), przeznaczonych do różnorodnych zastosowań w przemyśle gumowym: mieszanek do produkcji opon, gumowych artykułów technicznych, mieszanek specjalnych. Każda aplikacja wymaga szczególnego przeanalizowania.

Koncepcja dyspersji o niskiej koncentracji (Low Solids Concept) opisuje:

- zaawansowane kompozycje chemiczne oparte na wyselekcjonowanych surowcach,
- kontrolowany sposób aplikacji środka antyadhezyjnego,
- osiągnięcie optymalnych proporcji pomiędzy aplikowaną ilością a zużyciem jednostkowym (pick-up).

Aspekty podlegające przeanalizowaniu:

- dopasowanie mieszanki, dopasowanie procesu technologicznego, efektywność kosztowa, inne wymagania.

Poszukiwanie kompromisu. Celem jest:

- minimalizacja wpływu na właściwości fizyczne,
- zmniejszenie zużycia środka antyadhezyjnego,
- poprawa czystości maszyn,
- osiągnięcie redukcji kosztów produkcji.

Dariusz M. Bieliński

Institute of Polymer & Dye Technology, Technical University of Lodz
12/16 Stefanowskiego Str, 90-924 Lodz
Elastomers & Rubber Technology Division, Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes, 30 Harcerska Str., 05-820 Piastow,
e-mail: dbielin@p.lodz.pl

Application of nanoindentation technique for studying polymer materials

The role played by surface layer in polymer technology and exploitation of polymer goods is very often underestimated or even neglected. However, there are many proofs on plenty of physical and chemical phenomena, associated processing or taking place during application, originate from the surface layer of polymer materials.

The work principle of the apparatus for studying materials using nanoindentation (NT) has been presented and its analytical ability compared to the classical measurement of microhardness. Possibility to apply nano-indentation for determination of: the surface gradient of crosslinking of vulcanizates, the kinetic of photopolymerization of polymers, the thickness of low molecular additives blooming onto the surface of rubber goods, the efficiency of physical and chemical modification of polymers or the progress of ageing processes taking place in their surface layer, have been demonstrated on selected examples. Experimental micromechanical data for the materials have been completed by the results of surface energy, friction in microscale or the determination of composition and morphology of their surface layer by ToF-SIMS, RBS, SEM and AFM techniques.

Dariusz M. Bieliński

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka

ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

O/Z Elastomerów i Technologii Gumy, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

e-mail: dbielin@p.lodz.pl

Zastosowanie metody nanoindentacji w badaniach materiałów polimerowych

Rola warstwy wierzchniej w technologii polimerów i eksploatacji wykonanych z nich wyrobów bywa bardzo często niedoceniana lub nawet negowana. Istnieje jednak wiele dowodów na to, że szereg zjawisk fizyko-chemicznych, towarzyszących przetwórstwu czy zachodzących w trakcie użytkowania rozpoczyna się w warstwie wierzchniej materiałów polimerowych.

W pracy przedstawiono zasadę działania aparatu do badania materiałów metodą nanoindentacji (NT), porównując możliwości analityczne tej techniki z klasycznym pomiarem mikrotwardości materiału. Na wybranych przykładach zaprezentowano w jaki sposób można wykorzystać nanoindentację w celu określenia: powierzchniowego gradientu stopnia usieciowania wulkanizatów, przebiegu procesu fotopolimeryzacji, grubości wykwitów substancji małowcząsteczkowych powstających na powierzchni wyrobów gumowych, efektywności fizyko-chemicznej modyfikacji powierzchni polimerów czy postępu procesu starzenia w ich warstwie wierzchniej. Wyniki oznaczeń mikromechanicznych uzupełniono o oznaczenia energii powierzchniowej, tarcia w skali mikroskopowej czy badania składu i morfologii warstwy wierzchniej materiałów metodami ToF-SIMS, RBS, SEM i AFM.

Narajanashwami Ranganathan, G. Berton, S. Meo and F. Lacroix

Laboratoire de Mécanique et Rhéologie, Département Mécanique et Systèmes, Polytech Tours, Université François Rabelais de Tours, France
e-mails: ranganathan@univ-tours.fr, gaelle.berton@univ-tours.fr, lacroix@univ-tours.fr, meo@univ-tours.fr

**Fatigue research in rubber at the LMR laboratories -
- detection of fatigue life in rubbers by thermographic method**

The LMR laboratories via the CERMEL research center have been working in the field of rubber fatigue for the past 8 years. Research activities include mono-axial and multi-axial fatigue of CR29 rubber. These research works led to the development of a fatigue criterion based on dissipated energy. The results highlight a possible crystallization effect at high R ratios leading to a kink in the Haigh diagram. In the HNBR rubber, the effect of carbon black reinforcement was studied. It is shown that while the peak $\tan \delta$, representative of the glassy transition is affected by the type and size of carbon black. A characteristic fracture surface feature in fatigue is observed. Ongoing research is related to the development of a method to determine the endurance limit of rubber using infra-red thermography. Such a method has been successfully applied to metals. In metallic materials, the creation of the first stages of fatigue damage is characterized by a local thermal signature, easily detected by an infra-red camera. In the case of rubber, the difficulty arises concerning the separation of the viscoelastic and fatigue damage contribution to the local heating. We show some encouraging results in this respect, showing the possibilities of determining the endurance limit of rubber by this method.

Narajanashwami Ranganathan, G. Berton, S. Meo and F. Lacroix

Laboratoire de Mécanique et Rhéologie, Département Mécanique et Systèmes, Polytech
Tours, Université François Rabelais de Tours, France

e-mails: ranganathan@univ-tours.fr, gaelle.berton@univ-tours.fr, lacroix@univ-tours.fr,
meo@univ-tours.fr

**Badania zmęczeniowe gumy w laboratoriach LMR -
- przewidywanie trwałości na podstawie badań termograficznych**

Laboratoria LMR, poprzez centrum badawcze CERMEL, prowadzą badania zmęczeniowe gumy od 8 lat.

Jeden z obszarów badawczych stanowią jedno-osiowe i wielo-osiowe badania zmęczeniowe wulkanizatów kauczuku CR29. Badania w tym zakresie doprowadziły do odkrycia kryterium zmęczeniowego opartego na energii rozproszonej. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość krystalizacji przy wysokich wartościach R , co prowadzi do zniekształceń na diagramie Haigh'a.

Dla wulkanizatów HNBR badano wzmacniający wpływ sadzy. Wykazano, że maksymalna wartość $\tan \delta$ (charakterystyczna dla przejścia ze stanu szklistego) zależy od typu sadzy i wielkości jej cząstek. Zaobserwowano również specyficzne pękanie próbek podczas badań zmęczeniowych.

Obecne badania związane są z opracowaniem metody określającej trwałość próbek przy użyciu termografii w podczerwieni. Dotychczas, metoda ta była z powodzeniem stosowana dla metali. Dla próbek metalicznych pierwszą oznaką powstających uszkodzeń są lokalne przegrzania, łatwo wykrywalne przy użyciu kamery działającej w paśmie podczerwieni.

W przypadku próbek gumowych analiza jest bardziej skomplikowana, ponieważ trzeba rozdzielić lepkość i zmęczeniową składową lokalnego przegrzania. Przedstawionych zostanie kilka wyników potwierdzających użyteczność niniejszej metody do przewidywania trwałości wyrobów gumowych.

Henry Pawlowski

Alpha Technologies, 3030 Gilchrist Rd, Akron, OH 44305, USA

**Improving the quality of rubber products
with the rubber process analyzer**

The introduction of the Rubber Process Analyzer in the 1990s expanded the measurement of dynamic mechanical properties of elastomers and mixed stocks in the rubber industry. At first, the use of this equipment was difficult to use due to its flexibility. Standards are now available to provide tests that can be done in a reasonable period of time and thoroughly characterize these materials. These simpler tests can still provide the necessary information to ensure the quality of rubber products. This presentation will discuss the development of these standards and the application of these standards to fully characterize elastomeric materials.

Henry Pawlowski

Alpha Technologies, 3030 Gilchrist Rd, Akron, OH 44305, USA

**Poprawa jakości wyrobów gumowych poprzez analizę danych z RPA
(RPA – Rubber Process Analyzer)**

Wprowadzenie na rynek analizatora RPA (*ang. Rubber Process Analyzer*) w latach 90-tych rozszerzyło możliwości badań właściwości dynamicznych elastomerów oraz mieszanek gumowych. Aparat ten początkowo, ze względu na możliwości i ilość uzyskiwanych danych, był trudny w obsłudze. Obecnie opracowane są standardowe procedury testów, które pozwalają charakteryzować materiał w odpowiednio krótkim czasie. Wspomniane testy są uproszczone, ale mimo wszystko dostarczają wystarczającą ilość informacji, gwarantującą wysoką jakość wyrobów gumowych.

W niniejszej prezentacji zostanie omówiony sposób w jaki opracowano normy badań oraz ich praktyczne zastosowanie do pełnej charakterystyki materiałów elastomerowych.

Favier Arnaud

01dB-Metravib, 200 Chemin des Ozmeaux, 69760 LINONE ST, France
arnaud.favier@areva.com www.dma-instruments.com

**A single testing instrument with multiple testing capabilities
for elastomers**

Dynamic mechanical Analysis of elastomers are a very particular issue: contrarily to most other polymer materials, they exhibit very singular behaviour, which makes it complex to characterize. Their properties are sensitive to various different parameters: temperature, frequency, strain, heat build up and even the dynamic history of the sample itself.

Following a development of 40 years, 01dB-Metravib is proposing a set of powerful instruments, including innovative and unique capabilities. The different instruments are covering a unique frequency range from static up to 10,000Hz. Thanks to high force capabilities (up to +/-450N), it is possible to understand strain dependence of the material up to very high dynamic strain (+/-300% and higher) and also to propose on the same instrument, complementary tests such as: fatigue, heat build up, crack growth, excitation waveform control, automated glass transition detection and optimization of measurement, ...

This presentation illustrates through many data results, some of the capability of the DMA+ range of instrument applied to different kind of elastomers material.

Favier Arnaud

01dB-Metrvib, 200 Chemin des Ozmeaux, 69760 LINONE ST, France
arnaud.favier@areva.com www.dma-instruments.com

DMA – urządzenie do badań elastomerów o wielu możliwościach

Dynamiczno-mechaniczna analiza elastomerów jest szczególnym zagadnieniem. Elastomery w przeciwieństwie do wielu innych materiałów wykazują osobliwe właściwości, które trzeba analizować kompleksowo. Ich właściwości zależą od wielu różnych czynników: temperatury, częstotliwości odkształceń, siły nacisku, gromadzenia ciepła (*ang. heat build up*), a nawet od historii odkształceń dynamicznych dla danej próbki.

Mając za sobą 40 lat doświadczenia, 01dB-Metrvib proponuje szereg instrumentów o wielu, także innowacyjnych i unikalnych, możliwościach.

W zależności od konstrukcji umożliwiają one badania zarówno statyczne, jak i przy częstotliwości 10 000Hz. Dzięki zastosowaniu wysokiej siły (do +/-450N), można analizować zachowanie się próbek przy odkształceniach dynamicznych sięgających +/-300% (i więcej), a równocześnie wykorzystać ten sam aparat do badań uzupełniających takich jak: badania zmęczeniowe, gromadzenie ciepła, wzrost pęknięcia, kontrola wzbudzanych odkształceń, zautomatyzowana detekcja przejścia w stan szklisty. Prowadzone badania można optymalizować.

Poprzez dane uzyskane w trakcie testów różnych materiałów elastomerowych, w niniejszej prezentacji zostaną zilustrowane pewne możliwości aparatu DMA+.

Mauro Belloni

Torimex-Chemicals Ltd. Sp. z o.o., ul. Gotycka 12, 91-520 Łódź
tel.: +48 42 659 06 56, e-mail: poczta@torimex-chemicals.com.pl
GIBITRE INSTRUMENTS s.r.l., e-mail: mauro.belloni@gibitre.it

**New on Polish market supplier of laboratory equipment for testing
of rubber & plastics**

The production of rubber products involves a large number of factors which have a deep effect on the quality of the final products. The technical characteristic of a rubber product must be defined according to the specific application. In most of cases the improvement of a specific characteristic involves a reduction of other ones and the conformity for a specific application is often obtained as a compromise.

Mauro Belloni

Torimex-Chemicals Ltd. Sp. z o.o., ul. Gotycka 12, 91-520 Łódź
tel.: +48 42 659 06 56, e-mail: poczta@torimex-chemicals.com.pl
GIBITRE INSTRUMENTS s.r.l., e-mail: mauro.belloni@gibitre.it

**Nowy na rynku polskim dostawca sprzętu laboratoryjnego do badań
gumy i tworzyw sztucznych**

Produkcja wyrobów gumowych zależy od dużej liczby czynników, które mają istotny wpływ na jakość produktów końcowych. Techniczne właściwości produktu muszą być określone w zależności od konkretnego zastosowania.

W większości przypadków poprawa specyficznych właściwości wiąże się z redukcją innych, dlatego też dla danej aplikacji często poszukiwany jest kompromis.

Gennady E. Zaikov**, *S.K. Rakovsky

*Institute Biochemical Physics – Moscow Institute Catalysis - Sofia

Ozone and its reactions with elastomers and rubbers

At the beginning of last century Harries showed firstly that natural rubber reacts rapidly with ozone. He applied ozone as 'chemical scissors' to degrade the natural rubber and on the basis of the cut-off products he determined the elastomer structure and he proposed some mechanism of ozone reaction with the elastomers.

The present report summarised our investigations in kinetic and mechanism of ozone reaction with elastomers, rubbers and vulcanizates. We have studied the most popular elastomers like, polybutadiene, *cis*-1,4-polyisoprene, butadiene-nitriles, ethylenepropylene, their vulcanizates and their low molecular analogous – olefins.

As it was shown that ozone reacts with polydienes through the 1,3-cycloaddition to the double bonds in polydienes and the applied forces of elongations catalysed the rate of degradation.

Rate of degradation depends on the structure and substituents of the double bond.

Centrums of the vulcanizates degradation are the deformations and places with high extend of existed stretch.

Gennady E. Zaikov*, S.K. Rakovsky

*Institute Biochemical Physics – Moscow Institute Catalysis - Sofia

Ozon i jego oddziaływanie na elastomery i gumę

Na początku ubiegłego stulecia Harries po raz pierwszy pokazał, jak gwałtownie kauczuk naturalny (NR) reaguje z ozonem. Zastosował on ozon w roli „chemicznych nożyczek” aby zdegradować NR, a na bazie uzyskanych produktów określił strukturę tego elastomeru i zaproponował mechanizm reakcji.

Prezentowany referat stanowi podsumowanie badań nad kinetyką i mechanizmem oddziaływań pomiędzy ozonem a elastomerami, mieszkami gumowymi i wulkanizatami. Zbadano popularne elastomery takie jak: polibutadien, 1,4-cis-poliizopren, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, kopolimer etylenowo-propylenowy, ich wulkanizaty oraz małącząsteczkowe pochodne – olefiny.

Jak pokazano, ozon reaguje z polidienami poprzez cykloaddycję-1,3 do podwójnych wiązań w polidienach.

Szybkość degradacji zależy od struktury i podstawników znajdujących się przy podwójnym wiązaniu.

Centrami degradacji wulkanizatów są deformacje i miejscowe naprężenia.

Ulrich Giese

Deutsches Institut für Kautschuktechnologie E.V., Eupener Str. 33, 30519 Hannover, Germany

Characterisation of plasticizer- & filler-polymer interactions using NMR-relaxation time spectroscopy

Unvulcanized SBR compounds with varying vinyl content and mineral oils of the types TDAE, DAE and MES were investigated using ^1H NMR relaxation spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical measurements (RPA). Applying NMR relaxation spectroscopy, an increase in the dynamical behavior of the polymer chains was clearly found to be concurrent with an increase in plasticizer content in the exponential part of the transversal relaxation curve (T_2). Evaluation of both the measurements of the longitudinal relaxation time T_1 and the T_g determinations by means of DSC show the behavior to be additive as per the pure components. Plasticizer efficiency is found to conform to a gradation $\text{DAE} < \text{TDAE} < \text{MES}$. Both the increasing dynamics and the plasticizer efficiency of NMR are confirmed by $\tan \delta$ determinations (RPA). No phase separation could be found through to a maximum plasticizer content of 60 phr.

First investigations on the filler-polymer interactions using SBR show not a high sensitivity and selectivity like parallel investigations on bound rubber cont or like dynamic mechanic measurements in dependency on the specific surface of different silica.

Ulrich Giese

Deutsches Institut für Kautschuktechnologie E.V., Eupener Str. 33, 30519 Hannover, Germany

Charakterystyka oddziaływań plastyfikator- i napętniacz-polimer na podstawie czasu relaksacji NMR

Niewulkanizowane próbki mieszanek SBR różniące się ilością grup winylowych, zawierające oleje mineralne, TDAE, DAE oraz MES badano wykorzystując relaksacyjne metody spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR, różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i metody dynamiczno-mechaniczne (RPA). Stosując relaksacyjną spektroskopię NMR, na podstawie analizy eksponencjalnej części poprzecznej krzywej relaksacji (T_2) stwierdzono, że dynamiczna aktywność łańcuchów polimerowych w badanych próbkach wzrasta wraz ze zwiększaniem ilości plastyfikatora w mieszanke kauczukowej. Równoczesna analiza pomiarów wzdłużnego czasu relaksacji T_1 i temperatury zeszklenia T_g wykazała addytywne działanie składników. Efektywność plastyfikatora zmienia się następująco: DAE < TDAE < MES. Zmianę właściwości dynamicznych jak i efektywności plastyfikatora, stwierdzoną na podstawie badań NMR, potwierdziły testy $\tan \delta$ na aparacie RPA. Nie stwierdzono rozdzielenia faz dla zawartości plastyfikatora sięgającej 60 phr.

Pierwsze badania oddziaływań napętniacz-polimer dla mieszanek SBR wykazały niewielką czułość i selektywność w porównaniu z analogicznymi badaniami nad ilością gumy związanej czy też pomiarami dynamiczno-mechanicznymi w zależności od powierzchni właściwej różnych krzemionek.

Ernest Cichomski, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, T. V. Tolpekina, S. Schultz

University of Twente, Dept. of Elastomer Technology and Engineering,
Faculty of Engineering Technology, Enschede, the Netherlands

Influence of physical and chemical polymer-filler bonds on wet skid resistance of passenger car tire treads

Knowledge about the influence of the rubber – filler interactions on wet skid behavior of a tire tread is still insufficient in order to consciously develop new materials with improved wet skid performance. The rubber used for a tire tread is in fact a composite material whose dynamic properties can be adjusted over a relatively broad range by modification of the polymer – filler interface. Due to hydroxyl groups present on its surface, silica disposes of unique opportunities to control the chemistry of the polymer – filler interface. In order to achieve the above mentioned modification, different silane coupling agents must be applied. By changing the type of silane coupling agent, different interface morphologies can be obtained which lead to changes of material properties including wet skid resistance. Better understanding of one of the influencing factors, namely the polymer – filler interaction, and it's influence on wet skid resistance will help to answer the central question: "What type of polymer – filler bonds govern the wet skid phenomenon?".

In this paper, the effect of physical and chemical polymer – filler bonds on the dynamic properties including wet skid resistance will be discussed. In order to obtain different bond types, suitable silanes were synthesized. The influence of the different silane types on the other properties of the material will also be discussed.

Ernest Cichomski, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, T. V. Tolpekina, S. Schultz

University of Twente, Dept. of Elastomer Technology and Engineering,
Faculty of Engineering Technology, Enschede, the Netherlands

Wpływ wiązań fizycznych i chemicznych między polimerem a napętniaczem na właściwości antypoślizgowe bieżnika samochodu osobowego

Wiedza na temat wpływu interakcji pomiędzy elastomerem a napętniaczem na właściwości antypoślizgowe bieżnika jest w dalszym ciągu niewystarczająca aby w kontrolowany sposób projektować nowy materiał o lepszych osiągnięciach. Guma używana jako materiał bieżnika jest w rzeczywistości kompozytem, którego właściwości dynamiczne mogą być regulowane w relatywnie szerokim zakresie, poprzez modyfikacje interfezy polimer-napętniacz. Ze względu na grupy hydroksylowe obecne a jej powierzchni, krzemionka daje unikalne możliwości kontrolowania wyżej wymienionej interfezy. Modyfikacja interfezy polimer-napętniacz jest realizowana poprzez zastosowanie silanowych środków wiążących. Typ zastosowanego silanu decyduje o morfologii interfezy, a przez to także o właściwościach materiału łącznie z właściwościami antypoślizgowymi. Lepsze zrozumienie jednego z czynników wpływających na właściwości antypoślizgowe bieżnika, a mianowicie oddziaływań polimer-napętniacz pozwoli odpowiedzieć na kluczowe pytanie: "Jaki typ wiązań polimer-napętniacz ma większy wpływ na właściwości antypoślizgowe bieżnika?". Ten dokument będzie poświęcony wpływowi oddziaływań fizycznych i chemicznych między polimerem, a napętniaczem na właściwości antypoślizgowe bieżnika. W celu otrzymania odmiennych oddziaływań między polimerem a napętniaczem zostały zsyntezowane odpowiednie silany. Wpływ tych silanów na inne właściwości zostanie także omówiony.

Mariusz Siciński

Institute of Polymer & Dye Technology
Technical University of Lodz
12/16 Stefanowskiego Str, 90-924 Lodz

Chemical aspects of friction and wear in rubber-metal friction pair

The degree of tribochemical surface modification in rubber-metal friction pair was studied. The surface modification of metal counter-face and the transfer of metal ions into the surface layer of polymer sample were confirmed by TOF-SIMS, RBS and SEM-EDX techniques. It is commonly known that ions of multiple valency metals are poisonous towards rubber, catalyzing ageing of the material and thus significantly influencing its exploitation. An attempt was made to analyze quantitatively the process of the surface modification of both materials, determining working conditions and durability of rubber – metal friction pair. With confocal Raman spectroscopy the presence of FeS in the surface layer of Armco iron after friction against sulfur SBR vulcanizates was confirmed. FeS is known as an effective, and thus even its small amount can significantly affect rubber-metal tribological system.

The influence of the rubber degradation mechanism on friction and wear in rubber-metal pair was also investigated. The presence of long-lifetime free radicals generated in EPDM wear debris was confirmed with EPR technique. Such radicals are likely suspected to react with a metal surface during friction and form an organometallic complex which is responsible for wear of Armco iron counter-face.

Mariusz Siciński

Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Politechnika Łódzka
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Chemiczne aspekty tarcia i zużycia w węźle ciernym polimer-metal

Zbadano stopień tribochemicznej modyfikacji powierzchni współpracujących w ślizgowym kontakcie ciernym guma – metal. Metodami TOF-SIMS, RBS oraz SEM-EDX potwierdzono modyfikację powierzchni metalicznej, oraz obecność jonów metalu w warstwie wierzchniej niektórych z badanych elastomerów oraz ebonitu. Powszechnie wiadomo, że jony metali o zmiennej wartościowości działają niczym „trucizna” na gumę katalizując proces starzenia, i mają tym samym niebagatelny wpływ na jej właściwości eksploatacyjne. Technika konfokalnej spektroskopii Ramana potwierdziła w warstwie wierzchniej próbek z żelaza Armco obecność FeS, uformowanego wskutek długotrwałego kontaktu ciernego z siarkowymi wulkanizatami SBR. FeS uważany jest za efektywny środek smarny, i nawet jego niewielka ilość pozytywnie wpływa na parametry tribologiczne węzła ciernego guma-metal. Badano również wpływ mechanizmu degradacji materiału polimerowego na tarcie i zużycie pary cierniej guma – metal. Technika EPR potwierdziła obecność wolnych rodników w ścierze gumowym pochodzącym z wulkanizatów EPDM, które mogą być odpowiedzialne za tworzenie organometalicznych kompleksów prowadzących do zużycia powierzchni metalicznej z żelaza Armco.

Christian W. Karl | Deutsches Institut für Kautschuktechnologie E.V., Eupener Str. 33, 30519 Hannover, Germany

Wettability of elastomers: the influence of roughness and chemical heterogeneity on contact angle and surface energy

The characterization of solids by wetting experiments has attracted a lot of attention over many years. Wettability plays a very important role in the fields of adhesion, printing, cleaning and lubrication. It is difficult to have a physically and chemically inert, smooth, homogenous and rigid solid which is necessary to measure Young's contact angle.¹ The contact angle is influenced by surface patches having different chemical composition and the roughness of the surface.² Up to now, it has not been fully explained how physical the roughness and chemical heterogeneity, especially with isolated defects, affect the contact angle which is an important parameter to calculate the surface energy of solids.^{2-4,7} Little work has been done to correlate contact angle hysteresis with roughness parameters, such as fractal dimension and height profile data.⁵⁻⁶ The change of a contact angle at a certain roughness parameter has not yet been investigated. Only the mean roughness index represents a parameter which is widely used in literature to describe the roughness of a surface.⁸ Roughness analysis is necessary, because it influences the surface energy and friction behavior.^{9,11}

To address this issue, different smooth and rough elastomers, being chemically identical, were used as model systems, to investigate the influence of roughness and surface composition on contact angles, contact angle hysteresis and surface energy. To obtain surfaces with varying roughness, different vulcanization molds were employed. For roughness analysis, the method of Kamusewitz et al.¹⁰ was applied. Varnished elastomer composites with low-friction properties were analysed with respect to their chemical composition which influences contact angles. Advancing and receding contact angles and the correlation of hysteresis values with roughness parameters are reproducible. It is found that a rougher sample causes a rise in the contact angle hysteresis. An analysis of this effect gives further evidence of surface roughness on contact angle measurements allowing for an estimation of the equilibrium contact angle. Future work includes the investigation of new types of fillers and the compatibility of fillers with elastomers.

REFERENCES: 1. Marmur A.: *Annu, Rev Mater. Res.* 39, 473 (2009), 2. McHale G, 6. : *Langmuir* 23, 8200 (2007), 3. Stöckelhuber K. W., Das A., Jurk R., Heinrich G.: *Polymer* 51, 1954 (2010), 4. Owens D. K.: *J. of Appl. Polym. Sci.* 13, 1741 (1969), 5. Grythe K.F., Hansen F. K.: *Langmuir* 23, 6109 (2006), 6. Persson B. N. J., et al.: *J. of Phys. Condens. Matter*, 17, 1 (2005), 7. De Gennes P. G.: *Reviews of Modern Physics* 57, 3 (1985), 8. Palzer S., Hiebl C., Sommer K., et al.: *Chemie Ing. Technik*, 73, 1032 (2001), 9. Karl C. W., Busse L., Klüppel M., Giese U.: 9th Fall Rubber Colloquium (2010), 10. Kamusewitz H., Possart W., Paul D.: *Colloids and Surfaces A* 156, 271 (1999), 11. Busse L., Peter K., Karl C.W., Geisler H., Klüppel M.: *Wear*, 271, 1066 (2011), 12. Karl C. W., Klüppel M.: *Chem. Listy* 105, 233 (2011)

Christian W. Karl | Deutsches Institut für Kautschuktechnologie E.V., Eupener Str. 33, 30519 Hannover, Germany

Zwilżalność elastomerów: wpływ chropowatości i niejednorodności chemicznej na kąt zwilżania i energię powierzchni

Zwilżalność odgrywa istotną rolę jeśli chodzi o adhezję, druk, utrzymanie czystości i właściwości smarne powierzchni. Trudno uzyskać fizycznie i chemicznie nieaktywną, gładką, homogeniczną powierzchnię, aby dokonać pomiarów kąta zwilżania Young'a.¹ Na pomiar kąta zwilżania mają wpływ wtrącenia o różnorodnym składzie chemicznym i chropowatość powierzchni.² Dotychczas nie wyjaśniono w pełni jak chropowatość i niejednorodność chemiczna powierzchni (zwłaszcza obecność na niej odosobnionych defektów) wpływa na pomiar kąta zwilżania, który jest istotnym parametrem przy obliczaniu energii powierzchniowej ciał stałych.^{2-4,7} Przeprowadzono prace mające na celu ustalenie korelacji pomiędzy histerezą kąta zwilżania a parametrami chropowatości – rozmiarem fraktali i profilem wysokości.⁵⁻⁶ Zmiany kąta zwilżania dla poszczególnych parametrów chropowatości nie były dotychczas badane. Jedynie główny indeks chropowatości jest szeroko stosowany w literaturze do opisu powierzchni.⁸ Dokładna analiza chropowatości jest konieczna, ponieważ ma ona wpływ na energię powierzchniową i tarcie.^{9,11}

Aby przeanalizować to zagadnienie, jako modelowe próbki zastosowano gładkie i twarde elastomery identyczne chemicznie. Badano wpływ chropowatości i składu chemicznego powierzchni na kąt zwilżania, histerezą kąta zwilżania i energię powierzchni. Aby uzyskać próbki o różnej chropowatości zastosowano szereg form wulkanizacyjnych. Do analizy chropowatości zastosowano metodę opracowaną przez zespół Kamusewicz'a.¹⁰ Analizowano polakierowane próbki kompozytów elastomerowych o zmniejszonym tarciu w porównaniu do próbek, których powierzchnia chemiczna miała wpływ na kąt zwilżania. Stwierdzono, że bardziej chropowata powierzchnia powoduje wzrost histerezy kąta zwilżania. Przyszłe prace obejmą nowe typy napętniaczy i ich kompatybilność z elastomerami.

LITERATURA: 1. Marmur A.: *Annu, Rev Mater. Res.* 39, 473 (2009), 2. McHale G, 6. : *Langmuir* 23, 8200 (2007), 3. Stöckelhuber K. W., Das A., Jurk R., Heinrich G.: *Polymer* 51, 1954 (2010), 4. Owens D. K.: *J. of Appl. Polym. Sci.* 13, 1741 (1969), 5. Grythe K.F., Hansen F. K.: *Langmuir* 23, 6109 (2006), 6. Persson B. N. J., et al.: *J. of Phys. Condens. Matter*, 17, 1 (2005), 7. De Gennes P. G.: *Reviews of Modern Physics* 57, 3 (1985), 8. Palzer S., Hiebl C., Sommer K., et al.: *Chemie Ing. Technik*, 73, 1032 (2001), 9. Karl C. W., Busse L., Klüppel M., Giese U.: 9th Fall Rubber Colloquium (2010), 10. Kamusewicz H., Possart W., Paul D.: *Colloids and Surfaces A156*, 271 (1999), 11. Busse L., Peter K., Karl C.W., Geisler H., Klüppel M.: *Wear*, 271, 1066 (2011), 12. Karl C. W., Klüppel M.: *Chem. Listy* 105, 233 (2011)

**Kinga Bociong, Grażyna Janowska, Magdalena Włóka-Rupiewicz,
Władysław M. Rzymiski**

Technical University of Lodz, Institute of Polymer & Dye Technology,
90-924 Łódź, Stefanowskiego 12/16; e-mail: wladyслав.rzymiski@p.lodz.pl

Unconventional XNBR/CSM blends

Neutralisation of carboxyl and sulfo groups with metal oxide – donor of Me^{2+} ions, during heating of blends composed of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber (XNBR) and chlorosulfonated polyethylene (CSM; bound Cl content: 24, 29, 35 or 43 wt. %, resp. CSM24, CSM29, CSM35 or CSM43) in the presence of stearic acid increasing a hydrolysis of CSM chlorosulfo groups to sulfo ones, results in networks containing intraelastomer ionic crosslinks $^{\text{XNBR}}\text{R-CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)}$ $^{\text{(-)}\text{O-CO-R}^{\text{XNBR}}}$, small amount of interelastomer, covalent crosslinks $^{\text{XNBR}}\text{R-CO-O-SO}_2\text{-R}^{\text{CSM}}$ as well as interelastomer, ionic bridges of the structure $^{\text{XNBR}}\text{R-CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-SO}_2\text{-R}^{\text{CSM}}$. The properties of such cured XNBR/CSM blends, subject of patent notification, depend both on kind and amount of CSM and of Me^{2+} ion donor incorporated into blend.

The adhesion of the XNBR/CSM24, XNBR/CSM29 and XNBR/CSM35 blends, cured with 12 phr MgO to polyester fibres (PET) is for 15-25 % higher than adhesion of XNBR cured in the same manner. Contrary, an improvement of the adhesion to polyamide fibres (PA) was observed only when CSM29 was used. No improvement of adhesion to PA or PET fibres was found if the XNBR/CSM blends were cured with ZnO or $\text{Mg}(\text{OH})_2$, independently on kind of CSM used.

The XNBR/CSM43 blends (70/30 by wt.) cured with MgO are characterised by high tensile strength (> 25 MPa) and by lowered combustibility, as follows from determined increase of oxygen index (OI) from $\text{OI}=0,256$ for XNBR cured with MgO to $\text{OI}=0,349$ for the blends cured with 32 phr MgO, which is self-extinguishing material and self-extinguishes in air after 16 s, comparing to 129 s for XNBR cured with MgO.

**Kinga Bociong, Grażyna Janowska, Magdalena Włóka-Rupiewicz,
Władysław M. Rzymiski**

Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników,
90-924 Łódź, Stefanowskiego 12/16; e-mail: wladyслав.rzymiski@p.lodz.pl

Niekonwencjonalne mieszaniny XNBR/CSM

Zobojętnienie grup karboksylowych oraz sulfonowych tlenkiem metalu - donorem jonów Me^{2+} , podczas ogrzewania mieszanin karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (XNBR) z chlorosulfonowanym polietylenem (CSM; zawartość związanego Cl: 24, 29, 35 lub 43 % wag., odpowiednio CSM24, CSM29, CSM35 lub CSM43) w obecności kwasu stearynowego, ułatwiającego hydrolizę grup chlorosulfonowych CSM do sulfonowych, prowadzi do sieci przestrzennych zawierających jonowe mostki intraelastomerowe $^{\text{XNBR}}\text{R-CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-CO-R}^{\text{XNBR}}$, niewielką liczbę interelastomerowych mostków kowalencyjnych $^{\text{XNBR}}\text{R-CO-O-SO}_2\text{-R}^{\text{CSM}}$ oraz interelastomerowe, jonowe mostki o budowie $^{\text{XNBR}}\text{R-CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-SO}_2\text{-R}^{\text{CSM}}$. Właściwości tak usieciowanych mieszanin, przedmiot zgłoszenia patentowego, zależą zarówno od rodzaju i zawartości CSM w mieszaninie, jak też rodzaju i ilości wprowadzonego do niej donora jonów Me^{2+} .

Adhezja do włókien poliestrowych (PET) mieszanin XNBR z CSM24, CSM29 lub CSM35 (90/10 wagowo), usieciowanych 12 cz. wag. MgO jest o 15-25 % większa niż XNBR usieciowanego w ten sam sposób, natomiast poprawę adhezji do włókien poliamidowych (PA) stwierdzono jedynie w przypadku zastosowania CSM29. Nie stwierdzono natomiast zwiększenia adhezji do włókien PA i PET mieszanin XNBR/CSM usieciowanych ZnO lub $\text{Mg}(\text{OH})_2$, i to niezależnie od rodzaju CSM.

Mieszaniny XNBR/CSM43 (70/30 wag.) usieciowane tlenkiem magnezu charakteryzują się znaczną wytrzymałością (> 25 MPa) oraz zwiększoną odpornością na palenie, o czym świadczy wzrost indeksu tlenowego (OI) z $\text{OI}=0,256$ (XNBR usieciowany MgO) do $\text{OI}=0,349$ w przypadku mieszaniny usieciowanej 32 cz. wag. MgO, samowygazającej się w atmosferze powietrza po 16 s, podczas gdy czas konieczny do samowygazania XNBR usieciowanego MgO wynosi 129 s.

Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk

Institute of Chemical Organic Technology
West Pomeranian University of Technology Szczecin

Synthesis, technology and application of pressure-sensitive adhesives

Since their introduction on the market, pressure-sensitive adhesives (PSA) have been successfully applied in many industry fields. They are used in self-adhesive tapes, labels, protective films and sign and marking films as well as in dermal dosage systems for pharmaceutical applications and in biomedical electrodes. Three properties which are useful in characterizing the nature of pressure-sensitive adhesives are tack (initial adhesion), peel (adhesion) and shear (cohesion). The first measures the adhesive's ability to adhere quickly, the second its ability to resist removal by peeling, and the third its ability to hold in position when shearing forces are exerted. The performance of pressure-sensitive adhesives, such as tack, peel adhesion and shear strength are to a large degree determined by the molecular weight of polymer, polymerization method and especially by the type and quantity of the crosslinking agents added to the pressure-sensitive adhesives.

Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

Synteza, technologia i zastosowanie klejów samoprzylepnych

Kleje samoprzylepne znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Są one stosowane między innymi do wytwarzania taśm i etykiet samoprzylepnych, folii ochronnych oraz samoprzylepnych folii dekoracyjnych jak również wszelkiego rodzaju plastrów oraz elektrod biomedycznych. Trzy główne właściwości charakteryzują naturę klejów samoprzylepnych. Należą do nich tack (lepność, kleistość), adhezja przy odrywaniu oraz kohezja przy ścinaniu (wytrzymałość wewnętrzna spoiny klejowej). Tack charakteryzuje kleistość warstwy samoprzylepnej, adhezja charakteryzuje przyczepność kleju do różnorodnych materiałów, a kohezja wytrzymałość wewnętrzną kleju. Właściwości użytkowe klejów samoprzylepnych, takie jak tack, adhezja oraz kohezja zależą w decydującym stopniu od rodzaju polimeru stosowanego do produkcji klejów samoprzylepnych, jego ciężaru cząsteczkowego, sposobu polimeryzacji, a w szczególności oraz rodzaju i stężenia związku sieciującego dodanego do kleju samoprzylepnego.

Otmar Dobrowolski¹, Dariusz M. Bieliński^{1,2}, Leszek Stobiński^{3,4}

¹ Institute of Polymer & Dye Technology, Technical University of Lodz

² Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes,
Division of Elastomers & Rubber Technology

³ Institute of Materials Engineering, technical University of Warsaw

⁴ Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Warszawa

Tribological properties of elastomeric composites containing carbon black nanotubes

The influence of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) on physical properties (also tribological) of elastomeric composites containing MWCNTs, raw as well as chemical modified MWCNTs have been studied. Rubber composites were prepared using butadiene - acrylonitrile rubber (NBR) filled with 1 to 5 phr of MWCNTs. Sulphur crosslinking system was applied. MWCNTs morphology was observed with scanning electron microscopy (SEM). Composites morphology was analyzed using atomic force microscopy (AFM). Changes of friction force during time were determined with a steel block – on – rubber ring tribometer.

***Otmar Dobrowolski*¹, *Dariusz M. Bieliński*^{1,2}, *Leszek Stobiński*^{3,4}**

¹ Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka

² Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu

³ Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska

⁴ Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Właściwości tribologiczne kompozytów elastomerowych z udziałem nanorurek węglowych

Zbadano wpływ dodatku nanorurek węglowych na właściwości fizyczne, w ich liczbie również tribologiczne, kompozytów elastomerowych zawierających wielościennie nanorurki węglowe niemodyfikowane jak również poddane modyfikacji chemicznej. Zostały one sporządzone z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR), napełnionego wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNTs) w ilości od 1 do 5 cz. wag. / 100 cz. wag. NBR. Zastosowano siarkowy zespół sieciujący. Budowę MWCNTs obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Struktura kompozytów została zobrazowana za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM). Przebieg zmian siły tarcia w czasie pomiaru rejestrowano za pomocą tribometru wyposażonego w skojarzenie czarnej rolki gumowa – klocek stalowy płaski.

Rafał Anyszka, Dariusz M. Bieliński | Institute of Polymer and Dye Technology,
Technical University of Lodz, Stefanowskiego street 12/16, 90-924 Lodz

Influence of the surface modification of montmorillonite on thermal properties of silicone composites

Rubber materials due to its unique properties are indispensable in many areas of technology for over 150 years. High flexibility and high chemical resistance of rubber makes it unique among other materials. However, it is also not devoid of drawbacks. One of the most serious is its flammability. To solve this problem flame retardants are added to rubber mixes. They can be divided into two main groups: according to either their chemical or physical mechanism of action. The physical effect is based on creating of hard crust that impedes diffusion of oxygen and fuel, or releasing of physically adsorbed low molecular substances such as water. The chemical mechanism involves removing of free radicals, significantly decreasing the flame front. The use of active flame retardants involves the risk of releasing of toxic combustion products into the atmosphere. In recent years several studies have focused on the development and improvement of elastomer composites able to form a permanent ceramic shell which protects bulk of material against flames penetration. Such a structure enables effective fire protection solely based on passive mechanisms. The main recipient of such materials is the cable industry because of the need to maintain the operation of electrical installations in fire conditions. To obtain the expected mechanism it is necessary to use large amounts of mineral fillers forming a durable ceramic skeleton. It often makes some difficulties associated with low compatibility between solid phase and an elastomer matrix. The solution may be a modification of fillers surface due to increase its affinity to the continuous phase.

This study is focused on examining the impact of modification of montmorillonite surface with ammonium salts. Such filler was used in prototype silicon composites to check its influence on the mechanical properties of vulcanizates, vulcanization kinetics and susceptibility to ceramization under the influence of flame and elevated temperatures. Surface modification resulted in reduced values of the surface energy of fillers thus increasing their compatibility with the silicone matrix. It turned out that the addition of modified fillers significantly affect the course of vulcanization. It was also found that the ammonium salts act as plasticizers. The negative effect of using surface modified montmorillonite is increasing of total amount of combustible organic compounds which affect negatively on the formation of ceramic phases.

The work has been performed due to the financial support of European Union in the frame of Cohesion Fund, Project POIG.01.03.01-00-067/08-00. D.

Rafał Anyszka, Dariusz M. Bieliński | Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Wpływ modyfikacji cząstek montmoryllonitu na właściwości termiczne kompozytów z kauczuku silikonowego

Materiały gumowe pozostają od ponad 150 lat niezastąpione w wielu dziedzinach techniki. Wysoka elastyczność oraz duża odporność chemiczna zapewnia wyrobom gumowym wyjątkowe miejsce wśród materiałów użytkowych. Niestety, nie są one pozbawione również wad. Jedną z najpoważniejszych jest ich palność. Aby ją ograniczyć stosuje się związki uniepalniające. Można je podzielić na dwie zasadnicze grupy - o chemicznym i fizycznym mechanizmie działania. Na efekt fizyczny składa się tworzenie zgorzeliny utrudniającej dyfuzję tlenu i paliwa bądź uwalnianie fizycznie zaadsorbowanych niepalnych substancji małocząsteczkowych np. wody. Natomiast chemiczne reakcje polegają na „zmiataniu” wolnych rodników znacznie zwiększających front płomienia. Zastosowanie aktywnych antypirenow nieśie za sobą niebezpieczeństwo uwalniania do atmosfery toksycznych produktów spalania mogących znacznie utrudnić opanowanie pożaru. Dlatego w ostatnich latach szereg badań koncentruje się wokół opracowywania i udoskonalania elastomerowych kompozytów tworzących w warunkach pożaru trwałą ceramiczną skorupę chroniącą przed przedostaniem się płomieni. Ze względu na specyfikę oczekiwanego mechanizmu niezbędne jest stosowanie dużej ilości napętniaczy mineralnych tworzących trwałe szkielet ceramiczny w omawianych materiałach. Stwarza to trudności związane z niską kompatybilnością pomiędzy stałą fazą ceramiczną a matrycą elastomerową. Rozwiązaniem może okazać się zastosowanie napętniaczy poddanych modyfikacji powierzchniowej celem zwiększenia ich powinowactwa z fazą ciągłą.

W niniejszej pracy zbadano wpływu modyfikacji powierzchni montmoryllonitu solami amoniowymi zastosowanego w prototypowych kompozytach silikonowych na ich właściwości mechaniczne, kinetykę wulkanizacji oraz podatność do ceramizacji. Okazało się, iż dodatek modyfikowanych napętniaczy znacząco wpływa na przebieg wulkanizacji a zastosowane do niej związki organiczne wykazują działanie zbliżone do plastyfikatora. Modyfikacja powierzchniowa poskutkowała również zmniejszeniem wartości energii powierzchni napętniaczy zwiększając tym samym ich kompatybilność z matrycą silikonową. Negatywnym efektem wynikającym ze stosowania montmoryllonitu modyfikowanego powierzchniowo jest zwiększenie sumarycznej ilości palnych związków organicznych niewpływających pozytywnie na powstawanie fazy ceramicznej.

Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu Unii Europejskiej w ramach Funduszu Spójności poprzez projekt POIG.01.03.01-00-067/08-00.

Maria Rajkiewicz^a, Ludomir Ślusarski^b

^a Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes,
Division of Elastomers & Rubber Technology

^b Institute of Polymer & Dye Technology, Technical University of Lodz
piastow@impib.pl

Multilayer textile-rubber products

Textile-rubber goods are of strategic for the country economy. The textile-rubber goods, in which textiles are a main constituent, are designed to take advantage of textile reinforcing properties and resistance of rubber coating to operating and environmental conditions. Besides properties of both bonded materials the durability of these goods is determined to the same degree by adhesion between both materials. In production processes and research projects increase of bond strength between synthetic fibers and elastomers is usually achieved by impregnation of cords or textiles in the RFL bath. A modern, less awkward and recently developed way is incorporation into rubber compounds special chemicals called adhesion promoters. In 2004 Rubber Research Institute (Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes at the presence) was granted the patent No. 187856 " Method of bonding textiles to rubber without impregnation".

Also poster on this subject is presented:

**P- 22 | Maria Rajkiewicz, Urszula Ostaszewska, Agnieszka Mikołajska
Zdzisław Turliński
"Technology of production textile rubber goods"**

Maria Rajkiewicz^a, Ludomir Ślusarski^b

^aInstytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników,
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

^bPolitechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników
piastow@impib.pl

Wielowarstwowe wyroby tkaninowo-gumowe

Wyroby tkaninowo-gumowe mają strategiczne znaczenie dla gospodarki. W wyrobach tkaninowo-gumowych, w których tkaniny gumowane stanowią główny element, wykorzystuje się wzmacniające właściwości tkaniny oraz odporność powłoki gumowej na warunki pracy i wpływ środowiska. Trwałości tych wyrobów na równi z właściwościami obu łączonych materiałów decyduje adhezja między nimi. W praktyce produkcyjnej i w pracach badawczych zwiększenie wytrzymałości połączenia włókien chemicznych z elastomerami osiąga się stosując impregnację adhezyjną kordów lub tkanin w kąpielach RFL.

Nowszym, mniej kłopotliwym i rozwijanym ostatnio sposobem jest wprowadzenie bezpośrednio do mieszanki kauczukowej specjalnych substancji zwanych promotorami adhezji. W 2004 roku Instytut Przemysłu Gumowego (obecnie Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników) uzyskał patent nr 187854 na „Bezimpregnacyjny sposób łączenia materiałów tekstylnych z gumą”.

Prezentowany jest również plakat na ten temat:

P-22 | Maria Rajkiewicz, Urszula Ostaszewska, Agnieszka Mikołajska

Zdzisław Turliński

“Technologia wytwarzania wyrobów tkaninowo-gumowych”

Joanna Ryszkowska | Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering, 02-507 Warsaw, 141 Woloska street

Phase structure of polyester-urethanes for biomedical applications

For many years now polyurethanes have been the subject of scientific researches due to their usefulness in medicine. The investigations focused on the improvement of the properties of these materials. The most frequent way to achieve this or to obtain required properties was the modification of chemical constitution or modification via introducing a proper filler into the polymer. However, it is very seldom that modification attempts are made as to their supermolecular structure. The basis of such a modification is to know the relationship between their chemical constitution and the parameters describing their supermolecular structure. The properties of polyurethane materials in respect of their domain phase structure can be modified through the change in the shape and size of structure elements, formed by the two kinds of segments, and via the change in their mutual configuration. In the polyurethanes containing over 15% mass of rigid segments a part of hard domains is dispersed in the soft phase while another part is forming oval and pseudo-spherulite agglomerates. A considerable number of hard domains in these agglomerates can be hydrogen bonded. Hence, a thesis has been proposed that hard phase agglomerates and soft phase ones alike e.g. spherulites can affect the physical properties of polyurethane materials.

The subject of research presented here were polyester-urethanes containing different length rigid segments obtained from cycloaliphatic isocyanates. In order to conduct a detailed analysis of the influence of morphology changes on biological properties of polyester-urethanes from cycloaliphatic rigid segments, the features of their surface were examined. To this end the following were applied: wetting angle analysis, infrared spectroscopy, and atomic force microscopy. The structure of these polymers was described using differential scanning calorimetry. Also, biological examinations were carried out to evaluate biocompatibility.

An increase in the length of rigid segments and in consequence their number in PU mass brings about a growth of size of hard domain agglomerates of the materials. In the agglomerates of hard domains, as shown in AFM pictures, created from longer rigid segments, the participation of flexible segments dispersed in them is higher. The analysis of relationship between the volume share of hard domain agglomerates and the test results of biocompatibility permitted to explain the highly favourable increase in proliferation and biocompatibility in the polyurethane containing 48% vol. of rigid segments.

In this polyurethane a phase inversion occurred in result of which a part of its matrix was played by the hard phase, while dispersed soft phase acted as a filler.

Joanna Ryszkowska | Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej
02-507 Warszawa, ul. Wołoska 141

Struktura fazowa poliestrouretanów do aplikacji biomedycznych

Poliuretany są od wielu lat przedmiotem badań naukowych, ze względu na ich przydatność w medycynie. Badania koncentrują się na poprawie właściwości tych materiałów. Poprawę lub konkretne pożądane właściwości uzyskuje się najczęściej poprzez modyfikację budowy chemicznej lub wprowadzenie do polimeru odpowiedniego napętniacza, natomiast niezmiernie rzadko podejmowane są próby modyfikacji ich struktury nadcząsteczkowej. Podstawą takiej modyfikacji jest poznanie zależności pomiędzy ich budową chemiczną a parametrami opisującymi ich strukturę nadcząsteczkową. Właściwości materiałów poliuretanowych ze względu na ich strukturę fazową o charakterze domenowym, można modyfikować poprzez zmianę kształtu i rozmiaru elementów struktury utworzonych przez oba rodzaje segmentów oraz zmianę ich wzajemnego rozmieszczenia. W poliuretanach zawierających powyżej 15% mas. segmentów sztywnych część domen twardych jest rozproszona w fazie miękkiej, a część tworzy aglomeraty w postaci owali i pseudosferolitów. Znaczna ilość domen twardych w tych aglomeratach może być połączona wiązaniami wodorowymi. Dlatego też postawiono tezę, że aglomeraty w fazie twardej podobnie do aglomeratów w fazie miękkiej, np. sferolitów, mogą mieć wpływ na właściwości fizyczne materiałów poliuretanowych.

Przedmiotem badań zawartych w niniejszej pracy były poliestrouretany zawierające segmenty sztywne o różnej długości otrzymane z cykloalifatycznych izocyjanianów. Aby przeanalizować szczegółowo wpływ zmian morfologii na właściwości biologiczne poliestrouretanów z cykloalifatycznych segmentów sztywnych zbadano cechy ich powierzchni. Do badań tych zastosowano: analizę kąta zwilżania, spektroskopię w podczerwieni i mikroskopię sił atomowych. Strukturę tych polimerów opisano z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej. Aby ocenić biogodność wykonano także badania biologiczne.

Wzrost długości segmentów sztywnych i w konsekwencji ich ilości w masie PU powoduje zwiększenie rozmiarów aglomeratów domen twardych tych materiałów. W aglomeratach domen twardych, widocznych na obrazach AFM, powstałych z dłuższych segmentów sztywnych zwiększa się udział rozproszonych w nich segmentów giętkich. Analiza zależności pomiędzy udziałem objętościowym aglomeratów domen twardych a wynikami testów biogodności umożliwiła wyjaśnienie bardzo korzystnego wzrostu proliferacji i bioaktywności dla poliuretanu zawierającego 48,5 % obj. segmentów sztywnych. W poliuretanie tym doszło do inwersji faz, w konsekwencji czego rolę osnowy tego poliuretanu pełniła faza twarda, a rolę napętniacza rozproszona faza miękka.

Bartłomiej Wasniewski

Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering
02-507 Warsaw, 141 Woloska street

Polycarbonate-urethane nanocomposites for biomedical applications

Polyurethane elastomers (PURs) are commonly used as materials for biomedical applications. Regarding their properties such as tensile strength, durability, abrasive wear and biocompatibility they can be used as permanent implants. Depending on substrates there is a possibility to produce polyurethanes with a higher resistance to hydrolysis, oxidation and enzymatic degradation. Many of the PURs have sufficiently high properties without any further modification. Nowadays more popular are nanocomposites on polymer matrix. Thanks to nanosize only a small amount (up to a few % of matrix weight) of a filler allows to significantly increase many favored properties. Unfortunately, some of the ill-favored properties become higher too, such as abrasive wear, for instance.

In this work polycarbonate-urethane (PCUR) matrix nanocomposites were produced with the use of nanosilica particles. For PCUR, polycarbonate diols with different molecular weight were used respectively 1534 and 1750 Da. The density, hardness, abrasive wear, tensile strength, Young modulus and elasticity of the obtained materials were examined. For creep resistance dynamic thermal analyzer Q800 TA Instruments was used. Glass and degradation temperature was determined with Scanning Differential Calorimeter (DSC Q1000) and Thermo gravimeter (TGA Q500) respectively. Free Surface Energy with its components (polar and dispersive) were determined with pocket goniometer PG-X.

*This work is funded under the National Centre for Research and Development project
NR15 002810*

Bartłomiej Waśniewski

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej
02-507 Warszawa, ul. Wołoska 141

Nanokompozyty poliuretanowęglanowe do zastosowań biomedycznych

Elastomery poliuretanowe (PURs) są powszechnie stosowane jako materiały do zastosowań biomedycznych. Dzięki swoim właściwościom takim jak wysoka wytrzymałość na rozciąganie, niskie zużycie ścierne i biokompatybilność mogą być wykorzystywane w implantach długoterminowych. W zależności od zastosowanych substratów istnieje możliwość wytworzenia poliuretanów o podwyższonej odporności na degradację hydrolityczną, enzymatyczną oraz utlenianie. Wiele PURs ma wystarczająco wysokie właściwości bez dodatkowych modyfikacji. Obecnie popularne stały się nanokompozyty na osnowie polimerowej. Dzięki zastosowaniu nanocząstek jedynie niewielkie ilości (do kilku % masy osnowy) napętniacza pozwala znacznie zwiększyć wiele właściwości. Niestety niektóre z nich jak na przykład zużycie ścierne wzrastają co ma niekorzystny wpływ na ich aplikacyjność.

W ramach pracy wytworzono nanokompozyty na osnowie poliwęglano-uretanowej (PCUR) z użyciem nanocząstek dwutlenku krzemu. Do wytworzenia kompozytów użyto oligowęglanodioli o różnej masie cząsteczkowej, odpowiednio 1534 i 1750 Da. Oceniono gęstość, twardość, zużycie ścierne, odbojność, wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga. Odporność na pękanie oceniono z zastosowaniem termicznej analizy dynamicznych właściwości mechanicznych przy użyciu urządzenia DMA Q800 firmy TA Instruments. Oceniono również temperaturę zeszklenia oraz degradacji wytworzonych materiałów z użyciem odpowiednio różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC Q1000) oraz termograwimetru (TGA Q500). Wyznaczono również swobodną energię powierzchniową wraz z jej składowymi (polarną i dyspersyjną) z użyciem goniometru przenośnego PG-X.

*Niniejsza praca jest finansowana z funduszy Narodowego Centrum Badań i Rozwoju
nr umowy NR15 002810*

Sylvia Krzemińska^{*)}, Władysław M. Rzymiski^{**)}

^{*)} Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Department of Personal Equipment, Wierzbowa 48, 90-133 Łódź, e-mail: sykrz@ciop.lodz.pl

^{**)} Technical University of Łódź, Institute of Polymer and Dye Technology, Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź; e-mail: rzymiski@p.lodz.pl

Assessment of barrier properties of selected elastomers containing fillers

Barrier properties characterizing the resistance of materials to permeation by liquid chemicals are assessed on the basis of experimentally determined breakthrough time in which the specific substance permeates to the other side of the material membrane. Such resistance depends in various ways on elastomer structure, including its cross-linking density, thermodynamic affinity of the solvent permeating through the elastomer, presence of fillers and the conditions of the material and solvent interaction.

The paper presents the results of research concerning the effect of conventional reinforcing fillers, as well as a nanofiller of the layered aluminosilicate type on barrier properties of butyl rubber (IIR) and hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber (HNBR) against liquid organic solvents with different thermodynamic affinities to elastomer, which are frequently used at industrial worksites.

Introduction of conventional reinforcing fillers (N550, N300 type carbon black or silica Ultrasil VN3) into IIR or HNBR causes differentiation of barrier properties from those of the material samples containing no fillers. In the case of a polar solvent permeating the non-filled material at lower speed (butyl acetate), only N 550 carbon black caused a significant improvement of resistance to permeation (from 130 to 199 min). On the other hand, the same conventional fillers used in HNBR resulted in only 15-25 % increase of the originally long breakthrough time of a slowly permeating non-polar solvent (cyclohexane) with low thermodynamic affinity to rubber.

Introduction of a layered aluminosilicate nanofiller (bentonite - Nanofil 15) into the tested elastomers improves their barrier properties against a larger number of solvents than in the case of conventional fillers used. However, like in the case of elastomers containing conventional fillers, the increases of breakthrough time are more visible for the solvents permeating non-filled materials with lower velocity. The results of the tests indicate that there is an optimum level of nanofiller content (2.5 phr for HNBR and 15 phr for IIR), which allows to obtain improved barrier properties against the selected solvents. The results of the study confirm our earlier observations concerning the complex character of permeation of liquids through cured elastomer membranes under disequilibrium conditions.

Sylwia Krzemińska^{*)}, Władysław M. Rzymiski^{**)}

^{*)} CIOP – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych, sykrz@ciop.lodz.pl

^{**)} Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Badania właściwości barierowych wybranych elastomerów zawierających napętniacze

Właściwości barierowe charakteryzujące odporność materiałów na przenikanie ciekłych substancji chemicznych określa się na podstawie wyznaczonego eksperymentalnie czasu przebiccia błony materiału przez daną substancję. Odporność ta w zróżnicowany sposób zależy od struktury elastomeru, w tym gęstości jego sieci przestrzennej, podobieństwa termodynamicznego rozpuszczalnika przenikającego przez usieciowany elastomer, obecności napętniaczy oraz warunków kontaktu materiału z rozpuszczalnikiem.

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu konwencjonalnych napętniaczy wzmacniających oraz nanonapętniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych na właściwości barierowe wulkanizatów kauczuku butylowego (IIR) i uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) wobec rozpuszczalników organicznych stosowanych często na stanowiskach pracy w przemyśle.

Wprowadzenie konwencjonalnych napętniaczy wzmacniających (sadza N550, N300 lub krzemionka Ultrasil VN3) do IIR lub HNBR powoduje zróżnicowanie ich właściwości barierowych w porównaniu do próbki bez napętniacza. W przypadku rozpuszczalnika polarnego przenikającego z mniejszą szybkością (octan butylu) przez wulkanizat nienapętniony, jedynie dodatek sadzy N 550 znacząco poprawiał odporność na przenikanie (z 130 do 199 min). Natomiast zastosowanie tych samych napętniaczy do HNBR prowadziło do zwiększenia jedynie o około 15-25 % i tak długiego czasu przebiccia materiału przez wolno przenikający niepolarny rozpuszczalnik (cykloheksan) o małym podobieństwie termodynamicznym do kauczuku.

Wprowadzenie nanonapętniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych (bentonit Nanofil 15) do badanych elastomerów poprawia ich właściwości barierowe względem większej liczby rozpuszczalników niż w przypadku zastosowania napętniaczy konwencjonalnych. Jednakże zwiększenie czasu przebiccia, podobnie jak w przypadku elastomerów zawierających napętniacze konwencjonalne, jest bardziej widoczny względem tych rozpuszczalników, które przenikają z mniejszą prędkością przez materiały niezawierające napętniacza. Wyniki badań wskazują, że występuje optymalny poziom zawartości nanonapętniacza (2,5 cz. wag. w przypadku HNBR i 15 cz. wag. w przypadku IIR) pozwalający uzyskać poprawę właściwości barierowych wobec wybranych rozpuszczalników. Wyniki badań potwierdzają wcześniejsze obserwacje o złożonym charakterze przenikania cieczy przez błony usieciowanych elastomerów, przebiegającym w warunkach nierównowagowych.

Maria Rajkiewicz ¹, Krzysztof Bajer ²

¹Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

m.rajkiewicz@ipgum.pl

²Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu

k.bajer@impib.pl

Biodegradable thermoplastic starch

Thermoplastic starch (TPS) was prepared by co-extrusion with glycerol and used for manufacture biodegradable composites by compounding with poly(butylene terephthalate) (PBT).

The TPS and the TPS/PEA composites were studied for structure by FTIR spectroscopy. The mechanical properties of the products were also detected. The composites consisted of two non miscible phases and showed ability to biodegradation under action of amyloglucosidase. The methods for modification of starch were briefly reviewed.

Also poster on this subject is presented:

P-23 | Maria Rajkiewicz, Agnieszka Mikołajska, Zdzisław Turlinowski
"Biodegradable composites of thermoplastic starch"

Maria Rajkiewicz¹, Krzysztof Bajer²

¹Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie
m.rajkiewicz@ipgum.pl

²Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
k.bajer@impib.pl

Biodegradowalna skrobia termoplastyczna

Skrobię termoplastyczną (TPS) z plastyfikatorem (gliceryną) otrzymaną w procesie wyłaczania zastosowano do wytwarzania biodegradowalnych kompozytów z poliestrem alifatycznym (PEA).

Scharakteryzowano właściwości fizyczne TPS i kompozytów TPS/PEA oraz strukturę metodami SEM, WAXS oraz spektrofotometrii FTIR. Oznaczono odporność kompozytów skrobiowych na działanie amyloglukozydazy. Dokonano przeglądu metod przerobu skrobi.

Prezentowany jest również plakat na ten temat:

P-23 | Maria Rajkiewicz, Agnieszka Mikołajska, Zdzisław Turlński
"Biodegradowalne kompozyty skrobi termoplastycznej"

Grzegorz Parys¹, Dariusz Bieliński^{1,2}, Hieronim Szymanowski³

¹ Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes, Division of Elastomers & Rubber Technology, Harcerska 30, 05-820 Piastow, ² Institute of Polymer & Dye Technology, Technical University of Lodz, Stefanowskiego 12/16, 90-924 Lodz, ³ Institute of Material Engineering, Technical University of Lodz, Stefanowskiego 1/15, 90-924 Lodz

Surface modification of fillers

The first part of the work was devoted to optimization the impregnation of natural fibers like flax, hemp, jute, cotton or sisal with water glass, and to study the influence of the modification on properties of rubber-fiber composites. Mixing of polar natural fibers with nonpolar rubber matrix usually results in final products of high inhomogeneity. The problem can be solved by modification of the fiber surface. The fibers were subjected to dipping in 20, 40 or 60% water solution of sodium silicate (so called water glass). Infrared spectra and surface energy measurements confirmed the surface modification of fibers had took place. FT-IR spectra contain absorption peaks originating from water glass, whereas the surface energy, especially its polar component, significantly decreased, what can be associated with hydrophobisation of fiber surface. The most prone to the modification showed to be flax and hemp.

The rubber mixes, based on acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) were elaborated to study mechanical and tribological, as well as flammability of rubber-filler composites.

In the second part of the work the surface modification of N 330 carbon black with 1,3-butadiene low temperature plasma was studied. The treatment was carried out in rotating reactor, enabling regulation of time and monomer dose, applying RF plasma of power 20, 50, 100 or 200 W, during 5 min. Four different regimes of treatment were tested and namely: 1. Ar plasma activation, without monomer, 2. plasma activation in 1,3-butadiene, 3. Ar plasma activation + blow with 1,3-butadiene and 4. plasma activation in 1,3-butadiene + blow with 1,3-butadiene. The surface composition of carbon black before and after treatment was studied with secondary ion mass spectroscopy (SIMS). Changes to the surface energy of carbon black due to the treatment was also determined. It looks like butadiene molecules grafted onto the surface of filler particles, what is demonstrated by the increase of hydrocarbon fragments present in SIMS spectra. The treatment also results in the increase of surface energy, especially its polar component, the most probably originating from the post treatment oxidation. This secondary effect can be reduced applying RF plasma power not exceeding 50 W. In this case short butadiene molecules are present on the carbon black surface. Compositions of rubber mixes for studying the influence of the modification on properties of rubber vulcanizates containing the plasma modified carbon black were elaborated.

Grzegorz Paryś¹, Dariusz Bieliński^{1,2}, Hieronim Szymanowski³

¹ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, O/Z Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów, ² Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, ³ Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź

Modyfikacja powierzchni napętniaczy

Celem pierwszej części pracy było zbadanie wpływu modyfikacji włókien naturalnych, takich jak len, konopie, juta, bawełna czy sizał, stosowanych jako napętniacze mieszanek kauczukowych, oraz określenie w jaki sposób modyfikacja ta wpływa na właściwości mieszanek i wulkanizatów NBR.

Mieszanie polarnych włókien naturalnych z niepolarną matrycą polimerową powoduje brak kompatybilności kompozytu. Rozwiązaniem tego problemu może być modyfikacja powierzchni włókien naturalnych za pomocą szkła wodnego. Włókna naturalne poddano „mokrej” modyfikacji w 20, 40 lub 60%, wodnym roztworze krzemianu sodowego (tzw. szkło wodne).

Badania powierzchni włókien metodą spektroskopii w podczerwieni oraz kąta zwilżania potwierdziły zajście modyfikacji. W widmach FT-IR obecne są pasma absorpcji pochodzące od szkła wodnego, natomiast energia powierzchni, szczególnie jej składowa polarna uległy znaczącemu obniżeniu, świadcząc o hydrofobizacji powierzchni włókien. Najbardziej podatne na modyfikację okazały się włókna lnu i konopi. Opracowano składy mieszanek gumowych, do których zostaną wprowadzone zmodyfikowane włókna.

W drugiej części pracy przeprowadzono modyfikację powierzchni sadzy N 330 w plazmie niskotemperaturowej z 1,3-butadienu. Do modyfikacji wykorzystano reaktor rotacyjny z możliwością dozowania monomeru, stosując plazmę niskotemperaturową (RF) o mocy 20, 500, 100 lub 200 W, w czasie 5 minut. Zostały wykonane cztery warianty modyfikacji różniące się sposobem aktywacji plazmy i wprowadzania monomeru: 1. plazma w argonie, 2. plazma w butadienie, 3. plazma w argonie + butadienu, 4. plazma w butadienie + butadienu.

Skład warstwy powierzchniowej sadzy przed i po modyfikacji oznaczono za pomocą spektroskopii mas jonów wtórnych (SIMS). Zbadano zmianę energii powierzchni cząstek napętniacza w następstwie modyfikacji. W wyniku modyfikacji na powierzchni sadzy szczepią się cząsteczki butadienu, na co wskazuje wzrost ilości fragmentów węglowodorowych. Obróbka skutkuje również wzrostem energii powierzchni sadzy, przede wszystkim w wyniku wzrostu składowej polarnej, co może być przejawem utleniania. Utlenianie, najprawdopodobniej zachodzące jako efekt wtórny można ograniczyć nie przekraczając mocy wyładowania plazmowego rzędu 50 W. W takim przypadku na powierzchni sadzy szczepią się krótkie cząsteczki. Przygotowano składy mieszanek gumowych do których zostanie wprowadzona sadza poddana modyfikacji.

Alessandro Gallo

F.lli MARIS spa
info@mariscorp.com

Continuous rubber recycling, using a co-rotating twin screw extruder

Maris company, which has been manufacturing co-rotating twin screw extruders since 1962, entered the field of rubber processing more than ten years ago, when this kind of machine began to be applied to rubber compounding, trying to change, with a new and more modern system, the old philosophy of batch production, introducing several advantages, such as an easier quality reproducibility, a full automation, a much lower energy consumption.

The experience gained in this field allowed Maris to conceive and develop a new technology to support the industry of rubber in the management of a big problem of this material: the impossibility to re-process it, which nowadays forces producers to the disposal of scraps and waste products, and prevents the recycling of rubber post-consumer items.

In fact the process in discussion, also based on the twin screw extruder, is able to devulcanize the cured rubber, restoring its plasticity, and allowing to process it again. It is based on a purely thermo-mechanical method, making no use of any chemical agent. The recycled material can be re-used as a raw material: it can be blended with virgin rubber (up to 50%), without significant loss of mechanical properties, or used alone, for less demanding applications.

This process has been tested and optimized for different kinds of elastomers, such as NR, IR, NBR, SBR, EPDM. Beyond the mechanical and rheological performance of the reclaimed material, the chemical modifications it underwent during the process have been explored, by means of techniques such as NMR, FTIR, and extraction with solvent. In this way it has been possible to demonstrate a yield of 70 – 80 % for the devulcanization process, a low level of degradation of the polymer chains, compared to thermo-chemical processes, and the absence of elastomer oxidation.

Alessandro Gallo

F.lli MARIS spa

info@mariscorp.com

Recykling gumy przy użyciu dwuślimakowych wyciączarek współbieżnych

Firma Maris, która od 1962 roku zajmuje się produkcją wyciączarek dwuślimakowych współbieżnych, jest również obecna w sektorze gumowym od ponad dziesięciu lat, kiedy to tego rodzaju urządzenia zaczęły być stosowane do compoundingu gumy, próbując zastąpić starą metodę produkcji periodycznej, nowym i bardziej nowoczesnym systemem, wprowadzając szereg zalet, takich jak łatwiejsza powtarzalność jakości, pełną automatykę oraz dużo niższe zużycie energii.

Doświadczenie zdobyte w tej dziedzinie pozwoliły firmie Maris do tworzenia i rozwijania nowych technologii w celu wsparcia przemysłu gumy w radzeniu sobie z dużym problemem jaki sprawia ten materiał: niemożność ponownego przetworzenia, która obecnie zmusza producentów do zagospodarowywania odpadów produkcyjnych, a także uniemożliwia recykling odpadów użytkowych.

W rzeczywistości proces o którym mowa, prowadzony również w oparciu o wyciączarkę dwuślimakową, jest w stanie zdewulkanizować gumę, przywracając jej plastyczność, i pozwalając na powtórne przetworzenie. Jest on oparty na metodzie wyłącznie termomechanicznej, dzięki czemu nie korzysta z żadnych środków chemicznych. Materiały pochodzące z recyklingu mogą być ponownie wykorzystane jako surowiec: mogą być mieszane z czystym kauczukiem (do 50%), bez znaczącej utraty właściwości mechanicznych, lub stosowane samodzielnie, dla mniej wymagających aplikacji.

Proces ten został przetestowany i zoptymalizowany pod kątem różnego rodzaju elastomerów (NR, IR, NBR, SBR, EPDM). Poza właściwościami mechanicznymi i reologicznymi recyklowanych materiałów, podczas procesu zostały zbadane również modyfikacje chemiczne za pomocą takich technik jak NMR, FTIR, czy ekstrakcja w rozpuszczalniku. W ten sposób udało się wykazać efektywność procesu dewulkanizacji na poziomie 70-80%, niski poziom degradacji łańcuchów polimerowych, oraz w porównaniu do procesów termochemicznego braku utleniania elastomeru.

Thomas Malzahn

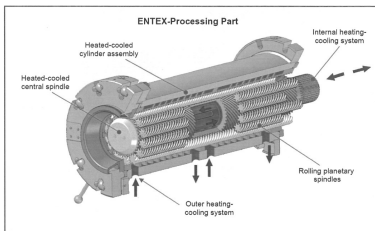
ENTEX Rust & Mitschke GmbH

Continuous processing of rubber compounds by means of the planetary roller extruder

At the beginning plastics have been compounded exclusively discontinuously. This happened for example in heating/cooling blending combinations. However, by this discontinuous compounding the material was subject to constant fluctuations in quality caused by the indifferent dwell times. Therefore, at the beginning of the Sixties, the trend to continuous compounding processing ensued, e.g. co-kneader, twin screw and planetary roller extruder.

More than 50 years ago, Mr. Wittrock of Messrs. Chemische Werke Hüls AG, nowadays Evonik, has invented the planetary roller extruder which found initially application in the PVC-calender industry. Since the Eighties ENTEX have consequently developed and perfected this process. By initiation of the heat transfer by means of pressurized water and an ameliorated construction of the cooling channels enabling a product-close temperature guidance and therefore having decisively influenced the heat transfer, this system has also been accepted more and more in other fields of application.

Today, the planetary roller extruder is not longer only the classic compounding aggregate for the PVC industry, but covers the whole bandwidth of the compounding and reaction technology. The planetary roller extruder is used in the **Plastic Industry** – e.g. all kinds of PVC formulations, ABS, TPO, TPU, filled polyolefines, Prepex, processing of caoutchouc, elastomer adhesives, etc., **Colour Industry** – e.g. epoxy-, polyester-, acrylic and similar lacquers, **Chemical Industry** – e.g. blends with endothermic and exothermic reactions **Food Industry** – e.g. cacao – sugar – dispersion, special malts **Pharmaceutical Industry** – e.g. pelletizing of hydrophobic and lipophil active ingredients **Specjal applications** – e.g. sludge compounding, WPC Wood Plastic Composite



Picture 1: Sectional drawing of a roller cylinder

Thomas Malzahn

ENTEX Rust & Mitschke GmbH

Proces ciągłego przetwarzania gumy w wyciarkarce planetarnej

Początkowo tworzywa sztuczne przetwarzano jedynie w sposób periodyczny, zwłaszcza jeśli występowały etapy ogrzewania/chłodzenia przy sporządzaniu mieszanin. Jednakże taki sposób postępowania powodował ciągłe zmiany ich jakości ze względu na zmienny czas mieszania. Z tego powodu, na początku lat sześćdziesiątych rozpoczęto produkcję urządzeń umożliwiających przetwórstwo w sposób ciągły – mieszarek, wyciarkarek dwuślimakowych i planetarnych.

Ponad 50 lat temu Wittrock z Messrs. Chemische Werke Hüls AG, obecnie Evonik, wynalazł wyciarkarkę planetarną, która początkowo znalazła zastosowanie do kalandrowania PVC. Od lat osiemdziesiątych ENTEX rozwijał i usprawniał ten proces. Stopniowo produkowane urządzenia znajdowały coraz więcej zastosowań, zwłaszcza dzięki zastosowaniu do regulowania temperatury wody pod ciśnieniem i poprawieniu konstrukcji kanałów chłodzących. Nowoczesna konstrukcja zapewnia ścisłą kontrolę temperatury przetwórstwa.

Obecnie, wyciarkarka planetarna nie jest urządzeniem przeznaczonym jedynie dla PVC, ale stanowi odpowiedź na wymagania związane z przetwórstwem wielu innych materiałów. Znajduje zastosowanie w:

przetwórstwie tworzyw sztucznych – np. mieszanki PVC, ABS, TPO, TPU, napętlone poliolefiny, Prepex, przetwórstwo kauczuku, produkcja elastomerycznych materiałów samoprzylepnych, itp.

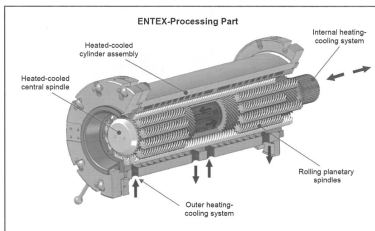
produkcji farb i lakierów – np. emalie epoksydowe, poliestrowe, czy akrylowe

przemysle chemicznym – np. do sporządzania mieszanin, którym towarzyszą procesy endo- lub egzotermiczne

przemysle spożywcym – np. dyspersje kakao-cukier, specjalne stody

przemysle farmaceutycznym – np. do tabletkowania hydrofobowych i lipofilowych składników leków

zastosowaniach specjalnych – np. obróbka osadów, kompozyty drzewno-tworzywowe (*eng. WPC Wood Plastic Composite*)



Rysunek 1: Przekój cylindra wyciarkarki planetarnej

Robert Kobel-Bryk

Schill+Seilacher „Struktol“ AG – Hamburg, Germany

How to improve processing and boost physical properties in peroxide cured polymers

The concept of a new double functional material class is presented. The new material covers both, improved processing and improvements in physical properties due to increased network density. Thus, in contrast to classical additives, also effectiveness as a co-agent in peroxide cross-linkable polymers is achieved.

The idea of combining several features in one molecule is not a new concept. However, to pool improved processing and enhanced crosslinking properties in an organo-silicone based material is a novel approach in rubber.

Organo-silicone based processing aids have been widely used in the rubber industry since many years in order to achieve better processing or improved release performance during injection molding process.

However, organo-silicone based processing aids may suffer from blooming effects if higher concentrations are applied for an adequate processing. Due to partial incompatibility with the polymer migration to the surface is observed. This is a highly undesired effect, since contaminated surfaces result in poor paint or coating adhesion and other unwanted behaviour, which is especially of high concern in the Automotive Industry.

In order to prevent migration to the surface, the new material class offers the possibility for a peroxide initiated crosslinking into the rubber matrix. By tailoring the molecule, any degree of crosslinking and a wide range of solubility parameters might be covered.

Due to the crosslinking approach the presented material might replace co-agents in polymers which are vulcanized with peroxides. It was found, that at least similar physical properties in terms of Tensile Strength or Modulus are achieved. Beneficial effects have been found for elongation at break. This is very interested as in certain applications in which elongation at break is a decisive factor for the finished article due to requirements of certain standards.

The new material class is well suited for any peroxide crosslinkable polymer type e.g. ethylene propylene (diene) copolymer (EP(D)M), ethylene vinylacetate copolymer (EVA), (hydrogenated) butadiene acrylonitrile rubber ((H)NBR), fluoro rubber (FPM).

Aim of this presentation is to highlight the advantages of such substances. In particular, looking at economic benefits, some interesting approaches will be demonstrated.

Robert Kobel-Bryk

Schill+Seilacher „Struktol“ AG – Hamburg, Germany

Jak poprawić przetwórstwo i właściwości polimerów sieciowanych nadtlenkowo

Przedstawiona zostanie koncepcja nowej klasy materiałów, pełniących dwie funkcje – poprawiających przetwórstwo, a zarazem właściwości fizyczne produktów, ze względu na większą gęstość usieciowania. W porównaniu do klasycznych dodatków, są one bowiem również koagentami wulkanizacji nadtlenkowej.

Pomysł łączenia szeregu właściwości w jednym produkcie nie jest nowy, jednak połączenie poprawy właściwości przetwórczych z poprawą sieciowania wyrobów organo-silikonowych nie było dotąd szerzej znane.

Organo-silikonowe środki pomocnicze są stosowane w przetwórstwie gumy od wielu lat zarówno do poprawy właściwości mieszanek, jak też w celu łatwiejszego usuwania wyrobów z form wulkanizacyjnych. Substancje te, mogą jednak wykwitać na powierzchnię wyrobów ze względu na częściową niekompatybilność i powodować plamienie, o ile zostaną użyte niewłaściwie. Tego typu zjawisko jest wysoce niepożądane, ponieważ zanieczyszczona powierzchnia powoduje trudność w dalszych etapach produkcji, takich jak, malowanie, klejenie itp. (bardzo istotnych z punktu widzenia przemysłu motoryzacyjnego).

Aby zapobiec wykwitom środków pomocniczych na powierzchnię, nowa klasa surowców daje możliwość powiązania ich z matrycą polimerową w trakcie wulkanizacji nadtlenkowej. Projektując odpowiednio strukturę cząsteczki i regulując stopień usieciowania można uzyskać szerokie spektrum parametrów rozpuszczalności.

Ze względu na aktywność w procesie sieciowania, omawiane produkty mogą zastępować koagenty wulkanizacji w polimerach sieciowanych nadtlenkowo. Uzyskuje się przy tym podobne wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz modułów przy naprężeniu. Zaobserwowano znaczną poprawę wydłużenia przy zerwaniu, co jest istotne w przypadku wyrobów, które muszą spełnić wymagania określonych norm.

Nowa klasa surowców przeznaczona jest dla mieszanek sieciowanych nadtlenkowo tj. kopolimerów etylenowo-propylenowo-(dienowych) (EP(D)M), kopolimerów etylen/octan winylu (EVA), (uwodornionych) kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych ((H)NBR), kauczuków fluorowych (FPM).

W prezentacji omówione zostaną korzyści wynikające ze stosowania w/w substancji, w szczególności pod kątem ekonomicznym.

***Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz, Teresa Parys,
Michał Lewandowski***

Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes in Torun
Elastomer & Rubber Technology Division in Piastow
t.kleps@impib.pl

Importance of tests in rubber technology

As is known, modern technological products and processes, not only in the field of elastomers but other materials too are placed on increasing technical and functional requirements.

Basic, the most important criteria for evaluating of products and technologies, it is mainly the competitiveness criterion in terms of desired high products properties, and the cost criterion - competitiveness in term of production cost. However, both of these criteria in practice is difficult to achieve and often very expensive, especially in the case of use of improper substitutes of raw materials, changes in technology or do not meet the technical conditions in processing operations.

Very helpful for this purpose are laboratory tests, because they allow the proper interpretation of the problem and take appropriate action, which ultimately helps to avoid the losses associated with defective production and allow to increase economic effects.

The communicate presents the various research techniques applied to identify the type of main technical needs and possibility of resolving different problems in technology of elastomers, for example quality control of raw materials and composition of the rubber compounds, the product defects – blooming of any ingredients of rubber compounds, cracks, discoloration and hyper pigmentation or not appropriate processing properties and physical properties finished product.

***Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz, Teresa Parys,
Michał Lewandowski***

Institut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
OZ Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
t.kleps@impib.pl

Rola badań w technologii gumy

Jak wiadomo, współczesnym produktom i procesom technologicznym, nie tylko w dziedzinie elastomerów ale i innych materiałów, są stawiane coraz większe wymagania techniczne i użytkowe.

Podstawowe, najistotniejsze kryteria oceny produktów i technologii, to przede wszystkim kryterium konkurencyjności w zakresie możliwości wytwarzania produktów o żądanych właściwościach oraz kryterium konkurencyjności pod względem kosztów ich wytwarzania. Jednak osiągnięcie obu tych kryteriów w praktyce jest trudne i często bardzo kosztowne, zwłaszcza w przypadku zastosowania niewłaściwych zamienników surowców, zmian w technologii lub nie dotrzymania warunków technicznych w procesach przetwórczych.

Bardzo pomocne do tego celu są badania laboratoryjne, ponieważ umożliwiają właściwą interpretację problemu i podjęcie odpowiednich działań, co docelowo pozwala na uniknięcie strat związanych z wadliwą produkcją oraz umożliwia zwiększenie efektów ekonomicznych.

W komunikacie przedstawiono różne techniki badawcze w zastosowaniu do identyfikacji rodzaju najważniejszych potrzeb technicznych oraz możliwości rozwiązywania różnych problemów występujących w technologii elastomerów, jak w przypadku kontroli jakości surowców i składu mieszanek, występowania defektów wyrobu – wykwitów niektórych składników mieszanek, powstawania spękań, odbarwień lub przebarwień powierzchni wyrobów lub nieodpowiednich właściwości przetwórczych i właściwości mechanicznych gotowego wyrobu.

STRESZCZENIA PLAKATÓW

ABSTRACTS OF POSTERS

P-1 | Monika Auguścik, Joanna Ryszkowska

Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science, monika.auguscik@wp.pl

Porous ureaurethanes for applications in medicine, produced by using different isocyanates

There is a close relationship between the structure of the polymer molecule and its physicochemical and chemical properties. Investigations on the impact of ingredients, e.g. construction of isocyanate, on properties of the resulting polyurethane had already been studied, for example by Bayer. Polyurethanes are a group of materials which by appropriate selection of components and production parameters allow to obtain a material with desired properties, depending on the intended applications. Thanks to this, they are used in many fields, including medicine. Due to the possibility of obtaining a suitable shape and porous structure, polyurethanes could be used in tissue engineering. A ground for the tissue culture must meet the high requirements posed upon them, these include: good mechanical properties, the open porous structure, degradability, bioactivity, biocompatibility.

The subject of my research were 3 types of polyureaurethanes produced using different types of isocyanates. The intended application for the developed materials is bone tissue engineering. Ureaurethanes were formed in the synthesis of poly (ϵ -caprolactano)diol, and three types of cycloaliphatic diisocyanates: 4,4'-diisocyanate dicyclohexylmethane (HMDI), hexamethylene diisocyanate (HDI) and isophorone diisocyanate (IPDI). To obtain a porous structure necessary for the materials to be applied in scaffolds a solvent-free method was used along with and NaCl and CO₂ as a porogen. To additionally check the possibility of obtaining the desired open porosity of the material the influence of different amounts of salt on it was examined.

The subject of research was the impact of using the isocyanate and the amount of salt on the mechanical and thermal properties as well as porous microstructure of the manufactured scaffolds. Properties of grounds were examined by different techniques: Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared Spectroscopy with Fourier Transformation (FTIR). The microstructure of substrates has been characterized using scanning electron microscopy and computer microtomography (μ CT). Since the desirable characteristics of substrates used in tissue engineering are the bioactivity and degradability, the testing of materials was also carried out after incubation in human simulated body fluid (SBF) and in buffered saline (PBS). The exposition in these solutions was carried out at 37°C for 4,8,12 weeks. After removing the solutions samples were re-examined by the same research techniques which were use before soaking, additionally marking weight change of samples.

P-1 | Monika Auguścik, Joanna Ryszkowska

Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, monika.auguscik@wp.pl

**Porowate poliuretanomoczniki do zastosowań w medycynie
wytworzone przy użyciu różnych izocyjanianów**

Istnieje ścisła zależność między budową cząsteczki polimeru a jego właściwościami fizykochemicznymi i chemicznymi. Badania wpływu składników, m.in. budowy izocyjanianu, na własności powstałego poliuretanu były już wcześniej badane, np. przez Bayera.

Poliuretany stanowią grupę materiałów, które przez odpowiedni dobór składników i parametrów produkcji umożliwiają otrzymanie materiału o pożądanych właściwościach w zależności od aplikacji. Dzięki temu znajdują one zastosowanie w wielu dziedzinach, między innymi w medycynie. Z uwagi na możliwość uzyskania odpowiedniego kształtu oraz porowatej struktury, poliuretany mogłyby znaleźć zastosowanie w inżynierii tkankowej. Podłoża pod hodowlę tkanek muszą jednak sprostać wysokim wymaganiom im stawianym, są to między innymi: dobre właściwości mechaniczne, otwarta porowata struktura, zdolność do degradacji, bioaktywność, biokompatybilność.

Przedmiotem badań były 3 rodzaje poliuretanomoczników wytworzone przy użyciu różnych rodzajów izocyjanianów. Dedykowaną aplikacją dla opracowanych materiałów jest zastosowanie w inżynierii tkankowej kości. Uretanomoczniki powstały w syntezie poli(ϵ -kaprolaktono) diolu oraz trzech typów cykloalifatycznych diizocyjanianów: 4,4'-diizocyjanianu dicykloheksylometanu (HMDI), diizocyjanianu heksametylenu (HDI) i diizocyjanianu izofoforonu (IPDI). Aby uzyskać strukturę porowatą niezbędną przy zastosowaniu materiałów na skafoldy zastosowano metodę bezrozpuszczalnikową, jako porogen stosując NaCl i CO₂. W ramach pracy oceniono wpływ rodzaju diizocyjanianu oraz ilości soli na właściwości mechaniczne, termiczne oraz mikrostrukturę wytworzonych podłoży. Właściwości skafoldów zbadano za pomocą różnych technik badawczych: różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), termicznej analizy dynamicznej właściwości mechanicznych (DMA), termogravimetrii (TGA), spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR). Mikrostruktura podłoży została scharakteryzowana przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikrotomografu komputerowego (μ CT). Ponieważ pożądanymi cechami podłoży stosowanych w inżynierii tkankowej są bioaktywność oraz zdolność do degradacji, przeprowadzono również badania materiałów po inkubacji w płynie imitującym osocze ludzkie (SBF) oraz w buforowanym roztworze soli fizjologicznej (PBS). Ekspozycję w wymienionych roztworach prowadzono w temperaturze 37°C przez 4, 8, 12 tygodni. Po wyjęciu próbek z roztworów przeprowadzono takie same badania jakim poddano materiały przed moczeniem, dodatkowo oznaczono zmianę masy próbek.

**P-2 | Justyna Kucińska-Lipka, Maciej Sienkiewicz, Helena Janik,
Józef Haponiuk**

Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, Department of Polymers Technology
Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk

Synthesis of urethane prepolymers using microwave radiation

In this work, results of researches of microwave synthesis of urethane prepolymers were described. Urethane prepolymers were obtained in the reaction of polyols with aliphatic isocyanates. The reaction process was controlled by indicating the unbounded isocyanates groups. The results of this study indicate that the use of microwave radiation in the synthesis of urethane prepolymers allows you to shorten the response time of several minutes.

We obtained degradable materials which may have potential application in medicine.

P-2 | *Justyna Kucińska-Lipka, Maciej Sienkiewicz, Helena Janik, Józef Haponiuk*

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów
Ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Synteza prepolimerów uretanowych z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego

W pracy opisano wyniki badań dotyczące syntezy prepolimerów uretanowych w reaktorze mikrofalowym. Prepolimery uretanowe otrzymano z polioli oraz alifatycznych izocyjanianów. Proces reakcji kontrolowano poprzez oznaczenie niezwiązanych grup izocyjanianowych. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, iż zastosowanie promieniowania mikrofalowego w syntezie prepolimerów uretanowych pozwala na skrócenie czasu reakcji o kilkadziesiąt minut.

Otrzymano nowe materiały poliuretanowe degradowalne mogące mieć potencjalne zastosowanie w medycynie.

P-3 | *Kamila Pietrzak, Joanna Ryszkowska*

Warsaw University of Technology, Department of Materials Science and Engineering
ul. Woloska 141, 02-507 Warsaw, tel: 222345713

Ureaurethanes with nanosilica produced by continuous method

Elements in the transport of mining equipment, including suspended transport, are exposed to work under very high load and variable temperatures between -40°C to +50°C. Undercarriages of these devices are subjected to very high stress causing a safety hazard during technical operation and their fast wear. It was proposed that nanocomposites with nanosilica be used for the production of wheels. Matrix of these materials was prepared using ureaurethanes dicyandiamide, as an extension. To produce the materials the following were used: polyester Alfaster with the trade name T620, dicyandiamide - trade name Omnicure5, 4,4'- metylenodifenylendiizocyanian Aldrich, as well as nanosilica sol and powder, produced at the Institute of Industrial Chemistry in Warsaw. The addition of nanosilica resulted in improvement of basic mechanical properties such as density, hardness and wear resistance. Also increased was the tensile strength measured during the static tensile as well as modulus of elasticity measured by dynamic mechanical analysis (DMA). Thermogravimetric analysis (TGA) showed that the addition of nanosilica to the ureaurethane increases the thermal resistance of the material. However, the examination with the use of differential scanning calorimetry (DSC) confirmed it by pointing Tg temperature drop to even lower values. Both the method of manufacturing and nanosilica addition to the ureaurethanes resulted in obtaining the materials satisfying their respective requirements. But the manufacturing method should be verified aiming at its reproducibility before it is implemented in the production on an industrial scale. We are still working on finding the perfect accessories to increase the strength of the material, as well as reduce its flammability.

*This work was funded under the Technology Initiative Project
No KB/71/13062/IT1-B/U/08*

P-3 | Kamila Pietrzak, Joanna Ryszkowska

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej,
ul. Wotoska 141, 02-507 Warszawa, Tel: 222345713

Poliuretanomoczniki z dodatkiem nanokrzemionki wytwarzane metodą ciągłą

Elementy urządzeń w transporcie górniczym, w tym także w transporcie podwieszanym, narażone są na pracę w warunkach bardzo wysokich obciążeń i zmiennej temperatury od -40°C do $+50^{\circ}\text{C}$. Zespoły jezdne tych urządzeń są poddawane bardzo wysokim naprężeniom, co powoduje zagrożenie bezpieczeństwa technicznego podczas eksploatacji i ich szybkiego zużycia się.

Zaproponowano wykorzystanie nanokompozytów z dodatkiem nanokrzemionek do wytwarzania kół jezdnych. Osnowę tych materiałów stanowiły poliuretanomoczniki wytwarzane z zastosowaniem dicyjanodiamidu, jako środka przedłużającego.

Do wytworzenia materiałów użyto: poliestrodiol o nazwie handlowej Alfaster T620, dicyjanodiamid o nazwie handlowej Omnicure5, 4,4'-metylenodifenylenodiiizocyjanian firmy Aldrich, a także nanokrzemionkę w postaci zolu i proszku, wytworzone w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie. Dodanie nanokrzemionki spowodowało poprawę podstawowych właściwości mechanicznych takich jak: gęstość, twardość i odporność na zużycie ścierne. Wzrosła także wytrzymałość na rozciąganie mierzona podczas statycznej próby rozciągania i moduł sprężystości zmierzony przy pomocy dynamicznej analizy mechanicznej (DMA). Analiza termogravimetryczna (TGA) wykazała, że dodanie do poliuretanomocznika nanokrzemionki, powoduje zwiększenie odporności termicznej materiału. W badaniu z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) stwierdzono spadek temperatury zeszklenia do niższych temperatur. Zarówno metoda wytwarzania jak i wprowadzenie nanokrzemionki do poliuretanomoczników pozwoliły na otrzymanie materiałów spełniających postawione im wymagania. Należy jednak zweryfikować metodę wytwarzania, aby potwierdzić jej powtarzalność przed jej wprowadzeniem do produkcji na skalę przemysłową. Nadal trwają prace nad znalezieniem idealnych dodatków zwiększających wytrzymałość materiału, a także zmniejszających jego palność.

*Niniejsza praca była finansowana w ramach projektu Inicjatywa Technologiczna
Nr KB/71/13062/IT1-B/U/08*

P-4 | Zbigniew Czech, Urszula Głuch

West Pomeranian University of Technology, Szczecin, e-mail: psa_czech@wp.pl

Application properties of self-adhesive hydrogels

Self-adhesive hydrogels are polymeric materials with three-dimensional structure containing hydrophilic groups, incorporating typical performance of hydrogels i.e. absorbing capacity of water with pressure-sensitive adhesives properties, such as tack (initial adhesion) adhesion (adhere) to different surfaces and cohesion (shear strength). In order to determine hydrogel's absorbing capacity of water, the degree of swelling is measured. Adhesive properties of self-adhesive hydrogels are determined according to standards AFERA, using testing machine. For manufacturing of hydrogels are used alginic acid, chitosan, chitin, cellulose, gelatin, pectin and other natural polymers, and poly(ethylene glycol) (PEG), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(vinyl acetate), poly(lactic acid) and polyacryloamide. Self-adhesive hydrogels are synthesized based on modified acrylic copolymers.

P-4 | Zbigniew Czech, Urszula Głuch

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, e-mail: psa_czech@wp.pl

Aplikacyjne właściwości hydrożeli samoprzylepnych

Hydrożele samoprzylepne to zawierające grupy hydrofilowe materiały polimerowe o trójwymiarowej strukturze przestrzennej łączące w sobie typową cechę hydrożeli, jaką jest zdolność do absorpcji wody, z właściwościami klejów samoprzylepnych, takimi jak tack (lepność, kleistość), adhezja (przyczepność) do różnych powierzchni oraz kohezja (wytrzymałość wewnętrzną materiału). W celu określenia zdolności absorpcyjnych hydrożelu dokonuje się pomiaru jego stopnia pęcznienia. Właściwości adhezyjne hydrożeli samoprzylepnych mierzy się zgodnie z dostępnymi normami AFERA, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej. Do produkcji hydrożeli stosuje się obecnie głównie kwas alginowy, chitozan, karboksymetylowaną chitynę, celulozę, żelatynę, pektynę (polimery naturalne) oraz poli(glikol etylenowy), poli(alkohol winylowy), poli(octan winylu), poli(kwas mlekowy) and poliakryloamid. Hydrożele samoprzylepne są syntetyzowane na bazie modyfikowanych poliakrylanów.

P-5 | *Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk*

West Pomeranian University of Technology, Szczecin, e-mail: psa_czech@wp.pl

**Differential scanning calorimetry as an evaluation method
of structural adhesives**

Structural pressure-sensitive adhesives in form of carrier-free tapes are unique products known on the national and European market. Up to know are manufactured two kinds of these tapes by American concern 3M: structural tape SBT (Structural Bonding Tapes) and VHB (Very High Bond). The tape SBT is based on epoxy adhesives with low adhesiveness and VHB is acrylic foam characterized by excellent self-adhesive properties. Both products are suitable for mounting of metal and glass elements at high temperatures (140°C-150°C). The curing process of adhesive compositions can be investigated and controlled using differential scanning calorimetry (DSC). For that purpose there was obtained a precursor of pressure-sensitive structural adhesive (S-PSA) and in the next steps this adhesive was modified using epoxy resin and curing agent.

P-5 | Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, e-mail: psa_czech@wp.pl

Różnicowa kalorymetria skaningowa jako metoda oceny kompozycji klejów strukturalnych

Samoprzylepne kleje strukturalne w postaci taśm beznośnikowych są produktami unikatowymi zarówno na rynku krajowym jak i europejskim. Jak dotąd wytwarzane są tylko dwa rodzaje takich taśm przez amerykański koncern 3M tj.: taśma strukturalna SBT (Structural Bonding Tapes) oraz VHB (Very High Bond). Taśma SBT bazuje na kleju epoksydowym o niskich właściwościach samoprzylepnych, natomiast VHB jest pianką poliakrylanową o doskonałych właściwościach samoprzylepnych. Oba produkty przeznaczone są do łączenia elementów metalowych i szklanych w podwyższonej temperaturze (140°C-150°C). Proces utwardzania kompozycji klejowych do klejów strukturalnych o właściwościach samoprzylepnych można badać i kontrolować metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Umożliwia to opracowanie składu jakościowego i ilościowego prekursora samoprzylepnego kleju strukturalnego (S-PSA).

P-6 | Karoly Kosár^{*}, P. Lehocý^{*}, J. Uhlár^{*}, M. Králik^{*}, P. Šimon^{}**

^{*}VUCHT a.s. (Research Institute of Chemical Technology), Nobel Str. 34,

SK-83603 Bratislava, Slovakia kkosar@vucht.sk

^{**} Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology,
Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovakia

Evaluation of stabilizer´s efficiency in elastomers by different testing methods

A considerable part of antidegradants in rubber industry are used as stabilizers added to elastomers after polymerization in order to protect them against thermo-oxidative effects during their production, drying, storage and processing by the end-user during compounding. As our aim is to find balance between efficiency, cost and all the other wants put on these stabilizers, it is important to have productive and reliable test methods for evaluation of their efficiency in elastomers. We have tried to test and define the efficiency of stabilizers in emulsion type butadiene-styrene rubber (E-SBR) through viscosity changes of rubber measured at different stages of its thermo-oxidative aging on one hand and on the other hand by differential scanning calorimetry (DSC) measurements to find the so-called protection factor of the tested stabilizers.

Both methods confirmed the excellent stabilizing efficiency of amine type stabilizers (especially of derivatives of p-phenylenediamine), but despite our expectations, all the synthesized triazine structures proved to be very poor stabilizers.

The comparison of the tested methods showed, that they both can be successfully applied in evaluation of stabilizers' efficiency. While the viscosity method is more productive and is closer to industrial practice, the DSC measurements are rather for basic scientific research. They enable to extrapolate the results to lower temperatures, i.e. to assess the lifetime of rubber compounds for a chosen temperature. Both of them can be very useful in our research and development of new stabilizing systems for elastomers.

P-6 | Karoly Kosár*, P. Lehocký*, J. Uhlár*, M. Králik*, P. Šimon**

*VUCHT a.s. (Research Institute of Chemical Technology), Nobel Str. 34,
SK-83603 Bratislava, Slovakia kkosar@vucht.sk

**Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology,
Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovakia

Ocena efektywności działania stabilizatora z zastosowaniem różnych metod badawczych

Znaczna część substancji przeciwstarzeniowych stosowanych w przemyśle gumowym to stabilizatory dodawane do elastomerów po etapie polimeryzacji w celu zabezpieczenia ich przed zmianami ciepłno-tlenowymi w kolejnych etapach przetwórstwa – suszenia, przechowywania i procesów produkcyjnych u odbiorców. Ponieważ ważne jest znalezienie równowagi pomiędzy efektywnością ich działania a kosztami produkcji itp., istotną rzeczą staje się opracowanie wydajnej i wiarygodnej metody badań, pozwalającej na ocenę działania stabilizatorów w elastomerach.

Próbowałam zbadać i zdefiniować efektywność działania stabilizatorów w emulsyjnym kauczuku butadienowo-styrenowym (E-SBR) poprzez pomiar jego lepkości w kolejnych etapach starzenia ciepłno-tlenowego. Równocześnie zastosowaliśmy różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), aby znaleźć tzw. współczynnik ochrony dla badanych stabilizatorów.

Obie metody potwierdziły wspaniałą wydajność stabilizatorów aminowych (zwłaszcza pochodnych p-penylenodiaminy). Niestety oczekiwani nie spełnili syntezowane przez nas struktury triazynowe, które okazały się bardzo słabymi stabilizatorami.

Z porównania zastosowanych metod wynika, że zarówno jedna, jak i druga, mogą być z powodzeniem stosowane do oceny efektywności działania stabilizatorów. Podczas, gdy metoda wiskozymetryczna jest bardziej wydajna i bliższa praktyki przemysłowej, to pomiary DSC wydają się być bardziej przydatne w trakcie badań podstawowych. Umożliwiają one ekstrapolację wyników do niskich temperatur tzn. pozwalają oszacować czas życia mieszanek gumowych w określonej temperaturze. Obydwie metody mogą być bardzo użyteczne w badaniach nad nowymi stabilizatorami dla elastomerów.

P-7 | Alicja Krzywania-Kaliszewska, Marian Zaborski

Technical University of Lodz, Institute of Polymer and Dye Technology,
Stefanowskiego 12/16, 90-924 Lodz, +48(42) 631 32 06

**Metal oxide/unsaturated acids systems as coagents
for crosslinking of elastomers**

Magnesium oxide/ unsaturated acids (crotonic acid, undecylenic acid and monoallyl maleate) were used in the crosslinking process of hydrogenated acrylonitrile-butadiene elastomer (HNBR). The effect of coagents on the thermal stability of vulcanizates, crosslinks density and mechanical properties was studied. The effect of coagents on the thermo-shrinkability of vulcanizates was also examined. Using differential scanning calorimetry (DSC) the heterogeneity of elastomer network was analyzed.

P-7 | Alicja Krzywania-Kaliszewska, Marian Zaborski

Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, +48(42) 631 32 06

**Układy tlenek metalu/kwas nienasycony
jako koagenty sieciowania elastomerów**

Układy tlenek magnezu/kwas nienasycony (kwas krotonowy, undecylenowy, maleinian monoallilu) wykorzystano w procesie sieciowania uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR). Zbadano wpływ koagenta na stabilność termiczną wulkanizatów, gęstość usieciowania i właściwości mechaniczne. Zbadano również termokurczliwość wulkanizatów. Przy zastosowaniu DSC przeprowadzono analizę heterogeniczności sieci.

P-8 | *Anna Marzec, Anna Laskowska, Subhan Salaeh, Marian Zaborski Charoen Nakason, Philippe Cassagnau, Olivier Gain, Anatoli Serghei Gisèle Boiteux*

Institute of Polymer and Dye Technology, Technical University of Lodz, Poland
Center of Excellent in Natural Rubber Technology, Prince of Songkla University, Thailand
Université de Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS
5223, IMP@LYON1, France
subhan.salaeh@univ-lyon1.fr
anna.laskowska@p.lodz.pl
anna.marzec@p.lodz.pl

Relationship between chemical structure and dielectric properties of polar elastomers

The influence of elastomers structure (NBR, XNBR and ENR) on dielectric spectroscopy was studied by dielectric analysis (DEA 2970). Both glass transition temperature (T_g) and permittivity (ϵ') of rubbers are dependent on its chemical structure. It was detected that NBR and XNBR exhibited higher permittivity than ENR. This is caused by higher polarity of $-\text{CN}$ and $-\text{COOH}$ groups in NBR and XNBR than epoxide group in ENR. However, the T_g of ENR is higher than those of NBR and XNBR. This may be due to steric effect of epoxide ring in ENR. Furthermore, different structure of rubber influenced relaxation spectra.

**P-8 | Anna Marzec, Anna Laskowska, Subhan Salaeh, Marian Zaborski
Charoen Nakason, Philippe Cassagnau, Olivier Gain, Anatoli Serghei
Gisèle Boiteux**

Instytut Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, Polska
Center of Excellence in Natural Rubber Technology, Prince of Songkla University, Tajlandia
Université de Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS
5223, IMP@LYON1, Francja
subhan.salaeh@univ-lyon1.fr
anna.laskowska@p.lodz.pl
anna.marzec@p.lodz.pl

**Związek pomiędzy strukturą chemiczną a właściwościami
dielektrycznymi elastomerów polarnych**

Za pomocą dynamicznej termicznej analizy dielektrycznej (DEA 2970) badano wpływ struktury elastomerów polarnych (NBR, XNBR i ENR) na ich właściwości dielektryczne. Temperatura przejścia fazowego (T_g) i przenikalność elektryczna (ϵ') kauczuków zależą od ich struktury chemicznej. Zarówno kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy NBR jak i karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy XNBR charakteryzują się większymi wartościami przenikalności elektrycznej niż epoksydowany kauczuk naturalny ENR. Jest to spowodowane większą polarnością grup $-\text{CN}$ i $-\text{COOH}$ w kauczukach NBR i XNBR aniżeli grupy epoksydowej w ENR. Natomiast T_g kauczuku ENR ze względu na obecność pierścienia epoksydowego jest większa niż w pozostałych przypadkach.

P-9 | Magdalena Lipińska, Marian Zaborski

Technical University of Lodz, Institute of Polymer and Dye Technology
Stefanowskiego 12/16, 90-924 Lodz, e-mail: magdalena.lipinska@p.lodz.pl

Elastomer composites containing layered fillers modified with ionic liquids

Traditionally, as a filler of rubber carbon black is used. It is an active filler able to reinforce and improve the properties of finished rubber products. For ecological and economic reasons the research activity is focused on looking for new methods of surface modification of inactive fillers to enhance their strengthening performance in elastomers.

In our work as a filler of elastomeric compounds a cation-exchangeable aluminosilicates-type montmorillonites with nanometric thickness of the tiles were used. Phyllosilicates „in-situ“ in polymer matrix by intercalation and exfoliation of single layers of filler.

Montmorillonites are incompatible with most polymers and therefore it is necessary to modify them in order to increase layer-spacing and to facilitate the penetration of polymer chains. The modification involves introducing various organic cations in place of sodium cation present between layers. Most commonly used for this purpose are ammonium or phosphonium salts. Modification increases the distance between the packages in the filler, and also due to adsorption of modifier on the surface increases the affinity to elastomeric matrix.

As the filler of the rubber layered double hydroxides (hydrotalcites) also were used.

In our study the selected ionic liquids were applied as modifying agents for the intercalation of montmorillonite and hydrotalcite. Surface properties of modified fillers, the zeta potential of suspended solids in the water, the oil absorption number, the impact of modifications on the tendency to agglomerate in the non-polar and polar medium were studied. The modified fillers were used in two matrix with different polarity: the ethylene-propylene copolymer EPM and hydrogenated and carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber HNBR, XNBR. Elastomers were crosslinked with dicumyl peroxide DCP or using nanozinc oxide. The effect of the application of ionic liquids on the cross-linking density of the vulcanizates, rheometric and mechanical properties of filled systems was investigated. The ageing studies (thermal, atmospheric and under UV radiations) were conducted.

P-9 | Magdalena Lipińska, Marian Zaborski

Technical University of Lodz, Institute of Polymer and Dye Technology
Stefanowskiego 12/16, 90-924 Lodz, e-mail: magdalena.lipinska@p.lodz.pl

Kompozyty elastomerowe zawierające napętniacze warstwowe modyfikowane cieciami jonowymi.

Tradycyjnie jako napętniacz wyrobów gumowych stosuje się sadzę. Jest to napętniacz aktywny, wzmacniający, poprawiający właściwości gotowych wyrobów gumowych. Ze względów proekologicznych oraz ekonomicznych, wciąż poszukiwane są nowe metody modyfikacji powierzchni napętniaczy nieaktywnych mające przyczynić się do poprawy ich działania wzmacniającego w elastomerach.

W naszej pracy jako napętniacz mieszanek elastomerowych zastosowaliśmy glinokrzemiany kationo-wymienne typu montmorylonitów o nanometrycznej grubości płytek. Krzemiany warstwowe mogą służyć do otrzymywania nanokompozytów na skutek wytworzenia struktur nanoskopowych „in-situ” na drodze interkalacji i eksfoliacji pojedynczych warstw napętniacza łańcuchami polimeru. Montmorylonity są niekompatybilne z większością polimerów stąd niezbędna jest ich modyfikacja w celu zwiększenia odległości międzywarstwowej i ułatwienia wnikania cząstek polimeru. Modyfikacja polega na wprowadzeniu w miejsce kationu metalu różnego rodzaju kationów organicznych. Najczęściej stosowane w tym celu są sole amoniowe bądź fosfoniowe. Modyfikacja zwiększa odległości między pakietami w napętniaczu warstwowym, a także na skutek adsorpcji modyfikatora na powierzchni zwiększa powinowactwo do ośrodka elastomerowego. Jako napętniacz elastomerów zastosowane zostały także hydrotalkity.

W naszych badaniach do modyfikacji i interkalacji montmorylonitu zastosowane zostały wybrane ciecze jonowe. Zbadano właściwości powierzchniowe zmodyfikowanych napętniaczy, potencjał zeta zawiesin w wodzie. Liczbę olejową, wpływ modyfikacji na tendencję do aglomeracji w ośrodku niepolarnym i polarnym. Tak zmodyfikowany napętniacz zastosowany został w dwóch ośrodkach elastomerowych różniących się polarnością kopolimerze etylenowo-propylenowym EPM i uwodornionym oraz karboksylo-wanym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym HNBR, XNBR. Elastomery sieciowane były nadtlaniem dikumylu DCP lub nanotlenkiem cynku. Zbadano wpływ zastosowania cieczy jonowych na gęstość usieciowania wulkanizatów właściwości reometryczne i mechaniczne napętnionych układów.

P-10 | *Magdalena Maciejewska, Marian Zaborski*

Technical University of Lodz, Institute of Polymer and Dye Technology
Stefanowskiego 12/16, 90-924 Lodz, Tel.: 4842 631 32 13
magdalena.maciejewska@p.lodz.pl

Coagents for elastomer crosslinking with peroxides

Hydrotalcite was applied as coagent for the crosslinking of hydrogenated acrylonitrile - butadiene elastomer with dicumyl peroxide. The surface of hydrotalcite was modified with unsaturated acids or esters (allylmalonic, crotonic, sorbic, undecylenic acids and monoallyl maleate) to ensure its efficiency in crosslinking process. Application of modified hydrotalcite decreased the optimal vulcanization time of rubber compounds and improved the crosslink density as well as tensile strength of vulcanizates.

P-10 | Magdalena Maciejewska, Marian Zaborski

Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, Tel.: 4842 631 32 13,
magdalena.maciejewska@p.lodz.pl

Koagenty sieciowania elastomerów nadtlenkami

Hydrotalkit zastosowano jako koagent nadtlenkowego sieciowania uwodornionego elastomeru butadienowo-akrylonitrylowego. Powierzchnię hydrotalkitu zmodyfikowano nienasyconymi kwasami karboksylowymi (allilomalonowym, krotonowym, sorbowym, undecylenowym), bądź estrami (maleinianem monoallilu). Zastosowanie hydrotalkitu spowodowało skrócenie czasu wulkanizacji mieszanek elastomerowych oraz wyraźną poprawę gęstości usieciowania wulkanizatów i ich wytrzymałości na rozciąganie.

P-11 | Władysław Rzymiski, Andrzej Marchel

Politechnika Łódzka Instytut Technologii Polimerów i Barwników / Stomil Sanok S.A.
andrzej.marchel@stomilsanok.com.pl

Influence of addition butadiene BR and styrene-butadiene SBR rubber into natural rubber compound

It was determined influence of addition butadiene rubber into natural rubber on the rheological, mechanical, dynamical and fatigue properties Tests were carried out with different ratios of NR/BR blends. Same test were conducted for blends natural rubber with styrene butadiene rubber.

It was observed both for increasing addition of butadiene rubber and styrene-butadiene increase rheological maximum modulus, decrease of tensile strength and elongation at break. During fatigue resistance tests was observed for NR/BR vulkanizates decreasing fatigue resistance with increase butadiene rubber content This rule was observed for high elongation. In case of decreasing elongation during test improvement of fatigue was observed.

In examining the dynamic properties of mixtures of natural rubber vulkanizates with butadiene rubber was observed with increasing participation of butadiene rubber decrease tangent loss angle, increasing storage module and a decrease of loss modulus. For mixtures of natural rubber vulkanizates with butadiene-styrene rubber was observed with increasing participation of styrene-butadiene rubber growth: loss tangent angle, storage modulus, and loss modulus.

Keywords: rubber, natural rubber, butadiene, styrene-butadiene rubber, dynamic properties, fatigue properties

P-11 | Władysław Rzymiski, Andrzej Marchel

Politechnika Łódzka Instytut Technologii Polimerów i Barwników / Stomil Sanok S.A.
andrzej.marchel@stomilsanok.com.pl

Wybrane właściwości wulkanizatów mieszanin kauczuku naturalnego z kauczukiem butadienowym lub butadienowo-styrenowym

Zbadano wpływ modyfikacji kauczuku naturalnego (NR) kauczukiem butadienowym (BR) na właściwości reologiczne mieszanek kauczukowych oraz mechaniczne, dynamiczne i zmęczeniowe ich wulkanizatów. Badania były prowadzone przy różnym udziale NR/BR w mieszaninie. Te same oznaczenia wykonano dla mieszanin NR z kauczukiem butadienowo-styrenowym (SBR).

Zaobserwowano, że zwiększenie ilości BR lub SBR w mieszaninie powoduje wzrost modułu wulkametrycznego i stopnia wulkanizacji oraz zmniejszenie wytrzymałości i wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów. Wulkanizaty mieszanin NR/BR wraz ze wzrostem zawartości kauczuku butadienowego wykazują zmniejszającą się odporność zmęczeniową. Zjawisko to zaobserwowano prowadząc badania przy dużym wydłużeniu początkowym podczas oznaczeń odporności na zmęczenie. Przy zastosowaniu mniejszego wydłużenia początkowego zaobserwowano wzrost odporności zmęczeniowej wraz ze wzrostem zawartości BR w mieszaninie.

Wzrost zawartości BR w wulkanizatach mieszanin NR/BR powoduje niższą wartość kąta i modułu stratności, ale zwiększenie modułu zachowawczego. Zwiększenie zawartości SBR w wulkanizatach mieszanin NR/SBR powoduje natomiast zwiększenie kąta stratności oraz modułu zachowawczego i stratności.

Słowa kluczowe: guma, kauczuk naturalny, kauczuk butadienowy, kauczuk butadienowo-styrenowy, właściwości dynamiczne, właściwości zmęczeniowe.

P-12 | Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka, Adolf Balas, Helena Janik, Józef Haponiuk

Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, Department of Polymers Technology
80-233 Gdansk, ul. Narutowicza 11/12, tel.: 0-58 347 10 93
maciej@urethan.chem.pg.gda.pl

Practical applications of rubber-urethane composites materials

The paper presents the results of experiments related to development and characterization of new urethane-rubber composites (KPG), obtained from different kinds of cast urethane elastomers (LEU) and rubber powders (RG), which came from grinding of waste tires. Important features of obtained KPG are their pro-ecological character and low costs of manufacture that come from usage of grounded waste tires. Those new urethane-rubber composites were obtained by reactive injection molding process (RIM), in which production of urethane-rubber composites took place in situ from mixture of rubber powders and cast urethane elastomers. Based on the test results of obtained KPG it was shown, that composites, which contained from 10% to 90% of grinded rubber in their composition, had tensile strength from 9 to 35 MPa, elongation at break 440-640%, abrasion resistance 0,01-0,2 cm³, hardness 50-90 °ShA and material costs 2-20 zł/kg. Comparison of these results with properties of KPG composites currently produced on industrial scale and available in the market proves, that obtained polyurethane-rubber materials have better mechanical properties and functional quality. It was found that obtained KPG composites have excellent flexibility, resiliency, weatherability and abrasion resistance, so they can be used as a new materials, with low production costs, for example: elastomeric shoe soles, fenders and elastomeric wheels. In our research we are going to obtain composites, which can be processed, by injection molding or extrusion.

P-12 | Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka, Adolf Balas, Helena Janik, Józef Haponiuk

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów
80-233 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12, tel.: 0-58 347 10 93
maciej@urethan.chem.pg.gda.pl

**Kompozytowe materiały poliuretanowo-gumowe
do praktycznych zastosowań**

W pracy zaprezentowano nowe kompozytowe materiały poliuretanowo-gumowe (KPG), przydatne do zastosowań praktycznych, które otrzymywano z różnych odmian lanych elastomerów uretanowych (LEU) oraz recyklatów gumowych (RG), produkowanych w procesach mechanicznego rozdrabniania poeksploatacyjnych opon samochodowych. Istotną cechą opracowanych KPG jest ich proekologiczny charakter oraz niskie materiałowe koszty wytwarzania, które wynikają z wykorzystania do ich otrzymania rozdrobnionych użytkowych opon samochodowych.

KPG otrzymywano, w oparciu o technikę reaktywnego formowania (RIM), umożliwiającą w sposób powtarzalny wytwarzanie kompozytów, *in situ*, z mieszaniny recyklatów gumowych oraz ciekłych lanych elastomerów uretanowych, które syntezowano i utwardzano w procesie formowania gotowych materiałów kompozytowych. W pracy wykazano, że opracowane KPG zawierające w swym składzie od 10% do 90% mas. RG, charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie w granicach 9-35 MPa, wydłużeniem przy zerwaniu 440-640%, ścieralnością 0,01-0,2 cm³ twardością 50-90 °ShA oraz kosztami materiałowymi w zakresie 2-20 zł brutto. Dane te wskazują, że opracowane materiały poliuretanowo-gumowe posiadają wyższe wskaźniki właściwości mechanicznych i użytkowych, w odniesieniu do materiałów poliuretanowo-gumowych produkowanych obecnie w skali przemysłowej i dostępnych w handlu.

Badania określające właściwości przetwórcze i eksploatacyjne dowiodły, że opracowane KPG ze względu na ich wysoką wytrzymałość, elastyczność oraz odporność na ścieranie można z powodzeniem wykorzystać w praktyce do wytwarzania przy ich udziale jakościowo nowych wyrobów, o obniżonych materiałowych kosztach wytwarzania, w postaci elastycznych podszew do obuwia, odbijaczy, opon pełnych i chlapaczy samochodowych. W prowadzonych badaniach zmierzamy również do opracowania kompozytowych materiałów poliuretanowo-gumowych, przydatnych do przetwórstwa metodami wtrysku i wytłaczania.

P-13 | Monika Stęcel

Stomil Sanok, ul. Reymonta 19, tel. kom. 697700662

Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza,
35-959 Rzeszów, ul. Wincentego Pola 2

Analyze of connections PA 6.6 and PA 6 with rubber compound. Improvement of impact resistance during assembling parts with components

Analyze of connections PA 6.6 and PA 6 with slide qualities with rubber compounds

Polyamide PA 6.6 and 6 belong to the most popular thermoplastic plastic which could be used in construction process. They achieved such popularity thanks to large mechanical strength, great slide qualities, high impact strength, good chemical durability, ability of vibration damping and machinability (turning, milling, cutting).

In the frame of work following samples of PA 6-rubber compound were tested in the range of their tensile strength:

1. after vulcanization lateral of dumbbell PA 6 connecting with rubber compound NR + BR
2. after vulcanization lateral of dumbbell PA6 30 GF connecting with rubber compound NR +BR
3. after vulcanization frontal of dumbbell PA6 connecting with rubber compound NR +BR
4. after vulcanization frontal of dumbbell PA6 30 GF connecting with rubber compound NR +BR.

Output materials:

Polyamide 6 of trade name: Tarnamid T27, producer: Nitrogen Factory in Tarnów

Kind of strength: glass roving

Modificators: ethylene-octylene copolymer grafted with maleic anhydride -
- trade name: Fusabond NMN493D

Rubber compound: raw rubber base NR + BR

Proadhesive layer: Chemosil (Lord Company)

P-13 | Monika Stęcel

Stomil Sanok, ul. Reymonta 19, tel. kom. 697700662

Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza,
35-959 Rzeszów, ul. Wincentego Pola 2

Analiza połączeń PA 6,6 oraz PA 6 z mieszankami gumowymi. Poprawa udarności podczas montażu części z podzespółem

Analiza połączeń PA6,6 oraz PA 6 o własnościach poślizgowych z mieszankami gumowymi

Poliamidy PA 6,6 oraz 6 należą do najpopularniejszych tworzyw termoplastycznych o zastosowaniu konstrukcyjnym.

Swoją popularność zawdzięczają szczególnym właściwościom, takim jak: duża wytrzymałość mechaniczna, doskonałe właściwości ślizgowe, wysoka odporność na uderzenia, dobra odporność chemiczna, zdolność tłumienia drgań oraz obrabialność (toczenie, frezowanie, cięcie).

W ramach pracy przeprowadzono badania wytrzymałości na rozciąganie próbek połączeń PA 6 –mieszanka gumowa:

1. po wulkanizacji bocznej wiosetek PA6 z mieszanką gumową NR +BR
2. po wulkanizacji bocznej wiosetek PA6 30 GF z mieszanką gumową NR +BR
3. po wulkanizacji czołowej wiosetek PA6 z mieszanką gumową NR +BR
4. po wulkanizacji czołowej wiosetek PA6 30 GF z mieszanką gumową NR +BR

Zastosowane materiały:

Poliamid 6 o nazwie handlowej Tarnamid T27, producent: Zakłady Azotowe w Tarnowie

Wzmocnienie: roving szklany

Modyfikatory: kopolimer etylenowo-oktenowy szczepiony bezwodnikiem maleinowym o nazwie handlowej: Fusabond N MN493D

Mieszanka gumowa: Baza kauczukowa NR + BR

Warstwa proadhezyjna: Chemosil (Firma Lord)

P-14 | Małgorzata Piaskiewicz, Teresa Kleps, Jan Mężyński, Maria Rajkiewicz

Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes in Torun
Elastomer & Rubber Technology Division in Piastow
contact data: m.piaskiewicz@impib.pl

Modification of SBR and EPDM elastomeric composites by lignin

The results of study of waste lignin influence on the SBR, EPDM nanocomposites properties, which contain organo-montmorillonit (o-MMT) as nanofiller and lignin modifier were presented. Cloisite 15A used as nanofiller; adequately prepared lignin waste (pine) from cellulose industry used as modifier.

The effect of lignin addition on the morphology, the course of vulcanization, hardness, strength properties, heat aging resistance of elastomer composites were studied.

The results found that the addition of lignin influence the course of vulcanization, improving resistance to heat aging, the increase in tear strength, stress at specified elongation of SBR and EPDM composites in comparison with reference samples (without o-MMT and lignin) and control samples (with O-MMT).

P-14 | Małgorzata Piaskiewicz, Teresa Kleps, Jan Mężyński, Maria Rajkiewicz

Institut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
kontakt: m.piaskiewicz@impib.pl

**Modyfikacja kompozytów elastomerowych SBR i EPDM
za pomocą ligniny**

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu ligniny odpadowej z przemysłu celulozowego na właściwości kompozytów elastomerowych SBR i EPDM zawierających nanonapełniacz typu organo-montmoryllonit (o-MMT) oraz modyfikator ligninowy. Jako nanonapełniacz o-MMT zastosowano Closite 15A; modyfikator ligninowy stanowiła odpowiednio oczyszczona i rozdrobniona lignina odpadowa (sosnowa) z przemysłu celulozowego.

Zbadano wpływ dodatku ligniny na morfologię, przebieg wulkanizacji, twardość, właściwości wytrzymałościowe, odporność na starzenie cieplne kompozytów elastomerowych.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dodatek ligniny wpływa na przebieg wulkanizacji, poprawę odporności na starzenie cieplne, wzrost wytrzymałości na rozdieranie, naprężenia przy określonym wydłużeniu kompozytów SBR i EPDM w porównaniu z próbkami odniesienia (bez o-MMT i ligniny) i kontrolnymi (z o-MMT).

P-15 | *Janka Kubačková, Jozef Feranc, Ivan Hudec*

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology,
Institute of Polymer Materials, Department of Plastics and Rubber
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

Effect of lignin on properties of NR/SBR blends

Lignin is one of the most important renewable raw materials available on earth. Its complex chemical structure and unique characteristics as a natural product allow for use in a wide range of applications. The major sources of lignin are processes which applied in wood pulping technology and lignin can be isolated through different extraction methods. Almost all of the lignin extracted from lignocellulosic materials are burned to generate energy and recover chemicals. It has been estimated that only 1-2% of lignins are used commercially as a raw material [1].

In the present work the research concerning the application of calcium lignosulfonate in NR/SBR rubber blends used to coating cords is reported. Commercially available lignosulfonate Borremont CA120 was tested as a component of rubber blends which replacement of carbon blacks, rubber and the both of these components in range from 0 to 30% in rubber blends.

Influence of lignin on cure characteristics, crosslink density, physical-mechanical properties and interface compatibility of lignin and rubber matrix were studied. From results is evident, that by increasing of lignin content increase of optimum cure time and decrease of crosslink density of rubber blends where rubber or rubber and carbon blacks were partially replaced. In the case of lignin content blends there was also observed significant decline of tensile strength at break of vulcanizates with lignin content over 5%. However, measurements of physical-mechanical properties shown that lignin acts as good replacement of carbon blacks in quite wide range of concentrations, because there is minimal change in properties in comparison with lignin-free compound. Scanning electron microscopy confirmed very good compatibility between lignin and rubber matrix even at high lignin content.

REFERENCES:

- [1] Glasser W.G., Lora J.H.: J. Polym. Environ. 10,39-47 (2002).

P-15 | *Janka Kubačková, Jozef Feranc, Ivan Hudec*

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology,
Institute of Polymer Materials, Department of Plastics and Rubber
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

Wpływ ligniny na właściwości mieszanek NR/SBR

Lignina jest jednym z najważniejszych surowców odnawialnych na ziemi. Jej złożona struktura chemiczna i unikalne właściwości pozwalają stosować ją w wielu rozwiązaniach technicznych. Głównym źródłem ligniny są procesy stosowanie w przemyśle papierniczym (produkcja pulpy drzewnej), w których może być ona wyizolowana poprzez różne metody ekstrakcji. Praktycznie cała ilość ligniny uzyskiwanej z materiałów lignocelulozowych jest spalana w celu uzyskania energii lub przetwarzana w celu uzyskania chemikaliów. Ustalono, że jedynie 1-2% ligniny stanowi komercyjny surowiec [1].

Przeprowadzone prace związane były z zastosowaniem lignosulfonianu wapnia w mieszankach NR/SBR używanych do pokrywania kordów. Testowano produkt handlowy Borrement CA120. Zastępowano nim sadzę, kauczuk, lub obydwa wymienione składniki mieszanki gumowej w ilości od 0 do 30%.

Zbadano wpływ ligniny na charakterystykę wulkanizacji, gęstość usieciowania i właściwości fizyko-mechaniczne wulkanizatów, jak również kompatybilność ligniny z matrycą kauczukową. Wzrost zawartości ligniny w próbkach powodował wydłużenie optymalnego czasu wulkanizacji i spadek gęstości usieciowania. Kiedy zawartość ligniny w próbce była większa niż 5%, obserwowano znaczny spadek wartości wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu. Pomiaru właściwości fizyko-mechanicznych wykazały jednak, że lignina może z powodzeniem zastępować sadzę w całkiem szerokim zakresie, ponieważ zmiana właściwości w odniesieniu do mieszanki nie zawierającej ligniny jest minimalna. Zdjęcia uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego potwierdziły dobrą kompatybilność pomiędzy ligniną a matrycą kauczukową nawet przy dużej jej zawartości w mieszance.

LITERATURA:

[1] Glasser W.G., Lora J.H.: J. Polym. Environ. 10,39-47 (2002).

P-16 | *Michał Lewandowski, Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz*

Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes in Torun

Elastomer & Rubber Technology Division in Piastow

m.lewandowski@ipgum.pl

**The qualification of exploitation time articles from elastomers
on the basis of the investigations rubber propriety after accelerated
ageing**

The determination from elastomers the tense of exploitation of articles is particularly important with point of view their usefulness and opinion of safety of use the given article. The most essential factor having in relays the influence of the elastomers physical propriety in tense and deterioration their usable values is the thermal ageing.

The methodology of denotation of tense of exploitation depends on the thermal ageing submit of tested article. In result of exposition in different temperatures and about definite timeframes the material in article undergoes in different degree of degradation therefore after ageing cycle his physical proprieties was checked. Results of such investigation was plotted on graph. With the help of the graphic form of Arrhenius equation, showing changes of the raction speed depending on temperature, we will receive the graph with the help of which we can to qualify the temporary barrier of exploitation of material in any temperature.

The opinion of durability articles from elastomers in tense is in general difficult with attention on variety of factors physical influencing in relays characteristic mainly, such how: the chemical building and content of polymer (the caoutchouc), chemical constitution of different components of rubber. Examples of determination in range several the basic physical proprieties the tense of exploitation of elastomers in work were introduced.

P-16 | Michał Lewandowski, Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
m.lewandowski@ipgum.pl

Określenie czasu eksploatacji wyrobów z elastomerów na podstawie badań właściwości gumy po przyspieszonym starzeniu.

Określanie czasu eksploatacji wyrobów z elastomerów jest szczególnie ważne z punktu widzenia ich użyteczności i oceny bezpieczeństwa użytkowania danego wyrobu. Najistotniejszym czynnikiem mającym wpływ na zmianę właściwości fizycznych elastomerów w czasie i pogorszenie ich walorów użytkowych jest starzenie cieplne.

Metodyka oznaczania czasu eksploatacji polega na poddaniu badanego wyrobu starzeniu cieplnemu. W wyniku ekspozycji w różnych temperaturach i o określonych ramach czasowych materiałów w wyrobie ulega w różnym stopniu degradacji dlatego po cyklu starzeniowym sprawdzane są jego właściwości fizyczne. Wyniki takiego badania nanoszone są na wykres. Za pomocą graficznego rozwiązania równania Arrheniusa na szybkość reakcji otrzymujemy wykres za pomocą którego możemy określić barierę czasową eksploatacji materiału w dowolnej temperaturze.

Ocena trwałości wyrobów z elastomerów w czasie jest na ogół trudna z uwagi na różnorodność czynników wpływających na zmiany parametrów fizycznych, głównie takich jak: budowa chemiczna i zawartość polimeru (kauczuku), skład chemiczny innych składników gumy. W pracy przedstawiono przykłady określania czasu eksploatacji elastomerów w zakresie kilku podstawowych właściwości fizycznych.

P-17 | Teresa Parys, Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz

Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes in Torun

Elastomer & Rubber Technology Division in Piastow

t.parys@impib.pl

**Specific migration of substances harmful to health
from rubber for contact with food**

In the rubber industry are used many substances as accelerators, stabilizers and anti-aging additives, including compounds harmful to health and even with proven carcinogenic [1,2] which, under Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and Council [3] should not be used in the manufacture of products intended for contact with food. Harmful compounds may also create a processing rubber.

The basis for determining the degree of chemical safety of the rubber product are studies named as "a global migration" defined as the total content of substances extractable with water or other medium, and "a specific migration" defined as the type of harmful substances identified by analytical methods carried under conditions similar to conditions for use of the product.

The paper presents the results of the sample of different articles made from rubber in the range of global and specific migration of amino and phenolic antioxidants and N-nitrosamines, obtained by testing procedures developed in the Research Laboratory LABGUM. The results can be used to optimize the composition of rubber compounds to improvement of chemical safety of products intended for contact with food.

REFERENCES:

1. Wilczyńska U., Szeszenia-Dąbrowska N., Sobala W., „Zagrożenia chorobami nowotworowymi pracowników zakładów przemysłu gumowego w Polsce”, *Elastomery*, 1(7), 17-25 (2003)
2. Parasiewicz W. „Analiza zagrożeń chemicznych w procesach przetwórczych przemysłu gumowego”, *Elastomery* 5(1), 17-28 (2001)
3. Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG

P-17 | Teresa Parys, Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
t.parys@impib.pl

Migracja specyficzna substancji szkodliwych dla zdrowia z wyrobów gumowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością

W przemyśle gumowym – w charakterze przyspieszaczy wulkanizacji, stabilizatorów czy środków przeciwstarzeniowych – stosuje się kilkadziesiąt substancji, w tym także związki szkodliwe dla zdrowia a nawet o udowodnionym działaniu rakotwórczym [1, 2], które w myśl Rozporządzenia (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady [3] nie powinny być stosowane w produkcji wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Związki szkodliwe mogą się także tworzyć w procesach przetwórczych gumy.

Podstawą do określenia stopnia bezpieczeństwa chemicznego wyrobu gumowego są badania tzw. migracji globalnej zdefiniowanej jako łączna zawartość substancji chemicznych ekstrahowalnych wodą lub innym medium oraz migracji specyficznej zdefiniowanej jako identyfikację rodzaju substancji szkodliwych, prowadzone w warunkach odpowiadających warunkom eksploatacji wyrobu.

W pracy przedstawiono wyniki badań przykładowych artykułów wytworzonych z gumy w zakresie migracji globalnej i specyficznej przeciwutleniaczy aminowych i fenolowych oraz N-nitrozoamin, uzyskane za pomocą procedur badawczych opracowanych w Laboratorium Badawczym LABGUM.

Wyniki badań mogą wykorzystane do optymalizacji składu surowcowego wyrobów gumowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością pod kątem poprawy bezpieczeństwa chemicznego.

LITERATURA:

1. Wilczyńska U., Szeszenia-Dąbrowska N., Sobala W., „Zagrożenia chorobami nowotworowymi pracowników zakładów przemysłu gumowego w Polsce”, *Elastomery*, 1(7), 17-25 (2003)
2. Parasiewicz W. „Analiza zagrożeń chemicznych w procesach przetwórczych przemysłu gumowego”, *Elastomery* 5(1), 17-28 (2001)
3. Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG

P-18 | Wojciech Głuszewski¹, Zbigniew P. Zagórski¹, Maria Rajkiewicz²

¹ Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, Poland, ² Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes - Piastow, Poland, w.głuszewski@ichtj.waw.pl

Radiation modification of elastomers

Radiation techniques allow a convenient way to induce reactive intermediates in materials and can initiate formation of cross-links. In this way it is possible to modify favorably properties of many polymeric materials¹. Classic example of the application of ionizing radiation in plastics processing is the radiation crosslinking of polyethylene. The question arises whether similar benefits can be obtained from the radiation modification of elastomers²? Uniqueness of application of radiation lies in the fact that the process of modification can be realized at any temperature. Even at ambient temperatures the effects of ionizing radiation can initiate reactions similar to high-temperature chemical processes. The advantage of radiation treatment is a simple way to control the amount of the radiation dose of absorbed energy. The communication presents the first results of the synergy effects in crosslinking of elastomers using an electron beam, γ radiation and classical methods of curing. Original methods of investigation were used to test effects of elastomers radiolysis, i.e. diffuse reflection spectrophotometry (DRS)³ and gas chromatography⁴. For the first time, DRS absorption spectra of products formed at the surface of elastomers were observed. Using the GC, yield of radiation separated hydrogen was determined. Entanglements induced by radiation in some elastomers, like HNBR are not connected with the release of hydrogen, therefore radiation yield of crosslinking can be twice higher than the radiation yield of hydrogen. Determination of oxygen absorbed by the elastomers was also possible by GC. The results proved to be useful to describe the mechanisms of cross-linking, oxidation and degradation of polymers. Irradiation of samples was done in commercial source of cobalt 60 γ rays GC 5000 (9 kGy/h) and electron linac - "Elektronika" 10/10 (10 MeV, 9 kW). Spectra were recorded on Perkin Elmer Lambda 7 spectrophotometer with an integrating sphere. Gas chromatograph type GC 2014 by Shimadzu, equipped with thermal conductivity detector, column packed with molecular sieves 5A was applied for the analyses of the gaseous products: hydrogen, oxygen, methane and carbon monoxide.

*Work done under the research project of the Ministry Science and Higher Education
Nr N N209 083838*

REFERENCES | 1. Bik J, Głuszewski W, Rzymiski W.M, Zagórski Z.P, (2003) EB radiation crosslinking of elastomers, Rad. Phys. Chem. 67, 421-423; 2. Głuszewski W, Zagórski P. Z, (2010) Procesy radiacyjnego sieciowania polimerów, Tworzywa Sztuczne i Chemia 2, 58-60 (in Polish); 3. Zagórski, Z.P, (2003) Diffuse reflection spectrophotometry (DRS) for recognition of products of radiolysis of polymers, Int. J. Polym. Mat. 52, 323-333; 4. Głuszewski W, Zagórski Z.P, Rajkiewicz M, Mikołajska A, (2010) Od Marii Skłodowskiej-Curie do radiacyjnego sieciowania elastomerów, Kauczuki w Przemysle 1, 19-21

P-18 | Wojciech Głuszewski¹, Zbigniew P. Zagórski¹, Maria Rajkiewicz²

¹ Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, Poland, ² Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes - Piastów, Poland, w.głuszewski@ichtj.waw.pl

Radiacyjna modyfikacja elastomerów

Techniki radiacyjne pozwalają w wygodny sposób indukować w materiałach wolne rodniki i inne centra reaktywne, które w przypadku polimerów mogą inicjować tworzenie wiązań poprzecznych. W ten sposób można w korzystny sposób zmieniać właściwości wielu materiałów polimerowych¹. Klasyycznym przykładem zastosowania promieniowania jonizującego w przetwórstwie tworzyw sztucznych jest radiacyjne sieciowanie polietylenu. Można zadać pytanie, czy podobne korzyści uzyska się przez radiacyjną modyfikację elastomerów²? Unikalność technik radiacyjnych polega na tym, że procesy sieciowania można prowadzić w każdej temperaturze. Nawet w temperaturze pokojowej promieniowanie jonizujące inicjuje reakcje podobne do tych jakie zachodzą w wysokotemperaturowych reakcjach chemicznych. Zaletą obróbki radiacyjnej jest możliwość łatwego kontrolowania procesu sieciowania poprzez zmianę wielkości dawki pochłoniętej promieniowania. Przedstawione zostaną wyniki ukazujące synergiczne efekty zastosowania promieniowania elektronowego, promieniowania γ oraz klasycznych metod sieciowania elastomerów. Do pomiarów radiolizy elastomerów wykorzystano oryginalnie metody analityczne; spektroskopię absorpcyjną w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS)³ i chromatografię gazową⁴. Po raz pierwszy zaobserwowano w widmach DRS produkty postradiacyjnego utleniania powstające na powierzchni elastomerów. Technika GC pozwoliła określić ilość uwalnianego wodoru, głównego produktu gazowego radiolizy. Wielkość radiolitycznie oderwanego H_2 jest proporcjonalna do ilości powstających w wyniku działania promieniowania jonizującego makrorodników. Dzięki technice GC określono także ilość tlenu absorbowanego przez elastomery. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano mechanizm sieciowania, utleniania i degradacji polimerów. Próbkę napromieniano z wykorzystaniem komercyjnego źródła kobaltowego ^{60}Co (9 kGy/h) i akceleratora "Elektronika" 10/10 (10 MeV, 9 kW). Widma zarejestrowano na spektrofotometrze Perkin Elmer Lambda 7 ze zintegrowaną sferą odbiciową. Do analizy produktów gazowych: wodoru, tlenu, metanu, tlenku węgla wykorzystano chromatograf Shimadzu GC 2014 z detektorem TCD i kolumną napełnioną sitami 5A.

Praca wykonana w ramach projektu Nr N N209 083838 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

LITERATURA | 1. Bik J, Głuszewski W, Rzymiski W.M, Zagórski Z.P, (2003) EB radiation crosslinking of elastomers, Rad. Phys. Chem. 67, 421-423; 2. Głuszewski W, Zagórski P. Z, (2010) Procesy radiacyjnego sieciowania polimerów, Tworzywa Sztuczne i Chemia 2, 58-60 (in Polish); 3. Zagórski, Z.P, (2003) Diffuse reflection spectrophotometry (DRS) for recognition of products of radiolysis of polymers, Int. J. Polym. Mat. 52, 323-333; 4. Głuszewski W, Zagórski Z.P, Rajkiewicz M, Mikołajaska A, (2010) Od Marii Skłodowskiej-Curie do radiacyjnego sieciowania elastomerów, Kauczuki w Przemysle 1, 19-21

P-19 | Cezary Dębek

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i technologii Gumy w Piastowie

Rubber dynamic properties in relation to (nano)filler-polymer interactions.

Considered dynamic properties (complex modulus G^* and phase shift angle δ) as a function of strain amplitude NBR vulcanizates filled with carbon black N220 and modified montmorillonite. The effect of active agents (silanes) at the interface filler-polymer on static and dynamic properties also was investigated.

Static mechanical properties of NBR filled with the modified montmorillonite are weak. The addition of silanes significantly improves the mechanical characteristics of vulcanizates.

NBR vulcanizates containing carbon black N220 exhibit "standard characteristics" - nonlinear changes of complex modulus and phase shift angle with strain amplitude.

The use of modified montmorillonite as filler of NBR vulcanizates allows to obtain rubber with low density and high damping capacity. The introduction of silanes increases damping properties and makes them less dependent on the strain amplitude.

REFERENCES:

- [1] J. Magryta, C. Dębek, D. Dębek, J. Appl. Polym. Sci., 5 (2006) 2010.
- [2] C. Dębek, J. Magryta, Polimery, 3 (przyjęty do druku), (2010).
- [3] A. R. Payne, R. E. Whittaker, Rubb. Chem. Technol., 44 (1971) 440.
- [4] D. Mtoźniak, J. Magryta, Elastomery 8 (2004) 18.

P-19 | Cezary Dębek

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i technologii Gumy w Piastowie

Właściwości dynamiczne wulkanizatów w relacji do oddziaływań (nano)napętniacz-kauczuk.

Zbadano właściwości dynamiczne (moduł zespolony G^* i kąt przesunięcia fazowego δ) w funkcji amplitudy odkształcenia wulkanizatów NBR napętnionych sadzą N220 oraz interkalowanym montmorylonitem. Zbadano wpływ środków aktywnych (silanów) na granicy faz napętniacz-polimer na mechaniczne właściwości statyczne i dynamiczne.

Statyczne właściwości mechaniczne wulkanizatów NBR zawierających modyfikowany montmorylonit są słabe. Dodatek silanów znacząco poprawia charakterystyki mechaniczne wulkanizatów.

Wulkanizaty NBR zawierające sadzę aktywną N220 wykazują charakterystyczny, nieliniowy przebieg zmian modułu zespolonego i kąta δ w zależności od zmian amplitudy odkształcenia.

Zastosowanie interkalowanego montmorylonitu jako napętniacza NBR pozwala na otrzymanie wulkanizatów o małej gęstości, a zarazem o dużej zdolności do tłumienia energii. Wprowadzenie silanów podnosi właściwości tłumiące i czyni je mniej zależnymi od amplitudy odkształcenia.

LITERATURA:

- [1] J. Magryta, C. Dębek, D. Dębek, J. Appl. Polym. Sci., 5 (2006) 2010.
- [2] C. Dębek, J. Magryta, Polimery, 3 (przyjęty do druku), (2010).
- [3] A. R. Payne, R. E. Whittaker, Rubb. Chem. Technol., 44 (1971) 440.
- [4] D. Młóźniak, J. Magryta, Elastomery 8 (2004) 18.

P-20 | *Krzysztof Formela, *Karolina Kołacka**, *Przemysław Stankiewicz**,
*Józef Haponiuk**, *Andrzej Stasiak*****

* Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, Department of Polymers Technology

** Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes in Torun

The effect of ground tire rubber devulcanization conditions mechanical properties of revulcanizate.

Thermomechanical devulcanization of ground tire rubber was conducted by means of co-rotating twin extruder with a special configuration of the plasticizing unit, enabling generation of considerable shear forces. The influence of temperature and of screw rotational speed on crosslinking density and devulcanization degree of obtained devulcanizates was characterized. The revulcanization of the devulcanizates and their blends with SBR was investigated using Monsanto vulcameter. Mechanical properties of the revulcanizates were estimated. The effect of devulcanizate content in the blends with SBR on mechanical properties of obtained products was shown [1].

REFERENCES:

1. K. Formela, K. Kołacka, P. Stankiewicz, J. Haponiuk, A. Stasiak, *Wpływ warunków dewulkanizacji rozdrobnionych odpadów gumowych na właściwości rewulkanizatów*, Przemysł Chemiczny, 2012, w druku

P-20 | *Krzysztof Formeła, *Karolina Kołacka**, *Przemysław Stankiewicz**, *Józef Haponiuk**, *Andrzej Stasiak*****

* Katedra Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, e-mail: kformeła@urethan.chem.pg.gda.pl; ** Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

Wpływ warunków dewulkanizacji rozdrobnionych odpadów gumowych na właściwości rewulkanizatów.

Recykling materiałów odpadów gumowych, zwłaszcza opon samochodowych, nabiera obecnie coraz większego znaczenia, stanowiąc alternatywę dla powszechnie stosowanego w Polsce odzysku energetycznego. Jedną z metod recyklingu materiałowego odpadów gumowych jest ich dewulkanizacja, polegająca na przekształceniu odpadów z produkcji przemysłu gumowego oraz zużytych wyrobów gumowych przy pomocy energii cieplnej, mechanicznej lub chemicznej, w produkty które mogą być ponownie przetwarzane i wulkanizowane. Mimo iż znanych jest wiele metod regeneracji/dewulkanizacji odpadów gumowych, sam proces i jego mechanizm nie został w pełni poznany. Mimo to w dość szybkim czasie udało się skomercjalizować produkcję regeneratów gumowych, wykorzystując fakt iż pożyteczny może być również produkt w którym nastąpiła częściowa degradacja łańcucha głównego węglowodoru kauczukowego.

Stosunkowo nową formą recyklingu materiałowego odpadów gumowych, jest dewulkanizacja ciągła przy użyciu wyciączarek dwuślimakowych, zaprezentowana po raz pierwszy pod koniec lat 90. ubiegłego stulecia, przez zespół badawczy R&D Toyota. Proponowana metoda wymaga określenia zależności między parametrami przetwórstwa, a właściwościami otrzymanych dewulkanizatów (regeneratów) gumowych, w celu optymalizacji badanego procesu.

Dewulkanizacji termomechanicznej poddano miąższości gumy o frakcji do 1,5 mm, uzyskany w wyniku rozdrobnienia opon samochodowych. Proces prowadzono w wyciączarce dwuślimakowej współbieżnej o specjalnej konstrukcji ślimaków umożliwiającej generowanie znacznych sił ścinających, zaprojektowanej w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu.

Celem pracy było określenie wpływu temperatury cylindra i prędkości obrotowej ślimaków, na właściwości otrzymanych dewulkanizatów. Ponadto scharakteryzowano również przebieg wulkanizacji oraz właściwości fizyczne, wtórnie wulkanizowanych dewulkanizatów [1].

LITERATURA:

K. Formeła, K. Kołacka, P. Stankiewicz, J. Haponiuk, A. Stasiak, *Wpływ warunków dewulkanizacji rozdrobnionych odpadów gumowych na właściwości rewulkanizatów*, Przemysł Chemiczny, 2012, w druku

P-21 | Miroslaw Bryk*, Aleksander Prociak, Piotr Zawada*****

* FW "Damiton", ** Cracow University of Technology, *** ZD "Organika" Sarzyna

Epoxidized rapeseed oil

Environmental aspects have a strong influence on the development of plastics. The use of natural resources as modifiers increases the biodegradability, allows to reduce prices and can improve properties of polymers and their composites. The literature describes the impact of natural ingredients on the properties of various materials. Nowadays, the use of renewable resources has attracted much attention due to both economic and environmental reasons. The environmental aspects of sustainable development of polymeric materials are important and therefore research works are aimed to apply natural raw materials in the formulations of different plastics. The derivatives of vegetable oils can be potential replacements for petrochemical raw materials in the synthesis of such plastics as polyurethanes, epoxy resins or rubber [1].

Vegetable oils are triglycerides of predominantly unsaturated fatty acids, that are chemically relatively unreactive. They must be transformed into the compounds contained functional groups i.e. oxirane rings or hydroxyls in order to be used in the synthesis of polymers. Over the past few years, the converting of the double bonds of triglycerides to epoxy or hydroxyl groups developed. There are possible solutions such as: hydroformylation and hydrogenation, epoxidation followed by oxirane ring-opening, microbial conversion, thermal polymerization followed by transesterification, ozonolysis and hydrogenation or halogen addition and nucleophilic substitution. Rapeseed oil has a functionality of 3.9 (calculated on the basis of the average number of the double bonds in the triglyceride) and contains mainly oleic acid (ca. 60%) [2].

Rapeseed polyols were synthesized by a two-step method (patented by the Cracow University of Technology): epoxidation of the double bonds of rapeseed oil and reaction of opening the oxirane rings by using various glycols [3]. In this work, the characteristic of rapeseed oil derivative is presented as the product of epoxidation reaction.

REFERENCES:

1. Petrović Z. S., *Polymer Reviews* 2008 48, 109.
2. Prociak A., *Cell Polym* 2007, 26, 381.
3. Patent PL 205405 B1 (2009).

P-21 | Miroslaw Bryk*, Aleksander Prociak, Piotr Zawada*****

* FW "Damiton", ** Aleksander Prociak, *** ZD "Organika" Sarzyna

Epoksydowany olej rzepakowy

Aspekty środowiskowe mają bardzo duże znaczenie w rozwoju tworzyw. Zastosowanie naturalnych, modyfikowanych produktów polepsza biodegradowalność jak również zmniejsza koszty oraz może również polepsza właściwości polimerów. W literaturze opisano oddziaływanie naturalnych dodatków na właściwości różnych materiałów.

Obecnie stosowanie odnawialnych naturalnych dodatków jest korzystne z powodów ekonomicznych i środowiskowych. Aspekty środowiskowe są bardzo ważne i dlatego zespoły naukowców pracują nad zastosowaniem naturalnych produktów w wielu tworzywach.

Pochodne olejów roślinnych mogą być potencjalnie zamiennikiem dla produktów petrochemicznych w takich tworzywach jak: poliuretany, epoksydy lub guma.

Oleje naturalne zawierają trójglicerydy oraz nienasycone kwasy tłuszczowe, są jednak relatywnie niereaktywne chemicznie. Muszą być przekształcone w mieszaniny zawierające grupy funkcyjne np. grupy oksiranowe lub hydroksylowe, aby mogły być użyte w syntezie polimerów. W ciągu ostatnich lat rozwijają się metody konwersji podwójnych wiązań trójglicerydów do grup epoksydowych lub hydroksylowych. Możliwe są następujące metody: hydroformylowanie i uwodornienie, następnie epoksydacja przez otwarcie grup oksiranowych, konwersja mikrobiologiczna, termiczna polimeryzacja i transestryfikacja, ozonoliza i uwodornienie lub przyłączenie halogenu i nukleofilowe podstawienie.

Olej rzepakowy ma funkcyjność 3,9 (kalkulowana jako średnia ilość podwójnych wiązań w trójglicerydzie) i zawiera w większości kwas oleinowy (około 60%) [2].

Poliole z oleju rzepakowego były syntezowane metoda dwustopniową (opatentowane przez Politechnikę Krakowską): epoksydowanie oleju rzepakowego i reakcja otwarcia grup oksiranowych przy użyciu różnych glikoli [3]. W opracowaniu prezentowany jest produkt epoksydacji oleju rzepakowego.

LITERATURA:

1. Petrović Z. S., Polymer Reviews 2008 48, 109.
2. Prociak A., Cell Polym 2007, 26, 381.
3. Patent PL 205405 B1 (2009).

Redakcja techniczna, opracowanie DTP - **Karol Niciński**

Tłumaczenie tekstów:

- *"Application of biopolymers as a component of rubber blends"* Ivan Hudec, Pavol Alexy, Janka Kubačková and Jozef Feranc
- *"Precipitated silica development for improved tyre performance"* Nico Leliveld
- *"Fatigue research in rubber at the LMR laboratories – detection of fatigue life in rubbers by thermographic method"* Narajanashwami Ranganathan, G. Berton, S. Meo and F. Lacroix
- *"Improving the quality of rubber products with the rubber process analyzer"* Henry Pawlowski
- *"A single testing instrument with multiple testing capabilities for elastomers"* Favier Arnaud
- *"Ozone and its reactions with elastomers and rubbers"* Gennady Zaikov, S.K. Rakovsky
- *"Characterisation of plasticizer- & filler-polymer interactions using NMR-relaxation time spectroscopy"* Ulrich Giese
- *"Wettability of elastomers: the influence of roughness and chemical heterogeneity on contact angle and surface energy"* Christian W. Karl
- *"Continuous processing of rubber compounds by means of the planetary roller extruder"* Thomas Malzahn
- *"How to improve processing and boost physical properties in peroxide cured polymers"* Robert Kobel-Bryk
- *"Evaluation of stabilizer´s efficiency in elastomers by different testing methods"* K. Kosár, P. Lehocký, J. Uhlár, M. Králik, P. Šimon
- *"Effect of lignin on properties of NR/SBR blends"* Janka Kubačková, Jozef Feranc, Ivan Hudec

na język polski - **Karol Niciński**