

TOMASZ PINGOT^{*)}, MARTYNA PINGOT, MARIAN ZABORSKIPolitechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Sieciowanie kauczuku butadienowo-styrenowego w obniżonej temperaturze pod wpływem układów redoks

Streszczenie — W celu określenia możliwości sieciowania kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) w obniżonej temperaturze użyto szeregu układów redoks różniących się między sobą rodzajem utleniacza oraz reduktora; jako czynnik redukujący w tych układach zastosowano sole metali o zmiennej wartościowości. Rozwiązanie to pozwoliło na znaczne zmniejszenie wartości energii aktywacji procesu sieciowania, co umożliwiło prowadzenie procesu sieciowania nawet w temp. 80 °C. Zbadano wpływ składu układów redoks na właściwości reometryczne, przebieg sieciowania, gęstość sieci, a także na właściwości mechaniczne i na proces starzenia pod wpływem UV wulkanizatów nienapełnionych i napełnionych krzemionką. Wykazano istnienie możliwości sieciowania elastomerów SBR w obniżonej temperaturze również za pomocą układów zawierających wodoronadtlenek kumenu (CHP), w których typowy reduktor zastąpiony solą oniovą — bromkiem tetrabutylamoniowym (TBAB) lub tetraoktylamoniowym (TOAB).

Słowa kluczowe: układy redoks, kauczuk butadienowo-styrenowy, sieciowanie, kinetyka, temperatura procesu, wulkanizaty, właściwości użytkowe, starzenie.

CROSSLINKING OF STYRENE-BUTADIENE RUBBER WITH REDOX SYSTEMS AT LOW TEMPERATURES

Summary — The possibilities of crosslinking styrene butadiene rubber (SBR) at low temperatures with a series of redox systems made up of different types of reducing and oxidizing agents have been explored (Table 1). Transition metal salts were used as reducing agents. A pronounced decrease in the activation energy of the crosslinking process (Fig. 1) was achieved by adopting this method, therefore the crosslinking reaction could be performed at temperatures as low as 80 °C. The influence of the composition of the redox system on rheometrical properties (Table 2), the crosslinking process (Figs. 2 and 3), crosslinking density (Figs. 4–6, Table 3) as well as on mechanical properties was determined. Moreover, the ageing process of unfilled and filled vulcanizates with silicates under UV irradiation was evaluated (Table 4, Figs. 7 and 8). The possibility of crosslinking SBR at low temperatures with the application of systems containing cumene hydroperoxide, in which the reducing agent had been replaced by an ammonium salt — tetrabutylammonium bromide (TBAB) or tetraoctylammonium bromide (TOAB) was also explored.

Keywords: redox systems, styrene-butadiene rubber, crosslinking, kinetics, process temperature, vulcanizates, application properties, ageing.

Do zainicjowania reakcji przebiegającej wg mechanizmu rodnikowego konieczna jest obecność rodników. Zazwyczaj, w celu dostarczenia ich do układu wprowadza się substancję (inicjator), która w toku szeregu przemian chemicznych generuje rodniki, zapoczątkowujące reakcję polimeryzacji. Rodniki mogą powstawać na drodze rozpadu inicjatora w procesie o charakterze termicznym lub fotochemicznym bądź inicjowanych promieniowaniem jonizującym [równania (1)–(3)], a także w wyniku reakcji redoks. W tym ostatnim przypadku rodnik

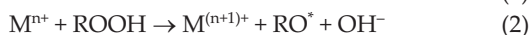
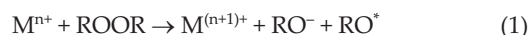
jest generowany dzięki przeskokowi elektronu z jonu lub ze związku zawierającego niesparowane elektrony oraz następnej dysocjacji innego związku stanowiącego w tym układzie akceptor elektronu [4].

Inicjowanie procesu polimeryzacji za pomocą układów redoks jest bardzo dogodnym sposobem postępowania. Na przykład, wadą homolitycznego rozpadu termicznego inicjatora jest wąski przedział wymaganej energii dysocjacji wiązania (125–160 kJ/mol) oraz znaczna wartość energii aktywacji, podczas gdy zaletę układów redoks stanowi zarówno niższy poziom energii aktywacji (40–80 kJ/mol), jak i bardzo krótki czas indukcji [4]. Zjawisko to umożliwia

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: tomasz.pingot@p.lodz.pl

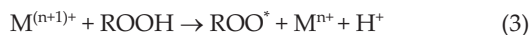
prorowadzenie danego procesu w obniżonej temperaturze, co jest korzystne z punktu widzenia oszczędności energii oraz bezpieczeństwa. Dlatego też układy redoks są powszechnie stosowane w charakterze inicjatorów polimeryzacji rodnikowych [5, 6]; jako przykłady można wymienić inicjowanie niskotemperaturowej polimeryzacji emulsyjnej [7, 8] bądź sieciowanie nienasyconych żywic poliestrowych [9–12], kiedy to inicjatorami powstania sieci przestrzennej polimerów są rodniki powstające z rozpadu nadtlenu lub wodoronadtlenku, przyspieszanego obecnością jonów metali o zmiennej wartościowości. Dzięki takiemu rozwiązaniu proces sieciowania może przebiegać w temperaturze dużo niższej niż typowa jego temperatura, natomiast wadą tego typu układów jest przyspieszenie przez nie procesu starzenia [3, 13].

Układ redoks składa się z utleniacza oraz reduktora. Jako utleniacze stosuje się na ogół nadtlarki (organiczne i nieorganiczne), wodoronadtlenki, chlorany, nadsiarczany i nadmanganiany, a w charakterze reduktorów są zalecane sole metali o zmiennej wartościowości (Co, Ni, Mn, Cr, V, Ce). Poniższe równania opisują przebiegające w układzie redoks reakcje soli metalu (M^{n+}) z nadtlarkiem lub z wodoronadtlenkiem [3, 14, 15]:



Utworzone rodniki RO^* mogą zapoczątkować reakcje polimeryzacji.

Zaletę układów redoks stanowi możliwość odtwarzania się — w toku reakcji — jonu metalu na niższym stopniu utlenienia [3, 4, 12, 13, 15]:



Szybkość odtwarzania może być zwiększona dzięki dodatkowi promotora (np. kwasu askorbinowego lub *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny). Zasada działania takiej substancji polega na reagowaniu z powstającym jonem metalu na wyższym stopniu utlenienia $M^{(n+1)+}$ i jego redukcji do M^{n+} . Reakcja ta jest szybsza od konkurencyjnej reakcji wodoronadtlenku z jonem metalu na wyższym stopniu utlenienia [16].

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości sieciowania kauczuku butadienowo-styrenowego w obniżonej temperaturze pod wpływem szeregu układów redoks różniących się między sobą rodzajem utleniacza oraz reduktora (soli metalu o zmiennej wartościowości).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiekty badań

Składy mieszanek kauczukowych zawierających układy inicjujące proces sieciowania w obniżonej temperaturze zostały przedstawione w tabeli 1. Badania dotyczyły sieciowania kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) typu KER 1500 firmy Dwory S.A. zawierającego 22–25 % związanego styrenu.

T a b e l a 1. Skład nienapełnionych i napełnionych mieszanek kauczuku butadienowo-styrenowego

T a b l e 1. The composition of the filled and unfilled butadiene-styrene rubber composites

Składniki*)	Zawartość składników cz. mas. na 100 cz. mas. SBR									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CHP			6	6	6	10	10	8	8	10
MEKP M60	10									
MEKP WA50		10								
AAV	0,4	0,4	0,2					0,2		
AAFe				0,2					0,2	
AANi					0,2					0,2
TBAB						0,2				
TOAB							0,2			
SiO ₂								30	30	30
TEA								3	3	3

*) Znaczenia symboli — patrz tekst.

Materiały

Substancje sieciujące

Zastosowaliśmy układy redoks obejmujące następujące utleniacze oraz reduktory:

Utleniacze: wodoronadtlenek kumenu (CHP) firmy Aldrich; nadtlarek ketonu metyloewtylowego w postaci 36-proc. roztworu we ftalanie dimetylowym (MEKP M60) firmy ILT zawierającego 9,8–10 % tlenu aktywnego albo nadtlarek ketonu metyloewtylowego w postaci 40-proc. roztworu w mieszaninie ftalanu dibutyloewego i alkoholu diacetoneewego (MEKP WA50) firmy ILT zawierającego $\geq 9,5$ % tlenu aktywnego.

Reduktory: acetyloacetonian wanadu(III) (AAV), acetyloacetonian żelaza(II) (AAFe) lub acetyloacetonian niklu(II) (AANi), wszystkie firmy Aldrich; wraz z CHP, zamiast reduktorów, wprowadzaliśmy także sole onioew (amoniowe), mianowicie bromek tetraoktyloamoniowy (TOAB) bądź bromek tetrabutylamoniowy (TBAB), obydwie firmy Fluka.

Substancje pomocnicze

Do sporządzania mieszanek napełnionych stosowaliśmy jako napełniacz krzemionkę pirogeniczną (SiO₂) Aerosil A 380 firmy Degussa AG; w charakterze dyspergatora została przy tym użyta trietanoloamina cz.d.a. (TEA) firmy Chempur.

Metodyka badań

Otrzymywanie mieszanek

Wszystkie mieszanki uzyskaliśmy postługując się walcarką laboratoryjną o wymiarach walców: długość $L =$

450 mm, średnica $D = 200$ mm. Temperatura walców nie przekraczała $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a czas sporządzania mieszanek zawierał się w przedziale 7–15 min. Mieszanki przechowywano w temp. $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kinetyka sieciowania

Kinetykę sieciowania zbadaliśmy zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994 za pomocą wulkametru z oscylującym rotorem typu Monsanto, produkcji ZACH Metalchem. Pomiar był prowadzony w temp. $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wyzaczyliśmy również wartości energii aktywacji (E_a) reakcji sieciowania w przedziale temp. $100\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ w przypadku mieszanek zawierających sól metalu o zmiennej wartościowości bądź w typowym przedziale $150\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ w przypadku mieszanek niezawierających takiej soli. E_a określiliśmy metodą graficzną z wykresu funkcji $f(1/T) = k$ na podstawie wyznaczonych stałych szybkości reakcji (k) w danej temperaturze.

Korzystając z równania Arrheniusa i zakładając, że sieciowanie jest reakcją I rzędu wyznaczyliśmy czasy sieciowania (t_s) w temp. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wulkanizację prowadziliśmy w formach stalowych umieszczonych między ogrzewanymi elektrycznie półkami prasy w temp. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Gęstość usieciowania (v^*) wulkanizatów obliczaliśmy na podstawie pomiarów pęcznienia równowagowego w toluenie z zastosowaniem wzoru Flory'ego-Rehnera [17], przyjmując parametr oddziaływań elastomer-rozpuszczalnik $\mu_0 = 0,0501$, $\beta = 1,9694$; parametry Hugginsa μ wyznaczano metodą graficzną z wykresu funkcji $\mu = \mu_0 + \beta V_r$; gdzie V_r oznacza udział objętościowy elastomeru w spęcznionym żelu. Dokładność oceny stężenia efektywnych węzłów sieci wynosiła 3 %. Zawartość zolu określaliśmy w temp. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, wstępnie ekstrahując próbki acetonem w ciągu 2 dob (aby usunąć z nich substancje niekautukowe), następnie zaś ekstrahując toluenem przez 1 tydzień. Zbadaliśmy także wydajność wulkanizacji układami redoks, czyli stosunek liczby milimoli utworzonych węzłów sieci do liczby milimoli zastosowanego nadtlenu.

Charakterystyka wulkanizatów

– Właściwości mechaniczne wyznaczyliśmy zgodnie z normą PN-ISO 37:1998, stosując próbki wiosełkowe typu w-3. Badania te wykonaliśmy przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy „ZWICK” model 1435; błąd pomiaru wynosił $\pm 6\%$.

– Przebieg procesu starzenia pod wpływem promieniowania UV w ciągu 120 h śledziliśmy wykorzystując aparat UV2000 firmy „Atlas”. Zbadaliśmy przy tym zmianę gęstości sieci oraz właściwości mechanicznych wulkanizatów. Pozwoliło to na wyznaczenie współczynnika starzenia (W_{st}) określającego stosunek energii deformacji po i przed starzeniem.

– Widma IR wulkanizatów zarejestrowaliśmy za pomocą spektrometru BIO RAD FTS 175C, a do ich analizy

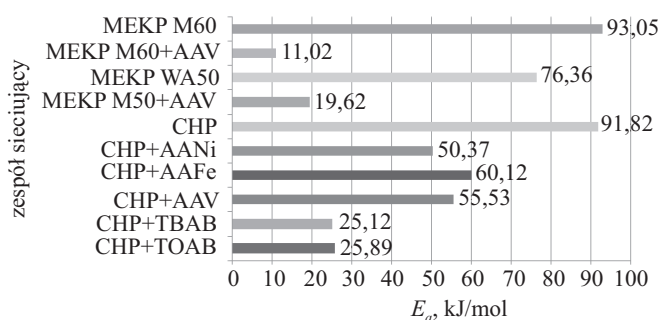
zastosowaliśmy przystawkę ATR Harrick's SplitPea, z kryształem krzemowym. Z wykresów widm wyznaczyliśmy wartość stosunku $P_{C=O}/P_{-CH_2}$ wulkanizatów przed i po procesie starzenia [P_{-CH_2} : pole powierzchni pasma odpowiadającego drganiom symetrycznym grup $-CH_2-$ ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$), $P_{C=O}$: pole powierzchni pasma odpowiadającego drganiom grupy $C=O$ ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$)] i na tej podstawie określiliśmy stężenie grup karbonylowych na powierzchni wulkanizatów.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Proces sieciowania mieszanek kauczukowych

Energia aktywacji

Rysunek 1 przedstawia wartości E_a sieciowania badanych układów zawierających sole metali oraz sole amoniowe, a także układów odniesienia (sieciowanie pod wpływem samego nadtlenu).



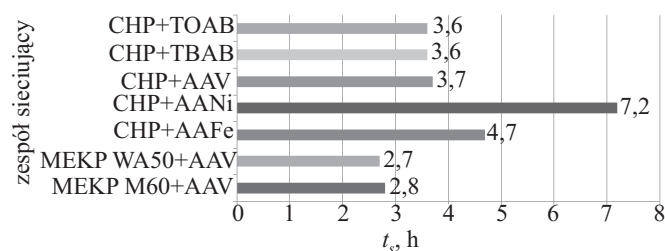
Rys. 1. Wpływ składu zespołu sieciującego na wartość energii aktywacji (E_a) procesu sieciowania SBR

Fig. 1. Influence of composition of the crosslinking system on the activation energy (E_a) of the crosslinking process of SBR

Z powyższych danych wynika, iż dodatek soli metalu o zmiennej wartościowości znacznie obniża barierę energetyczną procesu. Zjawisko to jest najbardziej widoczne w przypadku układów zawierających nadtlenuki ketonu metyloowoetylowego, a największy wpływ na obniżenie E_a (niemal 9-krotny spadek) miał układ MEKP M60 + AAV. W przypadku użycia wodoronadtlenku kumenu, dodatek soli metalu o zmiennej wartościowości pozwolił na prawie 2-krotne zmniejszenie bariery energetycznej. Spośród zastosowanych jonów metali najbardziej skutecznie działał jon żelaza (AAFe), natomiast najmniejszy wpływ wykazywał tu jon niklu (AANi).

Zastosowanie jonów metali o zmiennej wartościowości wiąże się z przyspieszeniem procesów starzenia [3, 12]. Dlatego zaczęliśmy poszukiwać nowych układów, które by ich nie zawierały. Interesujący okazał się przy tym system wodoronadtlenek kumenu + sól amoniowa. Wodoronadtlenek jest inicjatorem ulegającym katalitycznemu

rozpadowi na wolne rodniki pod wpływem dodatku czwartorzędowych soli amoniowych [12, 18]. Ich zastosowanie (TOAB, TBAB) w połączeniu z CHP spowodowało znaczne (ponad dwukrotne) obniżenie poziomu energii aktywacji reakcji sieciowania poniżej wartości E_a tego procesu wobec układów redoks typu CHP+ oraz sól metalu o zmiennej wartościowości.



Rys. 2. Wpływ układu zespołu sieciującego na czas sieciowania (t_s) SBR w temp. 80 °C

Fig. 2. Influence of composition of crosslinking agent on crosslinking time (t_s) of SBR at 80 °C

Korzystając z wyznaczonej energii aktywacji obliczyliśmy stałe szybkości reakcji, a następnie czasy wulkanizacji w temp. 80 °C (rys. 2). Najkrótszym czasem wulkanizacji charakteryzują się więc wulkanizaty usieciowane układami nadtlenkami ketonu metylowoetylowego + sól wanadu. W przypadku wulkanizatów usieciowanych wobec CHP, największy wpływ na skrócenie czasu sieciowania wywiera dodatek soli amoniowej oraz soli wanadu.

Kinetyka wulkanizacji mieszanek kauczukowych

W celu określenia wpływu składu układów redoks oraz obecności soli amoniowych na proces sieciowania zbadaliśmy kinetykę wulkanizacji mieszanek elastomerowych w temp. 80 °C; wyniki zawiera tabela 2.

Spośród zbadanych przez nas mieszanek nienapełnionych (próbki 1–7), największymi przyrostami momentów obrotowych charakteryzowały się próbki 6 i 7 zawierające wodoronadtlenek kumenu oraz sole onio-we, natomiast układy zawierające nadtlarki ketonu metylowoetylowego okazały pod tym względem się mniej efektywne. Z punktu widzenia bezpieczeństwa przetwórstwa interesującym rozwiązaniem okazał się układ 3 zawierający wodoronadtlenek kumenu oraz sól wanadu a także układy 1 i 2 oparte na nadtlarkach ketonu metylowoetylowego, charakteryzują się one bowiem długimi czasami podwulkanizacji.

Spośród zastosowanych jonów metali, największy wpływ na przyrost momentu obrotowego kompozycji elastomerowych zawierających wodoronadtlenek kumenu – zarówno nienapełnionych, jak i napełnionych – wywierał jon żelaza (próbki 4 i 9).

Tabela 2. Wpływ składu układów inicjujących proces sieciowania w temp. 80 °C na kinetykę wulkanizacji mieszanek napełnionych oraz nienapełnionych*)

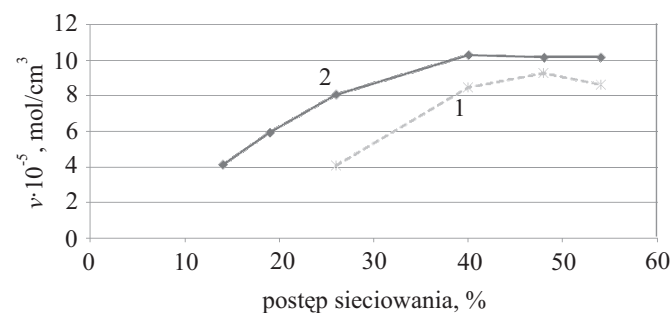
Table 2. Effect of the systems initiating crosslinking process at 80 °C on vulcanization kinetics of the filled and unfilled rubber mixtures

Układ redoks (próbki wg tabeli 1)	M_{min} , dNm	ΔM , dNm	τ_p , min
MEKP M60 + AAV (1)	10,8	37,0	18,6
MEKP WA50 + AAV (2)	5,8	18,0	21
CHP + AAV (3)	49,7	47,5	17,4
CHP + AAFe (4)	22	50,3	3,1
CHP + AANi (5)	16,2	40,1	4,2
CHP + TBAB (6)	12,7	60,5	4,9
CHP + TOAB (7)	13,4	68,9	3,3
CHP + AAV + SiO ₂ (8)	62,1	50,4	5,2
CHP + AAFe + SiO ₂ (9)	52,9	68,3	19,7
CHP + AANi + SiO ₂ (10)	54,4	65,0	14,6

*) M_{min} – minimalny moment obrotowy, ΔM – przyrost momentu obrotowego, τ_p – czas podwulkanizacji.

Wulkanizacja w temperaturze pokojowej

Wykazaliśmy, że możliwe jest także sieciowanie elastomeru w temperaturze pokojowej. Do tego celu wykorzystaliśmy próbkę SBR zawierającą nadtlarek ketonu metylowoetylowego typu MEKP M60 i acetyloacetonian wanadu (układ 1 wg tabeli 1). Wykazywała ona zdolność do sieciowania w temperaturze pokojowej po 14 dobach od chwili sporządzenia. Podczas wulkanizacji w tej temperaturze w warunkach dostępu tlenu prawdopodobnie równolegle przebiegają dwa procesy: sieciowanie oraz degradacja oksydacyjna [3, 13]. Zjawisko to ilustruje rys. 3. Gęstość sieci zewnętrznych warstw wulkanizatu (krzywa 1) była mniejsza od wnętrza płytki (krzywa 2), a przyczynę tego faktu stanowi prawdopodobnie zjawisko starzenia oksydacyjnego. Mianowicie, dyfuzja tlenu do warstw zewnętrznych jest ułatwiona, dlatego więc degradacja w tej części próbki przebiegała z większą szybkością.



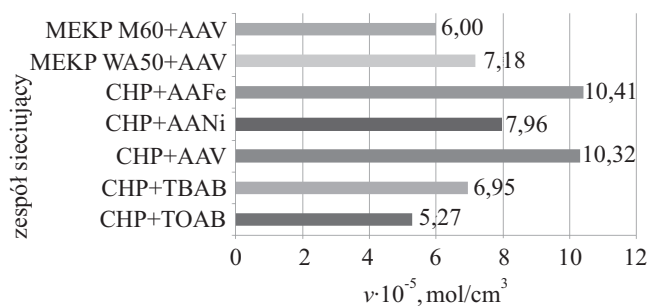
Rys. 3. Postęp sieciowania próbki 1 (wg tabeli 1) w temperaturze pokojowej; 1 – gęstość sieci zewnętrznej, 2 – gęstość sieci wewnętrznej

Fig. 3. Progress of crosslinking process of sample 1 (numeration as indicated in Table 1) at room temperature: 1 – density of external lattice, 2 – density of internal lattice

Charakterystyka wulkanizatów

Gęstość usieciowania

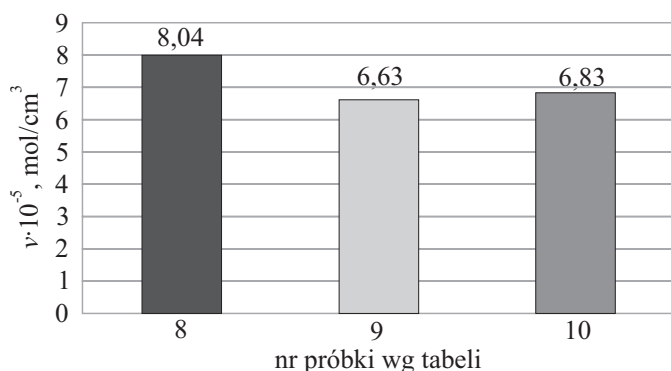
Większe stężenie efektywnych węzłów sieci wulkanizatów nienapełnionych otrzymaliśmy stosując wodoronadtlenek kumenu (CHP) (rys. 4), natomiast użycie nadtlenu ketonu metyloowoetylowego (MEKP) powo-



Rys. 4. Wpływ składu zespołu sieciującego na gęstość usieciowania (v^*) nienapełnionych wulkanizatów SBR

Fig. 4. Influence of composition of the crosslinking system on the crosslinking density (v^*) of unfilled SBR vulcanizates

wała zmniejszenie gęstości sieci. Obecność jonów wana- du oraz żelaza pozwoliła na otrzymanie wulkanizatów o większej wartości v^* niż w przypadku jonu niklu. Użycie soli amoniowych okazało się natomiast mało skutecznym rozwiązaniem — stężenie węzłów sieci było niemal o połowę mniejsze niż w przypadku użycia układu CHP + AAFe.



Rys. 5. Wpływ obecności jonów metali w zespole sieciującym na gęstość usieciowania (v^*) napełnionych wulkanizatów SBR

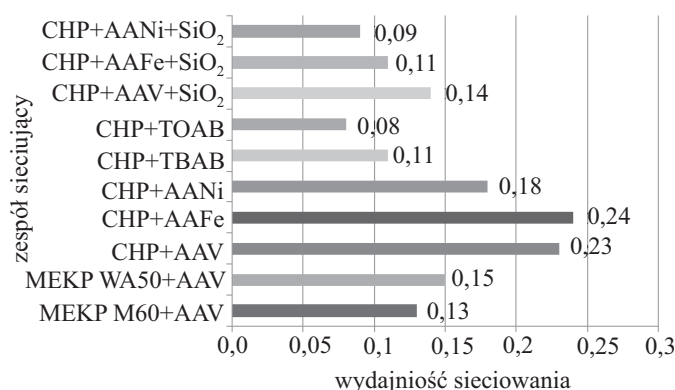
Fig. 5. Influence of transition metal ions present in the crosslinking system on the crosslinking density (v^*) of filled SBR vulcanizates

Wyniki badań gęstości sieci wulkanizatów napełnionych usieciowanych za pomocą układów zawierających wodoronadtlenek kumenu przedstawiono na rys. 5. Wia-

domo, że dodatek krzemionki zmniejsza gęstość usieciowania, co wynika ze zmiany charakteru dysocjacji inicjującego nadtlenu z homolitycznej na heterolityczną [19]. Wiąże się to z akceptorowym charakterem napełniacza. Z tego powodu stężenie zespołu sieciującego wulkanizatów napełnionych w porównaniu z odpowiednim stężeniem w kompozycjach niezawierających krzemionki było stosunkowo duże. Największą gęstością usieciowania spośród wulkanizatów napełnionych charakteryzowała się próbka 8 zawierająca jon wana- du, podczas gdy pozostałe dwa rodzaje jonów wywierały podobny, mniejszy wpływ na ten parametr.

Wydajność usieciowania

Wydajność usieciowania elastomeru zastosowanymi przez nas układami jest niewielka. Z danych przedstawionych na rys. 6 wynika, że najbardziej skuteczne w tym procesie są układy oparte na wodoronadtlenku kumenu oraz soli żelaza lub wana- du (CHP + AAFe oraz CHP + AAV). Badając wpływ temperatury na wydajność



Rys. 6. Wpływ składu zespołu sieciującego na wydajność usieciowania nienapełnionych oraz napełnionych wulkanizatów SBR

Fig. 6. Influence of composition of the crosslinking system on the efficiency of crosslinking of the filled and unfilled SBR vulcanizates

usieciowania układami redoks ustaliliśmy, że w przypadku systemu CHP + AAFe wydajność jest taka sama w temp. 80 °C i 160 °C; oznacza to iż rozpuszczalność czynnika sieciującego nie zależy od temperatury wulkanizacji. Zatem mała rozpuszczalność substancji sieciującej w niskiej temperaturze w ośrodku elastomerowym nie może być przyczyną niewielkiej wydajności usieciowania w takich warunkach. Przyczynę tę najprawdopodobniej stanowi natomiast równoczesny przebieg dwóch reakcji podczas tego procesu, mianowicie sieciowania oraz degradacji. O słuszności tej hipotezy dodatkowo świadczy znaczna zawartość zolu w wulkanizatach sieciowanych w obniżonej temperaturze (tabela 3).

T a b e l a 3. Zawartość zolu (S) w wulkanizatach usieciowanych układami redoks w temperaturze obniżonej do poziomu 80 °C

T a b l e 3. Sol content (S) in vulcanizates crosslinked with redox systems at temperatures lowered to 80 °C

Układ redoks	S, %
MEKP M60 + AAV	19,9
MEKP WA50 + AAV	17,6
CHP + AAV	10,8
CHP + AAFe	10,4
CHP + AANi	12,9
CHP + BTOA	11,8
CHP + BTBA	11,2
CHP + AAV + SiO ₂	13,5
CHP + AAFe + SiO ₂	16,6
CHP + AANi + SiO ₂	15,3

Właściwości mechaniczne podczas rozciągania

Wulkanizaty SBR usieciowane opisanymi układami redoks w przypadku użycia jako reduktorów soli onioowych nie wykazują dobrych właściwości mechanicznych; ich wytrzymałość na rozciąganie zawiera się w przedziale 1–2,6 MPa w przypadku wulkanizatów nienapełnionych oraz 7–8,2 MPa po napełnieniu krzemionką pirogeniczną.

Starzenie wulkanizatów pod wpływem promieniowania UV

Zmiana gęstości sieci

W tabeli 4 przedstawiono zmiany gęstości sieci spowodowane wpływem promieniowania UV. Tak więc,

T a b e l a 4. Wpływ promieniowania UV na zmianę gęstości sieci przestrzennej nienapełnionych i napełnionych krzemionką wulkanizatów SBR usieciowanych układami redoks

T a b l e 4. Influence of UV irradiation on crosslinking density of unfilled and filled with silicates SBR vulcanizates cured with redox systems

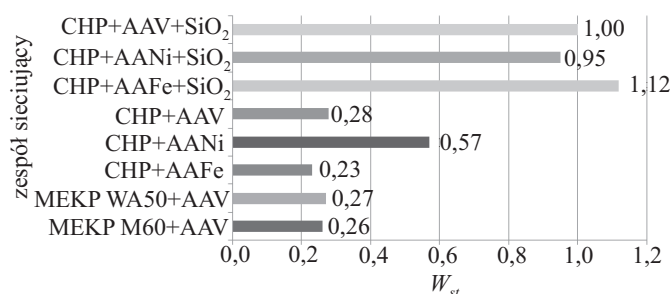
Zespół sieciujący	$\nu \cdot 10^{-5}$, mol/cm ³ *)	
	przed starzeniem UV	po starzeniu UV
MEKP M60 + AAV	6,00	8,22
MEKP WA50 + AAV	7,18	7,24
CHP + AAFe	10,41	10,59
CHP + AANi	7,96	9,15
CHP + AAV	10,32	10,57
CHP + AAFe + SiO ₂	6,63	8,48
CHP + AANi + SiO ₂	6,83	8,90
CHP + AAV + SiO ₂	8,04	8,63

*) $\nu \cdot 10^{-5}$ — stężenie efektywnych łańcuchów sieci obliczone na podstawie pęcznienia równowagowego w toluenie.

wulkanizaty zarówno nienapełnione, jak i napełnione zawierające jon metalu o zmiennej wartościowości charakteryzowały się wzrostem tej wartości. Proces wtórnego sieciowania związany jest z zachodzącymi procesami starzenia objawiającymi się wzrostem modułu, a także zmniejszeniem wydłużenia przy zerwaniu [3].

Współczynnik starzenia

Wartości współczynników starzenia (W_{st}) wyznaczyliśmy w odniesieniu do wulkanizatów nienapełnionych oraz napełnionych. Jak wynika z rys. 7, nienapełnione wulkanizaty zawierające sole metali o zmiennej wartościowości



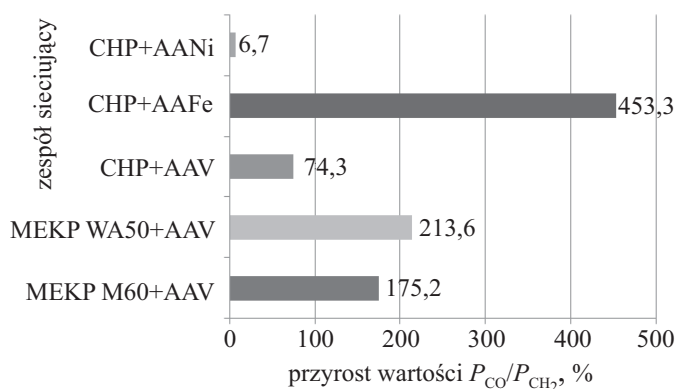
Rys. 7. Wpływ obecności jonów metali przejściowych w zespole sieciującym na współczynnik starzenia (W_{st}) nienapełnionych oraz napełnionych wulkanizatów SBR

Fig. 7. Influence of transition metal ions present in the crosslinking system on the ageing coefficient (W_{st}) of filled and unfilled SBR vulcanizates

ciowości charakteryzowały się mniejszymi niż napełnione krzemionką wartościami W_{st} . W najmniejszym stopniu na to przyspieszenie procesu starzenia wpływał jon niklu. Jest to związane z potencjałem normalnym systemów redoks; wartość jego dla układu Ni²⁺/Ni (-0,23V) jest mniejsza niż w przypadku Fe³⁺/Fe²⁺ (+0,77V) [20]. Współczynnik starzenia wulkanizatów napełnionych jest zbliżony do 1, co świadczy o niewielkich tylko zmianach energii deformacji takich wulkanizatów pod wpływem starzenia.

Charakterystyka mechanizmu starzenia metodą spektroskopii IR

W wyniku starzenia następuje degradacja lub sieciowanie makrocząsteczek polimeru. Następstwem towarzyszącego starzeniu procesu utleniania jest tworzenie się grup karbonylowych. Z danych przedstawionych na rys. 8 można wnioskować, że najbardziej podatna na starzenie jest powierzchnia wulkanizatu usieciowanego układem wodoronadtlenek kumenu + sól żelaza. Dużymi zawartościami grup karbonylowych charakteryzują się także wulkanizaty zawierające nadtlutki ketonu metyloetylowego. Spośród jonów metali o zmiennej wartościowości



Rys. 8. Wpływ obecności jonów metali przejściowych na przyrost zawartości grup karbonylowych (P_{CO}/P_{CH_2}) wulkanizatów SBR

Fig. 8. Influence of transition metal ions present in the crosslinking system on the increase in the carbonyl groups (P_{CO}/P_{CH_2}) of SBR vulcanizates

tościowości najmniej wpływ na przyspieszenie procesu starzenia wywierał jon niklu, co potwierdzają wartości współczynników starzenia oszacowane na podstawie właściwości mechanicznych wulkanizatów.

WNIOSKI

Stwierdziliśmy, iż możliwe jest sieciowanie kauczuku butadienowo-styrenowego pod wpływem układów redoks w temp. 80 °C. Okazało się także, iż proces wulkanizacji może być z powodzeniem prowadzony nawet w temperaturze pokojowej. Zjawisko to jest wywołane znacznym obniżeniem poziomu energii aktywacji procesu sieciowania wobec takich inicjatorów. Najlepszym pod tym względem układem okazały się układy: nadtlenek ketonu metyloowoetylowego + acetyloacetonian wanadu oraz wodoronadtlenek kumenu + acetyloacetonian żelaza. Największe wartości gęstości sieci oraz przyrostów momentów obrotowych w toku sieciowania występowały w przypadku systemów redoks opartych na wodoronadtlenku kumenu. Wadą natomiast typowych układów redoks jest przyspieszenie przez nie procesów starzenia spowodowane obecnością metalu o zmiennej wartościowości. W związku z tym należało poszukiwać innych związków obniżających energię aktywacji procesu sieciowania, ale nie przyspieszających przy tym procesu starzenia (por. [3, 13]). Związkami o takim potencjal-

nym zastosowaniu okazały się sole oniowe. Zastosowanie ich w charakterze redukującego składnika układu sieciującego jest obecnie na wczesnym etapie badań, jednak wykorzystanie soli oniowych może być obiecującą metodą sieciowania elastomerów w obniżonej temperaturze. W porównaniu z innymi systemami redoks opartymi na wodoronadtlenku kumenu zawierające je układy wykazywały znacznie większy wpływ na obniżenie energii aktywacji procesu sieciowania oraz pozwalały na osiągnięcie większych przyrostów momentów obrotowych.

LITERATURA

- Haward R. N.: "Developments in Polymerisation-2", Applied Science Publishers LTD, London 1979, str. 1–16.
- Matyjaszewski K., Paris T.: "Handbook of Radical Polymerization", Wiley-Interscience, Hoboken 2002, str. 117–131.
- Loganathan K. S.: "Rubber engineering", Mc-Graw Hill, New York 2000, str. 446, 807–852.
- Sarac A. S.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 1149.
- Misra G. S.: *Enc. Polym. Sci.* 1985–1989, **8**, 61–131.
- Bicak N., Ozeroglu C.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 2393.
- Chern C. S.: *Prog. Polym. Sci.* 2006, **31**, 443.
- Lamb D. J., Fellows C. M., Gillbert R. G.: *Polymer* 2005, **46**, 7874.
- Eisenberg P., Lucas J. C., Williams R. J.: *Polimery* 1999, **44**, 735.
- Penczek P.: *Polimery* 1995, **40**, 617.
- Rokicki G.: *Polimery* 1995, **40**, 630.
- Duliban J.: *Polimery* 2004, **49**, 774.
- Jellinek H. H. G.: "Degradation and Stabilization of Polymers", Elsevier Science Publishing Company, New York 1983, str. 337–355.
- Rozancew E. G., Szolle W. D.: „Chemia organiczna wolnych rodników”, Warszawa 1985, str. 28–34.
- Sikorski R. T.: „Podstawy chemii i technologii polimerów”, PWN, Warszawa 1985, str. 83–88.
- Goodman S. H.: "Handbook of Thermoset Plastics", Noyes Publication, Westwood 1998, str. 97–166.
- Flory J. P., J. Rehner Jr.: *J. Chem. Phys.* 1943, **11**, 512.
- Maksyuta N. V., Suprun V., Opeida L. A., Turovskii N. A.: *Rus. J. Org. Chem.* 2001, **37**, 814.
- Rado R.: „Reakcje polimerów inicjowane przez nadtlenki”, WNT, Warszawa 1974, str. 22.
- Jones L., Atkins P.: „Chemia ogólna”, PWN, Warszawa 2004, str. A14.

Otrzymano 14 IX 2009 r.