

KINGA BOCIONG^{*)}, AGNIESZKA CISOWSKA, KATARZYNA GIETKA, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI^{*)},
BARTŁOMIEJ SYREK

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

Sieciowanie i reakcje interelastomerowe w mieszaninach kauczuków butadienowo-styrenowego i chlorobutyloвого

Streszczenie — Za pomocą walcarki laboratoryjnej, w standardowy sposób sporządzono mieszaniny kauczuków butadienowo-styrenowego (SBR) i chlorobutyloвого (CIIR) w różnym stosunku masowym. Mieszanki ogrzewano w temp. 433 K w obecności donora jonów metalu (ZnO, Fe₂O₃ lub pyłu Zn). Badano stopień usieciowania kauczuków w zależności od składu mieszanin oraz rodzaju i ilości donora jonów metalu. Ogrzewanie i usieciowanie mieszanin prowadzi do zmiany ich morfologii. Na podstawie widm IR stwierdzono, że sieciowanie jest wynikiem interelastomerowego alkilowania w reakcji Friedela—Craftsa pierścieni fenylowych SBR przez elastomeryczny polihalogenek CIIR a także autoalkilowania tych pierścieni przez łańcuchy SBR zawierające boczne grupy winylowe oraz mery 1,4-*cis*-butadienowe, katalizowanego przez aprotonowe kwasy Lewisa (ZnCl₂, FeCl₃) generowane *in situ* w reakcji CIIR z donorem jonów metalu. Stopień usieciowania mieszanin SBR/CIIR rośnie w miarę zwiększania udziału CIIR i donora jonów metalu. Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku mieszanin zawierających więcej niż 50 % CIIR oraz 2–4 cz. mas. ZnO/100 cz. mas. CIIR. Opracowana, niekonwencjonalna metoda sieciowania może być wykorzystywana także do sieciowania mieszanin kauczuków z udziałem wybranych napełniaczy.

Słowa kluczowe: kauczuk butadienowo-styrenowy, kauczuk chlorobutyloвого, sieciowanie, reakcje interelastomerowe, kwasy Lewisa, reakcja Friedela—Craftsa.

CROSSLINKING AND INTERELASTOMER REACTIONS OF STYRENE BUTADIENE AND CHLOROBUTYL RUBBER BLENDS

Summary — Blends of styrene butadiene and chlorobutyl rubber in various mass ratios were prepared according to standard procedures in a laboratory mill. The blends were heated to 433 K in the presence of a metal ion donor (ZnO, Fe₂O₃ or zinc powder). The influence of the blend composition and amount of metal ion donor on the degree of interelastomer crosslinking of the rubbers was investigated. Thermal treatment and the resultant crosslinking of the blends led to changes in their morphology. On the basis of IR spectra (Figs. 2, 7, Table 2, 7), it was confirmed that crosslinking proceeds as a result of Friedel-Crafts interelastomer alkylation of the SBR phenyl ring by the CIIR polihalogenic elastomers (Scheme A). Moreover, the autoalkylation of these rings by SBR vinyl side groups and 1,4-*cis*-butadiene monomers were catalyzed by aprotic Lewis acids (ZnCl₂, FeCl₃) generated *in situ* in the reaction of CIIR with the metal ion donor. The degree of blend crosslinking increased with an increase in the content of CIIR and the metal ion donor. The best results were obtained for mixtures containing more than 50 % CIIR and 2–4 parts by wt. of ZnO in respect to 100 parts by wt. of CIIR (Figs. 1, 4, 6; Tables 1, 3, 4, 6). The new, unconventional method could be applied for the crosslinking of rubber blends with selected fillers (Fig. 5, Table 5).

Key words: styrene butadiene rubber, chlorobutyl rubber, crosslinking, interelastomer reactions, Lewis acids, Friedel-Crafts reaction.

W sieciowaniu kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) za pomocą siarki, nadtlenu i innych związków,

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: kinga.bociong@op.pl; rzymski@p.lodz.pl

jak dotychczas wykorzystywano reaktywność wiązań podwójnych >C=C< oraz grup α -metylenowych obecnych w makrocząsteczkach tego elastomeru [1, 2]. W naszych wcześniejszych pracach [3–6] wykazaliśmy natomiast, że jest możliwe niekonwencjonalne usieciowanie

wspomnianego kauczuku w interpolimerowej, katalizowanej kwasem Lewisa, reakcji Friedela—Craftsa alkilowania pierścieni fenyłowych SBR chlorosulfonowanym polietylenem (CSM), będącym jednocześnie czynnikiem alkilującym i prekursorem kwasu Lewisa, tj. donorem jonów Cl^- . Katalizatorem alkilowania jest ZnCl_2 powstający *in situ* w reakcji CSM z ZnO — donorem jonów Zn^{2+} . Szybkość i stopień usieciowania SBR można regulować zmieniając wzajemne proporcje SBR/CSM/ ZnO w mieszaninie oraz rodzaj zastosowanego CSM. ZnCl_2 generowany *in situ* w reakcji CSM z ZnO można również wykorzystać do sieciowania epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR) [4, 5, 7]. Sieciowanie zachodzi w oczekiwany stopniu i z akceptowalną szybkością, w wyniku, inicjowanej przez powstający ZnCl_2 , polimeryzacji poprzecznej (ang. *cross-polymerization*) z udziałem grup oksiranowych ENR.

Analiza dotychczasowych wyników naszych badań prowadzi do wniosku, że potencjalnie jest możliwe sieciowanie SBR w sposób niekonwencjonalny, na drodze alkilowania jego pierścieni fenyłowych innym polimerycznym polihalogenkiem, w interelastomerowej reakcji Friedela—Craftsa; stopień zaś i szybkość sieciowania można regulować w wyniku zmiany ilości i rodzaju prekursorów kwasu Lewisa, tj. donora jonów halogenkowych i donora jonów metalu. Zasadne zatem było kontynuowanie tego kierunku badań z wykorzystaniem innych elastomerycznych polihalogenków. Stąd, celem referowanej pracy było zbadanie sieciowania i modyfikacji SBR metodą interelastomerowego alkilowania jego pierścieni fenyłowych w reakcji Friedela—Craftsa katalizowanej, generowanym *in situ*, kwasem Lewisa przy użyciu kauczuku chlorobutyłowego (CIIR) jako elastomerycznego polihalogenku, tańszego od CSM i o mniejszej niż w CSM zawartości związanego chloru. Jako akceptory jonów chlorkowych wybraliśmy ZnO , Fe_2O_3 , pył metaliczny żelaza lub cynku oraz SnO i CuO(II) [8, 9].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań wykorzystaliśmy kauczuk butadieno-styrenowy (SBR) marki KER 1502 (zawartość związanego styrenu $23,5 \pm 1,5$ %, produkt Synthos Group).

Donorem jonów chlorkowych był kauczuk chlorobutyłowy (POLYSAR Chlorobutyl 1240; zawartość związanego chloru: deklarowana przez producenta — 1,2 % mas., oznaczona — 0,80 % mas., produkt firmy Bayer AG).

ZnO , Fe_2O_3 , pył metaliczny Fe, CuO oraz SnO — produkty firmy Aldrich Chemical Co., pył metalicznego Zn (średnica cząstek <30 μm) STAPA Zink 8, produkt firmy Eckert GmbH (Niemcy).

Pozostałe składniki badanych mieszanek kauczukowych (kwas stearynowy, sadza aktywna typu HAF JASN 330, Jasło) są standardowymi produktami stosowanymi w przemyśle gumowym.

Metodyka badań

— Kinetykę sieciowania mieszanek sporządzonych w standardowy sposób za pomocą walcarki laboratoryjnej badaliśmy przy użyciu wulkametry WG-02 z oscylującym rotorem, zgodnie z PN-ISO 3417:1994.

— Postęp sieciowania ocenialiśmy na podstawie przyrostu momentu reometrycznego (wulkametrycznego) ΔL , wyznaczonych wartości objętościowego pęcznienia równowagowego Q_v w wybranych rozpuszczalnikach oraz frakcji wymywanej przez rozpuszczalnik podczas pęcznienia W_{QE} a także stałych elastyczności Mooney'a—Rivlina $2C_1$, wg procedury opisanej w [3—6, 8, 9].

— Zawartość związanego Cl oznaczano w Zakładzie Mikroanalizy Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

— Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu określaliśmy zgodnie z normą PN-ISO 37:1998.

— Morfologię próbek ocenialiśmy na podstawie zdjęć AFM (aparatury Metrology Series 2000 firmy Molecular Imaging, USA). Zdjęcia wykonano w trybie oscylacyjnym z zastosowaniem częstotliwości rezonansowej 1 kHz i stałej sprężystości 0,3—0,35 N/m. Obraz analizowaliśmy wykorzystując oprogramowanie WSxM, Nanotec Elektronika S. L. (Spain) free ware, dostępne pod adresami www.nanotec.es oraz www.nanoscience.com.

— Widma IR mieszanek kauczukowych i produktów ich usieciowania rejestrowaliśmy za pomocą spektrofotometru Bio-Rad 175 z przystawką transmisyjną. Próbki w postaci błonek o grubości 40—50 μm , wykonano metodą prasowania pod zwiększonym ciśnieniem, w temp. 353 lub 433 K.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Jak już wspomniano, możliwość niekonwencjonalnego sieciowania SBR i ENR [3—7] z wykorzystaniem generowanych *in situ* kwasów Lewisa oraz fakt, iż szybkość oraz stopień usieciowania tych elastomerów można regulować zmieniając ilość i rodzaj użytego zarówno CSM, jak i donora jonów metalu były podstawą do poszukiwania innych elastomerycznych polihalogenków jako potencjalnych czynników alkilujących pierścienie fenyłowe SBR w interpolimerowej reakcji Friedela—Craftsa. Stąd koncepcja zastosowania kauczuku chlorobutyłowego (CIIR, tańszego i zawierającego znacznie mniejszą niż CSM ilość związanego chloru), w charakterze czynnika alkilującego oraz donora jonów Cl^- a także ZnO , Fe_2O_3 i Zn jako akceptorów jonów chlorkowych.

Mieszanie SBR/CIIR/ ZnO

Na pierwszym etapie prac zbadaliśmy wpływ ilości ZnO oraz CIIR w mieszaninie z SBR na sieciowanie oraz właściwości produktów usieciowania tych mieszanin. Zgodnie z oczekiwaniami ogrzewanie w $T = 433$ K mieszaniny SBR/CIIR (40/60 cz. mas.) bez udziału ZnO nie

T a b e l a 1. Wpływ ilości ZnO na wybrane właściwości usieciowanych mieszanin SBR/CIIR^{*)}

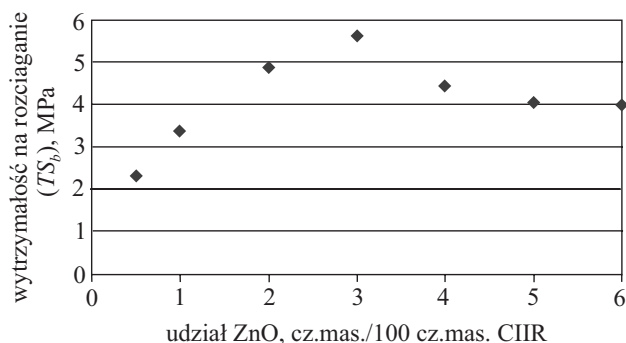
T a b l e 1. Influence of the amount of ZnO on selected properties of crosslinked SBR/CIIR blends

Skład mieszanin, cz. mas.									
SBR	0	40	40	40	40	40	40	40	100
CIIR	100	60	60	60	60	60	60	60	0
ZnO	3,0	0,3	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	3,6	3,0
Właściwości usieciowanych mieszanin									
ΔL_{25} , dNm	13,4	7,4	9,5	9,3	9,8	10,5	10,6	10,4	4,2
Q_{vTOL} , ml/ml	4,42	10,5	9,96	9,23	8,26	8,41	8,52	8,66	23,8
Q_{vTHF} , ml/ml	4,52	10,5	10,7	9,70	7,95	8,18	8,42	8,30	23,6
W_{QE} , ułamek mas.	0,074	0,181	0,147	0,150	0,108	0,209	0,225	0,190	0,471
W_{QT} , ułamek mas.	0,074	0,233	0,233	0,233	0,233	0,233	0,233	0,233	0,471
S_E , ułamek mas.	0,096	0,222	0,181	0,162	0,132	0,128	0,132	0,130	0,542
S_T , ułamek mas.	0,096	0,274	0,274	0,274	0,274	0,274	0,274	0,274	0,542
$2C_1$, kG/cm ²	0,83	0,65	0,65	0,67	0,58	0,55	0,61	0,67	0,32

^{*)} Sieciowanie w temp. 433 K, w ciągu 25 min, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego. ΔL_{25} – przyrost momentu reometrycznego po 25 min ogrzewania; Q_v – pęcznienie równowagowe w toluenie (TOL) lub tetrahydrofuranie (THF); W_{QT} , W_{QE} – teoretyczna (QT) i oznaczona (QE) zawartość frakcji wymywanej przez THF podczas pęcznienia, $W_{QT} = 0,60 \cdot 0,074 + 0,40 \cdot 0,471 = 0,233$; S_T , S_E – teoretyczna i oznaczona zawartość frakcji rozpuszczalnej (zolowej) w toluenie, $S_T = 0,60 \cdot 0,096 + 0,40 \cdot 0,542 = 0,274$; $2C_1$ – stała elastyczności Mooneya-Rivlina.

proceeds to its crosslinking. We did not observe any significant increase in crosslinking during the heating of the same SBR in the presence of 3 parts by weight of ZnO. This is evidenced by the small increase in the reometric moment (ΔL approx. 4 dNm, table 1) associated with a negligible increase in the crosslinking of SBR, which does not have a significant influence on the reactions occurring during the heating of SBR/CIIR/ZnO blends.

The increase in the reometric moment after 25 minutes of heating (ΔL_{25}), the values of the equilibrium swelling (Q_v) and the Mooney-Rivlin constant ($2C_1$) of the crosslinked samples indicate that the degree of crosslinking of SBR/CIIR/ZnO blends increases with the increase in ZnO content in the system. An acceptable degree of crosslinking is achieved

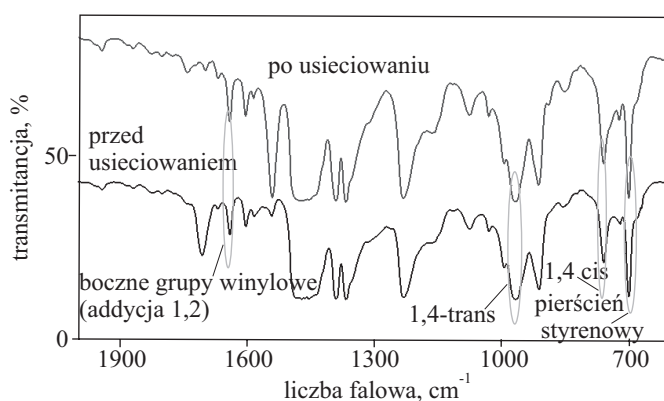


Rys. 1. Wpływ ilości ZnO na wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) mieszaniny SBR/CIIR/ZnO (40/60 cz. mas.) usieciowanej w temp. 433 K, w ciągu 25 min, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego

Fig. 1. Influence of amount of ZnO on the tensile strength of SBR/CIIR blends (40/60 wt./wt.) cured at 433 K for 25 min. in the presence of 1 phr of stearic acid

by using 2–4 parts by weight of ZnO/100 parts by weight of CIIR. The tensile strength (TS_b) of the crosslinked SBR/CIIR/ZnO blends reaches its maximum precisely at this ZnO content (Fig. 1).

Optimal, from the point of view of the degree of crosslinking, the ZnO content is also indicated by the decrease in the swelling in toluene (S) and the swelling in tetrahydrofuran during the curing (W_Q). Assuming the absence of reaction between CIIR and SBR and taking into account the values of W_Q and S corresponding to SBR or CIIR,



Rys. 2. Widmo IR mieszaniny SBR/CIIR (60/40 cz. mas.) przed i po jej usieciowaniu w temp. 433 K, w ciągu 25 min, za pomocą 3 cz. mas. ZnO/100 cz. mas. CIIR, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego

Fig. 2. IR spectra of SBR/CIIR (60/40 wt./wt.) blends before and after curing at 433 K for 25 min. with 3 parts by weight of ZnO with respect to 100 parts by weight of CIIR in the presence of 1 phr of stearic acid

a także udziału (U) SBR i CIIR w mieszaninach, teoretyczna zawartość frakcji wymywanej przez THF powinna wynosić $W_{Qf} = U_{CIIR}S_{CIIR} + U_{SBR}S_{SBR} = 0,233$ (23,3 % mas.). Podobnie — teoretyczna zawartość frakcji żolowej winna być równa $S_T = 0,274$. Oznaczone wartości W_{QE} , zależnie od zawartości ZnO w mieszaninie (por. tabela 1), są znacznie mniejsze niż obliczone i wynoszą 11–20 % mas. Można sądzić zatem, że ogrzewanie mieszanin SBR/CIIR/ZnO prowadzi do związania się SBR (w ilości 60–85 % SBR wprowadzonego do mieszanki) z CIIR i utworzeniem wspólnej, interelastomerowej sieci przestrzennej.

Ogrzewaniu mieszanin SBR/CIIR/ZnO towarzyszy zmniejszenie intensywności pasm absorpcji w IR przy 769 cm^{-1} ($>C=C<_{cis}$, mery 1,4-*cis*-butadienowe) i przy 1640 cm^{-1} (boczne grupy winylowe $CH_2=CH-$, mery butadienowe o addycji 1,2), zwiększenie intensywności pasma przy 969 cm^{-1} ($>C=C<_{trans}$, mery 1,4-*trans*-butadienowe) oraz zmiany widma w obszarze $1670\text{--}1940\text{ cm}^{-1}$, charakteryzujące stopień podstawienia pierścieni fenylowych SBR [10, 11] (rys. 2, tabela 2).

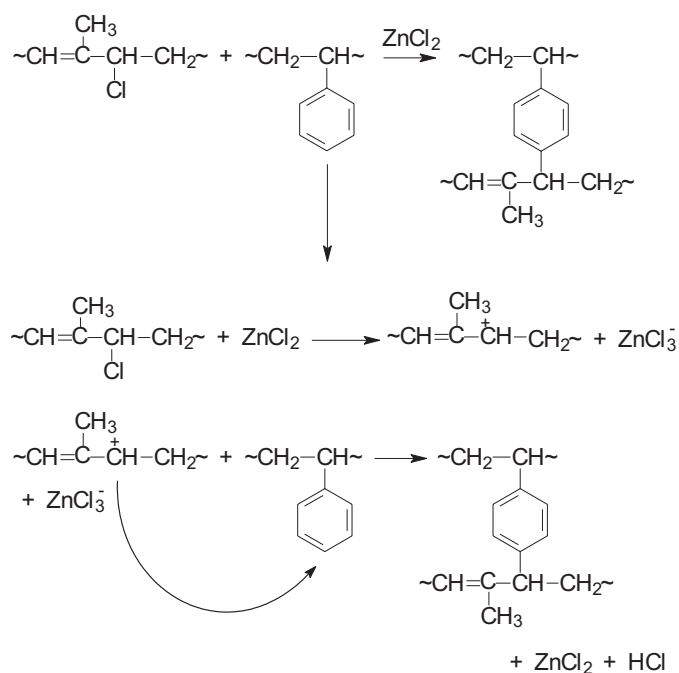
T a b e l a 2. Względna intensywność pasm absorpcji w IR mieszaniny SBR/CIIR (40/60 cz. mas.) przed i po usieciowaniu^{*)}

T a b l e 2. Relative intensities of IR adsorption bands for the SBR/CIIR mixtures (40/60 parts by wt.) before and after crosslinking

Analizowana grupa	Liczba falowa cm^{-1}	Względna intensywność absorpcji	
		mieszanka	wulkanizat
$<C=C<_{cis}$	769	0,67	0,32
$>C=C<_{trans}$	969	0,81	1,04
$CH_2=CH-$	1640	0,48	0,25

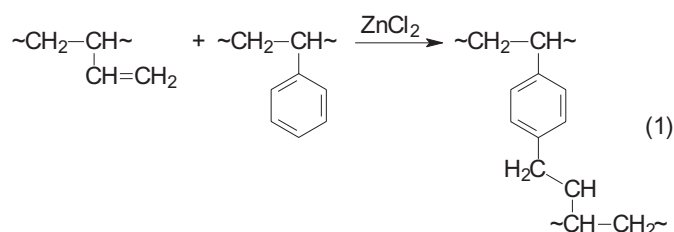
^{*)} Sieciowanie w temp. 433 K, w ciągu 25 min, przy użyciu 3 cz. mas. ZnO/100 cz. mas. CIIR, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego, pasmo odniesienia przy 700 cm^{-1} — drgania C-H pierścienia fenylowego.

Analiza zmian intensywności absorpcji w IR prowadzi do wniosku, że towarzyszące ogrzewaniu mieszanin SBR/CIIR/ZnO zmniejszenie stężenia bocznych grup winylowych oraz merów 1,4-*cis*-butadienowych wynika z udziału tych ugrupowań w reakcjach alkilowania pierścienia fenylowego SBR elastomerycznym polihalogenkiem (schemat A). Równocześnie z alkilowaniem pierścieni fenylowych przez CIIR, katalizowanym przez powstający w środowisku reakcji $ZnCl_2$, następuje autoalkilowanie pierścieni fenylowych fragmentami łańcuchów SBR zawierającymi boczne grupy winylowe (mery butadienowe o addycji 1,2) [równanie (1)], a zapewne także przez fragmenty SBR zawierające mery o addycji 1,4-*cis*. Zmiany intensywności pasm absorpcji w obszarze $1700\text{--}1940\text{ cm}^{-1}$ potwierdzają alkilowanie pierścieni fenylowych SBR, prawdopodobnie w pozycji 4 oraz 3 i 5.



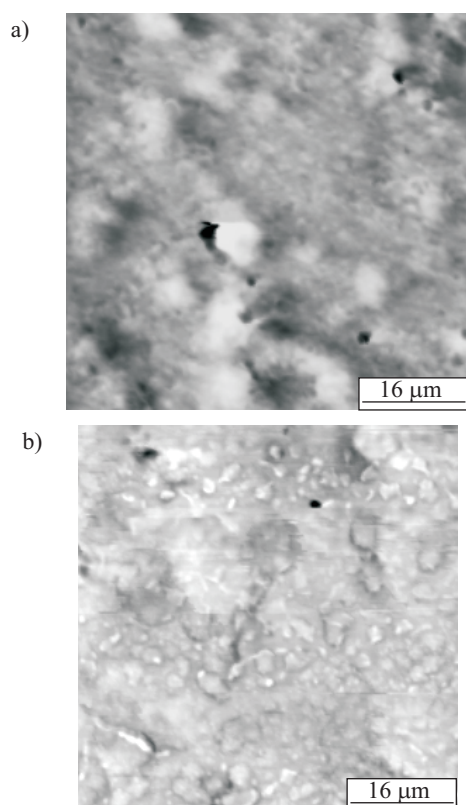
Schemat A. Sieciowanie w wyniku, katalizowanego $ZnCl_2$, alkilowania pierścienia fenylowego SBR polimerycznym polihalogenkiem CIIR

Scheme A. $ZnCl_3^-$ -catalyzed crosslinking in the interpolymer Friedel-Crafts alkylation of the SBR phenyl rings with the polyhalide elastomer (CIIR)



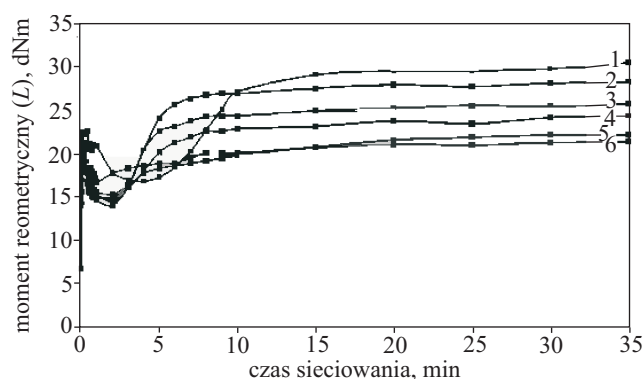
Zaobserwowany wzrost stężenia merów *trans*-1,4-butadienowych jest prawdopodobnie następstwem izomerizacji *cis-trans*, zachodzącej pod wpływem wytwarzającego się *in situ* $ZnCl_2$. O powstawaniu tego chlorku świadczą wyniki oznaczeń chloru w usieciowanych próbkach, mianowicie teoretyczna zawartość Cl w mieszaninie SBR/CIIR (40/60 cz. mas.), w przypadku, gdy nie wytwarza się $ZnCl_2$ a znana zawartość Cl związanego w CIIR jest równa 0,80 % mas., powinna wynosić 0,48 % mas. Oznaczona zaś zawartość Cl w próbkach usieciowanych i poddanych wyczerpującej ekstrakcji acetonem wymywającym powstający $ZnCl_2$ oraz toluenem wymywającym niezwiązany w sieci SBR i CIIR, jest o ponad 30 % mniejsza. W przypadku mieszaniny SBR/CIIR o stosunku ilości składników 20/80 cz. mas., zawartość związanego chloru maleje o prawie 20 %.

Ogrzewanie i usieciowanie mieszaniny SBR/CIIR/ZnO (60/40/3 cz. mas.) powoduje zmianę jej morfologii, z układu o znamionach zarówno dwóch wzajemnie prze-



Rys. 3. Zdjęcia AFM mieszaniny SBR/CIIR (60/40 cz. mas.) a — przed i b — po jej usieciowaniu w temp. 433 K, w ciągu 25 min, przy użyciu 3 cz. mas. ZnO/100 cz. mas. CIIR, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego

Fig. 3. AFM images of SBR/CIIR (60/40 wt./wt.) blends; (a) — before, and (b) — after curing at 433 K for 25 min with 3 parts by wt. of ZnO with respect to 100 parts by wt. of CIIR in the presence of 1 phr of stearic acid



Rys. 4. Krzywe wulkametryczne mieszanin SBR/CIIR z 3 cz. mas. ZnO/100 cz. mas. CIIR oraz 1 cz. mas. kwasu stearynowego, ogrzewanych w temp. 433 K; SBR/CIIR (cz. mas.): 1 — 0/100, 2 — 20/80, 3 — 40/60, 4 — 60/40, 5 — 80/20, 6 — 100/0

Fig. 4. The vulcanometric curves of SBR/CIIR blends heated at 433 K in the presence of 3 parts by wt. of ZnO with respect to 100 parts by wt. of CIIR and 1 phr of stearic acid; CBR/CIIR (wt./wt.) ratio: 1 — 0/100; 2 — 20/80; 3 — 40/60; 4 — 60/40; 5 — 80/20; 6 — 100/0

nikających się współciągłych fazach niemieszalnych elastomerów, jak i morfologii typu kropelkowego, na morfologię typu dyspersji kropelkowej, z mniejszymi (średnica ok. 4 μm) mikrofazami jednego z elastomerów, zdyspergowanymi w fazie ciągłej utworzonej przez drugi elastomer (rys. 3). Brak wakuoli na granicy faz oraz fakt rozmycia granic międzyfazowych wskazują na interelastomrowe powiązanie SBR i CIIR we wspólnej sieci przestrzennej.

T a b e l a 3. Wpływ ilości CIIR na wybrane właściwości mieszanin SBR/CIIR*) sieciowanych przy użyciu ZnO

T a b l e 3. Influence of CIIR amount on selected properties of SBR/CIIR blends crosslinked in the presence of ZnO

	Zawartość składnika, cz. mas.					
	100	80	60	40	20	0
CIIR	100	80	60	40	20	0
SBR	0	20	40	60	80	100
ZnO	3,0	2,4	1,8	1,2	0,6	3,0
Właściwości usieciowanych mieszanin						
ΔL_{25} , dNm	12,4	13,5	11,9	9,2	6,7	4,2
Q_{vTOL} , ml/ml	4,42	5,59	8,91	12,6	18,5	23,8
Q_{vTHF} , ml/ml	4,52	5,68	8,65	13,5	18,8	23,6
W_{QE} , ułamek mas.	0,074	0,080	0,141	0,242	0,345	0,471
W_{QT} , ułamek mas.	0,074	0,153	0,233	0,283	0,377	0,471
S_E , ułamek mas.	0,096	0,090	0,184	0,247	0,395	0,542
S_T , ułamek mas.	0,096	0,108	0,217	0,352	0,434	0,542
$2C_1$, kG/cm ²	0,83	0,79	0,82	0,70	0,33	0,32
TS_{br} , MPa	3,80 \pm 0,12	2,23 \pm 0,43	2,90 \pm 0,32	3,80 \pm 0,42	2,71 \pm 0,23	1,81 \pm 0,07
E_{br} , %	895 \pm 95	770 \pm 75	930 \pm 40	1045 \pm 75	1165 \pm 95	920 \pm 100

*) Sieciowanie w temp. 433 K, w ciągu 25 min, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego; $W_{QT} = U_{CIIR} \cdot 0,074 + U_{SBR} \cdot 0,471$; $S_T = U_{CIIR} \cdot 0,096 + U_{SBR} \cdot 0,542$; U_{CIIR} , U_{SBR} — udział CIIR i SBR w mieszaninie; TS_{br} , E_{br} — wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu.

W publikacjach [3–6] stwierdzono, że postęp i szybkość interpolimerowego sieciowania mieszanin SBR/CSM zależy od zawartości w niej CSM. Podobną zależność zaobserwowaliśmy w przypadku zastosowania CIIR w charakterze czynnika alkilującego pierścienie fenylowe SBR oraz donora jonów $Cl^{(-)}$ (rys. 4). Niewielki przyrost momentu reometrycznego ΔL towarzyszący ogrzewaniu w temp. 433 K mieszaniny elastomerów bez dodatku ZnO oraz duży udział (ponad 50 % mas.) frakcji wymywanej przez toluen (zolewej, S) z SBR ogrzewanego w obecności ZnO oznacza, że zastosowany SBR, niezależnie od obecności w układzie ZnO, jest w bardzo niewielkim stopniu podatny na termosieciowanie podczas ogrzewania (tabela 3, rys. 4, krzywa 6). Sieciowanie i wiązanie SBR we wspólnej sieci obserwuje się dopiero po wprowadzeniu CIIR i ZnO do SBR (rys. 4, krzywe 2–5).

Wartości ΔL_{25} , pęcznienia równowagowego Q_v i frakcji W_{QE} wymywanej podczas pęcznienia usieciowanych mieszanin oraz oznaczone stałe elastyczności Mooney'a—Rivlina $2C_1$ świadczą o tym, że wzrost udziału CIIR w mieszaninie SBR/CIIR/ZnO prowadzi do zwiększenia stopnia jej usieciowania. Koreluje z tym stopień interelastomerowego związania SBR we wspólnej sieci przestrzennej (ponad 50 % SBR wprowadzonego do mieszanki) oszacowany na podstawie analizy zawartości frakcji S i W_Q . Największy przyrost momentu reometrycznego ΔL_{25} , a jednocześnie najmniejszą wartość Q_v i W_{QE} stwierdziliśmy w przypadku samego CIIR ogrzewanego z ZnO w obecności kwasu stearynowego; tlenek ten jest bowiem standardowym czynnikiem sieciującym CIIR [12–15].

Uzyskanie zadowalającego stopnia usieciowania mieszanin SBR/CIIR/ZnO na drodze interelastomerowej reakcji Friedela—Craftsa wymaga wygenerowania odpowiedniej ilości katalizatora, tj. $ZnCl_2$. Zastosowany CIIR – czynnik alkilujący i donor jonów chlorkowych – zawiera zaledwie 0,80 % mas. związanego chloru, a nie, jak zapewnia producent, 1,2 % mas., zatem jest konieczne wprowadzenie do mieszaniny CIIR w ilości co najmniej równej zawartości SBR.

Mieszanki SBR/CIIR/Zn

Analogicznie jak poprzednio zbadaliśmy wpływ ilości obu prekursorów kwasu Lewisa, tj. CIIR oraz Zn, na sieciowanie oraz właściwości usieciowanych mieszanin SBR/CIIR/Zn. Ogrzewaniu SBR z 3 cz. mas. Zn nie towarzyszy sieciowanie o czym świadczy niewielki przyrost momentu wulkametrycznego ($\Delta L_{SBR} = 1,5$ dNm) oraz rozpuszczanie się próbek w zastosowanych rozpuszczalnikach. Zgodnie z oczekiwaniami zaś ogrzewanie CIIR z Zn prowadzi do usieciowania ($\Delta L_{CIIR} = 13$ dNm) przebiegającego prawdopodobnie w części wg mechanizmu znanej reakcji Wurtza. Sieciowanie podczas ogrzewania mieszaniny SBR/CIIR (40/60 cz. mas.) w $T = 443$ K rozpoczyna się natomiast dopiero po wprowadzeniu do niej Zn. Wartości przyrostu momentu reometrycznego po

40 lub 60 minutach ogrzewania (ΔL_t) oraz wartości pęcznienia równowagowego (Q_v) (tabela 4) wskazują, że zadowalający postęp i szybkość sieciowania obserwuje się, gdy zawartość Zn wynosi co najmniej 2 cz. mas. Zn/100 cz. mas. CIIR.

Tabela 4. Wpływ ilości Zn na wybrane właściwości usieciowanych mieszanin SBR/CIIR*)

T a b l e 4. Influence of amount of Zn powder on selected properties of crosslinked CBR/CIIR blends

	Zawartość składnika, cz. mas.				
	60	60	60	60	60
CIIR	60	60	60	60	60
SBR	40	40	40	40	40
Zn	0,6	1,2	1,8	3,0	4,5
Właściwości usieciowanych próbek					
ΔL_{40} , dNm	2,1	5,8	6,3	7,0	6,7
ΔL_{60} , dNm	2,9	6,3	7,1	7,0	10,1
Q_{vTOL} , ml/ml	R	11,8	9,65	9,73	8,98
Q_{vTHE} , ml/ml	R	10,6	9,57	9,72	8,41
Se_{100} , MPa	NZ	0,34	0,39	0,40	0,38
Se_{300} , MPa	NZ	0,48	0,61	0,56	0,53
TS_{br} , MPa	NZ	1,57 ± 0,14	2,22 ± 0,10	2,08 ± 0,15	2,58 ± 0,13
E_{br} , %	NZ	1250 ± 125	1185 ± 75	1210 ± 45	1140 ± 105

*) Sieciowanie w temp. 433 K w ciągu 40 min, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego; R – próbka rozpuszcza się; NZ – próbka płynie pod obciążeniem; ΔL_t – przyrost momentu reometrycznego po 40 lub 60 min ogrzewania; Se_{100} , Se_{300} – naprężenie przy wydłużeniu względnym 100 lub 300 %.

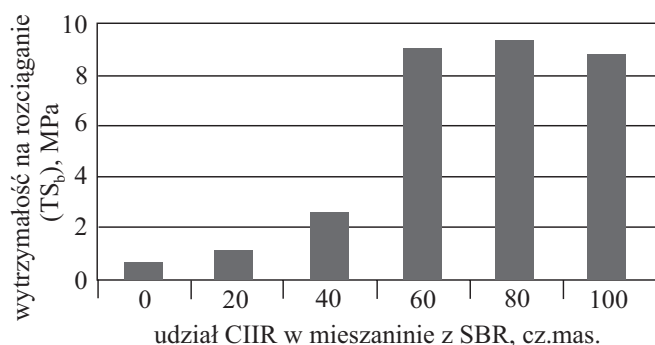
Tabela 5. Wpływ ilości CIIR na wybrane właściwości mieszanin SBR/CIIR napełnianych 40 cz. mas. sadzy N330 i usieciowanych za pomocą Zn*)

T a b l e 5. Influence of the amount of CIIR on selected properties of SBR/CIIR blends filled with 40 phr of N330 carbon black and cured in the presence of Zn

	Zawartość składnika, cz. mas					
	0	20	40	60	80	100
CIIR	0	20	40	60	80	100
SBR	100	80	60	40	20	0
Zn	3,0	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0
Właściwości usieciowanych mieszanin						
ΔL_{40} , dNm	1,3	5,8	10,0	13,3	18,5	13,6
Q_{vTOL} , ml/ml	R	5,66	4,83	3,40	2,43	2,24
Q_{vHEK} , ml/ml	R	1,87	1,49	1,54	1,69	1,64

*) Sieciowanie w temp. 433 K, w ciągu 40 min, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego.

Sprawdziliśmy również, czy możliwe jest sieciowanie wg opracowanej metody mieszanin zawierających napełniacze. W tym celu do mieszanin SBR/CIIR/Zn wprowadziliśmy 40 cz. mas. sadzy aktywnej. Stwierdziliśmy,



Rys. 5. Wpływ ilości CIIR na wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) mieszaniny SBR/CIIR napełnionej 40 cz. mas. sadzy N330, usieciowanej w temp. 443 K, w ciągu 40 min, za pomocą 3 cz. mas. Zn/100 cz. mas. CIIR, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego

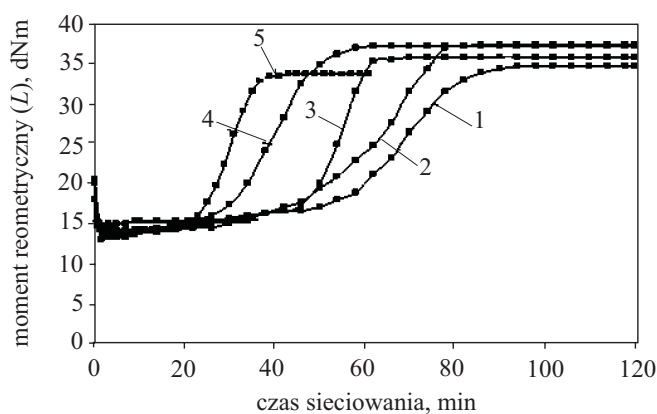
Fig. 5. Influence of CIIR content on tensile strength of SBR/CIIR blends filled with 40 phr HAF carbon black (N330) and cured at 433 K for 40 min with 3 parts by wt. of Zn with respect to 100 parts by wt. of CIIR in the presence of 1 phr stearic acid

że napełnione sadzą mieszaniny SBR/CIIR (40/60 lub 20/80 cz. mas.) zawierające 3 cz. mas. Zn/100 cz. mas. CIIR charakteryzują się wystarczającą szybkością sieciowania i akceptowalnym stopniem usieciowania (tabela 5). Na uwagę zasługuje znaczna wytrzymałość na rozciąganie napełnionych i usieciowanych mieszanin SBR/CIIR/Zn (TS_b ok. 10 MPa, rys. 5) i ich wydłużenie względne przy zerwaniu $E_b = 650-890\%$ (zawartość SBR < 50 cz. mas.), częściowo wynikające z powstania interpolimerowej sieci przestrzennej SBR-CIIR.

Mieszanki SBR/CIIR/Fe₂O₃

Tlenek żelaza(III) jest jednym z możliwych prekursorów aprotonowego, generowanego *in situ* kwasu Lewisa (FeCl₃), katalizującego alkirowanie pierścieni fenylo- wych SBR przez CIIR. W wyniku ogrzewania CIIR z Fe₂O₃ a także SBR z Fe₂O₃ nie następuje usieciowanie tych elastomerów. Natomiast w mieszaninie SBR/CIIR (40/60 cz. mas.), zawierającej zaledwie 0,8 cz. mas. Fe₂O₃/100 cz. mas. CIIR zachodzi reakcja sieciowania, o czym świadczą wartości przyrostu momentu wulka- metrycznego ΔL oraz udziału frakcji wymywanej przez toluen podczas pęcznienia W_Q (rys. 6, tabela 6).

Z analizy ΔL oraz Q_v wynika, że zwiększenie ilości Fe₂O₃ powyżej 2 cz. mas./100 cz. mas. CIIR prowadzi do pewnego zmniejszenia stopnia usieciowania, ale korzystnie wpływa na szybkość skracając czas usieciowania elastomerów. Zwiększenie ilości Fe₂O₃ z 0,8 cz. mas. do 4 cz. mas. (w przeliczeniu na 100 cz. mas. CIIR) skraca czas sieciowania w temp. 433 K z 80 do 40 min (rys. 6). Różny wpływ ZnO i Fe₂O₃ na szybkość sieciowania mieszanin SBR/CIIR omawianą metodą wynika zapewne z odmiennej mocy ZnCl₂ i FeCl₃ jako aprotonowych kwasów Lewisa i katalizatorów reakcji Friedela-Craftsa.



Rys. 6. Wpływ ilości Fe₂O₃ na sieciowanie mieszanin SBR/CIIR (60/40 cz. mas.) w temp. 433 K, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego; Fe₂O₃ (cz. mas./100 cz. mas. CIIR): 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 3,0; 5 – 4,0

Fig. 6. The influence of Fe₂O₃ content on the curing of SBR/CIIR blends (60/40 wt./wt.) cured at 433 K in the presence of 1 phr stearic acid; Fe₂O₃ phr/100 phr CIIR ratio: 1 – 0.8; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0; 5 – 4.0

Tabela 6. Wpływ ilości Fe₂O₃ na wybrane właściwości usieciowanych mieszanin SBR/CIIR*)

Tabela 6. Influence of the amount of Fe₂O₃ on selected properties of SBR/CIIR blends

	Zawartość składnika, cz. mas.				
	60	60	60	60	60
CIIR	60	60	60	60	60
SBR	40	40	40	40	40
Fe ₂ O ₃	0,48	0,60	1,20	1,80	2,40
Właściwości usieciowanych próbek					
t , min	80	80	60	60	40
ΔL_v , dNm	21,2	22,9	22,9	22,4	21,2
Q_{vTOL} , ml/ml	3,46	4,41	4,46	5,49	6,35
Q_{vHEK} , ml/ml	1,75	2,09	2,06	2,28	2,51
W_{QE} , ułamek mas.	0,083	0,084	0,092	0,146	0,161
W_{QT} , ułamek mas.	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275
TS_b , MPa	2,60 ± 0,12	2,58 ± 0,25	2,65 ± 0,18	2,75 ± 0,21	3,27 ± 0,22
E_b , %	605 ± 60	620 ± 60	595 ± 35	895 ± 60	840 ± 65

*) Sieciowanie w temp. 433 K, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego; t – czas sieciowania.

Wstępne, nie omawiane bliżej wyniki badań potwierdzają, że stopień usieciowania mieszanin SBR/CIIR/Fe₂O₃ rośnie ze zwiększeniem udziału CIIR w mieszaninie z SBR, podobnie zatem jak w układach, gdzie w roli akceptorów jonów Cl⁽⁻⁾ stosowano ZnO lub Zn.

Ogrzewanie mieszanin SBR/CIIR/Fe₂O₃, tak jak w przypadku mieszanin SBR/CIIR/ZnO, powoduje

zmniejszenie intensywności pasm absorpcji przy 758 (grupy $>C=C<_{cis}$) i przy 1642 (boczne grupy winylowe) oraz przy 843 cm^{-1} (C-Cl), natomiast wzrost intensywności pasma przy 979 cm^{-1} (grupy $>C=C<_{trans}$) (rys. 7, tabela 7). Zmian takich nie stwierdziliśmy w mieszaninach ogrzewanych bez Fe_2O_3 lub dodatku innego donora jonów metalu. Analiza tych zmian prowadzi do wniosku, że zarówno makrocząsteczki CIIR jak i fragmenty łańcuchów SBR zawierające boczne grupy winylowe lub zawierające mery 1,4-*cis*-butadienowe biorą udział w reakcjach alkilowania pierścieni fenyloowych SBR prowadzących do usieciowania obu kauczuków. Reakcje te katalizuje $FeCl_3$, a o jego powstawaniu *in situ* świadczą wyniki oznaczeń zawartości chloru w usieciowanych próbkach, poddanych wyczerpującej ekstrakcji acetonem rozpuszczającym powstający $FeCl_3$. Zawartość ta jest o ponad 20 % mniejsza od oznaczonej w mieszaninach przed ich sieciowaniem.

T a b e l a 7. Względna intensywność pasm absorpcji w IR mieszaniny SBR/CIIR (40/60 cz. mas.) przed i po usieciowaniu^{*)}

T a b l e 7. Relative intensities of IR absorption bands of SBR/CIIR (40/60 wt./wt.) before and after crosslinking

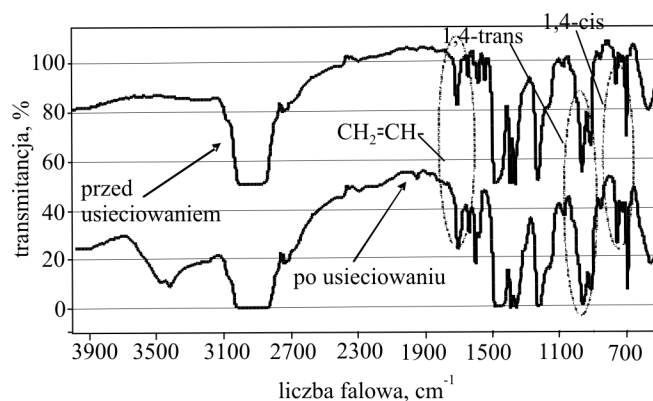
Analizowana grupa	Liczba falowa, cm^{-1}	Względna intensywność absorpcji	
		mieszanka	wulkanizat
$<C=C<_{cis}$	758	0,56	0,41
$>C=C<_{trans}$	979	0,57	0,67
$CH_2=CH-$	1642	0,57	0,46
C-Cl	843	0,19	0,14

^{*)} Sieciowanie w temp. 433 K, w ciągu 60 min, przy użyciu 3 cz. mas. $Fe_2O_3/100$ cz. mas. CIIR, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego, pasmo odniesienia przy 700 cm^{-1} – drgania C-H pierścienia fenylowego.

Sieciowanie SBR omawianą metodą jest zatem wynikiem interpolimerowej reakcji alkilowania pierścieni fenyloowych polihalogenkiem (CIIR) oraz, katalizowanego przez generowany *in situ* $FeCl_3$, autoalkilowania tych pierścieni fragmentami łańcuchów SBR zawierającymi boczne grupy winylowe oraz mery 1,4-*cis*-butadienowe.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki potwierdzają możliwość niekonwencjonalnego usieciowania SBR na drodze interelastomerowego alkilowania pierścieni fenyloowych tego kauczuku elastomerycznym polihalogenkiem (CIIR), w reakcji Friedela–Craftsa, katalizowanej przez kwas Lewisa generowany *in situ* w reakcji CIIR z akceptorem jonów $Cl^{(-)}$, w tym ZnO , Fe_2O_3 lub Zn . Reakcje te prowadzą do interpolimerowego powiązania SBR z elastomerycznym czynnikiem alkilującym (CIIR) i utworzenia interelastomerowej sieci przestrzennej. Opracowana meto-



Rys. 7. Widmo IR mieszaniny SBR/CIIR (40/60 cz. mas.) przed i po jej usieciowaniu w temp. 433 K, w ciągu 40 min, za pomocą 3 cz. mas. $Fe_2O_3/100$ cz. mas. CIIR, w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego

Fig. 7. IR spectra of SBR/CIIR (40/60 wt./wt.) before and after curing at 433 K for 40 min with 3 parts by wt. of Fe_2O_3 with respect to 100 parts by wt. of CIIR in the presence of 1 phr stearic acid

da – przedmiot postępowania patentowego [8, 9] – pozwala na efektywne usieciowanie SBR z zastosowaniem ogólnie znanych składników mieszanek kauczukowych i może być także wykorzystywana do sieciowania mieszanek zawierających wybrane napełniacze aktywne.

LITERATURA

- Baldwin F. P., Buckley D. J., Kuntz I., Robison B.: *Rubber Plastics Age* 1961, **42**, 500.
- Zakharov N. D., Poroshin G. V.: *Kauch. Rezina* 1959, **12**, 14.
- Rzyski W. M., Wolska B.: *Polimery* 2003, **48**, 520.
- Rzyski W. M., Wolska B.: *Polimery* 2004, **49**, 514.
- Rzyski W. M., Wolska B.: w pracy zbiorowej „Elastomery i przemysł gumowy” (red. Parasiewicz W., Rzyski W. M.), Piastów – Łódź 2006, str. 129–137.
- Pat. pol.* 198 303 (2007).
- Pat. pol.* 199 391 (2008).
- Zgłosz. pat.* P-385 040 (2008).
- Zgłosz. pat.* P-387 579 (2009).
- Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie w analizie związków organicznych”, WNT, Warszawa 1985.
- Kazicyna L. A.: „Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych”, WNT, Warszawa 1985.
- Hendrikse K. G., McGill W. J.: *J. Polym. Sci.* 2000, **78**, 2302.
- Scott J. C., White G. D. F., Thom D. J., Whitney R. A., Hopkins W.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2003, **41**, 1915.
- Kuntz I., Zapp R. L., Panchrov R. J.: *Rubber Chem. Technol.* 1984, **57**, 813.
- Coran A.Y.: w pracy zbiorowej „Science and Technology of Rubber” (red. Mark J. E., Erman B., Eirich F. R.), Academic Press, San Diego 1994, Chapter 7.

Otrzymano 30 VII 2009 r.