

DARIUSZ BIELIŃSKI^{*)}, PIOTR GŁĄB, JERZY CHRUŚCIEL

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

Modyfikacja kauczuku butadienowo-styrenowego polimetylosiloksanami

CZĘŚĆ I. ODDZIAŁYWANIA MODYFIKATORA Z KAUCZUKIEM

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań dotyczących strukturalnych aspektów modyfikacji kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) polimetylowodorosiloksanami (PMHS) i polidimetylosiloksanami (PDMS). Modyfikatory te różniły się reaktywnością, mierzoną ilościowym stosunkiem merów metylowodorosiloksanowych do merów dimetylosiloksanowych. Określono wpływ reaktywności modyfikatora na kinetykę rodnikowej reakcji sieciowania kauczuku wobec ditlenku dikumylu (DCP) a także wulkanizacji siarkowej. W przypadku zastosowania DCP szybkość i wydajność sieciowania rosną wraz ze zwiększaniem reaktywności użytego modyfikatora, natomiast w wulkanizacji siarkowej największą szybkością reakcji odznaczały się układy zawierające najmniej reaktywny PMHS. Nie zaobserwowano również żadnego wpływu modyfikatora na wydajność wulkanizacji siarką i wyjaśniono przyczyny tego zjawiska. Sieciowaniu wobec DCP towarzyszą reakcje szczepienia PMHS na elastomerze oraz jego polimeryzacji w kauczukowej matrycy. Modyfikatory krzemoorganiczne przejawiają tendencję do migracji i segregacji powierzchniowej w kauczuku. Obok zmiany morfologii układu, wpływa to na właściwości mechaniczne i trybologiczne usieciowanego SBR. Mianowicie, wprowadzenie modyfikatora powoduje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie, zwłaszcza w przypadku kauczuku usieciowanego wobec DCP. Współczynnik tarcia wulkanizatów siarkowych zwiększa się pod wpływem modyfikacji, natomiast w przypadku SBR usieciowanego za pomocą DCP można zmniejszyć ten współczynnik używając do modyfikacji PDMS lub PMHS o małej reaktywności.

Słowa kluczowe: kauczuk butadienowo-styrenowy, polimetylowodorosiloksany, polidimetylosiloksany, modyfikacja, sieciowanie, morfologia, wytrzymałość mechaniczna, energia powierzchni, tarcie.

MODIFICATION OF STYRENE-BUTADIENE RUBBER WITH POLYMETHYLSILOXANES

Summary — The results of investigations on structural aspects of styrene-butadiene rubber (SBR) modification with polymethylhydrosiloxanes (PMHS) or polydimethylsiloxanes (PDMS) were presented. The modifiers varied in reactivity, measured as a ratio of methylhydrosiloxane and dimethylsiloxane units (Table 1). The effects of modifier reactivity on the kinetics of radical reaction of rubber curing in the presence of dicumyl peroxide (DCP) as well as on the sulfur-induced vulcanization were determined (Table 2—5, Fig. 2 and 3). In case of DCP use the curing rate and efficiency increase with increasing reactivity of modifier used. However, in case of sulfur-induced vulcanization the systems containing less active PMHS showed the highest reaction rate. No modifier effect on the efficiency of sulfur-induced vulcanization was observed. It can be the result of active complex blocking by polysiloxanes, wetting the surface of ZnO being an activator of sulfur curing system. The curing in the presence of DCP is accompanied with the reactions of PMHS grafting onto elastomer and its polymerization in the rubber matrix. Organosilicon modifiers show the tendency to surface migration and segregation in the rubber. Together with the change in system morphology (Fig. 1) it influences mechanical (Table 6) and tribological properties (Table 8) of cured SBR. Namely, the introduction of a modifier into the rubber caused decrease in tensile strength, especially in case of the rubber cured in the presence of DCP. Macroscopic coefficient of friction for modified sulfur vulcanizates increases. However, in the case of SBR cured in the presence of DCP this coefficient can be lowered when low reactive PDMS or PMHS are used for modification.

Key words: styrene-butadiene rubber, polymethylhydrosiloxanes, polydimethylsiloxanes, modification, curing, morphology, mechanical strength, surface energy, friction.

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

Związki krzemooorganiczne (najczęściej polidimetylosiloksany) są w powłokach z reguły stosowane jako substancje antyadhezyjne i przeciwpienne [1–3], natomiast w technologii gumy wykorzystuje się je przede wszystkim w charakterze dyspergatorów [4] i środków sprzęgających [5] do krzemionki. Niestety, w przypadku tego drugiego kierunku zastosowania zbyt mało uwagi poświęca się ich oddziaływaniom z makrocząsteczkami elastomeru bądź też z zespołem sieciującym [6, 7]. Na przykład, w wyniku zastosowania silanowych środków sprzęgających zaobserwowano wzrost wydajności sieciowania układów napełnionych krzemionką [8] nie wyjaśniając jednak przy tym, czy efekt ten jest przejawem reakcji silanów z zespołem sieciującym, czy też następstwem utrudnionej adsorpcji zespołu sieciującego na powierzchni cząstek napełniacza. Udział małych cząsteczkowych związków krzemooorganicznych w reakcji sieciowania elastomerów zinterpretowano jedynie z punktu widzenia poprawy właściwości mechanicznych wulkanizatów [9], nie uwzględniając w rozważaniach wpływu stopnia zdyspergowania napełniacza, który to wpływ może być istotny [10].

Nasza obecna praca przedstawia wyniki badań modyfikacji kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) związkami krzemooorganicznymi, przede wszystkim z grupy polimetylowodorosiloksanów (PMHS), o różnej funkcyjności i reaktywności. Na podstawie danych literaturowych [11] można było oczekiwać, że modyfikacji będą towarzyszyć następujące reakcje chemiczne: hydrosililowanie wiązań podwójnych w kauczuku, udział merów wodorosiloksanowych w procesie przenoszenia łańcucha w rodnikowym sieciowaniu a także rodnikowe sieciowanie samych modyfikatorów. Należało też uwzględnić możliwość powierzchniowej migracji związków krzemooorganicznych [12].

Wyżej wymienione procesy powinny wpłynąć na właściwości usieciowanego kauczuku. Hydrosililowanie prowadzi bowiem do modyfikacji chemicznej łańcucha elastomeru a uczestnictwo PMHS w reakcji sieciowania powoduje zmianę kinetyki tej reakcji jak również budowy i gęstości powstającej sieci przestrzennej. Ponadto, rodnikowe sieciowanie modyfikatorów jest przyczyną zużycia części zespołu sieciującego, co prowadzi do pojawienia się w układzie dodatkowej fazy — usieciowanego PMHS. Natomiast powierzchniowa migracja związków krzemooorganicznych modyfikuje właściwości powierzchni usieciowanego kauczuku, takie jak odporność na działanie czynników atmosferycznych, zwilżalność i właściwości tribologiczne.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiekt badań

Przedmiotem badań był kauczuk butadienowo-styrenowy SBR („Ker 1500”, firma Chem. Dwory S.A., Polska), modyfikowany dodatkiem polimetylowodorosilo-

ksanów (PMHS) bądź polidimetylosiloksanu (PDMS „Polsil OM-50”, Z. Chem. „Silikony Polskie” Sp. z o.o.).

Modyfikatory

Użyte PMHS różniły się zawartością grup funkcyjnych Si-H i stosunkiem liczby merów metylowodorosiloksanowych (D^H) do merów dimetylosiloksanowych (D) — por. tabela 1. Średnia funkcyjność PMHS (zawartość grup Si-H w makrocząsteczce) wynosiła 10, natomiast reaktywność grup Si-H zależy od mikrostruktury łańcucha polisiloksanowego. Ze wzrostem udziału jednostek D w strukturze PMHS prawdopodobieństwo występowania sekwencji $D^H D^H D^H$ i $DD^H D^H$ stopniowo zmniejsza się bowiem na korzyść triad $DD^H D$ [13], podczas gdy właśnie w szeregu $DD^H D < DD^H D^H < D^H D^H D^H$ reaktywność grup Si-H powinna się zwiększać, chociażby ze względu na malejącą w tym samym kierunku zawadę przestrzenną.

T a b e l a 1. Charakterystyka polisiloksanów stosowanych jako modyfikatory

T a b l e 1. Characteristics of polymethylsiloxanes used as modifiers

Symbol i rodzaj	Reaktywność (D^H/D)	Wzór sumaryczny ^{*)}	Ciężar cząsteczkowy ^{**)}
102 PMHS	0,45	$M_2 D_{22} D^H_{10}$	$M_n = 2750$ $M_w = 9100$
103 PMHS	0,15	$M_2 D_{66} D^H_{10}$	$M_n = 4260$ $M_w = 12 200$
104 PMHS	0,09	$M_2 D_{110} D^H_{10}$	$M_n = 4360$ $M_w = 16 900$
50 PDMS	0,00	$M_2 D_n$	$M_n = 5000$

^{*)} M — $(CH_3)_3SiO_{0,5}$, D — $(CH_3)_2SiO$, D^H — $(CH_3)(H)SiO$.

^{**)} Ciężary cząsteczkowe PMHS oznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC) w roztworze toluenowym, wobec wzorców polistyrenowych.

Metoda syntezy modyfikatorów została opisana wcześniej [13, 14]. Dobór ich miał na celu zbadanie zależności efektywności oddziaływania związku krzemooorganicznego z kauczukiem od jego funkcyjności, a tym samym reaktywności.

Sporządzanie mieszanek i wulkanizacje

Modyfikatory wprowadzono do kauczuku za pomocą walcarki laboratoryjnej firmy David Bridge (W. Brytania), stosując szybkość obrotową przedniego walca 20 obr./min oraz frykcję 1,1. Całkowity czas sporządzania kompozycji zależał od jej składu, ale nigdy nie przekraczał 45 minut. Składy badanych mieszanek kauczukowych zawierają tabele 2 i 3. Zarówno sieciowanie pod wpływem 0,4 phr nadtlenuku dikumylu (DCP) (tabela 2) jak i wulkanizację siarkową (tabela 3) prowadzono w temp. 160 °C w ciągu 30 minut wg PN-ISO 3417.

T a b e l a 2. Składy mieszanek modyfikowanego SBR sieciowanych nadlenkiem dikumylu (DCP)^{*)}

T a b l e 2. Compositions of the blends of modified SBR blends cured with DCP

Modyfikator (symbole — por. tab. 1)	Symbol mieszanki				
	SBR/DCP	102/DCP	103/DCP	104/DCP	50/DCP
102	—	4	—	—	—
103	—	—	4	—	—
104	—	—	—	4	—
50 ^{*)}	—	—	—	—	4
DCP	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

^{*)} Składy są podane w phr (cz. mas. na 100 cz. mas. kauczuku).

T a b e l a 3. Składy modyfikowanych mieszanek SBR poddawanych wulkanizacji siarkowej^{*)}

T a b l e 3. Compositions of the blends of modified SBR blends subjected to sulfur-induced vulcanization

Modyfikator (symbole — por. tab. 1)	Symbol mieszanki				
	SBR/S	102/S	103/S	104/S	50/S
102	—	4	—	—	—
103	—	—	4	—	—
104	—	—	—	4	—
50 ^{*)}	—	—	—	—	4
ZnO	5	5	5	5	5
Siarka	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS (N-cykloheksylo- benzotiazolilo- sulfenamid)	1	1	1	1	1
Kwas stearynowy	1	1	1	1	1

^{*)} Por. uwagę pod tabelą 2.

Metody badań

Kinetyka sieciowania

Parametry sieciowania oznaczano przy użyciu wulkametru typu WG-02 (firmy Metalchem, Polska). Na podstawie krzywych reometrycznych określono stałą szybkości i rząd reakcji sieciowania, posługując się następującym tokiem rozumowania:

Zakładając (wg [15]), iż zmiana momentu wulkametrycznego (M) jest proporcjonalna do postępu sieciowania, zachodzącą reakcję można opisać równaniem (1):

$$\frac{dM}{dt} = k \cdot [M_{maks} - M(t)]^n \quad (1)$$

gdzie: M_{maks} — moment maksymalny, $M(t)$ — moment w chwili t , k — stała szybkości reakcji, n — rząd reakcji.

W przypadku reakcji pierwszego rzędu, po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu równania (1) otrzymuje się kolejną postać [równanie (2)], która opisuje przebieg sieciowania:

$$\ln \left[\frac{M_{maks} - M_{min.}}{M_{maks} - M(t)} \right] = k \cdot t \quad (2)$$

gdzie: $M_{min.}$ — moment minimalny.

W przypadku reakcji n -tego rzędu (lecz różnego od 1) rozwiązanie równania (1) przybiera postać (3)

$$\left[\frac{1}{(M_{maks.} - M_{min.})^{(n-1)}} - \frac{1}{[M_{maks.} - M(t)]^{(n-1)}} \right] \cdot (n-1) = k \cdot t \quad (3)$$

Korzystanie z równania (3) wymaga wyznaczenia rzędu reakcji sieciowania (n). W tym celu obliczano wartości stałej szybkości reakcji (k) oraz współczynnika korelacji (R), rozpoczynając od $n = 0,01$ na $n = 3$ kończąc, z krokiem 0,01. Na podstawie wykreślonej zależności wartości R od wartości n przyjmowano w każdym przypadku tę najbliższą liczbę całkowitej wartości n , dla której współczynnik R przybierał wartość maksymalną.

Gęstość usieciowania

Gęstość usieciowania kauczuku obliczaliśmy korzystając ze wzoru Flory'ego [16]:

$$v = - \frac{1}{V_0} \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{2V_r}{f}} \quad (4)$$

gdzie: v — gęstość usieciowania (mol/cm^3), V_0 — objętość molowa rozpuszczalnika spęczniającego (oznaczana na podstawie jego gęstości i ciężaru cząsteczkowego: toluen $106,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$; heksan $107,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$), V_r — udział objętościowy polimeru w spęcznionej próbce, f — funkcyjność węzłów sieci (przyjęto uproszczenie, że $f = 4$), μ — parametr Hugginsa.

Wartość μ obliczano z zależności

$$\mu = \mu_0 + \beta \cdot V_r \quad (5)$$

gdzie: μ_0 — parametr Hugginsa dotyczący układu polimer nieusieciowany/rozpuszczalnik, β — stała uwzględniająca wpływ gęstości usieciowania na oddziaływanie polimer/rozpuszczalnik.

Udział objętościowy usieciowanego kauczuku (V_r) w spęcznionej próbce obliczano z równania

$$V_r = \frac{1}{1 + Q_v} \quad (6)$$

gdzie: Q_v — równowagowe pęcznienie objętościowe.

Wartość Q_v opisuje wzór (7):

$$Q_v = Q_w \frac{d_w}{d_r} \quad (7)$$

gdzie: Q_w — równowagowe pęcznienie wagowe, d_w — gęstość wulkanizatu ($0,93 \text{ g}/\text{cm}^3$), d_r — gęstość rozpuszczalnika (toluen $d = 0,86 \text{ g}/\text{cm}^3$; heksan $d = 0,65 \text{ g}/\text{cm}^3$).

Zestawienie wykorzystywanych przez nas wartości parametrów μ_0 , β oraz V_0 , które posłużyły do obliczania gęstości usieciowania SBR zawiera tabela 4.

T a b e l a 4. Parametry służące do obliczania gęstości usieciowania w układach SBR/toluen oraz SBR/heksan

T a b l e 4. Parameters for calculations of crosslinking degrees in the systems: SBR/toluene and SBR/hexane

Układ \ Parametr ^{*)}	μ_0	β	V_0
SBR-toluen [17]	0,370	0,00	106,7
SBR-heksan [18]	0,436	0,56	107,5

^{*)} Znaczenia symboli — por. tekst.

Morfologia

Stopień zdyspergowania modyfikatora w matrycy kauczuku oceniano na podstawie obrazów uzyskanych metodą mikroskopii sił atomowych (AFM). Analizie poddano obrazy z kanałów topografii oraz siły tarcia. Badania prowadzono za pomocą mikroskopu „Metrology Series 2000” (firmy Molecular Imaging, USA) pracującego w trybie kontaktowym, używając dźwigni pomiarowej z ostrzem typu CSC12 (firmy Micro Mash, Estonia). Rejestracja odbywała się z częstotliwością skanowania 1 Hz.

Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne podczas rozciągania usieciowanych próbek oznaczano zgodnie z normą PN-ISO 37, za pomocą zrywarki uniwersalnej „Zwick 1435” (Niemcy).

Profil twardości warstwy wierzchniej wulkanizatów badano metodą mikroindentacji, przy użyciu aparatu „NanoTest 600” (firmy Micro Materials, W. Brytania [19]), wyposażonego w wykonany ze stali nierdzewnej kulisty penetrator o promieniu $R = 5 \mu\text{m}$. Pomiary prowadzono w temp. 20,7—20,9 °C z szybkością obciążania $dP/dt = 0,02 \text{ mN/s}$, w zakresie siły penetracji $P = 0,1\text{—}1,0 \text{ mN}$. Na podstawie histerezy cyklu obciążanie-odciążanie obliczano wartość powrotu elastycznego (ERP) z zależności:

$$ERP = \frac{h_{maks.} - h_{plast.}}{h_{maks.}} \times 100 \% \quad (8)$$

gdzie: $h_{maks.}$ — maksymalna głębokość indentacji, $h_{plast.}$ — głębokość trwałego śladu pozostawionego przez penetrator.

Skład chemiczny warstwy wierzchniej

Zjawisko powierzchniowej segregacji modyfikatorów w matrycy kauczuku badano przy użyciu spektrofotometru FTIR „Bio-Rad 175C” (Niemcy). Pomiary prowadzono z zastosowaniem przystawki mikroskopowej „Split-Pea” (firmy Harrick Scientific, USA) zaopatrzonej w kryształ Si, wykonując 32 skany z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Analizowano zmianę intensywności następujących, charakterystycznych dla badanych modyfikatorów, pasm absorpcji: ok. 800 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} i 2167 cm^{-1} .

Energia powierzchni

Oznaczano wartość kąta zwilżania powierzchni wulkanizatów wodą i diiodometanem za pomocą goniome-

tru własnej konstrukcji. Przyrząd jest wyposażony w sterowany komputerowo system akwizycji obrazu oraz oprogramowanie komputerowe do jego analizy — „Multiscan 8.0” (firmy CSS Sp. z o.o., Polska). Uzyskane wartości wykorzystano do obliczenia energii powierzchni wulkanizatów oraz jej składowych, postępując według procedury opisanej w literaturze [20, 21].

Właściwości trybologiczne

Badania trybologiczne wulkanizatów wykonano przy użyciu trybometru T-05 (firmy ITeE-PIB, Polska). Próbkę w postaci pierścienia poddawano tarcia o płaską przeciwpróbkę wykonaną ze stali nierdzewnej. Pomiary prowadzono w temperaturze $= 23 \pm 15 \text{ °C}$ stosując szybkość poślizgu $v = 0,12 \text{ m/s}$ i obciążenie siłą normalną z przedziału 1,4—6,4 N. Współczynnik tarcia (μ) obliczano na podstawie zależności zaproponowanej przez Amontousa [22]:

$$\mu = \frac{T}{N} \quad (9)$$

gdzie: T — siła tarcia, N — nacisk (siła normalna).

W badaniach współczynnika tarcia w skali mikro posłużono się aparatem „Nano Test 600” (firmy Micro Materials, W. Brytania) pracującym w skojarzeniu ciernym kulka (stal chromowa, $R = 5 \mu\text{m}$)/płaszczyzna (badany elastomer). Zastosowane warunki doświadczalne to: temperatura = 20,7—20,9 °C, szybkość poślizgu $v = 0,1 \mu\text{m/s}$ i obciążenie siłą normalną = 3 mN. Siłę tarcia mierzono w sposób ciągły na drodze $100 \mu\text{m}$.

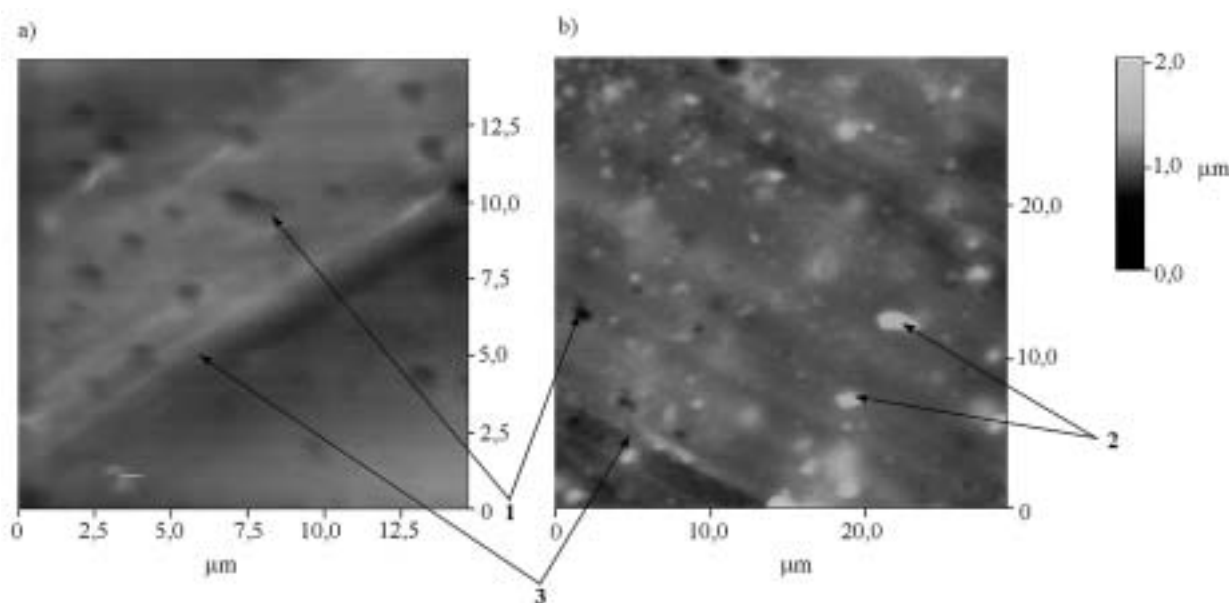
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Morfologia i właściwości wytrzymałościowe

Rozpuszczalność badanych modyfikatorów w kauczuku butadienowo-styrenowym jest ograniczona, co powoduje powstawanie ich kropelkowej zawiesiny w matrycy elastomeru. Zjawisko to ilustruje rys. 1. Na taką morfologię układu wskazuje również mleczne i opalizujące zabarwienie mieszanek oraz usieciowanych elastomerów.

Na podstawie analizy uzyskanych obrazów stwierdziliśmy, że zarówno wymiary kropelek modyfikatora, jak i ich rozrzut są mniejsze w przypadku kauczuku usieciowanego zespołem siarkowym obejmującym, oprócz siarki, aktywatory i przyspieszacze (tabela 5). Lepsze zdyspergowanie modyfikatorów w mieszanekach siarkowych jest spowodowane obecnością tlenku cynku (aktywatora), na którego powierzchni może ulegać sorpcji przynajmniej część cząsteczek modyfikatora. Ta różnica w stopniu zdyspergowania modyfikatorów krzemooorganicznych w matrycy kauczuku znajduje odbicie we właściwościach mechanicznych badanych materiałów — zarówno w skali makro-, jak i mikroskopowej (tabela 6).

Wprowadzenie modyfikatora do kauczuku spowodowało dwukrotne zmniejszenie wytrzymałości na roz-



Rys. 1. Scharakteryzowana metodą AFM morfologia przekroju usieciowanego modyfikowanego SBR; mieszanki: a) 103/DCP, b) 103/S; 1 — zagłębienia pozostałe po kropelkach, 2 — ZnO, 3 — ślady cięcia

Fig. 1. Morphology of cross-section of modified cured SBR, by AFM method. Blends: a) 103 DCP, b) 103 S; 1 — hollows remaining after the drops removed, 2 — ZnO, 3 — cutting marks

T a b e l a 5. Uzyskana metodą AFM charakterystyka dyspersji modyfikatorów polimetylosiloksanowych w usieciowanym SBR

T a b l e 5. Characteristics of the dispersions of polymethylsiloxane modifiers in cured SBR, obtained by AFM method

Mieszanka ^{*)}	Parametr ^{**)}	L_h 1/ μm^2	S_r %	\bar{d} nm	S_d nm
102/DCP		0,024	2,8	1168	380
103/DCP		0,122	4,3	692	585
104/DCP		0,012	2,6	1497	585
50/DCP		0,046	4,2	1016	220
102/S		0,062	2,4	635	151
103/S		0,045	3,3	709	92
104/S		0,062	4,0	737	107
50/S		0,048	2,6	700	85

^{*)} Symbole mieszanek — por. tabele 2 i 3.

^{**)} L_h — liczba kropelek przypadająca na $1\mu\text{m}^2$, S_r — procentowy udział powierzchni kropelek w stosunku do powierzchni zdjęć AFM, \bar{d} — średnia średnica kropelek, S_d — odchylenie standardowe średnicy kropli.

T a b e l a 6. Właściwości mechaniczne usieciowanego SBR

T a b l e 6. Mechanical properties of cured SBR

Mieszanka	Właściwość ^{*)}	S_{e100} MPa	TS_b MPa	H MPa	ERP %
SBR/DCP		0,63	2,21	0,85—1,03	11,9
102/DCP		0,57	1,42	0,85—1,05	11,5
103/DCP		0,47	1,12	0,77—0,92	12,1
104/DCP		0,48	1,12	0,80—0,99	12,0
50/DCP		0,54	1,19	0,27—0,31	29,3
SBR/S		0,81	1,87	0,25	12,0
102/S		0,78	1,87	0,25—0,29	23,0
103/S		0,81	1,86	0,25—0,26	23,3
104/S		0,78	1,76	0,25—0,28	24,3
50/S		0,78	1,56	0,25—0,31	29,7

^{*)} S_{e100} — napężenie przy wydłużeniu względnym 100 % (PN-ISO 37), TS_b — wytrzymałość na rozciąganie (PN-ISO 37), H — mikrotwierdźść warstwy wierzchniej (mikroindentacja), ERP — powrót elastyczny (mikroindentacja).

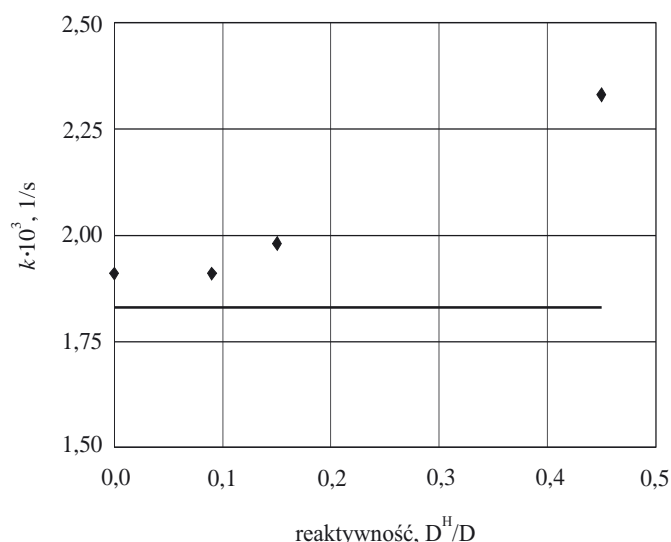
ciąganie SBR usieciowanego za pomocą DCP. Również w przypadku wulkanizatów siarkowych zaobserwowano pogorszenie (aczkolwiek nie tak znaczne) wytrzymałości, postępujące wraz ze zmniejszaniem stosunku D^H/D w zastosowanych modyfikatorach.

Reakcja sieciowania

Same modyfikatory nie powodują sieciowania SBR. W celu weryfikacji hipotezy, czy badane związki uczestniczą jednak w reakcji sieciowania, poddaliśmy analizie kinetykę sieciowania kauczuku w obydwu badanych wariantach tego procesu. W przypadku sieciowania rodnikowego przebiegającego wobec DCP widać wyraź-

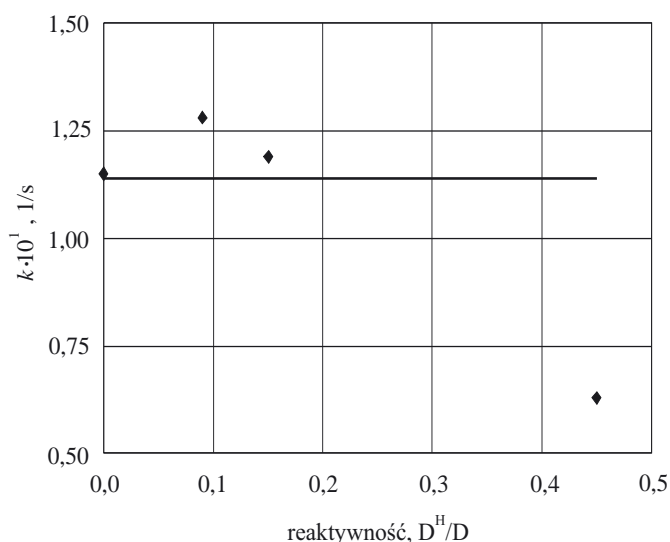
nie wzrost szybkości reakcji następujący wraz ze zwiększeniem reaktywności modyfikatorów wyrażonej stosunkiem D^H/D (rys. 2). Niewielki wzrost stałej szybkości sieciowania SBR nadtlenkiem dikumylu wywołany dodaniem PDMS do kauczuku ($D^H/D=0$) jest najprawdopodobniej następstwem poprawy zdyspergowania DCP w układzie.

Jednocześnie zaobserwowaliśmy wzrost wydajności reakcji sieciowania wobec nadtlenu dikumylu, przejawiający się zwiększeniem gęstości usieciowania (tabela 7). Może to być skutkiem faktu, że badane modyfikatory uczestniczą w sieciowaniu jako przenośnik łańcucha kinetycznego reakcji, zmniejszając tym samym szybkość rekombinacji rodników. Równolegle może ewentualnie



Rys. 2. Zależność stałej szybkości reakcji sieciowania (k) SBR nadtlaniem dikumyłu od reaktywności zastosowanego modyfikatora (D^H/D) (linia pozioma odpowiada kauczukowi niemodyfikowanemu)

Fig. 2. Dependence of the rate constant (k) of SBR curing with DCP on the reactivity of modifier used (D^H/D) (horizontal line concerns unmodified rubber)



Rys. 3. Zależność stałej szybkości reakcji sieciowania (k) SBR siarkowym zespołem sieciującym od reaktywności zastosowanego modyfikatora (D^H/D) (linia pozioma na wykresie odpowiada kauczukowi niemodyfikowanemu)

Fig. 3. Dependence of the rate constant (k) of SBR curing with sulfur system on the reactivity of modifier used (D^H/D) (horizontal line concerns unmodified rubber)

przebiegać szczepienie modyfikatorów typu PMHS (w reakcji hydrosililowania) na makrocząsteczkach elastomeru.

T a b e l a 7. Pęcznienie równowagowe i gęstość usieciowania SBR^{a)}

T a b l e 7. Equilibrium swelling and crosslinking density of SBR

Właściwość ^{a)} Mieszanka	E , %	S_E , %	v mmol/dm ³	S_v mmol/dm ³
SBR/DCP	8,0/8,8	0,2/0,3	119/139	13/27
102/DCP	7,2/8,9	0,3/1,0	132/167	56/63
103/DCP	10,3/9,6	0,4/0,4	154/197	53/26
104/DCP	9,2/8,9	0,3/0,3	184/204	85/26
50/DCP	9,7/10,5	0,3/0,1	112/136	35/31
SBR/S	5,2/6,4	0,2/0,3	146/333	7/81
102/S	5,4/6,0	0,3/0,2	136/354	5/84
103/S	7,4/6,8	3,4/0,4	150/341	11/82
104/S	6,5/7,2	0,3/0,5	194/363	56/76
50/S	7,2/7,9	0,3/0,2	134/318	13/68

^{a)} Dane odnoszą się, odpowiednio, do heksanu/toluenu, przy czym: E — udział w próbce wyekstrahowanych substancji, S_E — odchylenie standardowe E , v — gęstość usieciowania, S_v — odchylenie standardowe v .

Ilość substancji wyekstrahowanych z próbek wskazuje, że prawdopodobnie następuje również polimeryzacja modyfikatorów w kropelkach. Mianowicie, w razie braku szczepienia i polimeryzacji ilość wyekstrahowanych substancji powinna być większa o ok. 4 % w przypadku próbek zawierających wstępnie 4 phr modyfikatora; nadmiar ten jednak nigdy nie przekraczał 2,5 % (por. tabela 7). Maksymalna gęstość, odpowiadająca za-

stosowaniu modyfikatora o najmniejszej zawartości grup funkcyjnych Si-H (typ 104) świadczy o konkurencji pomiędzy udziałem modyfikatora w sieciowaniu elastomeru a jego polimeryzacją lub szczepieniem na makrocząsteczkach kauczuku.

Wzrost szybkości sieciowania elastomeru siarkowym zespołem sieciującym następuje natomiast w obecności modyfikatorów o małej reaktywności, podczas gdy PMHS o największej reaktywności ($D^H : D = 1 : 2,2$) powoduje znaczne zmniejszenie stałej szybkości reakcji sieciowania (rys. 3). Nie zaobserwowaliśmy jednak jednoczesnego wpływu stosunku D^H/D w modyfikatorach na wydajność reakcji sieciowania SBR zespołem siarkowym (tabela 7). Zjawisko to wiąże się prawdopodobnie ze wspomnianym wcześniej zwilżaniem tlenku cynku przez badane modyfikatory. Z jednej strony zwilżanie może bowiem ułatwiać tworzenie się aktywnego kompleksu zespołu sieciującego, z drugiej natomiast — blokować taki kompleks tym skuteczniej, im bardziej reaktywny jest modyfikator.

W literaturze można również znaleźć doniesienia o reaktywności siarki w stosunku do grup funkcyjnych Si-H [23]. Produkty insercji Si-SH mogą ulegać dalszym reakcjom w wysokiej temperaturze, w której odbywa się proces wulkanizacji [24].

Wątpliwości może budzić duża rozbieżność wyników gęstości usieciowania, uzyskanych metodą pęcznienia równowagowego w toluenie/heksanie (tabela 7), widoczna zwłaszcza w odniesieniu do wulkanizatów siarkowych. Pewnym wyjaśnieniem takiego faktu mogą być różnice w wartości momentu dipolowego (moment dipolowy heksanu wynosi 0 podczas gdy w przypadku

toluenu jest równy 0,39) oraz stałej dielektrycznej (odpowiednio, $\epsilon = 1,890$ i $2,379$). Naszym zdaniem wynika to jednak przede wszystkim z zastosowania do obliczeń zaczerpniętych z literatury wartości współczynników μ_0 i β — por. tabela 4 [17, 18]. Mimo, że kierunek zmian wyników pęcznienia uzyskanych w odniesieniu do obu rozpuszczalników jest jednakowy, to później zdecydowaliśmy się na dodatkowe, doświadczalne wyznaczenie tych współczynników; uzyskane przez nas wartości znacznie odbiegały od literaturowych.

Warto też dodać, że rodzaj użytego układu sieciującego wpływa na rzędowość reakcji sieciowania określoną w sposób opisany w Części doświadczalnej. Mianowicie, wartość n wynosi 1 w przypadku DCP oraz 2 w odniesieniu do wulkanizacji siarkowej.

Energia powierzchni

W celu porównania zdolności małowcząsteczkowych modyfikatorów silikonowych do migracji i segregacji powierzchniowej w SBR, wyznaczyliśmy energię powierzchni usieciowanych elastomerów i jej składowe. W przypadku SBR usieciowanego za pomocą DCP stwierdziliśmy wzrost składowej polarnej energii powierzchni — tym większy im mniejsza była reaktywność użytego modyfikatora; składowa dyspersyjna nie ulegała przy tym istotnym zmianom. Świadczy to o fakcie, że ilość modyfikatora obecnego na powierzchni elastomeru zwiększa się wraz ze spadkiem jego reaktywności. Natomiast składowa polarna energii powierzchni wulkanizatów siarkowych w wyniku wprowadzenia do układu modyfikatora krzemooorganicznego wzrastała tylko nieznacznie. Jest to konsekwencją dużej polarności wulkanizatów wyjściowych, zawierających makrocząsteczki elastomeru zmodyfikowane siarką. Składowa dyspersyjna takich wulkanizatów modyfikowanego SBR malała przy tym do poziomu obserwowanego w przypadku kauczuku usieciowanego nadtleniem. Obecność warstwy modyfikatorów na powierzchni wulkanizatów potwierdziliśmy wynikami badań metodą spektroskopii w podczerwieni.

Niestety, zastosowane przez nas modyfikatory nie są trwale związane z podłożem, z łatwością przenoszą się bowiem na powierzchnię przeciwpróbki, z którą wulkanizat pozostaje w kontakcie. Natomiast wyniki badania energii powierzchni próbek poddanych starzeniu termicznemu (72 h, temp. 70 °C) wskazały na trwałość utworzonej w takich warunkach na powierzchni SBR powłoki z badanych modyfikatorów. Opisany efekt ochronny zaobserwowaliśmy w odniesieniu do obydwu rodzajów omawianych środków sieciujących (DCP i układów siarkowych) — tym większy im mniejsza była reaktywność użytego modyfikatora.

Przedstawione badania nie pozwoliły jednak na jednoznaczne rozstrzygnięcie, czy obecność warstwy modyfikatora na powierzchni wulkanizatu jest wynikiem migracji nieprzereagowanej części związku krzemooorganicznego, czy też warstwa taka powstaje podczas wulkanizacji wskutek uwalniania cząstek modyfikatora z kropelek w warstwie wierzchniej mieszanki kauczukowej. Wątpliwości związane ze zjawiskiem migracji są tym większe, że badane modyfikatory nie rozpuszczają się w kauczuku, co powinno wykluczać możliwość dyfuzji [25].

Charakterystyka trybologiczna

Kropelkowa morfologia układu oraz obecność warstwy modyfikatora na powierzchni elastomeru wpływają na właściwości trybologiczne SBR. Powierzchniowa warstwa małowcząsteczkowego modyfikatora powinna działać jak swoisty smar, zmniejszając wartość współczynnika tarcia materiału [26]. Z drugiej zaś strony, rozproszone w matrycy kauczuku kropelki modyfikatora stanowią przyczynę wzrostu histerezy, przyczyniając się do zwiększenia oporów tarcia materiału [27]. Wartość współczynnika tarcia takiego układu jest wynikiem sumarycznego oddziaływania obu tych przeciwstawnych efektów. W przypadku kauczuku usieciowanego za pomocą DCP, modyfikacja wywołała wzrost histerezy warstwy wierzchniej, a w następstwie — zwiększenie współczynnika tarcia w skali mikroskopowej (tabela 8).

Tabela 8. Współczynniki tarcia (μ) usieciowanego SBR w skali makro- i mikroskopowej
Table 8. Coefficients of friction of cured SBR in macro- and microscale

Mieszanka	Tarcie makroskopowe (μ) pod naciskiem (N)						Mikrotarcie		
	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	μ_{sr}	$\mu_{\text{min.}}$	$\mu_{\text{maks.}}$
SBR/DCP	4,22	3,30	2,97	3,01	2,89	2,42	0,07	0,03	0,12
102/DCP	4,64	3,89	3,41	3,12	2,87	2,59	0,27	0,19	0,35
103/DCP	4,01	3,65	3,66	3,72	3,38	3,06	0,26	0,22	0,30
104/DCP	3,62	3,11	2,67	2,50	2,26	2,13	0,16	0,10	0,19
50/DCP	3,81	2,72	2,23	1,93	1,76	1,61	0,18	0,14	0,22
SBR/S	3,09	2,22	1,96	1,90	1,82	1,75	0,50	0,43	0,57
102/S	4,67	3,68	3,19	2,70	2,39	2,17	0,02	0	0,04
103/S	4,83	3,54	2,98	2,56	2,39	2,27	0,01	0	0,02
104/S	4,13	3,40	2,68	2,34	2,14	2,00	0,05	0,04	0,07
50/S	4,97	3,65	3,14	2,72	2,48	2,29	0,02	0	0,04

Biorąc ten czynnik pod uwagę, spodziewaliśmy się wzrostu wartości μ w skali makroskopowej wszystkich poddanych modyfikacji próbek kauczuku usieciowanych nadtlentkiem dikumylu, bez względu na rodzaj zastosowanego modyfikatora. Potwierdziło się to jednak jedynie w odniesieniu do najbardziej i najmniej reaktywnych chemicznie polisiloksanów (102 i 103), natomiast modyfikatory o najmniejszej i średniej reaktywności (50 i 104) spowodowały spadek współczynnika tarcia SBR usieciowanego za pomocą DCP.

Odmierna sytuacja występuje w odniesieniu do wulkanizatów siarkowych, kiedy to współczynnik tarcia wszystkich wulkanizatów ulega zwiększeniu, bez względu na rodzaj PMHS użytego do ich modyfikacji. Natomiast w przypadku mikrotarcia malejąca w wyniku modyfikacji histereza warstwy wierzchniej tych wulkanizatów powoduje występowanie efektu smarowania przez substancję małowcząsteczkową (spadek wartości μ). Odwrotnie, wszystkie modyfikowane próbki SBR sieciowane za pomocą DCP charakteryzują się w procesie mikrotarcia zwiększonym współczynnikiem tarcia ze względu na wspomniany już powyżej wzrost histerezy warstwy wierzchniej.

PODSUMOWANIE

Wyniki przeprowadzonych przez nas badań mogą świadczyć o udziale (w charakterze przenośnika łańcucha kinetycznego) użytych jako modyfikatory polimetylowodorosiloksanów w reakcji rodnikowego sieciowania kauczuku butadienowo-styrenowego. Zwiększają one szybkość sieciowania SBR nadtlentkiem dikumylu, a ich efektywność rośnie wraz ze wzrostem zawartości aktywnych atomów wodoru (grup Si-H) w cząsteczkach. Podczas sieciowania prawdopodobnie następuje również szczepienie badanych związków na makrocząsteczkach kauczuku w wyniku reakcji hydrosililowania jego wiązań podwójnych oraz, z dużym prawdopodobieństwem, przebiega też ich polimeryzacja. Badania potwierdziły, iż badane związki są koagentami nadtlentkowego sieciowania SBR, przy czym ich skuteczność w tej roli jest największa w przypadku PMHS o umiarkowanej reaktywności. Wzrost reaktywności modyfikatora prowadzi do zwiększenia wydajności reakcji ubocznych. Dodawany do SBR polidimetylosiloksan również powoduje niewielki wzrost stałej szybkości sieciowania kauczuku nadtlentkiem dikumylu, co jest prawdopodobnie następstwem poprawy stopnia zdyspersjowania DCP w układzie.

W przypadku kauczuku usieciowanego za pomocą zespołu siarkowego, zmiana kinetyki wulkanizacji pod wpływem PDMS może wiązać się ze zwilżaniem tlenku cynku przez taki modyfikator krzemooorganiczny. Z jednej strony ułatwia to tworzenie się kompleksu aktywnego, z drugiej jednak powoduje jego blokowanie i to tym silniejsze, im większa jest reaktywność użytego modyfi-

katora. Wprowadzenie do SBR krzemooorganicznych modyfikatorów powoduje zmianę jego właściwości trybologicznych, przy czym współczynnik tarcia usieciowanych kauczuków może bądź ulec zmniejszeniu w wyniku smarowania węzła tarcia, bądź też zwiększyć się wskutek wzrostu histerezy materiału.

LITERATURA

1. Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony — właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002.
2. Kozakiewicz J., Zielecka M., Koncka-Foland A., Bujnowska E., Szulc A.: *Polimery* 2006, **51**, 124.
3. Chruściel J., Graczyk T.: *Polimery* 2006, **51**, 192.
4. Zaborski M., Lipińska M.: Materiały Konferencji Naukowej „Silica 2001”, Miluza, Francja, 3—6.09. 2001 (tekst na CD).
5. Zaborski M., Ślusarski L., Vidal A.: *Polimery* 1993, **38**, 263.
6. Akiba M., Hashim A. S.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 475.
7. Schapman F., Couvercelle J. P., Bunel C.: *Polymer* 1998, **39**, 973.
8. Park S. J., Cho K. S.: *J. Colloid Interf. Sci.* 2003, **267**, 86.
9. Brinke J. W., Debnach S. C., Reuvekamp L. A., Noordermeer J. W. M.: *Composites Sci. Technol.* 2003, **63**, 1165.
10. Bieliński D., Dobrowolski O., Głąb P., Ślusarski L.: *Tribologia* 2002, **184**, 1081.
11. Praca zbiorowa: „Hydrosilowanie” (red. Marciniak B.), PWN, Warszawa 1981, str. 8—20.
12. Bieliński D.: *Polimery* 2001, **46**, 684.
13. Chruściel J.: *Polimery* 1999, **44**, 462.
14. Fejdyś M., Chruściel J., Miazga A.: *Polimery* 2006, **51**, 48.
15. Yehia A., Stoll B.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1987, **40**, 950.
16. Praca zbiorowa: „Guma. Poradnik inżyniera i technika” (red. Gaczyński R.), WNT, Warszawa 1981, rozdz. X, str. 688.
17. Sheehan C., Bisio A.: *Rubber Chem. Technol.* 1966, **39**, 149.
18. Blok C. M.: *Polymer* 1975, **16**, 205.
19. www.micromaterials.co.uk
20. Kuczyński J.: *Polimery* 1990, **35**, 219.
21. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, **51**, 584.
22. Płaza S.: „Fizykochemia procesów trybologicznych”, Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 1997, str. 37.
23. Bik J., Rzymiski W., Chruściel J.: *Elastomery* 2003, **7**, nr 6, 9.
24. Wojnowski W.: *Wiad. Chem.* 1968, **22**, 319.
25. Gardiner J. B.: *Rubber Chem. Technol.* 1968, **41**, 1312.
26. Bieliński D., Głąb P., Ślusarski L., Boiteux G., Chapel J-P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 3368.
27. Bieliński D., Głąb P., Ślusarski L.: *Tribologia* 2003, **187**, 7.

Otrzymano 9 III 2006 r.