KINGA BOCIONG, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI

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

## Mieszaniny uwodornionego i karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego — sieciowanie i wybrane właściwości

**Streszczenie** — Metodą reaktywnego przetwórstwa mieszano, w różnym stosunku, kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe: uwodorniony (HNBR) i karboksylowany (XNBR), następnie kompozycje poddawano selektywnemu dynamicznemu sieciowaniu za pomocą MgO oraz późniejszemu statycznemu sieciowaniu całego układu przy użyciu nadtlenku kumylu (DCP). Zbadano wpływ ilości XNBR w mieszaninie, a także dodanych środków sieciujących oraz czasu dyspergowania na właściwości wytworzonych wulkanizatów. Stwierdzono, że podczas dynamicznego sieciowania XNBR w mieszaninie z HNBR następuje zmiana morfologii z dwuciągłej na mieszaną, w części warstwową, prętową i kropelkową. Stopień usieciowania kompozycji (oceniany na podstawie pęcznienia równowagowego  $V_r$  oraz stałych elastyczności 2*C*<sub>1</sub>) rośnie ze wzrostem zawartości XNBR w układzie. Wytrzymałość na rozciąganie (*TS<sub>b</sub>*) i wydłużenie przy zerwaniu (*E<sub>b</sub>*) zależą od czasu dyspergowania składników oraz warunków prowadzenia procesu.

**Słowa kluczowe**: reaktywne przetwórstwo, dynamiczna wulkanizacja, uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy.

# BLENDS OF HYDROGENATED AND CARBOXYLATED ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER — CURING AND SELECTED PROPERTIES

**Summary** — Hydrogenated and carboxylated acrylonitrile-butadiene rubbers (HNBR and XNBR, respectively) were blended in various ratios by reactive mixing and then the compositions were subjected to selective dynamic curing with use of MgO and subsequent static curing of the whole system with dicumyl peroxide (DCP). The effects of XNBR content in the blend, curing agents added and dispergation time on the properties of vulcanizates obtained were investigated. It was found that during the dynamic curing of XNBR in the blend with HNBR the change in morphology occurred: with two co-continuous phases to mixed partially lamellar, rod-like and droplet ones (Fig. 1). Curing degree of the composition, calculated on the basis of equilibrium swelling ( $V_r$ ) measurements and elasticity constants  $2C_1$ , increase with increasing XNBR content in the system (Fig. 2, 3). Tensile strength ( $TS_b$ ) and elongation at break ( $E_b$ ) depend on the components' dispergation time and process conditions (Fig. 5—10).

**Key words:** reactive processing, dynamic vulcanization, hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber, carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber.

Interesującą, a przy tym racjonalną metodą otrzymywania nowych materiałów polimerowych staje się modyfikacja lub funkcjonalizacja polimerów już istniejących. Modyfikacja elastomeru polega na przeprowadzeniu operacji fizycznej lub chemicznej, w wyniku której powstaje produkt o jednej lub kilku cechach odmiennych od cech materiału wejściowego [1, 2]. Jeden ze sposobów modyfikacji fizycznej (tj. nie prowadzącej do zmian w budowie chemicznej makrocząsteczek) stanowi wytwarzanie mikroheterogenicznych kompozycji polimerowych o stabilnej morfologii, realizowane podczas reaktywnego przetwórstwa, któremu towarzyszy selektywne, dynamiczne sieciowanie jednego ze składników.

Dotychczas prowadzone badania dynamicznego sieciowania kompozycji polimerowych były poświęcone przede wszystkim wytwarzaniu termoplastycznych wulkanizatów (TPE-V), tj. mieszanin plastomeru z elastomerem o odpowiednim stopniu zmieszania, z jednoczesnym dynamicznym sieciowaniem elastomeru zdyspergowanego w matrycy plastomerowej [3, 4]. Postanowiliśmy zatem, poszerzając zakres badań, wykorzystać metodę reaktywnego przetwórstwa do otrzymywania niekonwencjonalnych mieszanin elastomer–elastomer, mianowicie mieszanin uwodornionego (HNBR) i karboksylowanego (XNBR) kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego. Oczekiwaliśmy, że kompozyty wytworzone w wyniku dynamicznego, selektywnego sieciowania XNBR podczas mieszania z HNBR, w warunkach zmiennych naprężeń ścinających i rozciągających, będą się charakteryzować odmiennymi właściwościami niż otrzymywane w sposób typowy, tzn. na drodze statycznego sieciowania konwencjonalnych mieszanin. Ze względu na zbliżone wartości parametru kohezyjnego kauczuków XNBR (19,9—20,7 MPa<sup>1/2)</sup> i HNBR (19,3— 21,1 MPa<sup>1/2</sup>) [5, 6] spodziewaliśmy się, że zamierzony proces reaktywnego mieszania doprowadzi do mieszanin o prętowej i/lub kropelkowej dyspersji usieciowanych cząstek XNBR rozproszonych w matrycy HNBR, zatem o morfologii odmiennej niż konwencjonalnych mieszanin tych elastomerów.

Oceniliśmy wpływ: zawartości XNBR w układzie, czasu jego mieszania z HNBR, oraz ilości zarówno MgO, użytego jako substancja selektywnie sieciująca XNBR w toku mieszania, jak i nadtlenku kumylu (DCP), zastosowanego do statycznego sieciowania obu składników mieszanin, na właściwości uzyskanych materiałów. Porównaliśmy cechy kompozytów wytworzonych metodą reaktywnego przetwórstwa (sieciowanie dynamiczne) z właściwościami analogicznych mieszanin otrzymanych konwencjonalnie. Celem naszym było również znalezienie takiego stopnia "rozcieńczenia" uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) jego karboksylowanym i tańszym analogiem (XNBR), w przypadku którego właściwości wytworzonej kompozycji byłyby zbliżone do właściwości HNBR usieciowanego nadtlenkiem.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

Badaniom poddaliśmy uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy Therban 4307 (HNBR) (firmy Bayer AG), o zawartości 42,5 % mas. związanego akrylonitrylu i stopniu uwodornienia >99 % oraz karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (XNBR) Krynac X 7.50 (firmy Bayer AG), zawierający 27 % mas. związanego akrylonitrylu i 7 % mas. związanego kwasu organicznego.

W charakterze czynnika selektywnie sieciującego dyspergowany XNBR zastosowaliśmy tlenek magnezu (MgO, firmy POCh), całość natomiast sieciowaliśmy nadtlenkiem kumylu (DCP, firmy Aldrich).

#### Przygotowanie mieszanin elastomerów

Konwencjonalne mieszaniny sporządzaliśmy za pomocą walcarki laboratoryjnej w ciągu ok. 10 min, natomiast kompozyty niekonwencjonalne (dynamiczne) wytwarzaliśmy dwuetapowo. Na pierwszym etapie, przy użyciu mikromieszarki Brabender Plasticorder w temp. 423 K wstępnie uplastycznialiśmy HNBR, po czym w określonym czasie (2, 4, 6 lub 10 min) mieszaliśmy HNBR z XNBR w ilości 0—100 % mas., dodając następnie MgO (150—350 mmol/100 g XNBR) (selektywnie sieciujący dyspergowany XNBR). Łączny czas mieszania wynosił 15 min. Drugi etap polegał na wprowadzeniu do układu za pomocą walcarki (temperatura walców 25—30 °C) nadtlenku kumylu (2—20 mmol/100 g mieszaniny), jako czynnika sieciującego oba elastomery podczas ogrzewania ich mieszaniny w formie.

#### Metodyka badań

— Kinetykę sieciowania mieszanin badaliśmy przy użyciu wulkametru WG-02 z oscylującym rotorem, wg PN-ISO 3417:1994. Postęp sieciowania ocenialiśmy na podstawie oznaczań udziału kauczuku w spęcznianym w 2-butanonie (MEK) żelu ( $V_r$ ) oraz stałych elastyczności Mooney'a-Rivlina ( $2C_1$ ).

 Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu oznaczaliśmy wg PN-ISO 37:1998.

— Morfologię kompozytów HNBR/XNBR analizowaliśmy na podstawie zdjęć AFM wykorzystując aparat Metrology Series 2000 firmy Molecular Imaging, USA. Próbki do badań były sieciowane w czasie wynikającym z oznaczań wulkametrycznych na szkle i w formie stalowej. Szkło przemywano acetonem w celu usunięcia zanieczyszczeń oraz uzyskania odpowiedniej chropowatości próbek. Wszystkie zdjęcia wykonano w trybie kontaktowym z zastosowaniem dźwigni pomiarowej Cantilever, model CSC 37. Parametry pomiaru: częstotliwość rezonansowa 21—38 kHz, stała sprężystości 0,3—0,35 N/m. Do analizy obrazu wykorzystaliśmy oprogramowanie WSxM, Nanotec Elektronica S. L. (Hiszpania), freeware, pobrane ze strony: www.nanotec.es

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

# Wpływ udziału XNBR w mieszaninie HNBR/XNBR na właściwości sporządzanych wulkanizatów

Celem dynamicznego, niekonwencjonalnego sieciowania mieszanin HNBR/XNBR było uzyskanie dyspersji usieciowanych cząstek XNBR w matrycy HNBR, a tym samym wytworzenie materiału o właściwościach odmiennych od właściwości zarówno konwencjonalnie przygotowanych mieszanin o analogicznych składach, jak i produktów sieciowania HNBR nadtlenkiem kumylu.

W toku reaktywnego mieszania reakcje chemiczne zachodzące podczas sieciowania XNBR za pomocą tlenku metalu [7—9] towarzyszą fizycznym procesom dyspergowania XNBR w matrycy HNBR. Selektywne sieciowanie, spełniającego rolę "rozcieńczalnika" matrycy, kauczuku XNBR, powoduje wzrost lepkości fazy rozproszonej bez istotnych zmian lepkości matrycy. W efekcie rośnie lepkość mieszaniny umożliwiając tym samym generowanie coraz większych naprężeń i odkształceń postaciowych [10—12]. Naprężenia te prowadzą do coraz większej deformacji cząstek sieciowanego XNBR, a w rezultacie do pękania lub zrywania pasm fazy tego elastomeru. Wielokrotne powtórzenie takiego aktu deformacji i pękania elastycznych cząstek XNBR, w wa-



Rys. 1. Zdjęcia AFM: a — konwencjonalnie lub b — dynamicznie wytworzonych mieszanin HNBR/XNBR (80/20 cz. mas.); sieciowanie statyczne przy użyciu DCP w T = 423 K, t = 60 min, górne zdjęcia (z widoczną skalą XYZ) analizowane za pomocą oprogramowania freeware www.nanoscience.com, natomiast dolne zdjęcia — oprogramowania freeware www.nanotec.es Fig. 1. AFM images of HNBR/XNBR blends (80/20 by wt.), prepared conventionally (a) or dynamically (b); static curing with DCP at T = 423 K, t = 60 min

runkach rosnącej lepkości układu może spowodować zanik fazy ciągłej XNBR i przemianę morfologii mieszaniny z dwuciągłej nawet do sferycznej, kropelkowej. Jednoczesne zwiększenie powierzchni oddziaływań międzyfazowych powinno skutkować także polepszeniem właściwości mechanicznych materiału [13—15].

Morfologię produktów usieciowania konwencjonalnie lub dynamicznie wytworzonych mieszanin ocenialiśmy metodą AFM, zakładając, że metoda ta sprawdzi się w przypadku naszych kompozytów, a zdjęcia AFM warstwy wierzchniej będą reprezentatywne również dla całej objętości próbki. Aby potwierdzić nasze założenia planujemy poszerzyć badania wykonując zdjęcia techniką SEM.

Zgodnie z oczekiwaniami dynamiczne sieciowanie XNBR podczas jego mieszania z HNBR powoduje zmianę morfologii mieszanin z dwuciągłej [mieszaniny przygotowane konwencjonalnie, rys. 1a] na mieszaną [w części warstwową, prętową i kropelkową, rys. 1b].

Uzyskane wartości stopnia usieciowania  $V_r$ (MEK) oraz stałych elastyczności  $2C_1$  wskazują, że wzrost zawartości XNBR w układzie prowadzi do większego stopnia usieciowania mieszanin (rys. 2). Im większy udział XNBR w mieszaninie, tym większa wartość stałej elastyczności usieciowanego produktu, a w przypadku czterokrotnego "rozcieńczenia" HNBR (80 cz. mas./100 cz. mas. mieszaniny), wartość  $2C_1$  jest dwukrotnie większa niż usieciowanego nadtlenkiem HNBR (rys. 3).

Podobny wniosek wynika z oznaczań frakcji zolowej wymywanej przy użyciu MEK z usieciowanych próbek (rys. 4). Zmniejszenie zawartości frakcji zolowej wraz z rosnącym udziałem XNBR sugeruje, że pod wpływem DCP zachodzi interelastomerowe wiązanie się XNBR i HNBR, co może prowadzić do powstania wspólnej sieci



Rys. 2. Wpływ zawartości XNBR na stopień usieciowania  $V_{r(MEK)}$  dynamicznie ( $\Box$ ) lub konwencjonalnie ( $\blacksquare$ ) wytworzonych mieszanin HNBR/XNBR/MgO; sieciowanie statyczne za pomocą DCP (20 mmol/100 g mieszaniny kauczuków) w T = 423 K, t = 60 min

Fig. 2. Effect of XNBR content on curing degree ( $V_{r(MEK)}$ ) of HNBR/XNBR/MgO blends prepared dynamically ( $\Box$ ) or conventionally ( $\blacksquare$ ); static curing with DCP (20 mmol per 100 g of rubbers' blend) at T = 423 K, t = 60 min



Rys. 3. Wpływ zawartości XNBR na wartość stałej  $2C_1$  dynamicznie ( $\Box$ ) lub konwencjonalnie ( $\blacksquare$ ) wytworzonych mieszanin HNBR/XNBR/MgO; sieciowanie statyczne za pomocą DCP (20 mmol/100 g mieszaniny kauczuków) w T = 423 K, t = 60 min

Fig. 3. Effect of XNBR content on the value of  $2C_1$  constant of HNBR/XNBR/MgO blends prepared dynamically ( $\Box$ ) or conventionally ( $\blacksquare$ ); static curing with DCP (20 mmol per 100 g of rubbers' blend) at T = 423 K, t = 60 min

przestrzennej, zbudowanej z łańcuchów XNBR zaszczepionych makrocząsteczkami HNBR lub odwrotnie. Przypuszczalnie reakcje interelastomerowe w badanych układach przebiegają niezależnie od sposobu ich otrzymywania [16], jednak należy podkreślić, że wytwarzane niekonwencjonalnie mieszaniny charakteryzują się nieco większym stopniem usieciowania niż sporządzone konwencjonalnie.

"Rozcieńczenie" HNBR dynamicznie usieciowanym XNBR prowadzi do zwiększenia wytrzymałości ma rozciąganie (rys. 5). Efekt wzmocnienia wiąże się prawdopodobnie zarówno z obecnością usieciowanego XNBR zawierającego poprzeczne wiązania jonowe, jak i z oddziaływaniami typu dipol—dipol grup nitrylowych obu



Rys. 4. Wpływ zawartości XNBR na wymywalność w 2-butanonie zolowej frakcji dynamicznie ( $\Box$ ) lub konwencjonalnie (**•**) wytworzonych mieszanin HNBR/XNBR/MgO; sieciowanie statyczne za pomocą DCP (20 mmol/100 g mieszaniny kauczuków) w T = 423 K, t = 60 min

Fig. 4. Effect of XNBR content on elution in 2-butanone of sol fraction of HNBR/XNBR/MgO blends prepared dynamically ( $\Box$ ) or conventionally ( $\blacksquare$ ); static curing with DCP (20 mmol per 100 g of rubbers' blend) at T = 423 K, t = 60 min



Rys. 5. Wpływ zawartości XNBR na wytrzymałość na rozciąganie (TS<sub>b</sub>) dynamicznie ( $\Box$ ) lub konwencjonalnie ( $\blacksquare$ ) wytworzonych mieszanin HNBR/XNBR/MgO; zawartość MgO 300 mmol/100 g XNBR; sieciowanie statyczne za pomocą DCP (20 mmol/ 100 g mieszaniny kauczuków) w T = 423 K, t = 60 min

Fig. 5. Effect of XNBR content on tensile strength  $(TS_b)$  of HNBR/XNBR/MgO blends prepared dynamically  $(\Box)$  or conventionally ( $\blacksquare$ ); MgO content 300 mmol/100 g XNBR; static curing with DCP (20 mmol per 100 g of rubbers' blend) at T = 423 K, t = 60 min

kauczuków. Selektywnie usieciowane i zdyspergowane cząstki XNBR dodatkowo pełnią też rolę ziaren napełniacza.

Wzrost wytrzymałości na rozciąganie zależy od sposobu wytwarzania mieszaniny. Wiadomo bowiem, że właściwości mikroniejednorodnej kompozycji (powstałej w wyniku dynamicznego sieciowania) zależą, m.in. od stopnia rozwinięcia powierzchni interfazowej, a więc od średnicy rozproszonych, usieciowanych cząstek kauczuku oraz od kompatybilności składników. Wzrost powierzchni interfazowej zwiększa energię oddziaływań interelastomerowych, co powoduje bardziej równomierny rozkład naprężeń w próbce [12], a tym samym wpływa na polepszenie właściwości materiału.

# Wpływ czasu dyspergowania XNBR w HNBR na właściwości sporządzanych wulkanizatów

W celu oceny wpływu czasu dyspergowania składników na właściwości produktów usieciowania, wybraliśmy, ze względu na najlepsze właściwości mechaniczne,



Rys. 6. Wpływ czasu dyspergowania XNBR w HNBR na wytrzymałość na rozciąganie ( $TS_b$ ) dynamicznie ( $\Box$ ) lub konwencjonalnie ( $\blacksquare$ ) sporządzonych mieszanin HNBR/XNBR/ MgO (80/20 cz. mas.); zawartość MgO 300 mmol/100 g XNBR, sieciowanie statyczne za pomocą DCP (14 mmol/ 100 g mieszaniny kauczuków), T = 423 K, t = 60 min

Fig. 6. Effect of dispergation time of XNBR in HNBR on tensile strength  $(TS_b)$  of HNBR/XNBR/MgO blends (80/20 by wt.), prepared dynamically ( $\Box$ ) or conventionally ( $\blacksquare$ ); MgO content 300 mmol/100 g XNBR, static curing with DCP (14 mmol per 100 g of rubbers' blend) at T = 423 K, t = 60 min



Rys. 7. Wpływ czasu dyspergowania XNBR w HNBR na wydłużenie przy zerwaniu ( $E_b$ ) dynamicznie ( $\Box$ ) lub konwencjonalnie ( $\bullet$ ) sporządzonych mieszanin HNBR/XNBR/MgO (80/20 cz. mas.); sieciowanie statyczne za pomocą DCP (14 mmol/100 g mieszaniny kauczuków) w T = 423 K, t = 60 min Fig. 7. Effect of dispergation time of XNBR in HNBR on elongation at break ( $E_b$ ) of HNBR/XNBR/MgO blends (80/20 by wt.), prepared dynamically ( $\Box$ ) or conventionally ( $\bullet$ ); MgO content 300 mmol/100 g XNBR, static curing with DCP (14 mmol per 100 g of rubbers' blend) at T = 423 K, t = 60 min

kompozycję zawierającą 80 cz. mas. HNBR, 20 cz. mas. XNBR i 300 mmol MgO/100 g XNBR. HNBR mieszaliśmy wstępnie z XNBR w ciągu 2, 4, 6 lub 10 minut, a następnie sieciowaliśmy dynamicznie za pomocą MgO podczas reaktywnego mieszania przez dalszych 10 minut. Otrzymane układy dodatkowo sieciowaliśmy 14 mmol DCP/100 g mieszaniny kauczuków. Zgodnie z założeniami dłuższy czas mieszania elastomerów powinien prowadzić do wzrostu powierzchni interfazowej, a zatem i do wzrostu wytrzymałości na rozciąganie. Jakkolwiek czas mieszania elastomerów nie wpływa na stopień usieciowania kompozycji, to jednak produkty wytworzone metodą dynamicznego sieciowania charakteryzują się nieco większą wytrzymałością na rozciąganie (rys. 6 i 7).

### Wpływ zastosowanej ilości tlenku magnezu oraz nadtlenku kumylu na właściwości sporządzanych wulkanizatów

Zgodnie z wynikami naszych wcześniejszych badań [7, 8, 17], stopień usieciowania wybranej obecnie kompozycji (XNBR/HNBR = 20/80 cz. mas.) rośnie z ilością MgO zastosowanego do selektywnego sieciowania XNBR. W przypadku najmniejszej i największej użytej ilości MgO, wartość  $V_r$  kompozycji sporządzonych metodą reaktywnego przetwórstwa jest wyraźnie większa niż kompozycji wytwarzanych konwencjonalnie (rys. 8).

Badając wpływ ilości nadtlenku kumylu na właściwości usieciowanych kompozycji HNBR/XNBR/MgO, stwierdziliśmy, że zastosowanie do statycznego sieciowania mieszanin większych ilości DCP prowadzi do wzrostu gęstości sieci przestrzennych w produktach, o czym świadczą wartości wyznaczonych stałych elastyczności  $2C_1$  (rys. 9). Można zauważyć, że w warun-



Rys. 8. Wpływ ilości MgO (150—350 mmol/100 g XNBR) na stałą elastyczności (2C<sub>1</sub>) dynamicznie ( $\Box$ ) lub konwencjonalnie (**•**) wytworzonych mieszanin HNBR/XNBR/MgO (80/20 cz. mas.); sieciowanie statyczne za pomocą DCP (14 mmol/ 100 g mieszaniny kauczuków) w T = 423 K, t = 60 min Fig. 8. Effect of MgO amount on elasticity constant 2C<sub>1</sub> of HNBR/XNBR/MgO blends (80/20 by wt.), prepared dynamically ( $\Box$ ) or conventionally (**•**); static curing with DCP (14 mmol per 100 g of rubbers' blend) at T = 423 K, t = 60 min



Rys. 9. Wpływ ilości DCP na stałą elastyczności  $(2C_1)$  dynamicznie  $(\Box)$  lub konwencjonalnie  $(\bullet)$  wytworzonych mieszanin HNBR/XNBR/MgO; zawartość MgO 300 mmol/100 g XNBR; sieciowanie statyczne w T = 423 K, t = 60 min Fig. 9. Effect of DCP amount on elasticity constant 2C<sub>1</sub> of HNBR/XNBR/MgO blends prepared dynamically  $(\Box)$  or conventionally  $(\bullet)$ ; MgO content 300 mmol/100 g XNBR; static curing at T = 423 K, t = 60 min



Rys. 10. Wpływ ilości DCP na wytrzymałość na rozciąganie ( $TS_b$ ) dynamicznie sporządzonych mieszanin HNBR/XNBR/ MgO (20/80 cz. mas., 300 mmol MgO/100 g XNBR); sieciowanie statyczne za pomocą DCP, T = 423 K, t = 60 min Fig. 10. Effect of DCP amount on tensile strength ( $TS_b$ ) of HNBR/XNBR/MgO blends (80/20 by wt., 300 mmol MgO /100 g XNBR) prepared dynamically; static curing with DCP at T = 423 K, t = 60 min

kach użycia średniej ilości DCP (8—12 mmol/100 g mieszaniny kauczuków) stopień usieciowania kompozycji sporządzonych metodą reaktywnego wytłaczania jest wyraźnie większy niż mieszanin konwencjonalnych.

Wpływ ilości DCP zastosowanej do sieciowania mieszanin na wytrzymałość na rozciąganie kompozycji ilustruje rys. 10. Jak widać, wytrzymałość na rozciąganie, w szerokim przedziale ilości DCP (5—15 mmol/100 g mieszaniny kauczuków), a więc w szerokim zakresie gęstości sieci, nie zależy od stopnia usieciowania niekonwencjonalnej mieszaniny elastomerów, zatem odmiennie niż w przypadku usieciowanego konwencjonalnie kauczuku [17]. Można to tłumaczyć moderującym wpływem rozproszonych, usieciowanych jonowo cząstek XNBR na rozkład naprężeń w matrycy stanowiącej fazę ciągłą usieciowanego HNBR. Tak więc, zarówno faza rozproszona zawierająca XNBR usieciowany MgO (ze znacznym udziałem jonowych wiązań poprzecznych) jak i matryca (HNBR usieciowany DCP) decydują o cechach użytkowych otrzymanych produktów.

Jak wspominaliśmy, naszym celem było także znalezienie takiego składu mieszaniny HNBR/XNBR sporządzanej w warunkach przetwórstwa dynamicznego, która gwarantowałaby wytworzenie wulkanizatu o właściwościach podobnych (lub lepszych) do cech produktu usieciowania HNBR nadtlenkiem kumylu. Warunki te spełnia mieszanina HNBR/XNBR o składzie 80/20 cz. mas., usieciowana dynamicznie za pomocą 250 mmol MgO/100 g XNBR, a następnie 14 mmol DCP/100 g mieszaniny kauczuków. Możliwe jest zatem wykorzystanie metody reaktywnego mieszania elastomerów w połączeniu z dynamicznym sieciowaniem jednego ze składników układu do otrzymywania materiałów, będących kompozycją elastomerów, w której składniki droższe zastąpiono materiałami tańszymi z zachowaniem właściwości użytkowych końcowego produktu.

### PODSUMOWANIE

Właściwości produktów usieciowania mikroniejednorodnych mieszanin HNBR/XNBR zależą od sposobu sporządzania kompozycji (metodą reaktywnego mieszania lub konwencjonalnie), udziału XNBR w układzie, czasu mieszania elastomerów, a także od ilości użytych substancji sieciujących. Wzrost ilości zarówno MgO substancji sieciującej fazę rozproszoną (XNBR), jak i DCP — sieciującego oba elastomery, prowadzi do zwiększenia stopnia usieciowania obu rodzajów kompozycji. Wulkanizaty wytworzone metodą reaktywnego przetwórstwa charakteryzują się wyższym stopniem usieciowania oraz lepszymi właściwościami mechanicznymi niż produkty usieciowania konwencjonalnie sporządzonych mieszanin.

#### LITERATURA

- 1. Beniska J., Kisela G., Rosner P.: Polimery 1985, 30, 432.
- 2. Rzymski W. M.: Polimery 1999, 44, 505.
- 3. Radusch H. J., Rzymski W. M.: Polimery 2002, 47, 229.
- 4. Rzymski W. M.: Polimery 1991, 36, 409.
- 5. Radusch H. J., Rzymski W. M.: *Elastomery* 2001, 5, (nr 2), 3.
- Rzymski W. M., Kozioł M.: "Kohäsionseigenschaften von karboxylierten Nitrilkautschuken", w Mat. Konf: Intern. Conf. "Polymerwerkstoffe-2006", Halle 2006, P-62.
- Rzymski W. M., Smejda-Krzewicka A.: *e-Polymers* 2005, P\_073.
- Kozioł M., Rzymski W. M., Maćkowska A.: *e-Polymers* 2006, P\_011.

- 9. Smejda-Krzewicka A., Rzymski W. M.: Polimery 2006, 51, 66.
- 10. Radusch H. J., Rzymski W. M.: Polimery 2005, 50, 249.
- 11. Rzymski W. M., Radusch H. J.: *Elastomery* 2001, **5**, (nr 2), 19.
- 12. Rzymski W. M.: Polimery 1997, 42, 450.
- 13. Radusch H. J., Pham T.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1996, **49**, 249.
- 14. Praca zbiorowa: "Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends", (red. De S. K., Bhowmick A.

K.), Ellis Horwood Publishers, New York 1990, str. 265.

- 15. Lûpke Th., Radusch H. J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1992, **45**, 91.
- 16. Rzymski W. M., Kmiotek M.: Polimery 2007, 52, 511.
- Wojtyra K., Rzymski W. M.: w pracy zbiorowej: "Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2007 " (red. Steller R., Żuchowska D.), Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007, str. 213—218.

Otrzymano 3 III 2008 r.

