ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

NR 12 CHEMIA Z. 2 1957

Jerzy Szuba

Katedra Chemicznej Technologii Węgla

Chemiczna charakterystyka własności sadz otrzymanych z węglowodorów aromatycznych

Streszczenie. Omówiono i wyznaczono zdolność adsorpcyjną sadz aktywnych, części lotne, *pH*, zagadnienie aktywności sadzy, wpływ wilgoci i ekstraktu acetynowego na jakość sadzy aktywnej, wielkość cząstek sadzy i ich powierzchnię.

Zbadano 29 sadz produkcji krajowej oraz 6 sadz produkcji zagranicznej. W oparciu o otrzymane wyniki omówiono krytycznie metody badania sadz aktywnych oraz opracowano warunki dla ich odbioru i klasyfikacji. Wykazano, że sadze antracenowe nie różnią się od sadz naftalenowych, a nawet je swą jakością przewyższają.

Plan rozbudowy naszego przemysłu uwzględnia również w szerokiej mierze rozwój produkcji przemysłu gumowego. Dla zapewnienia realizacji tego zadania konieczna jest szybka i duża rozbudowa produkcji sadzy jako aktywnego napełniacza gumy. Mimo prostoty procesu otrzymywania sadzy produkcja jej nie jest łatwa i wymaga stałej kontroli, by zarówno wydajność, jak i jakość produkcji była na jak najlepszym poziomie.

Znane w kraju metody badania sadzy do niedawna sprowadzały się przede wszystkim do fizykomechanicznych oznaczeń wytrzymałości wulkanizatu kauczuku z sadzą. Wymagały one dłuższego okresu czasu i z tego powodu nie nadawały się do szybkiej kontroli ruchu zakładów produkujących sadze aktywne. Z tego też powodu zakłady te, nie mając odpowiednio opracowanych metod ruchowych, ograniczały się tylko do oznaczania zanieczyszczeń sadzy, a więc: zawartości popiołu, wody, ekstraktu acetonowego, SO_3 oraz ciężaru nasypowego, ciężaru właściwego i adsorpcji czterochlorku węgla.

Oznaczenia te jednak nie były wystarczające, na ich bowiem podstawie nie można było określić typu sadzy, jej właściwej przydatności do gumy, a więc jej jakości.

Dlatego też celem niniejszej pracy było:

1. Opracowanie chemicznych czy fizykochemicznych metod badania sadz aktywnych, które mogłyby znaleźć zastosowanie do kontroli ruchu produkcji sadzy.

2. Opracowanie w oparciu o zaproponowane powyżej metody badania chemicznej charakterystyki własności sadz otrzymanych ze związków aromatycznych oraz porównanie ich z własnościami sadz standardowych otrzymywanych ze związków alifatycznych (gazu ziemnego).

3. Porównanie i omówienie własności sadz otrzymanych na bazie naftalenu z sadzami wyprodukowanymi na bazie antracenu [1].

4. Omówienie krytyczne dotychczas stosowanych metod chemicznych określania jakości sadzy.

Odpowiednie opracowanie powyższych punktów pozwoli na dokładne zdefiniowanie produkowanych przez nas typów sadz, na uregulowanie zagadnienia kontroli produkcji, oraz da pewne sugestie do wyciągnięcia wniosku, czy przy produkcji sadz aktywnych lepiej jest opierać się na bazie antracenu czy naftalenu.

Przy rozważaniu powyższego zagadnienia należy jednak pamiętać, że stosowane przez przemysł gumowy metody fizykomechaniczne badania gotowych produktów gumowych stwierdzają ostatecznie, czy sadza jest dobra czy zła. Metody chemiczne natomiast wyjaśniają, dla czego sadza jest zła i jak należy poprawić proces technologiczny, by była odpowiednia dla przemysłu gumowego.

Charakterystyka własności sadz aktywnych w świetle badań naukowych

Metody badania sadzy możemy podzielić na trzy okresy: Pierwszy obejmuje produkcję i metody badania sadzy stosowanej głównie jako środek czerniący do wyrobu atramentu, tuszów, farb drukarskich itp. Wymagania w stosunku do tego typu sadzy nie były zbyt duże, a więc i metody badania nie były skomplikowane. Wystarczało, że sadza jest odpowiednio drobna i czarna. Okres drugi zaczyna się, gdy sadza znajduje zastosowanie jako napełniacz kauczuku. Metody badania sadzy polegają wtedy głównie na oznaczaniu fizycznych własności gum zawierających te sadze. W okresie trzecim dochodzi szereg badań chemicznych i fizykochemicznych własności sadzy z punktu widzenia jej przydatności w kierunku zwiększenia mechanicznej wytrzymałości gumy. Nie ulega przy tym wątpliwości, że metody badania sadzy wypracowane w czasie wspomnianych trzech okresów są nadal aktualne w mniejszym lub większym stopniu, chociaż nauka ostatnich lat stara się jak najmniejszą liczbą ozna-

[1] Określenie, że otrzymujemy sadze na bazie antracenu czy naftalenu, nie jest naukowo ścisłe, dotyczy ono bowiem nazwy oleju, z którego otrzymujemy sadzę. W wypadku natomiast, gdy surowcem jest antracen surowy czy naftalen surowy, określenie to jest bardziej ścisłe.

czeń określić przydatność sadzy zarówno dla gumy, jak i dla innych celów.

Do uzasadnienia przyjętych w danej pracy metod badania konieczne jest podanie przeglądu podstawowych osiągnięć tej dziedziny nauki, omawiających zasadnicze własności sadz niezbędne do ich rzeczowej oceny i charakterystyki.

W części tej zostaną omówione: zdolność adsorpcyjna sadzy, części lotne sadzy, *pH* sadzy, zagadnienie atywności sadzy oraz wpływ wilgoci i ekstraktu acetonowego na jakość sadzy aktywnej.

Zdolność adsorpcyjna sadz

Punktem wyjścia do tego kierunku badań było założenie, że z aktywnością sadzy jest ściśle związana przede wszystkim wielkość jej cząstek. Im mniejsze cząstki, tym bardziej aktywną w myśl tego założenia winna być sadza. Z rozmiarem cząstek sadzy wiąże się ponadto możność rozwinięcia dużych powierzchni, co znajduje swój odpowiednik w adsorpcji.

Na tej podstawie założono zależność pomiędzy zdolnością adsorpcyjną sadzy a jej aktywnością.

Temat ten omówiono w licznych pracach. I tak Spear i Moor [1] adsorbują zieleń malachitową, błękit victoria i sześciometylenoczteroaminę z ich roztworów wodnych za pomocą różnych typów sadz. Beaver i Keller [2] adsorbują jod z roztworu jodku potasu w wodzie. Goodwin i Park [3] adsorbują jod z roztworu czterochlorku węgla oraz błękit metylenowy z roztworu wodnego. Garson i Sebrell [4] przeprowadzają adsorpcję jodu, kwasu benzoesowego oraz przyspieszaczy mercapto i dwufenyloguanidyny. Dalsze badania na tym odcinku posunęły się w kierunku oznaczania zdolności adsorpcyjnej wody [5]. Napotkano tu jednak poważne trudności wynikające z obecności ekstraktu acetonowego w sadzy.

W kraju badania nad zdolnością adsorpcyjną prowadził T. Patryn [6], który oznaczył zdolność adsorpcyjną par czterochlorku węgla dla całego szeregu sadz. W pracy swej stwierdza on, podobnie jak wyżej wspomniani autorowie, zależność pomiędzy zdolnością adsorpcyjną par CCl_4 a aktywnością sadzy w odniesieniu do kauczuku.

Obok Patryna temat ten opracowywali również Roga i Szuba [7], którzy zbadali cały szereg sadz aktywnych i nieaktywnych, oznaczając maksymalną zdolność adsorpcyjną par czterochlorku węgla (metodą Patryna), ciepło zwilżania sadz oraz dodatkowo punkt zapłonu i reakcyjność sadz. Otrzymane wyniki potwierdziły w pewnym stopniu badania Patryna. Cyfrowo przedstawiają się one następująco: sadze aktywne dostosowane do

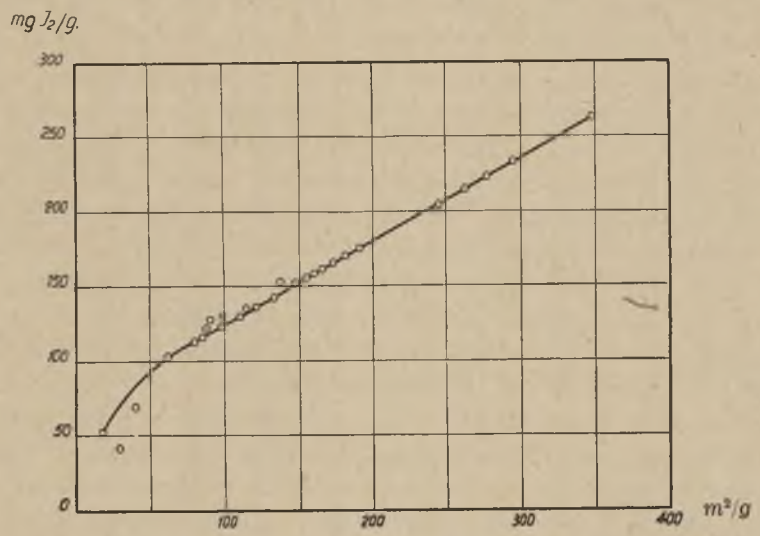
potrzeb przemysłu gumowego — zdolność adsorpcyjna CCl_4 13 do 20% a nawet wyżej, ciepło zwilżania 3,43 do 5,26 kalorii. Dla sadz nieaktywnych zdolność adsorpcyjna 2,33 do 3,77%, ciepło zwilżania w warunkach pomiaru 0 kalorii.

Dla wyczerpania zagadnienia adsorpcji podajemy jeszcze innych autorów, którzy opracowywali ten temat, są to: Barron [8], Le Blanc, Kröger i Kolz [9], Ditmar i Presse [10], Dinsmore i Vogt [11], Fromandi [12]. W pracach tych pomimo pozornie pozytywnych wyników i wniosków autorzy postawili jednak błędną hipotezę, że aktywność sadzy jest bezpośrednią funkcją jej powierzchni, a więc i adsorpcji. W rzeczywistości jednak, jak dowiodły późniejsze badania, jest inaczej. Świadczą o tym liczne wyniki prac Wieganda [13], [14], Smitha i innych [15].

Dalszy etap badań to opracowywanie niektórych uprzednio otrzymanych wyników. I tak zapoczątkowane stosowanie oznaczania adsorpcji dwufenyloaguanidyny [4] zostaje prowadzone dalej przez Drogina [16] oraz Snydera i Wieganda [17]. W wyniku tych prac zaczęto stosować badanie zdolności adsorpcyjnej dwufenyloguanidyny (DFG) przez sadzę. W tym wypadku zrezygnowano z określania aktywności sadzy, a oparto się na fakcie, że pewne sadze w mniejszym lub większym stopniu opóźniają wulkanizację kauczuku. Zjawisko to jest związane ze stopniem zdolności adsorbowania przez sadzę przyspieszacza. Dla zakładu produkującego wyroby gumowe jest rzeczą interesującą znać rzeczywistą ilość adsorbowanego przez sadzę przyspieszcza. Wartość tę uzyskujemy, określąc zdolność adsorpcyjną sadzy w stosunku do standardowego przyspieszenia, jakim jest w danym wypadku alkoholowy roztwór wzmiankowanej dwufenyloguanidyny. Im wyższa jest liczba zaabsorbowanej DFG, tym wolniej przebiega wulkanizacja mieszanki gumowej i odwrotnie. Stwierdzono tu również zależność pomiędzy adsorpcją DFG przez sadzę a zawartością części lotnych w sadzy [14]. Im więcej części lotnych w sadzy, tym większa adsorpcja DFG i tym gorsza sadza z punktu widzenia jej przydatności dla gumy.

Ciekawe światło na to zagadnienie rzucają badania przeprowadzone przez Smitha, Thornhilla i Braya [15], którzy wyznaczyli wielkość powierzchni pewnej liczby handlowych sadz, za pomocą oznaczenia ich izotermy adsorpcji w niskich temperaturach. Stwierdzili oni, że na przykład sadze otrzymane w drodze termicznego rozkładu węglowodorów oraz inne typy sadz nie osadzanych posiadają powierzchnię 15 do 64 metrów kwadratowych przypadających na jeden gram sadzy. Sadze korytkowe znajdujące głównie zastosowanie jako aktywne napełniacze w przemyśle gumowym, należące do typowych sadz osadzanych, posiadają powierzchnię około 100 m^2/g. Natomiast sadze barwiące, znajdujące zastosownie w produkcji tuszy itp., posiadają powierzchnię od 100 do

1000 m^2/g sadzy. Wartość barwienia tych sadz wzrasta ze wzrostem powierzchni. Wyraża się to głównie odpowiednią cyfrą otrzymaną przy pomiarze nigrometrem. Jednocześnie z pomiarem wielkości powierzchni przestudiowano zależność jej od zdolności adsorpcyjnej jodu oraz DFG. Stwierdzono wówczas, że wielkość adsorpcji jodu przez sadzę jest bez-



Wykres 1. Zależność między adsorpcją jodu a wielkością powierzchni sadzy (wg Smitha)

pośrednio funkcją jej powierzchni i że z wyjątkiem pewnych sadz o dużej zawartości części lotnych oznaczenie to może posłużyć do bezpośredniego porównawczego pomiaru całkowitej powierzchni sadz. Wykres 1 przedstawia zależność pomiędzy powierzchnią sadzy a adsorpcją jodu. Natomiast adsorpcja DFG zależy bardziej od zawartości części lotnych niż od wielkości powierzchni całkowitej sadzy.

Części lotne sadzy

Procentowa zawartość części lotnych sadzy wywiera duży wpływ na jej własności. Wśród pierwiastków składających się na części lotne główną rolę odgrywa tlen z uwagi na wpływ, jaki wywiera na szybkość wulkanizacji mieszanki gumowej.

Według Johnsona [18], jeśli zawartość tlenu w częściach lotnych w sadzy przekroczy pewną granicę, wówczas jej efekt aktywności w stosunku do kauczuku będzie mniejszy, a szybkość wulkanizacji zmniej-

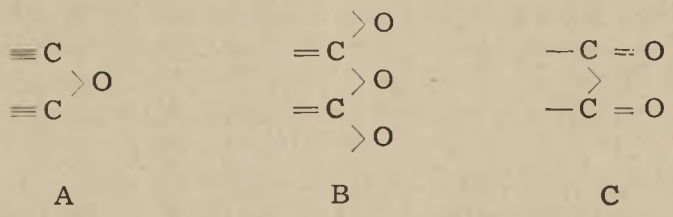
szona. W późniejszej swej pracy Johnson [19] stwierdza, że opóźnianie wulkanizacji odpowiada zawartości tlenu w sadzy oraz że wysoka zawartość części lotnych lub tlenu jest wskaźnikiem gorszych własności fizycznych otrzymanej gumy, a to dlatego, że taka sadza będzie adsorbować więcej przyspieszacza niż sadza o mniejszej zawartości części lotnych. Również Zapp [20] uważa, że chemicznie związany z sadzą tlen ma wpływ na jej zdolność adsorpcyjną.

Ponieważ zagadnienie zawartości tlenu w częściach lotnych jest bardzo ważne z uwagi na własności sadzy oraz specyficzny charakter zachowania się tlenu wobec węgla, należy zagadnienie to omówić. Już pierwsi badacze adsorpcji na drodze pomiarów ilościowych [21] zauważyli, że tlen w obecności węgla drzewnego zachowuje się inaczej niż inne gazy. Spotrzeżenie to zostało potwierdzone również przez innych autorów [22], [23], [24], [25], [26], co potwierdza, że adsorpcja tlenu przez węgiel jest trwała i niełatwo zanika nawet po upływie pewnego czasu, gdy tymczasem zaadsorbowany azot może być całkowicie usunięty. Read i Wheeler [27] zauważyli, że w temperaturze 900 °C węgiel wiąże tlen tak mocno, że samo zastosowanie próżni nie wystarcza, by go usunąć. Do tego celu potrzebna jest zarówno podwyższona temperatura jak i próżnia. Należy przy tym zaznaczyć, że tlen zazwyczaj nie zostaje zwolniony w innej formie jak tlenek czy dwutlenek węgla. Samo fizyczne wyjaśnienie nie wystarcza dla wytłumaczenia tego zjawiska. W dalszych badaniach cytowani autorzy doszli do wniosku, że pierwszym produktem spalenia węgla jest „luźno utworzony fizyko-chemiczny kompleks, który może być uważany za niestały związek węgla z tlenem, o zmiennym składzie i ogólnym wzorze CxOy". W danej określonej temperaturze kompleks węgiel-tlen rozkłada się na CO_2 i CO w określonym wzajemnym stosunku.

Rideal i Wright [28] na podstawie zachowania się węgli w różnych temperaturach stwierdzili, że istnieją co najmniej trzy powierzchniowe tlenki: jedne, które wyzwalają się w wysokiej temperaturze, jak tlenek i dwutlenek węgla; drugie, które wyzwalają się w próżni w formie dwutlenku i wreszcie trzecie, które w niskich temperaturach wydzielają tlen.

Najistotniejsze jednak szczegóły dla zagadnienia adsorpcji tlenu przez węgiel drzewny wniósł uczony radziecki Sziłow i jego uczniowie: Lepin, Dubinika i Czmutow [29]. Według Sziłowa węgiel reaguje z tlenem, tworząc tlenki różnej budowy w zależności od temperatury oraz ciśnienia. Powierzchniowe reakcje na węglu przebiegają z różnymi cieplnymi efektami. Szczególne własności tych tlenków polegają na tym, że tlen może wysycać dużą ilość wartościowości węgla, ale nie identycznie jak np. przy

spalaniu. Według Sziłowa różne tlenki powierzchniowe mają następującą budowę:



A B C

Każdy z tlenków tworzy się w określonych warunkach temperatury i ciśnienia tlenu.

Reasumując, można przyjąć, że podobne zjawiska występują równie w odniesieniu do sadzy, to znaczy, że jest możliwe i w tym wypadku istnienie związku lub związków węgla z tlenem. Obserwacje Beavera i Kellera [2] oraz Johnsona [18], [19] prowadzą do wniosku, że opóźniający wpływ sadzy na wulkanizację mieszanki zależny jest od zawartości tlenu w sadzy. Daje to ważny przyczynek do wyjaśnienia zjawiska przebiegu opóźniania wulkanizacji.

Dalsze rezultaty otrzymane z analizy wyników Carsona i Sebrella [4] oraz Allena, jak również Taylora i Freemana [30] i Wieganda [31] oraz Snydera [17] dają podstawę do stwierdzenia, że kompleks sadza-tlen wywiera duży wpływ na opóźnianie wulkanizacji, a więc że części lotne sadzy mają wpływ na jej aktywność.

Zawartość części lotnych sadzy jest głównie zależna od warunków, w których sadza jest produkowana, a więc od metody i sposobu jej technologicznego wytwarzania. Zmiany zawartości części lotnych z jednej strony będą wywoływać zmiany własności sadzy, z drugiej strony będą wskazywać jej zastosowanie.

Dla sadz termicznych procentowa zawartość części lotnych waha się w granicach od 0,4 do 1%. Dla sadz otrzymanych metodą korytkową, a więc typowych sadz gumowych, wartość ta wynosi od 4 do 7%. Znane są również sadze o procentowej zawartości części lotnych od 10 do 20%. Dotyczy to głównie sadz o intensywnie czarnym kolorze, tak zwanych sadz barwiących, które znajdują zastosowanie do produkcji tuszów, farb, atramentów itp.

Jak z tych kilku podanych liczb wynika, już z zawartości części lotnych można wyciągnąć pewne wnioski co do własności czy zastosowania sadzy. W uzupełnieniu należy jeszcze zaznaczyć, że zawartość procentowa części lotnych pozostaje w związku z zawartością procentową pierwiastka C. Zawartość ta jest tym większa [32], im mniej części lotnych znajduje się w sadzy i odwrotnie.

Wartość *pH* sadzy

Stwierdzenie przez Wieganda [14], że *pH* sadzy jest związane z oceną jej aktywności w stosunku do gumy, stało się punktem zwrotnym w historii poznania sadzy.

W cytowanej powyżej pracy Wiegand wyprowadza następujące wnioski:

1. Wartość *pH* sadzy pozostaje niezmieniona w granicach błędów doświadczenia nawet po powtórnej ekstrakcji sadzy wrzącą destylowaną wodą.

2. Ekstrakcja organicznymi rozpuszczalnikami takimi, jak aceton, alkohol etylowy i metylowy oraz eter, nie zmienia własności sadzy.

3. Rozpuszczalna w wodzie kwasowość osadzanej sadzy jest mniejsza od 0,01% w przeliczeniu na kwas siarkowy. Powyższy fakt nie wywiera jednak decydującego wpływu oraz nie tłumaczy własności kwasowych sadzy.

4. Sadze powodują większe zmiany w wartości *pH* roztworów soli obojętnych niż w wodzie destylowanej.

5. Stwierdzono zależność pomiędzy wartością *pH*, częściami lotnymi oraz adsorpcją dwufenyloguanidyny.

Tablica 1 obrazuje wspomniane zależności.

Tablica 1

Własności sadzy według Wieganda [14]

Typ sadzy	*pH*	Adsorpcja DFG %	Części lotne %	Czas wulkanizacji
Sadze osadzane gumowe				
wolnowulkanizujące	3,6	16,0	6,1	50 min.
standardowe	4,1	10,1	5,1	30 min.
szybkowulkanizujące	4,6	8,4	4,5	25 min.
Sadze osadzane zwykłe				
atramentowe długie	2,6	58,4	12,0	
dobrze zwilżalne	2,8	97,2	14,0	kilka godzin
wybitnie barwiące	3,1	96,0	12,8	
średnio barwiące	3,2	77,7	9,4	
barwiące	4,1	42,5	7,2	
Sadze nieosadzane				
P-33	8,2	1,8	0,4	15—18 min.
acetylenowe	8,2	4,1	0,4	15—18 min.
Fumonex lub Gastex	9,3	2,5	0,7	15—18 min.

Z tablicy 1 wynika, że im większa jest zawartość części lotnych, tym mniejsze jest *pH* sadzy i odwrotnie. Zależność ta daje się odpowiednio

wykorzystać. Z jej pomocą bowiem można określić nie tylko wartość *pH* sadz wytworzonych różnymi metodami, ale również wyjaśnić przyczynę zmiany *pH* podczas dezaktywującego ogrzewania sadzy do wysokich temperatur bez dostępu powietrza. Przy poddawaniu bowiem sadzy dezaktywującemu działaniu ciepła charakterystyczna wartość *pH* sadzy ulega zmianom w zależności od czasu i temperatury. Przeprowadzone na tym odcinku badania wykazały, że w miarę wzrostu temperatury zauważono stopniowe wzrastanie *pH*, aż do momentu, gdy temperatura przekroczy punkt krytyczny. Jest to ściśle związane z zawartością części lotnych.

Inni autorzy potwierdzili również zależność [33] i [34] między *pH* sadzy a jej aktywnością.

Wolnowulkanizujące sadze wykazują niższe *pH* w przeciwieństwie do tych, które wulkanizują się szybko. W farbach, tuszach, emaliach, atramentach wolno schnące sadze mają niskie *pH* [35], natomiast sadze szybko schnące mają *pH* wysokie.

Wyniki doświadczeń badania wartości *pH* sadz [14] oraz ekstraktów wodnych wykazują, że żadna z sadz nie może być uważana za rzeczywisty kwas, jak również żadna z sadz termicznych lub dalece zdezaktywowanych nie może być zasadą.

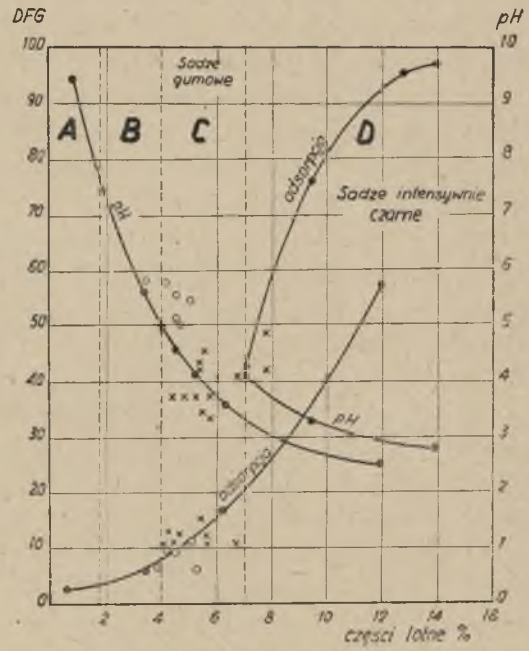
Fakt, że dana sadza posiada większą lub mniejszą wartość *pH*, wynika z tego, że w czystej wodzie destylowanej tzw. sadze kwaśne dążą do adsorpcji jonów hydroksylowych. Sadza tego typu posiada niską wartość *pH*. W wypadku natomiast sadzy o charakterze alkalicznym dzieje się zupełnie odwrotnie. Sadze tego typu dążą do adsorpcji jonów wodorowych powodując odpowiednio duże *pH*. W cytowanej pracy Wiegand [14] podał wykres klasyfikacyjny, na którym przedstawił wzajemną zależność adsorpcji DFG, części lotnych oraz *pH* wraz z polem zastosowań sadz otrzymanych na bazie związków alifatycznych. Na podstawie tego wykresu (patrz wykres 2) rozróżniamy cztery główne typy sadz:

1. Pole A. Sadze termiczne i zdezaktywowane. Posiadają one *pH* powyżej 7,5. Adsorpcja DFG poniżej 5, części lotne poniżej 1%. Należą tu sadze otrzymane w drodze termicznego rozkładu węglowodorów [36]. Do grupy tej należą również sadze osadzane, które pod wpływem ciepła w podwyższonej temperaturze uległy dezaktywizacji, co pociągnęło za sobą utratę części lotnych do zawartości około 1,5%. Należy przy tym zaznaczyć, że niektóre sadze termiczne o dużych wymiarach cząstek stanowią pewien wyjątek i nie wykazują wysokiego *pH*.

2. Pole B. Obejmuje ono ten typ sadzy, który w zasadzie z uwagi na trudności techniczne i duże koszty nie jest produkowany. Sadza tego typu posiada *pH* od 4,75 do 7,5, części lotne od 1,5 do 4%, adsorpcję DFG do 7,5%.

3. Pole C. Pole to charakteryzuje sadzę osadzoną, stosowaną przeważnie w przemyśle gumowym. Wartość *pH* dla tego typu sadzy waha się w granicach od 3,3 do 4,6, części lotne od 4 do 7%, adsorpcja DFG 8 do 20%. Ten typ sadzy reprezentuje ponad 85% całej produkcji i służy głównie do wzmacniania, uaktywniania kauczuku, używanego zazwyczaj do produkcji opon samochodowych.

4. Pole D. Jest to pole największe, reprezentuje ono sadze o niskiej zawartości części lotnych, niskiej wartości *pH*, a wysokiej natomiast adsor-



Wykres 2. Wykres klasyfikacyjny według Wieganda

pcji DFG. Sadze te znajdują zastosowanie przede wszystkim jako barwiące pigmenty o intensywnie czarnej barwie.

Należy zaznaczyć, że centralne położenie grupy sadzy gumowych w diagramie klasyfikacyjnym może być uważane jako kompromis pomiędzy wysokim *pH* o zmniejszonej zdolności rozproszenia sadzy w kauczuku z jednej strony oraz dużą zawartością części lotnych pociągających za sobą niskie *pH* i nadmierne opóźnianie wulkanizacji z drugiej strony.

Jak poprzednio wspomniano, głównym pierwiastkiem wchodzącym w skład części lotnych sadzy jest tlen w formie tlenków węgla. Po usunięciu części lotnych analiza elementarna wskazuje, że zmiany w składzie opierają się głównie na wydzieleniu tlenu i łącznie z nim węgla. Znaczy to, że większość tlenu może być usunięta tylko w formie tlenku lub dwutlenku węgla oraz że jest on połączony z powierzchnią cząstek sadzy

w formie kompleksów CxOy. Zgodnie z tym zmiany w *pH*, które zachodzą po dezaktywującym przebywaniu w podwyższonej temperaturze, oraz różnice w *pH* odmiennych typów sadz mogą zachodzić dzięki znamionom w ilości kompleksu CxOy połączonego z czystym węglem. Usunięcie tlenu zmniejsza aktywność adsorpcji sadzy względem jonów hydroksylowych, pobudzając przy tym selektywną adsorpcję ku jonom wodorowym.

Jeśli realne jest założenie [37], że uaktywnianie kauczuku opiera się głównie na tworzeniu nowych fizykochemicznych połączeń pomiędzy pojedynczymi makrocząsteczkami kauczuku a otaczającymi je warstwami cząstek sadzy, to staje się prawdopodobnym wniosek, że kompleksy CxOy są głównym węzłem pomiędzy sadzą a kauczukiem. Fakt ten powinien pociągnąć z kolei zależność między *pH* sadzy a jej aktywnością. Z zależności tej wynika, że maksimum wzmocnienia kauczuku nie jest możliwe, jeśli zawartość tlenu w częściach lotnych zostanie obniżona poniżej pewnego poziomu. Z wyliczeń przeprowadzonych przez Wieganda wynika, że zawartość części lotnych sadz gumowych powinna się wahać od 5 do 6%, co odpowieda przeciętnej zawartości tlenu około 3%.

Szereg wypowiedzi na ten temat można znaleźć w pracach: Aleksandra [38] oraz Kielcewa i Tiesnera [39].

Zagadnienie aktywności sadzy

Przy omawianiu charakterystyki chemicznej sadz aktywnych należy zdać sobie sprawę, że cały wysiłek badań idzie w kierunku określenia aktywności sadzy, a więc przydatności dla przemysłu gumowego. Dlatego też wydaje się słuszne, by po zapoznaniu się z własnościami sadz zająć się zagadnieniem aktywności.

Ogólnie pod mianem aktywności sadzy rozumie się pewien zespół jej własności zwiększających wytrzymałość mechaniczną wulkanizatu. Sama bowiem mieszanka gumowa nie nadaje się do przeważającej ilości wyrobów gumowych głównie z uwagi na małą wytrzymałość na rozerwanie, rozdzieranie, małą energię sprężystości [40] oraz odporności na czynniki zewnętrzne.

W związku z powyższym wyłania się zagadnienie, dlaczego właśnie pewne typy sadzy są jednym z najlepszych napełniaczy gumy, a inne tej własności nie mają, podobnie jak tlenek cynku, kaolin, kreda czy litopon.

Zagadnienie aktywności starało się rozwiązać wielu badaczy, a między innymi: Spear [41], Blake [42], Barron [43], Depew [44], Grenguist [45], Hock [46], Böstrom [47], Hartner [48], Wiegand [49] i [50], Twies [51], Stamberger [52], Wiegand i Rebinder [53], Głazunow [40], Ueberreiter [54], Lunn [55], Parkison [56].

Badacze ci w większości wypadków są zgodni, że na zwiększenie wy-

trzymałości wulkanizatu mają wpływ zarówno kauczuk, jak i sadza. W ogólnym przeto ujęciu zjawisko to na podstawie przytoczonych prac polega na tym, że spolimeryzowane cząsteczki kauczuku łączą się z aktywną powierzchnią napełniacza. W związku z tym można ustalić właściwości sadzy warunkujące tworzenie się odpowiednio trwałego układu kauczuk-sadza, gwarantującego zwiększenie wytrzymałości mechanicznej wulkanizatu: odpowiednie rozmiary cząsteczek napełniacza (średnica cząstki około 30 milimikronów, powierzchnia 80 do 120 m^2/g), kształt cząstki sadzy (sadze gumowe mają kształt zbliżony do kulistego w przeciwieństwie do sadz np. acetylenowych, które mają budowę wydłużoną), powierzchnia cząstek oraz zdolność zwilżania cząstek sadzy przez kauczuk.

W uzupełnieniu do powyższego Wiegand [53], [14] zakłada, że każda pojedyncza cząsteczka kauczuku, to znaczy jego polimeru, pokrywa się warstwą aktywnych cząstek sadzy. Zwraca on przy tym uwagę, że zjawisko wzmacniania wulkanizatu polega głównie na działaniu sił powierzchniowych występujących na granicy styku kauczuku z napełniaczem [50].

Rehbinder, wg Wieganda [53] obserwując dodawanie kwasu stearowego do mieszanek gumowych sugeruje, że główną rolę w utworzeniu odpowiednio trwałego układu kauczuk-sadza posiadają polarne grupy kwasu stearowego. Założenie to nie wydaje się całkowicie słuszne, gdyż wówczas każda sadza przy odpowiednim dodatku kwasu stearowego winna być aktywną, a tak w rzeczywistości nie jest. Niewątpliwie jednak, przy odpowiednim typie sadzy kwas stearowy posiada wpływ na uzyskany wynik wytrzymałości wulkanizatu.

Ciekawe dane zawierają prace Johnsona [19] oraz Wieganda [53], dotyczące wpływu zawartości części lotnych w sadzy na jej aktywność. Z prac tych wynika, że aktywność sadzy jest związana z pewną określoną zawartością części lotnych (4 do 7%); rolę węzła pomiędzy sadzą a kauczukiem spełnia tu kompleks CxOy, główny składnik części lotnych sadzy.

Według Barrona możliwe są trzy kompleksy układów:

1. Dla sadz aktywnych i półaktywnych tworzy się mocny układ kauczuk-sadza.

2. Dla sadz półaktywnych obok układu kauczuk-sadza mamy stały układ sadza-sadza, który jest podatny na rozerwanie.

3. Dla sadz nieaktywnych istnieje tylko układ sadza-sadza obok układu kauczuk-kauczuk.

Jeśli wziąć pod uwagę powyżej przytoczone założenia szeregu autorów, wydaje się jednak, że najsłuszniejszym, aczkolwiek jeszcze nie wyczerpującym wytłumaczeniem zjawiska aktywności sadzy względem kauczuku będzie następujące ujęcie:

Wzmocniony sadzą wulkanizat można rozpatrywać jako układ koloidalny, w którym sadza będzie substancją równomiernie rozproszoną w ośrodku rozpraszającym, to jest kauczuku. Im dogodniejsza będzie wielkość cząstek sadzy w granicach od 1 do 100 milimikronów dla utworzenia z danym typem kauczuku układu koloidalnego, tym taki układ będzie trwalszy, sadza będzie bardziej aktywna. Dzięki temu ujęciu stanie się zrozumiałe zjawisko, że sadze aktywne względem kauczuku naturalnego nie dają tych samych efektów z kauczukiem syntetycznym i odwrotnie, jak również, że np. sadze lampowe czy pewne typy sadz termicznych o cząsteczkach większych od 100 milimikronów są nieaktywne, bo nie utworzą układu koloidalnego z kauczukiem.

Dlatego też wydaje się słuszne, że sadze aktywne, a więc znajdujące zastosowanie do gumy, oraz tworzące z kauczukiem układ koloidalny, a mające przeciętne wymiary cząstek 20 do 30 milimikronów, nazwano węglem koloidalnym [57].

Wspomniany uprzednio fakt, że zawartość części lotnych w sadzy jest związana z pojęciem jej aktywności, winien odgrywać tu zgodnie z poglądem Wieganda [14] wpływ na utworzenie się układu koloidalnego. Węzłowe kompleksy bowiem CxOy będą wykazywały różnicę potencjałów względem ośrodka rozpraszającego, to jest kauczuku obdarzonego przeciwnym ładunkiem elektrycznym. Powyższe pozwoli wyjaśnić, dlaczego niektóre typy sadz nie posiadające części lotnych, a więc nie posiadające kompleksów CxOy, nie będą wpływały na wzmocnienie wytrzymałości wulkanizatu.

Z przytoczonych powyżej wyników badań szeregu autorów oraz próby sprecyzowanego ujęcia aktywności sadzy widać wyraźnie, że badając własności chemiczne sadz z punktu widzenia ich przydatności do przemysłu gumowego, nie wystarczy oznaczyć tylko jeden parametr, lecz należy ich przytoczyć więcej. W ten sposób bowiem nasze orzeczenie co do jakości sadzy będzie najbardziej trafne.

Wpływ zawartości wody w sadzy na jej jakość

Zawartość wody w sadzy zależy od warunków jej wytwarzania oraz składowania. Sadza posiadająca mocno rozwiniętą powierzchnię odznacza się szczególną zdolnością adsorbowania wilgoci z otoczenia. Zmiany w wilgotności tylko o 10% wpływają na zwiększenie wilgoci w sadzy blisko o 1%. [58]. Zazwyczaj zawartość wody w sadzy waha się w granicach od 2 do 5%.

Warunki techniczne odbioru sadzy wynikające z krajowych możliwości produkcyjnych określają dopuszczalną zawartość wody do 3%. W mieszankach sadzy z kauczukiem woda w najmniejszej nawet ilości jest czyn-

nikiem całkowicie niepożądanym, a to z uwagi na sprzyjanie tworzenia się pęcherzyków i porowatości w gotowych wyrobach gumowych.

Schoenfeld i Allen [59] stwierdzają, że stopień rozproszenia sadzy w kauczuku osiągnie maksimum wówczas, kiedy sadza zawiera od 1 do 2% wody. Powyższe założenie starają się osłabić inni autorzy [58], twierdząc, że obecność wilgoci w sadzy zmniejsza jej zdolność rozpraszania, chociaż przeprowadzone przez nich badania wykazały, że różnica zawartości wody pomiędzy 0 a 4% nie powoduje zasadniczych zmian w niektórych własnościach gotowej mieszanki. W miarę jednak wzrostu zawartości wilgoci w sadzy według cytowanych autorów maleje zarówno wartość modułu (400%), jak i wytrzymałość na ścieranie oraz starzenie się gotowych wyrobów gumowych.

Z powyższych danych wynika, że zawartość wilgoci w sadzy wpływa zarówno na wygląd zewnętrzny, jak i wytrzymałość gotowych wyrobów gumowych.

Wpływ ekstraktu acetonowego sadzy na jej jakość

Przez ekstrakcję odpowiednio dobranymi, organicznymi rozpuszczalnikami, z których najczęściej stosowany jest aceton, oznacza się zazwyczaj oleiste części sadzy zwane w potocznej mowie ekstraktem acetonowym. Ekstrakt acetonowy powstaje w wyniku warunków, występujących w procesie wytwarzania sadzy. Składają się na niego albo związki nie rozłożonego produktu wyjściowego, stosowanego do otrzymania sadzy w procesie niezupełnego spalania, albo te związki, które wytworzyły się już w czasie trwania omawianego procesu. Szczegółowe badania ekstraktu acetonowego wykazały, że w skład jego wchodzą przeważnie związki aromatyczne wielopierścieniowe, typu pyrenu, benzopyrenu itp.

Dla sadz otrzymywanych metodą korytkową zawartość ekstraktu acetowego dochodzi do 0,3%, chociaż przy produkcji nie uregulowanej możliwe są ilości od 1 do 2%. W wypadku sadz piecowych zawartość ekstraktu acetonowego jest większa i wynosi do 5 a czasem do 6%.

Według Parisota [60] dopuszczalna zawartość ekstraktu acetonowego w sadzy aktywnej znajdującej zastosowanie w przemyśle gumowym nie powinna przekroczyć 1%. Jeżeli chodzi natomiast o krajowe wymagania przemysłu gumowego, to sadza aktywna nie powinna mieć więcej niż 0,7% zawartości ekstraktu dla gatunku I, a do 3% dla gatunku II. Nie znaczy to jednak, by sadze o zawartości powyżej 0,7% ekstraktu nie mogły być stosowane w przemyśle gumowym dla wyrobów pośledniejszego gatunku.

Warto tu wspomnieć o pracy Parka i Morrisa [61], którzy na podstawie otrzymanych wyników doszli do wniosku, że sadza aktywna rozpra-

sza się z trudnością w kauczuku, który poprzednio poddano ekstrakcji do zawartości 0,5% lub mniej składników oleistych. Dodatek kwasu stearowego do wyekstrahowanego kauczuku polepsza rozproszenie sadzy w znaczny sposób. Wskazuje to, że kwas stearowy jest czynnikiem sprzyjającym rozproszeniu sadzy. Praca ta pozwala wyciągnąć wniosek, że należy przestrzegać, by ekstrakt acetonowy sadzy nie przekraczał pewnej granicy, wówczas bowiem proces wmieszania sadzy w kauczuk, odpowiednie jej rozproszenie przebiec mogą wprawdzie lżej i bez trudności z uwagi na łatwiejsze wzajemne zwilżenie, ale w wypadku zbyt dużej zawartości aktywność sadzy ulegnie zmianie na niekorzyść oraz wpłynie ujemnie na stopień wulkanizacji.

Część doświadczalna

Badaniom poddano 29 sadz produkcji krajowej oraz 6 sadz produkcji zagranicznej. Wśród 29 sadz krajowych zbadano 21 sadz (od numeru 1 do 21) otrzymanych zazwyczaj z antracenu surowego lub oleju antracenowego oraz 8 sadz (od numeru 22 do 29) otrzymywanych z naftalenu surowego.

Wśród sadz pochodzenia zagranicznego zbadano: sadzę termiczną (nr 30), sadzę aktywną, korytkową, granulowaną otrzymaną na bazie związków alifatycznych (nr 31), sadzę półaktywną Carbona (nr 32), sadzę acetylenową (nr 33), sadzę aktywną z remanentów, pochodzenie nieznane (nr 34) oraz sadzę CK3 (nr 35).

W toku badań oznaczono:

1) zawartość procentową wody, zwracając szczególną uwagę na zdolność adsorbowania wody przez sadze naftalenowe, antracenowe oraz granulowane,

2) zawartość procentową ekstraktu acetonowego,

3) zawartość procentową popiołu,

4) zawartość procentową części lotnych,

5) ciężar nasypowy,

6) ciężar właściwy,

7) zdolność adsorpcyjną sadz względem dwufenyloguanidyny, czterochlorku węgla oraz jodu.

8) ciepło zwilżania sadz przez czterochlorek węgla,

9) wartość *pH* sadz,

10) wyznaczano graficznie przybliżoną powierzchnię oraz średnicę cząstek sadz.

Przeprowadzane badania w pewnych wypadkach nie obejmowały wszystkich oznaczeń z tej przyczyny, że ilości, którymi dysponowano, nie zawsze na to pozwalały.

Metodyka oznaczeń

Próbki sadzy otrzymywano w większości wypadków w torebkach papierowych. Przechowywano je w słoikach z korkiem szlifowanym. Wszystkie oznaczenia wykonywano podwójnie, w wypadkach rozbieżności wyników wykonywano ich 3 lub 4. Podane w zestawieniach liczby są średnią arytmetyczną przynajmniej dwóch zgodnych wyników.

Do poszczególnych oznaczeń stosowano następujące metody:

Oznaczenie zawartości wilgoci. W naczyńku wagowym o średnicy 50 mm i wysokości 20 mm z doszlifowaną przykrywką odważa się 1 g sadzy. Następnie naczyńko z uchyloną przykrywką umieszcza się w suszarce nagrzanej uprzednio do temperatury 105 — 110° C. Czas suszenia trwał 2 godziny. Po upływie tego czasu zamknięte naczyńko wagowe chłodzi się w eksykatorze, po czym waży na wadze analitycznej. Po pierwszym suszeniu wykonuje się dalsze w tej samej temperaturze, lecz trwające po 30 minut, tak długo aż ubytek ciężaru na wadze będzie mniejszy od 0,001 g.

Oznaczenie zawartości ekstraktu acetonowego. 5 g sadzy wolnej od wilgoci odważa się na wadze analitycznej i poddaje ekstrakcji w aparacie Soxhleta w ciągu 16 godzin. Uzyskany ekstrakt odparowuje się na łaźni wodnej i suszy w temperaturze od 100 do 105 °C do stałej wagi.

Oznaczenie zawartości popiołu. 1 do 2 g sadzy odważonej dokładnie na wadze analitycznej w tyglu porcelanowym spala się w piecu elektrycznym w temperaturze 950 do 960 °C, następnie chłodzi tygiel w eksykatorze w ciągu 20 min i waży. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 0,01.

Oznaczenie zawartości części lotnych. W tygielku platynowym o wymiarach: średnica górna 30 mm, dolna 17 mm, wysokość 30 mm, zaopatrzonym w platynową pokrywkę odważa się około 1 g sadzy. Przykryty tygielek wstawia się do pieca elektrycznego nagrzanego uprzednio do temperatury 950—960 °C i pozostawia dokładnie przez 7 min. Naważenia przeprowadza się na wadze analitycznej. Różnice między wynikami oznaczeń nie powinny być większe od 0,3.

Oznaczenie ciężaru nasypowego. Do suchego, uprzednio dokładnie zważonego cylindra miarowego o wymiarach: średnica około 40 mm, wysokość około 160 mm, o pojemności 200 ml, sypie się badaną sadzę przez lejek o średnicy wylotu około 8 mm, z wysokości 50 mm, liczonej od dolnej krawędzi wylotu lejka do górnej krawędzi cylindra. Sadzę należy sypać aż do momentu utworzenia się z niej stożka na cylindrze. Następnie za pomocą gładkiej listewki zgarnia się nadmiar sadzy równo z górnym brzegiem cylindra, który podczas wykonywania

tej czynności nie może ulec żadnym wstrząsom. W końcu cylinder waży się wraz z sadzą. Naważenia prowadzi się z dokładnością do 0,01 g. Różnica między dwoma wynikami oznaczeń nie powinna przegraczać 1 g/l.

Oznaczenie ciężaru właściwego. 1 gram sadzy odważa się na wadze analitycznej i wsypuje do uprzednio zważonej kolby miarowej o pojemności 100 ml. Następnie kolbę napełnia się alkoholem etylowym lub metylowym, pozostawia w spokoju aż do zniknięcia banieczek powietrza, po czym dopełnia do kreski i waży. Przy dopełnianiu do kreski należy ustalić temperaturę na 15 °C. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 0,005 g/cm^3.

Oznaczenie zdolności adsorpcyjnej DFG. 2 g badanej sadzy wsypuje się do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem o pojemności 250 ml, dolewa 100 ml roztworu alkoholowego dwufenyloguanidyny (2 g w litrze). Osobno przygotowuje się kolbę zawierającą 100 ml roztworu samej dwufenyloguanidyny, tak zwaną ślepą próbę. Obie kolby wytrząsa się równocześnie na potrząsarce przez 2 godziny. Następnie płyn zawierający sadzę miesza się dokładnie i przesącza przez gęsty sączek, przykrywając go szkiełkiem zegarkowym w celu zredukowania do minimum efektu parowania. Przesącz winien być całkowicie klarowny. Pierwsze 10 ml przesączu odrzuca się. Z otrzymanego przesączu odmierza się 5 ml do kolby stożkowej, dodaje 9 kropli indykatora i bezpośrednio miareczkuje 0,01 n kwasem solnym. Zmiana barwy następuje od zielonej poprzez zielonoczerwoną aż do ciemno czerwonej, wolnej od odcienia zielonego. Podobnie postępuje się ze ślepą próbą. Jako indykatora używa się mieszaniny 0,066 g błękitu bromofenolowego oraz 0,166 g czerwieni metylowej w 100 g alkoholu etylowego. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 0,5.

Obliczanie wyników przeprowadza się stosując następujący wzór:

$$\mathrm{DFG} = \frac{(V - V_1) \cdot 100}{V}\ \%,$$

gdzie DFG — ilość zaadsorbowanej dwufenyloguanidyny,
V — objętość ściśle 0,01 n roztworu kwasu solnego zużytego do miareczkowania roztworu porównawczego w ml,
V_1 — objętość ściśle 0,01 n roztworu kwasu solnego zużytego do miareczkowania roztworu dwufenyloguanidyny po wytrząśnięciu z sadzą w ml.

Oznaczanie zdolności adsorpcyjnej czterochlorku węgla. Wykonanie tego oznaczenia według metody Patryna [6] polegało na przepuszczeniu suchego, nasyconego parą CCl_4 powietrza przez warstwę znanej ilości sadzy, aż do stałej wagi.

Jako stałe niezmienne doświadczenia przyjęto [7]:

a. ściśle określoną co do wysokości i szerokości (100 × 15 mm) warstwę sadzy, która była uprzednio poddana ekstrakcji acetonem.

b. +15 °C jako temperaturę nasycania się powietrza CCl_4.

c. temperaturę adsorpcji +20 °C.

Rysunek zestawu aparatury oraz szczegóły można znaleźć w cytowanej w tekście pracy Rogi i Szuby [7].

Oznaczanie zdolności adsorpcyjnej jodu. Do 1 g sadzy dodaje się 10 ml 10%-owego kwasu siarkowego oraz 100 ml roztworu jodu (15,4 g jodu, 25 g jodku potasu na 1 litr wody destylowanej). Całość wytrząsa się przez 15 min po czym sączy. Przesącz miareczkuje się 0,1 n tiosiarczanem sodu.

Oznaczanie ciepła zwilżania sadzy przez CCl_4. Rysunek zestawu aparatury oraz szczegóły dotyczące wykonania oznaczenia wykonano metodą podaną w cytowanej pracy Rogi i Szuby [7].

Oznaczenie wartości *pH* sadzy. Około 2 g sadzy zalewa się w zlewce 25 ml wody destylowanej i ogrzewa do wrzenia. Po ostygnięciu mieszaniny, zlewa się z nad sadzy wodę i oznacza *pH* szlamu za pomocą pehametru ze szklaną elektrodą. Różnica wyników nie powinna przekraczać 0,1.

Wyniki i ich omówienie

Zawartość wilgoci w sadzach otrzymanych ze związków aromatycznych. Zadaniem na tym odcinku badań było zapoznanie się z problemem wilgotności, jako jednym z parametrów składających się na charakterystykę własności sadz otrzymanych na bazie związków aromatycznych. Zawartość wilgoci w badanych sadzach przedstawia tablica 2.

Z zestawienia na tablicy 2 wynika, że proponowana przez warunki techniczne odbioru sadzy zawartość wilgoci do 3% jest możliwa do osiągnięcia.

Dla bliższego zapoznania się ze zdolnością adsorbowania wilgoci przez sadzę przeprowadzono dodatkowe oznaczenia z następującymi sadzami, które posiadały zawartość wilgoci:

sadza granulowana — 2,7%,
„ antracenowa — 2,3%,
„ naftalenowa — 2,8%.

Próbki tych sadz w ilości 10 g pozostawiono w szerokim krystalizatorze w stałej temperaturze 20 — 21 °C na powietrzu przy zmiennej pogo-

Tablica 2

Zawartości wilgoci w badanych sadzach

Sadza nr	Zawartość wilgoci	Sadza nr	Zawartość wilgoci
1	2,37	19	0,76
2	2,26	20	0,78
3	2,30	21	0,75
4	2,17	22	3,18
5	2,13	23	3,14
6	2,22	24	3,18
7	2,11	25	1,20
8	1,64	26	2,62
9	1,29	27	2,59
10	2,09	28	2,58
11	1,28	29	3,29
12	0,96	30	1,10
13	0,75	31	2,86
14	0,53	32	1,45
15	0,59	33	0,06
16	1,43	34	2,28
17	1,00	35	3,04
18	1,39		

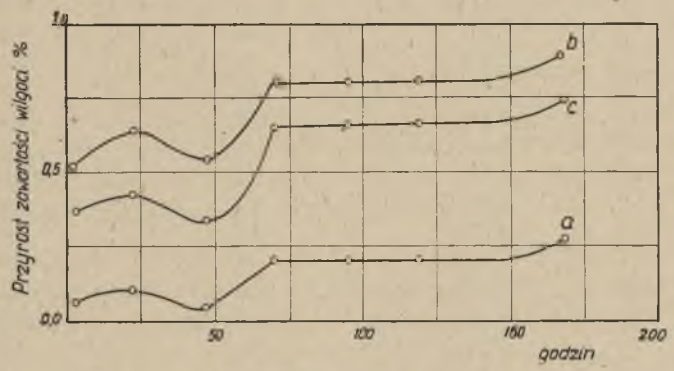
dzie. Poszczególne ważenia przeprowadzano co 24 godziny. Otrzymano następujące wyniki procentowych sumarycznych przyrostów wilgoci na wadze:

Czas	Sadza granulowana %	Sadza antracenowa %	Sadza naftalenowa %	Stan pogody
2 godz.	0,07	0,51	0,37	słoneczna
23 „	0,10	0,65	0,44	słoneczna
47 „	0,03	0,53	0,31	słoneczna
71 „	0,21	0,80	0,65	deszcz
95 „	0,21	0,82	0,65	deszcz
119 „	0,21	0,81	0,65	pochmurno
169 „	0,27	0,90	0,75	zmienna

Po 169 godzinach przy zmiennej pogodzie w porze letniej sadza wykazała następujące przyrosty wilgoci: granulowana — 0,27%, antracenowa wa — 0,90%, naftalenowa — 0,75%.

Wykres 3 przedstawia krzywe procentowego przyrostu wilgoci sadzy na powietrzu w zależności od czasu.

W dalszym ciągu przeprowadzonych prób umieszczono badane sadze pod kloszem, w którym znajdowała się parownica z wodą. Po upływie 70 godzin w stałej temperaturze 20 do 21 °C, zauważono ustalenie się wagi sadz. Przyrosty procentowe wilgoci były następujące: Sadza granulowana 0,21%, sadza antracenowa 0,29%, sadza naftalenowa 0,15%.



Wykres 3

Z kolei sadze wysuszono w temperaturze 105 °C przez 3 godziny w suszarce, a otrzymane w ten sposób sadze umieszczono na powietrzu oraz pod kloszem z wodą.

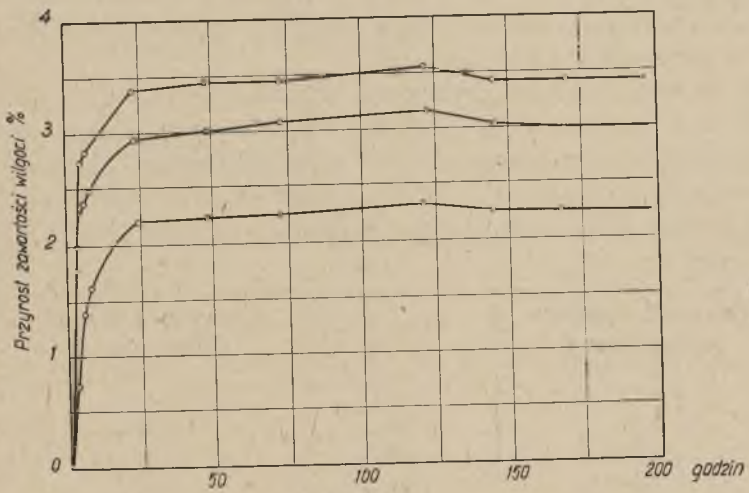
Otrzymano następujące wyniki procentowego przyrostu wilgoci w temperaturze 20 do 21 °C próby umieszczonej na powietrzu:

Czas	Sadza granulowana %	Sadza antracenowa %	Sadza naftalenowa %	Stan pogody
2 godz.	0,72	1,80	1,99	słoneczna
4 „	1,36	2,41	2,77	słoneczna
6 „	1,64	2,49	2,83	pochmurno
24 „	2,20	2,96	3.37	deszcz
48 „	2,26	3,03	3,45	pochmurno
72 „	2,29	3,05	3,47	pochmurno
120 „	2,36	3,15	3,58	słoneczna
144 „	2,25	3,02	3,43	słoneczna
168 „	2,22	3,03	3,42	słoneczna
192 „	2,23	3,11	3,54	słoneczna

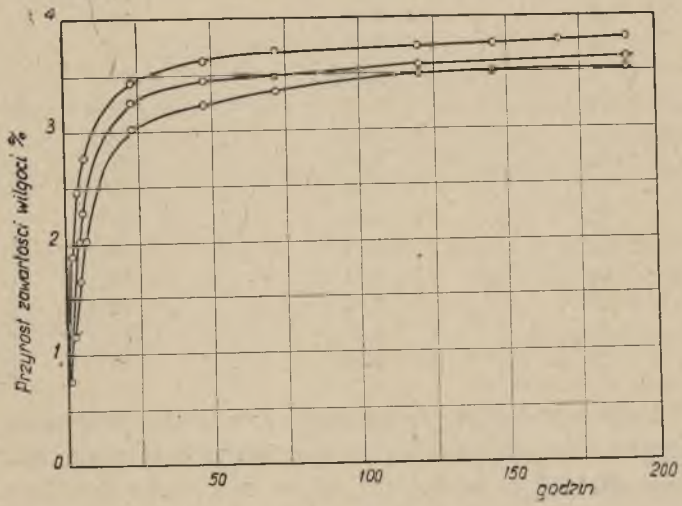
Wykres 4 przedstawia krzywe procentowego przyrostu zawartości wilgoci sadzy (suszonej) na powietrzu w zależności od czasu.

Wyniki otrzymane z próbą umieszczoną pod kloszem nad wodą były następujące:

Czas	Sadza granulowana %	Sadza antracenowa %	Sadza naftalenowa %
1 godz.	0,81	0,89	1,17
2 „	1,17	1,39	1,80
4 „	1,68	2,02	2,47
6 „	2,02	2,38	2,77
23 „	3,02	3,28	3,49
47 „	3,20	3,38	3,63
71 „	3,30	3,45	3,70
120 „	3,50	3,55	3,75
144 „	3,50	3,53	3,77
168 „	3,55	3,55	3,78
192 „	3,56	3,60	3,81



Wykres 4



Wykres 5

Wykres 5 przedstawia krzywe procentowego przyrostu zawartości wilgoci sadzy suszonej w zależności od czasu, w atmosferze odpowiednio dobranej, to jest nad wodą pod kloszem.

Dane liczbowe oraz układ krzywych na wykresach pozwalają stwierdzić, że z trzech zbadanych sadz najmniejszą zdolność adsorbowania wilgoci z otoczenia posiadają sadze granulowane. Natomiast sadze otrzymane na bazie antracenu trudniej adsorbują wilgoć z otoczenia niż sadze otrzymane na bazie naftalenu. Wynik ten, zależny zresztą między innymi i od wielkości cząstek sadzy oraz jej powierzchni rzeczywistej, potwierdzają późniejsze oznaczenia. Analiza krzywych przyrostu procentowej zawartości wilgoci wskazuje, że mają one tendencje we wszystkich trzech wypadkach do osiągania stanu równowagi.

Biorąc pod uwagę, że zdolność adsorpcyjna wzrasta z obniżeniem temperatury, należy przypuścić, że otrzymane wyniki w temperaturze 0° czy +10 °C były w pewnym stopniu większe.

Zawartość ekstraktu acetonowego w sadzach otrzymanych ze związków aromatycznych. Dążąc do zebrania jak najdokładniejszych danych, które pozwolą określić charakterystykę własności sadz otrzymanych na bazie związków aromatycznych, oznaczono zawartość ekstraktu acetonowego; otrzymane wyniki ilustruje załączone zestawienie:

Sadza nr	Zawartość ekstraktu acetonowego %	Sadza nr	Zawartość ekstraktu acetonowego %
1	1,67	18	0,12
2	0,60	19	0,68
3	1,35	20	0,55
4	0,94	21	0,57
5	5,56	22	0,38
6	2,57	23	0,27
7	2,74	24	0,32
8	0,12	25	0,16
9	3,45	26	0,31
10	0,44	27	0,00
11	2,00	28	0,00
12	0,86	29	0,00
13	0,77	30	3,34
14	1,11	31	0,00
15	0,67	32	0,00
16	0,31	33	0,00
17	0,29	34	0,30

Duża różnica w procentowej zawartości ekstraktu acetonowego w badanych sadzach wynika ze specjalnie dobranego materiału doświadczalnego. Należy tu podkreślić, że na zawartość ekstraktu w zasadzie nie po-

winien mieć wpływu surowiec, główna przyczyna tkwi raczej w sposobie produkcji. Jeśli na przykład w metodzie korytkowej otrzymywania sadzy, powierzchnia, na której się ją osadza, będzie zbyt nagle i szybko oziębiała płomień, to wówczas mamy wszelkie dane, by ekstraktu acetonowego w osadzanej sadzy było możliwie dużo. Jeśli natomiast powierzchnia ta będzie posiadała odpowiednio dobraną temperaturę, to wówczas trudności te nie wystąpią. Dla sadz otrzymywanych z gazu ziemnego temperatura powierzchni osadzającej winna wynosić około 500 °C [32].

W zasadzie, jeśli chodzi o sadze otrzymywane ze związków aromatycznych, warunek stawiany przez techniczny odbiór produktów, jak obrazują podane liczby, możliwy jest do spełnienia.

Zawartość popiołu w sadzach otrzymywanych ze związków aromatycznych. Przeanalizowane sadze wykazały następującą zawartość popiołu:

Sadza nr	Zawartość popiołu %	Sadza nr	Zawartość popiołu %
8	0,007	20	0,015
9	0,017	22	0,030
10	0,006	23	0,020
11	0,016	24	0,020
12	0,013	25	ślady
13	0,014	26	0,040
14	0,007	27	0,032
15	0,005	28	0,023
16	0,025	29	0,064
17	0,015	30	1,000
18	0,046	31	0,550
19	0,014		

Przytoczone powyżej liczby odpowiadają wymogom stawianym przez głównego odbiorcę sadzy aktywnej, to jest przemysł gumowy, zwłaszcza że w popiele badanych sadz nie stwierdzono obecności ani miedzi, ani manganu.

Zawartość części lotnych w sadzach otrzymywanych ze związków aromatycznych. Prace na tym odcinku badań poszły w dwóch kierunkach:

1. Oznaczenia części lotnych sadz otrzymywanych ze związków aromatycznych.
2. Przeprowadzenie analizy elementarnej badanych sadz.

Zawartość części lotnych w badanych sadzach przedstawiono na tablicy 3.

Z porównania przytoczonych wyników zawartości części lotnych w badanych sadzach zasadniczych różnic nie stwierdzono. Świadczy to o możliwości otrzymania sadz z węglowodorów aromatycznych, o zawartości części lotnych odpowiedniej dla sadz aktywnych przeznaczonych dla przemysłu gumowego. Wartość ta bowiem zamyka się w granicach od 4 do 7%, a liczby otrzymane 3,5 do 7,77% nie wykazują zasadniczych odchyleń.

Tablica 3

Zawartości części lotnych w badanych sadzach

Sadza nr	Zawartość części lotnych %	Sadza nr	Zawartość części lotnych %
1	6,85	19	4,31
2	6,05	20	3,57
3	5,36	21	4,04
4	5,46	22	4,03
5	7,81	23	4,65
6	7,77	24	3,50
7	5,65	25	5,40
8	5,65	26	5,22
9	5,14	27	4,60
10	5,39	28	4,54
11	4,76	29	3,99
12	4,36	30	6,82
13	4,17	31	6,62
14	4,52	32	3,28
15	4,54	33	1,92
16	4,02	34	6,90
17	4,38	35	7,85
18	4,00		

Warto zaznaczyć, że sadza acetylenowa oznaczona numerem 33, otrzymana na drodze termicznego rozkładu acetylenu, posiada całkowicie odmienne własności od typowych sadz aktywnych znajdujących zastosowanie w przemyśle gumowym. Wyraża się to głównie znikomą zawartością części lotnych, a dużą zawartością procentową pierwiastka C. Również sadza numer 32 termiczna, znajdująca ograniczone zastosowanie w przemyśle gumowym, w ogólnej klasyfikacji nie jest zaliczana do sadz aktywnych i posiada niższą zawartość części lotnych.

W drugiej części badań przeprowadzono analizę elementarną badanych sadz, przeznaczając do oznaczeń sadzę bezwodną oraz sadzę, z której uprzednio w temperaturze 950 °C wydzielono części lotne. Otrzymane wyniki, które znajdują się na tablicy 3, wykazały, że im większą jest procentowa zawartość części lotnych sadzy, tym mniej dana sadza będzie zawierać węgla pierwiastkowego i odwrotnie. Uwaga ta pozwala na pod-

kreślenie, że pod tym względem sadze otrzymane ze związków alifatycznych nie różnią się od sadz otrzymanych ze związków aromatycznych.

Głównym pierwiastkiem wchodzącym w skład części lotnych sadzy otrzymanej z węglowodorów aromatycznych jest tlen. Procentowa jego zawartość w przeliczeniu na sadzę bezwodną wynosi przeciętnie około 50%. W porównaniu z sadzami otrzymanymi ze związków alifatycznych, jak np. sadza numer 31, sadze znajdujące zastosowanie w przemyśle gumowym posiadają analogiczną procentową zawartość tlenu do otrzymanej. Jest to zgodne z wnioskami cytowanymi prac Zappa [20] oraz Johnsona [18], [19].

Analiza elementarna sadzy, z której wydzielono w temperaturze 950° części lotne, wykazuje, że ilościowo najwięcej ubywa tlenu a wraz z nim i pierwiastka C. Jest to zgodne z cytowanymi uprzednio danymi z literatury.

Sadza bezwodna otrzymana z węglowodorów aromatycznych posiada przeciętną zawartość pierwiastka C wahającą się w granicach od 93 do 95% (tablica 4). Ponieważ z cytowanych danych z literatury wynika, że zawartość procentowa części lotnych jest związana z jakością sadzy, a z drugiej strony pozwala ona na określenie jej przeznaczenia i jest związana z zawartością pierwiastka C, przeto sadze aromatyczne, mające znaleźć zastosowanie w przemyśle gumowym, winny posiadać zawartość pierwiastka C od 93 do 95%.

W porównaniu z sadzami otrzymanymi na bazie związków alifatycznych nasze sadze posiadają stosunkowo dużą zawartość siarki. Wartość ta waha się od 0,2 do 0,4%, gdy natomiast typowa sadza alifatyczna posiada zawartość siarki od 0,01 do 0,03%. Szersze omówienie zależności zawartości procentowej części lotnych w sadzy od innych jej własności zostanie podane przy omawianiu wyników *pH* sadzy oraz jej zdolności adsorpcyjnej.

Ciężar nasypowy sadz otrzymywanych ze związków aromatycznych. Do oznaczeń stosowanych zazwyczaj we wstępnych badaniach sadzy należy również określenie jej ciężaru nasypowego, który w zależności od stopnia wykończenia sadzy oraz jej typu waha się w dość szerokich granicach od 40 do 500 g/l.

Sadze lekkie o niedużym ciężarze nasypowym sprawiają dużo kłopotu przy magazynowaniu i transporcie oraz trudno mieszają się z kauczukiem. Przy czynności tej bowiem, polegającej na wmieszaniu sadzy w kauczuk na odpowiednich walcach, sadza ta będzie się pylić, unosić w powietrzu i co najważniejsze z uwagi na duże ilości zaadsorbowanego na swej powierzchni powietrza, będzie trudno zwilżalna. Przygotowanie odpowiedniej mieszanki w takich warunkach natrafi na duże trudności. Natomiast sadza o większym ciężarze nasypowym powyżej 200 g/l, nie

Tablica 4

Analiza elementarna sadz otrzymanych z węglowodorów aromatycznych

Oznaczenie	Nr 1	Nr 2	Nr 4	Nr 6	Nr 26	Nr 30	Nr 31	Nr 32	Nr 33	Nr 34
Analiza elementarna substancji suchej	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C	93,65	94,64	93,94	93,46	95,10	96,62	93,34	95,50	99,62	94,3
H_2	1,09	0,99	0,88	1,22	1,10	0,90	0,90	0,55	0,23	0,90
S	0,30	0,28	0,32	0,45	0,32	0,26	0,16	0,31	0,10	0,27
N_2	0,66	0,63	0,67	1,20	0,33	0,48	0,47	1,40	0,51	0,39
O_2	4,20	3,46	4,19	3,67	3,15	1,74	5,12	2,24	—	4,14
Analiza elementarna substancji pozbawionej części lotnych	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C	98,36	97,62	97,67	96,72	98,50	98,55	96,97	97,67	99,43	97,0
H_2	0,43	0,64	0,66	0,58	0,75	0,43	0,70	0,60	0,36	1,01
S	0,34	0,37	0,35	0,10	0,24	0,16	0,12	0,27	0,08	0,23
N_2	0,75	0,81	0,62	1,04	0,33	0,60	0,36	1,09	0,51	0,28
O_2	0,12	0,55	0,70	1,56	0,18	0,26	1,85	0,37	—	1,48
Zawartość części lotnych	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	6,85	6,05	5,46	7,77	5,22	6,82	6,62	3,28	1,92	6,90
Zawartość ekstraktu acetonowego	1,67	0,6	0,94	2,57	0,31	3,34	0,00	0,00	0,00	0,16
Zawartość tlenu w częściach lotnych %	59,6	48,1	63,9	27,1	56,9	21,7	49,3	57,0	—	38,6

będzie już tak pylić, bez większej trudności wymiesza się z kauczukiem. Sadze granulowane, bardzo dogodne i do transportu jak i samej produkcji gumy, posiadają ciężar nasypowy powyżej 300 g/l. Sadze w tej formie są dobrze zwilżalne przez kauczuk i dają się bez trudności wymieszać. W czasie czynności mieszania poszczególne mocno uformowane ziarenka, doskonale rozpraszają się w mieszance, tracąc początkową formę.

Warto wspomnieć, że niektóre sadze, jak na przykład sadze termiczne stanowią wyjątek. Ciężar nasypowy tych sadz bez uprzedniego sprasowania wynosi około 480 g/l [62].

W normach radzieckich [63] i [64] odpowiednikiem ciężaru nasypowego jest wartość podana w przeliczeniu na centymetry sześcienne na gram (cm^3/g). I tak na przykład normy te w gatunkach pierwszym i drugim sadzy gazowej mającej zastosowanie dla przemysłu gumowego, wymagają, by wartość ta nie była większa od 4,5 cm^3/g, co odpowiada 222 g/l. Przeprowadzone oznaczanie ciężaru nasypowego sadz otrzymanych z węglowodorów aromatycznych wykazało, że ciężar nasypowy wynosi około 200 g/l. Cyfra ta charakteryzuje i samą sadzę, i zdolność urządzenia do jej sprasowania. Wynika z tego, że pewne sadze w zależności od sprawności urządzenia mogą osiągnąć odpowiedni dla przemysłu gumowego ciężar nasypowy. Najkorzystniej byłoby dostarczać dla przemysłu gumowego sadze granulowane. Otrzymane przeze mnie wyniki badania ciężaru nasypowego sadz były następujące:

Sadza nr	Ciężar nasypowy g/l	Sadza nr	Ciężar nasypowy g/l
8	241,2	21	215,0
9	205,5	22	121,0
10	256,5	23	129,0
11	209,5	24	117,0
12	239,5	25	68,0
13	226,1	26	215,0
14	228,3	27	181,0
15	236,3	28	175,0
16	216,0	29	235,0
17	231,0	30	127,0
18	219,0	31	394,0
19	213,0	34	100,0
20	227,0		

Z podanych wyników widać, że wyższe liczby ciężaru nasypowego dla

sadz otrzymanych na bazie antracenu wynikają między innymi ze zdolności produkcyjnej urządzenia do prasowania sadzy.

Ciężar właściwy sadz otrzymanych ze związków aromatycznych. Obok ciężaru nasypowego oznaczano również ciężar właściwy sadzy. Przeciętny ciężar właściwy sadzy wynosi 1,80 g/cm^3, wyniki poszczególne natomiast wahają się w granicach od 1,72 do 1,82 g/cm^3. Zgodnie ze spostrzeżeniami szeregu autorów im wyższa jest temperatura i dłuższy czas przebywania w niej sadzy, tym bardziej struktura sadzy oraz jej własności zbliżają ją do grafitu [32, [65], [66], [67], [68], [69]. Znaczy to, że sadza, przebywając w wysokiej temperaturze przez pewien określony czas, własnościami swymi o tyle zbliży się do własności grafitu, że zmieni się jej struktura oraz wzrośnie ciężar właściwy. Można stąd wyciągnąć wniosek, że im bardziej ciężar właściwy danej sadzy przekracza 1,80 g/cm^3, tym więcej była ona narażona na zbyt długie działanie podwyższonej temperatury, co zbliża ją do grafitu, a oddala od własności dobrych sadz aktywnych.

Zagadnieniem oznaczania ciężarów właściwych różnych typów sadz zajmowali się następujący badacze: Rossmann i Smith [70], Corriez [73] oraz Frith i Mott [72].

Otrzymane przeze mnie wyniki pomiarów ciężaru właściwego dla sadz wytworzonych na bazie czy to antracenu, czy to naftalenu były następujące:

Sadza nr	Ciężar właściwy g/cm^3	Sadza nr	Ciężar właściwy g/cm^3
8	1,550	21	1,700
9	1,330	22	1,220
10	2,037	23	1,320
11	1,500	24	1,200
12	1,541	26	1,230
13	1,363	27	1,240
14	1,797	28	1,140
15	1,473	29	1,126
16	1,760	30	1,118
17	1,740	31	1,630
18	1,700	34	1,210
19	1,720		
20	1,780		

Z otrzymanych wyników oznaczeń ciężaru właściwego sadz można wyciągnąć cały szereg spostrzeżeń.

Wartości otrzymane dla sadz wywodzących się ze związków antracenowych są wyższe (1,330 do 2,037) od wartości otrzymanych dla sadz naftalenowych, to jest 1,140 do 1,320 g/cm^3. Nie ulega przy tym wątpliwości, że na tę własność ma również wpływ i urządzenie oraz sposób prowadzenia samego procesu.

Analizując bliżej otrzymane wyniki ciężaru właściwego, daje się zauważyć, że jeśli dla sadz antracenowych otrzymanych z tego samego surowca i w tej samej aparaturze dane liczbowe różnią się tak poważnie między sobą, to jest to powodem nieregulowania i nieopanowania w owym czasie produkcji.

Z dotychczasowego doświadczenia na tym odcinku badania sadzy wiemy, że ostateczne zakwalifikowanie, czy sadza jest odpowiednia dla danej mieszanki gumowej o wymaganych własnościach, wynika z przeprowadzonych prób fizycznych. One to zadecydują, czy sadza jest odpowiednia, czy po prostu nie nadaje się. Próby te jednak nie powiedzą nam, dlaczego sadza jest odpowiednia lub nie, dlaczego w danej mieszance zachowuje się ona tak, a w innej odmiennie. Dla odpowiedzi na to pytanie potrzebne są badania na drodze chemicznej, które ułatwią nam bliższe zapoznanie się z charakterystyką własności sadzy.

Zdolność adsorpcyjna sadz otrzymanych ze związków aromatycznych

Wyniki uzyskane w danym wypadku oparte są na oznaczeniu adsorpcji czterochlorku węgla, dwufenyloguanidyny oraz jodu jako tych substancji, za pomocą których można uzyskać dostateczne dane obrazujące możliwie szczegółowo własności badanej sadzy. Wyniki liczbowe przeprowadzonych oznaczeń zestawione są na tablicy 5. Motywy obranego kierunku badań na tym odcinku, były uzasadnione następującymi względami: zdolność adsorpcyjna czterochlorku węgla pozwoli na porównanie ze zdolnością adsorpcyjną dwufenyloguanidyny oraz jodu, co z kolei ułatwi poznanie na tej drodze własności sadz otrzymanych z różnych surowców. Adsorpcja dwufenyloguanidyny, zgodnie z przyjętymi technicznymi warunkami odbioru dla sadz otrzymanych z węglowodorów alifatycznych, pozwoli nie tylko porównać obie sadze, ale również stwierdzić jakość sadz otrzymanych z węglowodorów aromatycznych oraz pomoże do jej sklasyfikowania. Natomiast adsorpcja jodu rzuci pewne światło na wielkość powierzchni naszych sadz krajowych zgodnie z badaniami Smitha [15] i współpracowników, oraz pozwoli porównać sadze otrzymane z różnych surowców. Posiadając wielkość powierzchni oraz zależność jej od średnicy cząstki [13] można graficznie wykreślić i oznaczyć z pewnym przybliżeniem wielkość cząstek sadz krajowych. Wykres 6

Tablica 5

Wyniki badania sadz otrzymywanych ze związków aromatycznych

Sadza nr	Adsorpcja CCl_4 %	Ciepło *) zwilżania q kalorii	DPG %	mg J_2/g	Powierzchnia m^2/g **)	Średnica cząstki milimikronów ***)
1	15,44	4,08	11,1	167	161	14,5
2	19,07	4,94	—	173	173	14,0
3	14,79	3,71	—	158	143	17,0
4	19,55	5,11	8,1	161	150	16,0
5	18,69	4,25	—	—	—	—
6	18,34	4,62	—	165	157	15,0
7	15,93	4,02	—	167	161	14,5
8	17,38	4,46	11,2	122	80	34,0
9	12,34	—	11,7	124	81	33,0
10	15,49	3,93	15,3	177	180	13,5
11	13,91	3,55	12,4	135	100	26,0
12	14,88	3,81	13,3	130	90	29,0
13	14,63	3,76	10,2	163	153	15,5
14	14,57	3,71	11,2	146	120	21,0
15	19,64	5,06	11,2	151	130	19,0
16	18,50	4,73	—	—	—	—
17	18,70	5,06	—	—	—	—
18	23,40	6,28	—	—	—	—
19	17,50	4,51	—	—	—	—
20	18,80	4.83	—	—	—	—
21	18,40	4,73	—	—	—	—
22	14,40	3,65	—	220	263	—
23	13,00	3,28	—	182	190	13,2
24	13,50	3,44	—	238	297	—
25	22,20	5,91	—	—	—	—
26	12,80	3,23	7,1	220	263	—
27	15,00	3,81	9,1	228	277	—
28	14,00	3,55	9,1	221	264	—
29	13,80	3,49	6,2	285	232	—
30	46,40	8,88	20,4	374	—	—
31	16,00	4,94	11,1	188	201	—
32	8,68	3,49	—	—	—	—
33	20,00	4,46	—	—	—	—
34	17,70	4,57	—	210	244	—
35	—	—	7,16	127	85	31,0

*) od numeru 8 do 29 ciepło zwilżania wyznaczono graficznie
**) wyznaczono graficznie
***) wyznaczono graficznie

przedstawia zależność pomiędzy średnicą cząstki w milimikronach a wielkością powierzchni sadzy m^2/gram. Cyfrowo zależność tę przedstawiono w tabl. 6.

Z otrzymanych danych liczbowych oznaczeń adsorpcji (tabl. 5) można wyprowadzić szereg spostrzeżeń, które ułatwią ocenę chemicznej charakterystyki sadz otrzymywanych ze związków aromatycznych.

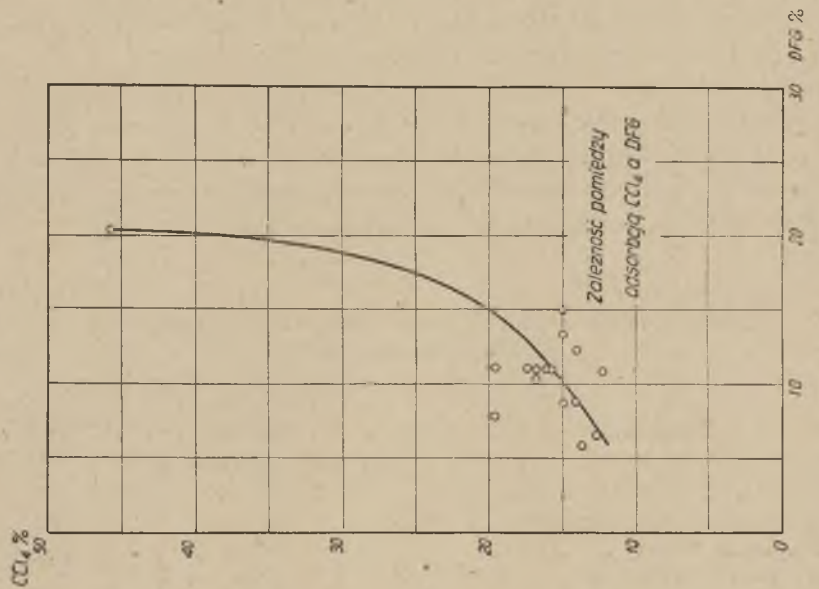
Z porównania liczb zdolności adsorpcyjnej par czterochlorku węgla z liczbami zdolności adsorpcyjnej dwufenyloguanidyny wynika zależność dająca się wyrazić krzywą przedstawioną na wykresie 7. Krzywa ta wskazuje, że im większa będzie zdolność adsorpcyjna par czterochlorku węgla, tym większa będzie liczba odpowiadająca adsorpcji DFG.

Tablica 6

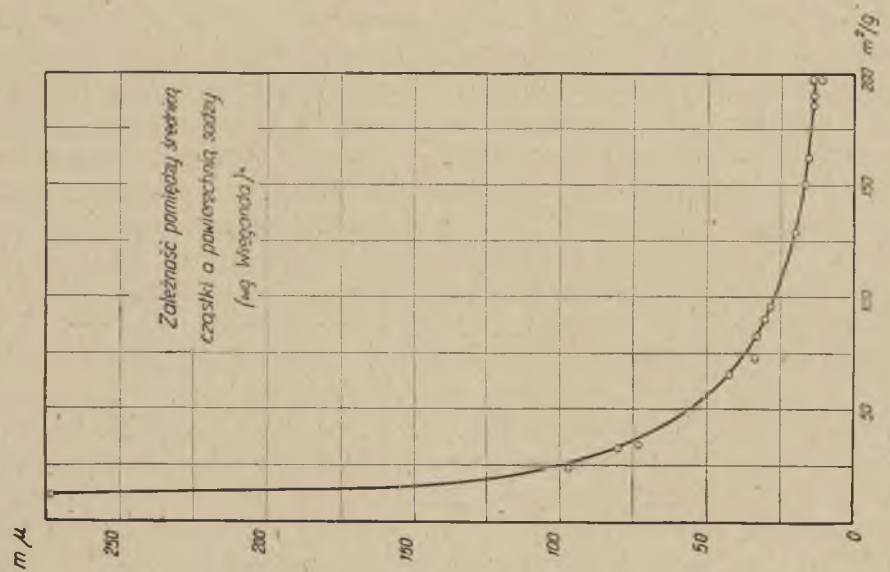
Zależność między średnicą cząstek sadzy a jej powierzchnią według Wieganda [13]

Typ sadzy	Przeciętna średnica milimikronów	Powierzchnia m^2/g
Termiczna gruboziarnista (Thermax)	274	9,8
Lampowa (Rubber Velvet)	97	23,2
Półaktywna (Fumox i Gastex)	81,5	33,1
Termiczna drobnoziarnista (P-33)	74	36,6
Acetylenowa (Shawinigan)	43	65,2
Piecowa (Statex)	34	74,0
Sadza aktywna Micronex	28	94,6
Sadze barwiące (Super-Spectra)	13	196,5

Podobna zależność istnieje również pomiędzy zdolnością adsorpcyjną par CCl_4, a zdolnością adsorpcyjną jodu. Niemniej jednak w tym wypadku nie wyraża się ona regularną krzywą. Można to wytłumaczyć w ten sposób, że gdybyśmy mieli do czynienia z większą ilością różnych gatunków sadz, to bez wątpienia krzywa tego rodzaju dałaby się wykreślić. W danym wypadku badania przeprowadzano na określonym gatunku sadzy, to znaczy sadzy aktywnej znajdującej zastosowanie w przemyśle gumowym. Powoduje to, że uzyskane wyniki liczbowe nie formują się w układzie współrzędnych w określoną krzywą. Jest charakterystyczne, że zarówno adsorpcja CCl_4 jak i ciepło zwilżania sadzy nie wykazują różnicy pomiędzy sadzami otrzymanymi z odmiennych surowców, to znaczy z naftalenu czy antracenu. Biorąc natomiast uzyskane wartości liczbowe zdolności adsorpcyjnej DFG, widać, że są one większe dla sadz otrzymanych na bazie związków antracenowych niż dla sadz wywodzących się z naftalenu. Podobnie przedstawia się sprawa z adsorpcją jodu. Tu również dla sadz otrzymanych z antracenu uzyskano wartości od 122 do 173 mg J_2/g, gdy tymczasem dla sadz produkowanych z naftalenu wartość ta jest wyższa i wynosi 182 do 238 mg J_2/g sadzy.



Wykres 7



Wykres 6

Zgodnie z badaniami Smitha [15] powierzchnia cząstek sadzy w wypadku pierwszym winna być mniejsza niż w drugim, to jest dla sadz otrzymanych na bazie naftalenu. Należy przy tym zaznaczyć, że wpływ na tę własność sadzy będzie miał obok surowca i sposób prowadzenia procesu wytwarzania sadzy.

Jeśli z kolei porównamy wartości liczbowe zdolności adsorbowania jodu przez sadzę, okazuje się, że są one większe dla sadz krajowych produkowanych na bazie związków aromatycznych niż wartości otrzymane dla sadz pochodzących ze związków alifatycznych, dla których wartość ta waha się w granicach od 131 do 153 mg J_2/g. Dowodzi to, że sadze otrzymane ze związków aromatycznych posiadają większą powierzchnię.

Opierając się na cytowanej uprzednio pracy [15] wykreślono krzywą zależności adsorpcji jodu od powierzchni 1 grama sadzy (wykres 1). Pozwoliło to na graficzne wyznaczenie z pewnym przybliżeniem orientacyjnej wielkości powierzchni sadz krajowych. Wielkość ta dla sadz otrzymanych na bazie antracenu zamyka się w granicach 80 do 173 m^2/g sadzy, dla sadz naftalenowych natomiast — 190 do 297 m^2/g. Sadze gumowe, wywodzące się ze związków alifatycznych, według danych literaturowych [15] i [13] posiadają przeciętną powierzchnię 70 do 120 m^2/g. W ten sposób można określić z pewnym przybliżeniem, że sadze otrzymane na bazie związków aromatycznych posiadają większe powierzchnie oraz że wielkość powierzchni sadz antracenowych jest najbardziej zbliżona do wielkości powierzchni standardowych sadz gumowych, alifatycznych.

Posługując się z kolei wykresem 6, wyrażającym zależność pomiędzy średnicą cząstki, a jej powierzchnią, wyznaczono graficznie dla niektórych sadz krajowych przybliżoną, orientacyjną średnicę cząstki. Dla sadz antracenowych wartość ta jest zawarta od 13,5 do 34,0 milimikronów. Natomiast dla sadz otrzymanych na bazie naftalenu wartość ta wynosi około 13 milimikronów.

Biorąc pod uwagę cytowane uprzednio dane z literatury [13] i [15], widzimy, że otrzymane wartości liczbowe dla sadz naftalenowych odpowiadają wielkościom charakterystycznym dla sadz barwiących, a nie gumowych. Przeciętna bowiem wielkość średnicy cząstek sadz gumowych otrzymywanych na bazie związków alifatycznych wynosi 26 do 36 milimikronów. W dalszym analizowaniu wyników należy zwrócić uwagę, że mimo tego, że adsorpcja jodu jest związana z całkowitą powierzchnią sadzy, to jednak nie ma ścisłej proporcjonalności między tym parametrem a jej ciepłem zwilżania. Nieregularność ta wynika z tego, że wartość ciepła zwilżania była obliczona względem czterochlorku węgla, a nie jodu.

Wartość *pH* sadz otrzymywanych ze związków aromatycznych. Uzyskane wartości *pH* sadz krajowych wyprodukowanych na bazie związków aromatycznych dały wyniki liczbowe podane w tablicy 7. Wyniki te ujęto w zestawieniu z adsorpcją DFG oraz częściami lotnymi jako tymi własnościami, które łącznie pozwolą określić chemiczną charakterystykę własności sadz.

Z zestawienia tego wynika, że sadze otrzymane na bazie naftalenu posiadają *pH* większe od sadz otrzymanych na bazie antracenu. Oznacza to, że wartość *pH* sadz naftalenowych waha się w granicach od 4,98 do 5,85, natomiast wartość *pH* sadz antracenowych — od 3,42 do 4,89. W ten sposób przez proste oznaczenie wartości *pH* rozgraniczamy zupełnie wyraźnie sadze otrzymane z dwóch rożnych surowców. Powyższy fakt daje się zaobserwować również na diagramie klasyfikacyjnym (wykres 2). Na wykresie tym sadze otrzymane na bazie antracenu (oznaczone krzyżykami) stanowią odrębną grupę od sadz otrzymanych na bazie naftalenu (oznaczone kółkami).

Dane liczbowe wartości *pH* dla sadz otrzymanych na bazie związków alifatycznych zgodnie z cytowanym diagramem klasyfikacyjnym przewidują dla sadz mających zastosowanie jako aktywny wypełniacz kauczuku wartość *pH* od 3,3 do 4,6. Odpowiadałoby to sadzom otrzymanym na bazie antracenu.

Własności wytrzymałościowe wulkanizatów otrzymanych przy zastosowaniu sadz aromatycznych. Dla ułatwienia podsumowania wyników oraz potwierdzenia niektórych wniosków wynikających z danej pracy przeprowadzono badania technologiczne własności fizykomechanicznych wulkanizatu otrzymanego z mieszanek sadz aromatycznych z kauczukiem.

Porównano sadze antracenowe oraz sadze naftalenowe przygotowane w mieszance produkcyjnej OYO1.

Określono własności wytrzymałościowe próbek wulkanizowanych w 150°.

Poddawane badaniom technologicznym próbki miały kształt znormalizowanych krążków stosowanych do oznaczeń wytrzymałościowych.

Mieszankę OYO1 z sadzą antracenową o ciężarze właściwym 1,11 znakowano przez A.

Mieszankę OYO1 z sadzą naftalenową o ciężarze właściwym 1,11 znakowano przez N.

Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 8 [1].

---

[1] Oznaczenia te przeprowadziło Laboratorium Zakładów Przemysłu Gumowego „Stomil" w Poznaniu.

Tablica 7

Zestawienie wyników badania *pH* sadzy

Sadza nr	*pH*	Adsorpcja DFG %	Części lotne %
1	4,08	11,1	6,85
2	4,10	—	6,05
3	4,29	—	5,36
4	4,20	8,1	5,46
5	4,87	—	7,81
6	4,17	—	7,77
7	4,49	—	5,65
8	3,42	11,2	5,65
9	3,81	11,7	5,14
10	3,51	15,3	5,39
11	3,75	12,4	4,76
12	3,80	13,3	4,36
13	3,81	10,2	4,17
14	3,92	11,2	4,52
15	3,50	11,2	4,54
22	5,78	—	4,03
23	5,58	—	4,63
24	5,85	—	3,50
26	5,40	7,1	5,22
27	5,00	9,1	4,60
28	5,08	9,1	4,54
29	4,98	6,2	3,99
30	8,50	20,4	6,82
31	5,42	11,1	6,62
32	3,70	—	3,28
33	6,43	—	1,92
34	5,52	—	6,90
35	5,30	7,16	7,85

Tablica 8

Wyniki badań wytrzymałości wulkanizatów otrzymanych z sadz aromatycznych

Mieszanka	Czas wulk.	Twardość w ° Sh	M_{100}	M_{200}	M_{300}	Wydłużenie w %	Wytrzymałość w kg/cm²
A	20	62	18	46	92	532	236
N		63	23	53	106	537	204
A	30	65	21	53	104	505	234
N		66	25	61	111	487	203
A	50	67	22	57	116	484	240
N		68	27	66	124	450	201

Z tablicy 8 wynika, że mieszanka A zawierająca sadze antracenowe jest wyraźnie bardziej wytrzymała na rozerwanie (większe wartości liczbowe wydłużenia i wytrzymałości) w porównaniu z mieszanką N, w której skład wchodziła sadza naftalenowa. Mieszanka A posiada jednak nieznacznie obniżoną twardość i wyraźnie mniejszą sztywność (moduł).

W rezultacie oceny podanych wartości liczbowych wynika, że sadze antracenowe z powodzeniem mogą być stosowane w produkcji jako sadze aktywne.

Analiza ruchowa sadz aktywnych otrzymanych ze związków aromatycznych. Celem uzupełnienia przeprowadzonych badań oraz rozszerzenia danych doświadczalnych niezbędnych do wyciągnięcia odpowiednich wniosków podaje się wyniki ruchowe analiz krajowych fabryk sadzy. (Z kwietnia 1952 r.). Wyniki te dotyczą sadz (zestawienie I) otrzymanych na bazie antracenu z dodatkiem około 15% naftalenu (dodatek ten miał na celu obniżenie temperatury ulatniaka) oraz typowych sadz naftalenowych (zestawienie II).

Fakt, że w zestawieniu I mamy nie czystą sadzę antracenową, lecz sadzę otrzymaną co prawda na bazie antracenowej, ale z dodatkiem naftalenu, nie powinien mieć decydującego wpływu na prawidłowość wyprowadzanych wniosków porównawczych.

Najbardziej istotną wadą tych analiz jest to, że zakłady wytwórcze wykonują tylko niektóre oznaczenia.

Zestawienie 1

Analizy ruchowe sadz produkowanych na bazie antracenu

	Sadze prasowane						Sadze granulowane	
Oznaczenia	1	2	4	6	7	8	9	10
ciężar właściwy g/cm³	1,75	1,84	1,84	1,84	1,83	1,75	1,84	1,81
ciężar nasypowy g/1	250	242	247	243	245	258	319	341
zawartość wilgoci %	1,72	1,07	1,02	0,85	0,70	0,90	0,62	1,53
zawartość popiołu %	0,021	0,006	0,009	0,008	0,011	0,007	0,009	0,010
zawartość kwasów %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ekstrakt acetonowy %	0,15	0,17	0,16	0,21	0,12	0,21	0,22	0,22
części lotne %	5,04	4,51	5,22	4,83	5,35	4.75	5,61	4,83
adsorpcja CCl_4 %	16,81	15,70	16,20	15,90	17,00	16,00	15,10	16,30

Zestawienie 2
Analizy ruchowe sadz produkowanych na bazie naftalenu

	Sadze luźne, nie prasowane				Sadze prasowane		
Oznaczenia	1	2	3	4	5	6	7
ciężar właściwy g/cm³	1,6	1,7	1,4	1,4	1,9	1,8	1,6
ciężar nasypowy g/1	75	84	76	78	150	155	185
zawartość wilgoci %	1,7	2,0	1,8	2,24	1,01	1,76	2,87
zawartość popiołu %	0,028	0,023	0,029	0,029	0,021	0,042	0,028
zawartość kwasów %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ekstrakt acetonowy %	0,072	0,1	0,08	0,06	0,09	0,06	0,06
części lotne %	4,77	5,99	6,7	4,72	6,25	4,52	4,05

Z podanych wyników analiz ruchowych można wyciągnąć następujące wnioski:

Sadze otrzymane na bazie antracenu posiadają wyraźnie mniejszą zawartość wilgoci niż sadze wyprodukowane na bazie naftalenu. Potwierdza to otrzymane w niniejszej pracy wyniki, że sadze antracenowe trudniej adsorbują wilgoć z otoczenia niż sadze naftalenowe. Zawartość popiołu dla sadz antracenowych waha się od 0,006 do 0,021%, natomiast dla sadz naftalenowych wartość ta wynosi od 0,021 do 0,042%. Zawartość kwasów liczonych na SO_3 w obu wypadkach wynosi 0%. Jest to okoliczność korzystna. W zasadzie, jak wynika z niniejszej pracy, sadze otrzymane ze związków aromatycznych nie wykazują zawartości kwasów.

Ciężar właściwy sadz antracenowych waha się od 1,75 do 1,85. Dla sadz naftalenowych wartość ta jest mniejsza, wahania natomiast większe: od 1,4 do 1,9. Wyniki te potwierdzają uzyskane w niniejszej pracy dane doświadczalne, wykazujące, że ciężar właściwy sadz antracenowych jest większy od ciężaru właściwego sadz naftalenowych.

Zawartość części lotnych dla jednej i drugiej grupy sadz znajduje się w wymaganych dla sadz aktywnych granicach od 4 do 7%. Jest to zgodne również z wynikami uzyskanymi w tej pracy. Oznaczenie zdolności adsorpcyjnej CCl_4 dla sadz antracenowych przy braku oznaczenia tych danych dla sadz naftalenowych nie daje możliwości porównania tych sadz. Nie jest to jednak specjalnie ważne, gdyż wartości te oznaczono w niniejszej pracy. Ponadto oznaczenie to nie wnosi nam istotnych danych dla klasyfikacji sadzy. Z tych kilku ogólnych i wstępnych danych nie można wyciągnąć wiążących wniosków, pozwalających na ścisłe scharakteryzowanie sadzy oraz wydanie orzeczenia o jej jakości.

Krytyczne omówienie wyników oraz metod badania sadz

Na podstawie uzyskanych w niniejszej pracy wyników doświadczalnych oraz cytowanej literatury w celu wyciągnięcia wniosków końcowych należy omówić poszczególne wartości składające się na charakterystykę sadz otrzymanych ze związków aromatycznych.

Przy rozpatrywaniu wyników badania wilgotności sadzy nasuwa się wniosek, że sadze antracenowe posiadają mniejszą zdolność adsorbowania wilgoci z otoczenia niż sadze naftalenowe. Dotyczy to również sadz granulowanych.

Dane liczbowe oznaczeń ciężaru nasypowego wskazują, że dla sadz antracenowych otrzymano wyższe wartości niż dla sadz naftalenowych. Jednak w tym wypadku nie powinno to zależeć od stosowanego do wytwarzania sadzy surowca, lecz raczej od zdolności produkcyjnej urządzeń do prasowania.

Natomiast jeśli rozpatruje się ciężar właściwy, to porównając otrzymane wyniki stwierdza się, że są one większe dla sadz antracenowych (1,330 do 1,797 g/cm^3) od wartości otrzymanych dla sadz naftalenowych (1,140 do 1,320 g/cm^3). Nie należy zapominać, że i w tym wypadku obok surowca na własność tę może mieć wpływ sposób prowadzenia procesu wytwarzania sadzy.

Porównując procentowe zawartości części lotnych badanych sadz należy stwierdzić, że różnic pomiędzy sadzami otrzymanymi ze związków aromatycznych nie stwierdzono. Wartość ta odpowiada wymogom stawianym dla tego typu sadz i zamyka się w granicach od 4 do 7%. Czasem ze strony przemysłu gumowego wysuwane są zastrzeżenia, że sadza aktywna winna posiadać możliwie najmniej części lotnych, ponieważ powodują one podczas wulkanizacji powstawanie porów w gumie. Zastrzeżenie to jest słuszne, lecz dotyczy ono części lotnych wydzielających się w czasie procesu wulkanizacji, to znaczy do temperatury nie wyższej niż 200 °C. W skład tych części lotnych poza parą wodną wchodzić będą głównie składniki ekstraktu acetonowego oraz inne substancje gazowe, które łatwo odłączają się z powierzchni sadzy. Nie dotyczą one jednak zasadniczego składnika części lotnych, to jest tlenu występującego na powierzchni sadzy, zgodnie z badaniami szeregu uprzednio cytowanych autorów, w formie tlenków węgla. Zawartość bowiem tych części lotnych sadzy posiada obok *pH* i adsorpcji DFG zasadnicze znaczenie dla jej aktywności.

Proponowana przez Patryna [6] adsorpcja CCl_4 oraz przez Rogę i Szubę [7] ciepło zwilżania nie wykazują różnicy pomiędzy sadzami otrzyma-

nymi z odmiennych surowców. Wykazują natomiast różnicę w wypadku odmiennych typów sadz.

Przeprowadzona adsorpcja jodu dla sadz otrzymanych na bazie antracenu wykazuje wartość od 122 do 172 mg J_2/g, natomiast dla sadz otrzymanych z naftalenu wartość ta jest wyższa i wynosi 182 do 238 mg J_2/g sadzy. Dowodzi to, zgodnie z uprzednio cytowaną pracą [15] oraz uzyskanymi wynikami, że powierzchnia cząstek sadzy w wypadku pierwszym jest mniejsza niż w drugim. Na podstawie danych porównawczych z literatury można wywnioskować, że otrzymane wartości liczbowe adsorpcji jodu są większe dla krajowych sadz gumowych opartych na związkach aromatycznych niż wartości otrzymane dla tego typu sadz pochodzących ze związków alifatycznych, gdzie wahają się one w granicach 131 do 153 mg J_2/g sadzy [15]. Jest to również dowodem, że sadze otrzymane na bazie związków aromatycznych posiadają większe powierzchnie. Liczbowo zagadnienie to przedstawia się następująco: wyznaczona graficznie powierzchnia dla sadz antracenowych wynosi 80 do 173 m^2/g, dla sadz natomiast naftalenowych 190 do 297 m^2/g (wykres 1). W wypadku sadz gumowych pochodzących ze związków alifatycznych wartość ta zawarta jest w przedziale 70 do 120 m^2/g. Rozbieżności na tym odcinku są stosunkowo duże, ma na to wpływ również przybliżony, raczej orientacyjny sposób oznaczenia. Najwięcej zbliżone do sadz alifatycznych są sadze antracenowe.

Wyznaczona graficznie przybliżona średnica cząstek sadz antracenowych waha się w granicach od 13,5 do 34 milimikronów. Wartość ta dotyczy przeciętnej średnicy cząstek sadz. Natomiast dla sadz otrzymanych na bazie naftalenu przeciętna przybliżona średnica cząstek wynosi około 13 milimikronów (wykres 6). Średnia wielkość przeciętnej średnicy cząstek sadz gumowych otrzymanych ze związków alifatycznych wynosi 26 do 36 milimikronów.

Biorąc pod uwagę dane liczbowe charakteryzujące zdolności adsorbowania DFG przez sadzę należy stwierdzić, że większą wartość otrzymujemy dla sadz antracenowych (powyżej 10%) niż dla sadz naftalenowych (poniżej 10%). W porównaniu natomiast z wartościami, które charakteryzują nam sadze alifatyczne (8 do 20% adsorpcji DFG) stwierdzono, że różnicy pomiędzy sadzami otrzymanymi z diametralnie odmiennych surowców w zasadzie nie ma.

W odniesieniu natomiast do wartości *pH* badanych sadz daje się zauważyć wpływ odmiennego surowca. Wartość ta dla sadz otrzymanych ze związków antracenowych wynosi 3,42 do 4,89, gdy natomiast sadze naftalenowe posiadają wyraźnie wyższe *pH*, bo zamykające się w granicach 4,98 do 5,85. Dla sadz antracenowych zarówno wyższa adsorpcja

DFG jak i mniejsze *pH* świadczą o tym, że winny one wolniej wulkanizować się.

Dane liczbowe wartości *pH* sadz otrzymanych na bazie związków alifatycznych zgodnie z diagramem klasyfikacyjnym (wykres 3) przewidują dla sadz znajdujących zastosowanie jako aktywny wypełniacz kauczuku, że *pH* będzie wynosić 3,3 do 4,6. Warunkowi temu odpowiadają jedynie sadze antracenowe. Trudno jednak zdyskwalifikować sadze otrzymane na bazie naftalenu o *pH* 4,98 do 5,85, zwłaszcza że znajdują się one w zasięgu pola C diagramu klasyfikacyjnego, a inne parametry ich własności, jak adsorpcja DFG, zawartość części lotnych odpowiadają wymogom przemysłu gumowego. Zgodnie z wnioskami Wieganda [14] należy przypuszczać, że sadze naftalenowe jako sadze posiadające większe *pH* oraz mniejszą adsorpcję DFG będą działały bardziej przyspieszająco na wulkanizację kauczuku niż sadze antracenowe. To zróżnicowanie własności obu typów sadz, wynikające głównie z różnorodności surowca, pozwala wyciągnąć wniosek, że bardziej zbliżone do sadz alifatycznych są sadze wytwarzane na bazie antracenu. O tym, że sadze te przewyższają własnościami swymi sadze naftalenowe, świadczy również fakt mniejszej ich powierzchni, a większej przeciętnej średnicy cząstek, co zbliża je do sadz wytwarzanych z węglowodorów alifatycznych. Potwierdzają to również badania wytrzymałościowe wulkanizatu.

Omawiane sadze znajdują się w polu zastosowań sadz przeznaczonych dla przemysłu gumowego z tym jednak, że w układzie *pH* — części lotne, sadze otrzymane z naftalenu stosunkowo najwięcej odbiegają od typowej krzywej klasyfikacyjnej i stanowią jakby odrębną grupę. Niektóre z sadz (numer 5 i 6) własnościami swymi wkraczają na pole sadz barwiących intensywnie czarnych, znajdujących zastosowanie do produkcji tuszów, atramentów oraz farb. Inne natomiast wkraczają na pole B jak nr 24 i 29. Odchylenia te świadczą o tym, że na własności sadzy ma wpływ nie tylko surowiec, ale również i sposób prowadzenia procesu wytwarzania sadzy.

Przy porównywaniu własności sadz antracenowych i naftalenowych, biorąc pod uwagę, że są one wytwarzane na tej samej zasadzie, dochodzimy do wniosku, że sadze antracenowe własnościami swymi bardziej są zbliżone do typowych sadz gumowych, alifatycznych. Dotyczy to zarówno wartości *pH*, jak również i zawartości części lotnych oraz adsorpcji DFG. Ponadto należy zaznaczyć, że sadze otrzymane na bazie antracenu posiają wymiary cząstek jak i powierzchni bardziej zbliżone do wartości, jakie posiadają standardowe sadze gumowe alifatyczne. Sadze naftalenowe natomiast z uwagi na wymiary powierzchni, przeciętną średnicę cząstek, wartość *pH*, mogłyby być również wykorzystane jako sadze barwiące.

Przechodząc z kolei do krytycznej oceny metod badania sadz, należy stwierdzić, że stosowane dotychczas oznaczenia nie są wystarczające, by

z ich pomocą można było scharakteryzować sadzę z punktu widzenia jej przydatności. Oznaczenia zawartości wilgoci, ekstraktu acetonowego, popiołu, wolnego kwasu itd. dają nam pewien obraz o jakości sadzy z punktu widzenia stopnia jej zanieczyszczenia, nie dają nam jednak żadnych konkretnych danych pozwalających zakwalifikować ją do tego czy innego typu, z którym związane jest jej zastosowanie. Oznaczanie ciężaru nasypowego, charakteryzujące stopień wykończenia sadzy jako produktu, należy zaliczyć do tego typu oznaczeń.

Aby sprostać wymaganiom przemysłu gumowego, okazało się w praktyce, że nie wystarcza już oznaczanie zanieczyszczeń sadzy, że trzeba głębiej wniknąć w chemiczną charakterystykę jej własności. Otrzymane na tym odcinku wyniki dały na podstawie niniejszej pracy następujące spostrzeżenia. Ciężar właściwy sadz wahający się w granicach od 1,140 do 1,797 g/cm^3 odpowiada wymaganiom stawianym dla sadz przeznaczonych dla przemysłu gumowego. Podobnie przedstawia się sytuacja na odcinku adsorpcji CCl_4 i ciepła zwilżania, gdzie zgodnie z pracami [6] i [7] otrzymano odpowiednio wysokie liczby (adsorpcja od 13 do 20% oraz ciepło zwilżania 3 do 5 kal/g). Nie budzi również zastrzeżeń zawartość części lotnych, mieści się ona bowiem w granicach wymaganych przez przemysł gumowy (4 do 7%). Liczby obrazujące adsorpcję DFG mieszczą się w granicach przewidywanych dla sadz gumowych, to jest 8 do 20%.

Odchylenia natomiast od własności standardowych sadz gumowych otrzymanych z węglowodorów alifatycznych dają się zauważyć przy adsorpcji jodu, wartości *pH* oraz wielkości powierzchni i przeciętnej średnicy cząstek sadzy. Odnosi się to specjalnie do sadz naftalenowych. Z uwagi tej wynika spostrzeżenie, że oznaczenia wartości *pH* oraz adsorpcji jodu są dalej idące od uprzednio omówionych, gdyż dają możność bardziej wnikliwej charakterystyki sadz. Oznaczenie wartości *pH* sadz pozwoliło od razu na wyselekcjonowanie sadzy naftalenowej. Oznaczenie adsorpcji jodu potwierdziło to, rozszerzając przy tym możliwości charakterystyki sadz na ich powierzchnię i średnicę cząstek. Z tego też powodu, omawiając charakterystykę własności sad otrzymanych ze związków aromatycznych, winno się mówić osobno o sadzach otrzymanych na bazie antracenu oraz o sadzach wytwarzanych z naftalenu. Podobnie zresztą, jak należy wreszcie wprowadzić do analiz ruchowych oznaczanie wartości *pH* sadzy, adsorpcji DFG oraz części lotnych.

W pracach szeregu autorów [1], [3], [6], [7] cytowanych uprzednio podkreślono, że aktywność sadzy, a więc jej zdolność zwiększania wytrzymałości mechanicznej wulkanizatu, do którego została ona domieszana, da się wyrazić za pomocą oznaczenia jednego parametru, jak zdolność adsorpcyjna czy związane z nią ciepło zwilżania. Autorzy ci zakładają, że im mniejsza cząstka sadzy, tym większa jej zdolność adsorpcyjna, a więc tym

większa jej aktywność w stosunku do kauczuku. Okazało się, że założenia tego rodzaju nie znalazły potwierdzenia. Jeśli bowiem pod mianem aktywności sadzy w stosunku do kauczuku rozumiemy pewien zespół jej własności zwiększający wytrzymałość wulkanizatu, to również chcąc oznaczyć z pewnym przybliżeniem aktywność sadzy nie można opierać się tylko na jednej jej własności, a raczej na całym ich odpowiednio dobranym zespole. Dlatego to wydaje się słuszne — zgodnie zresztą z sugestiami szeregu autorów [17], [15], [13] i [14] — że aby oznaczyć w drodze chemicznej przybliżoną aktywność sadzy, a więc potwierdzić przydatność dla przemysłu gumowego, należy wykonać większą ilość tych oznaczeń, z tym jednak zastrzeżeniem, by ilość ich nie była zbyt duża; utrudniałoby to bowiem kontrolę ruchu zakładów kontrolujących sadzę.

Należy tu wyraźnie podkreślić, że w zasadzie badania chemiczne nie określą nam dokładnie aktywności sadzy w stosunku do kauczuku, na to bowiem ma wpływ nie tylko typ sadzy, ale również i rodzaj samego kauczuku. Badania chemiczne pozwalają natomiast określić, gdzie tkwi przyczyna otrzymania niedobrej mieszanki gumowej, oraz pozwalają zakwalifikować sadzę do tych czy innych zastosowań. Dlatego też ostateczne próby badania przydatności sadzy stanowią bezpośrednie badania technologiczne wytrzymałości mechanicznej wulkanizacji.

Analizując wykonane oznaczenia wydaje się słuszne, że dla określenia chemicznej charakterystyki sadzy wystarczy poza określeniem stopnia czystości sadzy oznaczać: wartość *pH*, adsorpcję DFG, zawartość części lotnych oraz oznaczyć ciężar właściwy sadzy. Wprowadzenie tego oznaczenia uważa się za konieczne dla zorientowania się w stopniu zgrafityzowania sadzy. Sadze o ciężare właściwym powyżej 1,80 g/cm^3 strukturą swą będą zbliżały się do struktury grafitu, odbiegając tym samym od własności przypisanych sadzom aktywnym. Wprawdzie już oznaczenie *pH* czy części lotnych da odchylenia w wartościach liczbowych, niemniej jednak nie wyjaśni to, skąd one pochodzą. Oznaczenie adsorpcji CCl_4, ciepła zwilżania itp. nie daje nam jasnej charakterystyki sadz i można je pominąć zwłaszcza, że oznaczenia te zajmują dużo czasu.

Oznaczenia adsorpcji jodu są cenne, gdy chcemy bliżej zapoznać się z własnościami sadzy, a więc wielkością ich powierzchni oraz przeciętną średnicą cząstek. Dla szybkiej kontroli ruchu oznaczenie to nie wydaje się konieczne.

Reasumując na podstawie badań charakterystyki sadz otrzymanych na bazie związków aromatycznych wynika, że nasz przemysł wytwarzający sadzę przy odpowiedniej swojej rozbudowie ilościowo oraz jakościowo winien spełnić zadania, jakich od niego domagać się będzie przemysł gumowy.

Wnioski

Z wyników przeprowadzonych badań danej pracy dają się zauważyć następujące ważniejsze spostrzeżenia:

1. Sadze otrzymane na bazie antracenu winny być bardziej odpowiednie dla przemysłu gumowego niż sadze naftalenowe.

2. Sadze antracenowe chemicznymi własnościami są najbardziej zbliżone do sadz aktywnych produkowanych z węglowodorów alifatycznych.

3. Dla oznaczenia aktywności sadzy oraz jej klasyfikacji niezbędne są oznaczenia wartości *pH*, zdolności adsorpcyjnej DFG oraz procentowej zawartości części lotnych.

4. Dla określenia jakości sadzy, dla celów kontroli ruchu zakładów produkujących proponuje się następujące oznaczenia oraz graniczne wartości dla sadz pierwszego gatunku:

A. zawartość wilgoci (nie wyżej 3%),
B. zawartość części lotnych (4 do 7%),
C. zawartość ektraktu acetonowego (nie wyżej 0,7%),
D. zawartość popiołu (nie wyżej 0,05%),
E. zawartość miedzi i manganu w popiele (0,00%),
F. zawartość kwasów w przeliczeniu na SO_3 (niewyżej 0,05%),
G. zawartość koksiku (nie wyżej 0,05%),
H. adsorpcja DFG (8 do 20%),
I. wartość *pH* (3,3 do 6,5%),
J. ciężar nasypowy (sadze prasowane powyżej 150 g/l),
K. ciężar właściwy (nie wyżej 1,80 g/cm^3).

Przy takim doborze oznaczeń będziemy w stanie określić, czy dana sadza odpowiadać będzie jakościowo wymogom stawianym przez przemysł gumowy, oraz będziemy mogli wykazać odchylenia produkcyjne.

maj 1952 r.

Bibliografia

[1] E. B Spear, R. L. Moor, Ind. Eng. Chem. **18**, 418 (1926)
[2] D. J. Beaver, R. P. Keller, Ind. Eng. Chem. **20**, 817 (1928).
[3] N. Goodwin, C. R. Park, Ind. Eng. Chem. **20**, 612, (1928).
[4] C. M. Carson, L. B. Sebrell, Ind. Eng. Chem. **21** 911, 1929).
[5] Dewey, Lefforge, Ind. Eng. Chem. **24**. 1045 (1932).
[6] T. Patryn, Przem. Chem. **22**, 444—448 (1938).
[7] B. Roga, J. Szuba, Przem. Chem. **7**, 357—364 (1949).
[8] Barron, I. R. J. **88**, 457 (1934)
[9] Le Branc, Kröger, Kloz, Kolloidchem. Beihefte **20**, 356 (1925).
[10] R. Ditmar, C. H. Presse, Gumi Ztg. **45**, 243 (1930).
[11] Dinsmore, Vogt, „Rubber Age", **23**, 554 (1928).
[12] G. Fromandi, Kautchuk **6**, 27 (1930).
[13] W. B. Wiegand, Can. Chem. Proc. Ind. **25**, 579, (1941).
[14] W. B. Wiegand, Ind. Eng. Chem. **29**, 953—56 (1937).

[15] Smith, Thornhill, Bray, Ind. Eng. Chem. **33**, 1303 (1941.
[16] J. Drogin, „India Rubber World" **83**, 57—62 (1931).
[17] Snyder, W. B. Wiegand, Ind. Eng. Chem. **23**, 646 (1931).
„Rubber Age" **29**, 34 (1931).
[18] C. R. Johnson, Ind. Eng. Chem. **20**, 904 (1928).
[19] C. R. Johnson, Ind. Eng. Chem. **21**, 1288, (1929).
[20] Zapp, Ind. Eng. Chem. **36**, 128, (1944).
[21] de Saussure,, Gilb. Ann. **47**, 113 (1814).
[22] J. Boehm, Bot. Z. 32 (1883).
[23] A. J. Allmand, R. Chaplin, Proc. Roy. Soc. **A. 129**, 235 (1930).
[24] A. J. Allmand, A. Puttick, Proc. Roy, Soc. **A. 130**, 197, (1930)
[25] L. J. Burrage, J. Phys. Chem. **37**, 505 (1933).
[26] Smith, Proc. Roy, Soc. **12**, 424, (1863).
[27] Read, J. Wheeler, Chem. Soc. **101**, 846 (1912), 103, 461 (1913).
[28] Rideal, J. Wright, Chem. Soc. **127**, 1347 (1927).
[29] N. P. Pieskow, „Kurs Kołłoidnoj Chimii" str. 150—151 (1948) Moskwa.
[30] F. K. Schoenfeld, Ind. Eng. Chem. **27**, 571—77 (1935).
[31] W. B. Wiegand, Can. Chem. Met. **13**, 269 (1929).
[32] C. L. Mantell, *Industrial Carbon* str. 61 (1946).
[33] J. Behre, „Kautschuk u. Gumni", **1**, 119—22 (1948).
[34] Braendle, Steffen, Sheppard, „India Rubber World" **119**, 57 (1948).
[35] Bielenkij, Riskin, *Chimia i Tiechnołogia Pigmentow* (1949).
[36] Patent ameryk. nr. 2.238.776 z roku 1941
patent ameryk. nr. 2.261.319 z roku 1941,
patent ameryk. nr. 2.322.989 z roku 1943.
[37] I. Drogin, *Developments and Status of Carbon Blach* (1945).
[38] J. Aleksander, *Colloid Chemistry* Nowy Jork (1946).
[39] W. W. Kielcew, P. A. Tiesner, *Saża, Swojstwa, proizwodstwo i primienientje*, Moskwa 1952, Gostoptiechizdat.
[40] H. J. Glazunow, *Obszczaja Tiechnołogija Rieziny* (1949).
Dogadkin Chimija i fizika kauczuka (1947).
Cuchanow, *Riezinowyje Smiesi* (1934).
[41] E. B. Spear, „Colloid Symposium Monograph. **1**, 321 (1923).
[42] Blake, Ind. Eng. Chem. **20**, 84 (1928).
[43] Barron, I. R. J. **90**, 640 (1935).
[44] Depew, „Rubber Age" (N. Y.) **24**, 378 (1929).
[45] Grenquist, Ind. Eng. Chem. **21**, 663 (1929).
[46] Hock, Zeit. Electro Chem Ang. Phys Chem. **34**, 662 (1928).
[47] Böström, Kolloid. Chem. Beih. **10**, 26 (1928).
[48] Hartner, Kolloid. Chem. Beih. **30**, 83 (1929).
[49] W. B. Wiegand, Can. Chem. Met. **21**, 25 (1937).
[50] W. B. Wiegand, Can. Chem. J. **4**, 160 (1920),
Ind. Eng. Chem. **13**, 118 (1921),
„India Rubber World" **63**, 425 (621) i **64**, 491 (1922).
[51] Twies, J. S. C. I. **44**, 106 T (1925).
[52] Stamberger, Kolloid. Z. **42**, 295 (1927).
[53] W. B. Wiegand, Can. Chem. Proc. Ind. **28**, 153 (1944).
[54] Ueberreiter, Angew. Chem. **12**, 33 (1920)
[55] R. W. Lunn, Trans. Inst. Rubber Ind. **4**, 69 (1929).
[56] Parkison, Trans. Inst. Rubber Ind. **5**, 263—81 (1929).

[57] W. B. Wiegand, Can. Chem. Proc. Ind. **25**, 579—81 (1941).
[58] Leonard H. Cohan, Johnson, Ind. Eng. Chem. **33**, 1183 (1941).
[59] Schoenfeld, Allen, Ind. Eng. Chem. **25**, 1102 (1933).
25, 994 (1933).
[60] Parisot, „Chimie et Industrie" **62**, 37 (1949).
[61] Park, Morris, Ind. Eng. Chem. **27**, 582 (1935).
[62] „Carbon Black" Witco Chemical Company (1945).
[63] GOST — 485 — 41.
[64] GOST — 867 — 41.
[65] Burnham Mac Leary, „Inside the Flame" (1939).
[66] G. L. Clark, A. C. Eckert, R. L. Burton, Ind. Eng. Chem. **41**, 201—208 (1949).
[67] Ruess, Ruston, „Fuel" **25**, 156 (1946).
[68] J. Biscoe, B. E. Warren,, J. Appl Phys. **13**, 364 (1942).
[69] Brusset, „Chaleur et Industrie", **0**, 131 (1949).
[70] Rossmann, Smith, Ind. Eng. Chem. **35**, 972 (1943).
[71] T. Niewiadomski, J. Basiak, *Sadza* (1948).
[72] Frith, Mott, J. Soc. Chem. Ind. **15**, 71—87 (1946).
[73] Corriez, These Paris serie 1691, 2557, Presses Univ. France.

РЕЗЮМЕ

Химическая характеристика свойств саж полученных из ароматических углеводородов

Подверглись обсуждению и были установлены: адсорбирующая способность активных саж, летучие части, *pH*, вопрос активности сажи, влияние влажности и ацетонового экстракта на качество активной сажи, величина частиц сажи и их поверхность. 29 саж польской продукции и 6 саж продукции иностранной были исследованы. На основании полученных результатов, подверглись критическому обсуждению методы исследования активных саж и были также разработаны условия их приёмки и классификации. Доказано, что антраценовые сажи не отличают ся от нафталинних и даже превосходят их качеством.

SUMMARY

The chemical charakteristics of carbon blacks from aromatic hydrocarbons

Adsorbtic ability of active carbon blacks, volatiles *pH*, problem of carbon blak activity, the influence of wet and aceton extract upon the quality of active carbon black, size of carbon black particles and their area were discussed and estimated. 29 kinds of home produced carbon blacks and 6 kinds of foreign origin ones were investigated. Basing on the results acquired methods of active carbon blacks investigation were cristically discussed and the conditions for their receipt and classification had been worked out. It was proved that antracen carbon blacks don't differ from naphtalene carbon blacks nad even surpass them in their qualities.