

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI, MAGDALENA KMIOTEK

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

Reakcje interelastomerowe w niekonwencjonalnych mieszaninach elastomerów

Streszczenie — Na podstawie literatury przedstawiono zagadnienie powstawania sieci interelastomerowych w mieszaninach elastomerów. Omówiono wyniki własnych badań sieciowania nowych, niekonwencjonalnych mieszanin elastomerowych, zawierających karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (XNBR) oraz chlorosulfonowany polietylen (CSM). Na podstawie oznaczeń wulkametrycznych, oceny pęcznienia równowagowego i analizy widm IR ustalono, że w mieszaninach CSM/XNBR, zawierających do 40 cz. mas. CSM, dochodzi do utworzenia sieci przestrzennej, zawierającej interelastomerowe wiązania poprzeczne o budowie jonowej $^{\text{XNBR}}\text{R-CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-SO}_2\text{-R}^{\text{CSM}}$, podczas gdy sam CSM nie ulega sieciowaniu w zastosowanych warunkach. O postępie reakcji i właściwościach usieciowanej mieszaniny decyduje stosunek masowy CSM/XNBR oraz ilość i rodzaj związku metalu zastosowanego jako czynnik sieciujący. Najlepsze efekty daje sieciowanie mieszanin za pomocą MgO, Mg(OH)₂, ZnO lub zasadowego węgla cynku, wprowadzonych do mieszaniny w ilości >300 mmol/100 g, realizowane w temp. >413 K (>140 °C). Rodzaj zastosowanego CSM (o zawartości związanego chloru w przedziale 29—43 % mas.) nie wywiera istotnego wpływu na stopień usieciowania omawianych mieszanin.

Słowa kluczowe: mieszaniny elastomerów, karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, chlorosulfonowany polietylen, sieciowanie, tlenki metali(II), sieci interelastomerowe, właściwości usieciowanych produktów.

INTERELASTOMER REACTIONS IN UNCONVENTIONAL ELASTOMER BLENDS

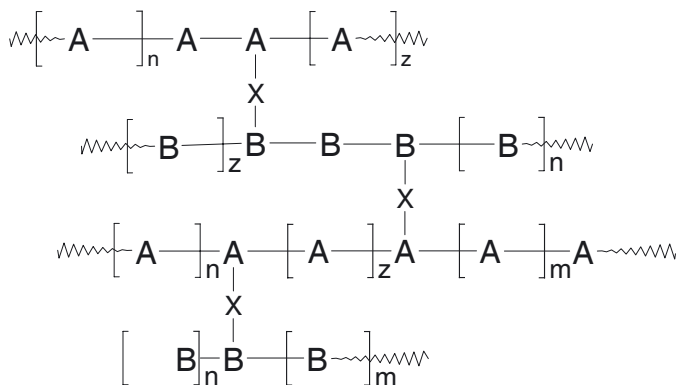
Summary — On the basis of literature review the problem of formation of interelastomer networks in the elastomer blends has been presented. The own results of curing of new unconventional elastomer blends composed of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber (XNBR) and chlorosulfonated polyethylene (CSM) were discussed. On the basis of vulcanometric measurements, equilibrium swelling and IR spectra analyses we found the formation of networks in CSM/XNBR blends containing up to 40 wt. % of CSM. These networks contain interelastomer crosslinks of ionic structure $^{\text{XNBR}}\text{R-CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-SO}_2\text{-R}^{\text{CSM}}$ (Table 1, Fig. 1) while CSM itself did not undergo curing in the conditions applied. The factors deciding about the reaction progress and the properties of the blend cured are CSM/XNBR weight ratio and type and amount of metal compound used as a curing agent (Table 2). The best results were found for the blends cured with MgO, Mg(OH)₂, ZnO or basic zinc carbonate introduced into the blend in amounts >300 mmol/100 g, at temp. >413K (>140 °C) (Table 3). The type of CSM used (containing bonded chlorine in the range 29—43 wt. %) did not affect significantly the curing degrees of the blends discussed (Table 4).

Key words: elastomer blends, carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber, chlorosulfonated polyethylene, curing, metal(II) oxides, interelastomer networks, properties of cured products.

WARUNKI POWSTAWANIA INTERELASTOMEROWYCH WIĄZAŃ SIECIUJĄCYCH

Reakcje chemiczne z udziałem makrocząsteczki elastomeru mogą przebiegać zarówno wewnątrzcząsteczkowo (reakcje intramolekularne), jak i międzycząsteczkowo (reakcje intermolekularne). W wyniku tej pierwszej grupy procesów następuje modyfikacja struktury chemicznej łańcucha, np. izomeryzacja *cis-trans*, bądź zmiany stopni nienasycenia, rozgałęzienia lub cyklizacji.

Reakcje międzycząsteczkowe prowadzą początkowo do rozgałęzienia makrocząsteczek elastomeru, a następnie do jego usieciowania. W mieszaninie elastomerów A i B reakcje intermolekularne mogą przebiegać między makrocząsteczkami elastomeru zarówno tego samego typu (A z A lub B z B), jak i (jeśli są spełnione określone warunki) — dwóch różnych typów (A z B). W tym ostatnim przypadku produktem międzycząsteczkowej, interelastomerowej reakcji są makrocząsteczki zbudowane z łańcuchów elastomeru A zaszczipionych makrocząst-



Schemat A. Interelastomerowa sieć przestrzenna zbudowana z łańcuchów elastomeru A i elastomeru B połączonych interelastomerowymi mostkami poprzecznymi X

Scheme A. Interelastomer network composed of elastomers A and B chains bonded with interelastomer crosslinks X

teczkami B lub odwrotnie; w efekcie dostatecznie dużego zaawansowania reakcji może powstawać interpolimerowa sieć przestrzenna. Charakterystyczną cechą takiej sieci jest to, że jej elastycznie aktywne łańcuchy zbudowane są albo wyłącznie z elementów strukturalnych A tworzących makrocząsteczki A, albo z elementów B tworzących makrocząsteczki B; tego rodzaju fragmenty struktury są połączone wspólnymi interelastomerowymi węzłami (mostkami) sieci przestrzennej (X) (schemat A).

W mieszaninach elastomerów nienasyconych interelastomerowe wiązania poprzeczne mogą powstawać w wyniku reakcji substancji sieciującej (np. siarkowego zespołu sieciującego, nadtlenu organicznego albo żywicy fenolowo-formaldehydowej) z wiązaniami podwójnymi $>C=C<$ lub grupami α -metylenowymi merów makrocząsteczek obu składników mieszaniny. Reakcje interelastomerowe (kowulkanizacja) w mieszaninach konwencjonalnych elastomerów obejmują zwykle — ze względu na ograniczoną mieszalność termodynamiczną ich składników — tylko obszar na granicy rozdziału faz [1].

Specyficznym rodzajem mieszanin elastomerowych o dużym, a często nawet całkowitym udziale poprzecznych wiązań interpolimerowych, utworzonych bez wprowadzania substancji sieciującej, są samosieciujące mieszaniny elastomer/elastomer lub elastomer/plastomer. Polimery tworzące tego rodzaju układy dobiera się tak, aby grupy funkcyjne składnika A były zdolne do reakcji tylko z grupą funkcyjną składnika B.

Powstawanie interpolimerowych wiązań poprzecznych stwierdzono np. podczas ogrzewania mieszanin epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR) z karboksylowanym kauczukiem nitylowym (XNBR), chlorosulfonowanym polietylenem (CSM), kwasem poliakrylowym (PAA) lub z kauczukiem chloroprenowym (CR) [2—4]. Interpolimerowe, estrowe wiązania poprzeczne

($\sim^{ENR}R-O-CO-R^{XNBR}\sim$, $\sim^{ENR}R-O-SO_2-R^{CSM}\sim$, $\sim^{ENR}R-O-CO-R^{PAA}\sim$) powstają w tych mieszaninach w wyniku reakcji odpowiednich grup funkcyjnych. Natomiast eterowe, interpolimerowe wiązania poprzeczne ($\sim^{ENR}R-O-R^{CR}\sim$) tworzą się w reakcji grupy epoksydowej ENR z merami o addycji 1,2 kauczuku chloroprenowego.

Postęp i szybkość interpolimerowych reakcji w powyższych mieszaninach zależą od wzajemnej proporcji elastomerów (zazwyczaj są największe, gdy stosunek masowy składników w mieszaninie wynosi 1:1), zawartości w nich grup reaktywnych oraz od warunków ogrzewania. Uzyskanie dużego stopnia usieciowania wymaga jednak długotrwałego ogrzewania w temperaturze nawet przekraczającej 440 K ($>167^\circ C$).

Wadę omawianych mieszanin (bez dodatku napelnaczy wzmacniających) stanowi również ich niewielka wytrzymałość mechaniczna; jest to spowodowane m.in. zaburzeniem stereoregularności budowy łańcuchów ENR (przemiana części grup epoksydowych w ugrupowania estrowe, eterowe oraz ich furanizacja) i związanym z tym ograniczeniem podatności na indukowaną przez rozciąganie krystalizację ENR.

Innym przykładem interpolimerowych reakcji w mieszaninach elastomerów jest sieciowanie kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) na drodze alkilowania za pomocą CSM pierścienia aromatycznego merów styrenowych w syntezie Friedela-Craftsa katalizowanej przez aprotonowy kwas Lewisa (np. $ZnCl_2$), powstający *in situ* w reakcji CSM z dodatkowo wprowadzonym ZnO , SnO lub tlenkiem innego metalu [5—7]. Postęp tego procesu oraz właściwości usieciowanego produktu zależą od budowy i udziału CSM w mieszaninie z SBR, rodzaju tlenku metalu oraz od warunków prowadzenia alkilowania. Korzystną cechą charakterystyczną tak wytworzonych interpolimerowo usieciowanych mieszanin SBR/CSM (bez napelnaczy wzmacniających) jest ich duża, sięgająca 7—8 MPa wytrzymałość na rozciąganie.

Interpolimerowe wiązania poprzeczne tworzą się także w mieszaninach zawierających elastomery albo plastomer i elastomer, które są funkcjonalizowane grupami jonotwórczymi ($\sim CO-OH$, $\sim SO_2-OH$), zobojętnianymi podczas sieciowania tlenkiem lub wodorotlenkiem metalu. W takich warunkach tworzą się interpolimerowe klastery i agregaty jonowe, będące zarówno wielofunkcyjnymi węzłami sieci przestrzennej, jak i nanoskopowymi cząstkami napelnacza wzmacniającego. Tak usieciowane mieszaniny są nazywane termoplastycznymi elastojonomerami (TPE-I); wyróżniają się one interesującymi właściwościami, w tym także znaczną wytrzymałością na rozciąganie [8, 9].

Przedmiotem naszych prac są takie właśnie niekonwencjonalne mieszaniny elastomerów, w których jeden ze składników, ze względu na małą zawartość jonotwórczych grup funkcyjnych, nie jest w stanie — pod wpływem tlenku, wodorotlenku lub innego związku metalu — utworzyć własnej sieci przestrzennej, może natomiast

uczestniczyć w powstawaniu sieci interelastomerowych w połączeniu z kauczukiem, zawierającym dostatecznie dużą liczbę takich aktywnych grup. Przykładem układów tego typu są mieszaniny karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego z chlorosulfonowanym polietylenem, sieciowane za pomocą MgO [10, 11]. W niniejszym artykule prezentujemy wyniki dalszych badań sieciowania tych mieszanin i właściwości uzyskanych z nich kompozycji, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu ilości i rodzaju związku metalu jako substancji sieciującej, rodzaju zastosowanego CSM oraz temperatury ogrzewania reagującego układu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Wyjściowe elastomery

Sieciowaniu poddawaliśmy:

— próbki chlorosulfonowanego polietyleny (CSM „Hypalon” firmy Du Pont), zawierające 29, 35 lub 43 % mas. związanego chloru ogółem oraz, odpowiednio, 1,55; 1,22 albo 1,11 % mas. Cl związanego w grupach chlorosulfonowych, oznaczane dalej symbolami CSM29, CSM35 i CSM43;

— karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (XNBR „Krynac X 7.50” firmy Bayer-Lanxess) zawierający 7 % mas. związanego kwasu karboksylowego i 27,5 % mas. związanego akrylonitrylu.

Sieciowanie

Mieszanki zawierające elastomery, kwas stearynowy techniczny (jako dyspergator związku metalu i substancja antyadhezyjna prod. krajowej) oraz wybrane związki metali — Mg(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃, ZnO, CaO, MgO lub zasadowy węglan cynku (ZBC) — (czyste lub cz.d.a.; POCH, Aldrich) sporządzano w sposób standardowy, w ciągu 6—8 min przy użyciu walcarki laboratoryjnej.

Sieciowanie prowadzono w formach stalowych, w prasie ogrzewanej elektrycznie. Stosowano przy tym zmienne warunki procesu (temperatura, rodzaj i ilość związku metalu).

Metody badań

Kinetykę sieciowania badano za pomocą wulkametri z oscylującym rotorem typu „WG-02” (Metalchem, Gliwice) wg PN-ISO 3417:1994.

— Stopień usieciowania mieszanin oceniano na podstawie oznaczeń: pęcznienia równowagowego (Q_v) w wybranych rozpuszczalnikach [ketonie metylowo-etylowym (MEK), tetrahydrofuranie (THF) lub toluenie], zawartości frakcji żolowej (S , rozpuszczalnej w MEK), zawartości substancji ekstrahowanych wrzącym metanolem oraz stałych elastyczności Mooney’a-Rivlina ($2C_1$).

— Do analizy spektroskopowej w podczerwieni (błony grubości do 40 μ m sporządzone metodą prasowa-

wania pod ciśnieniem) wykorzystano spektrofotometr „Bio-Rad” 175 C.

Zawartość związanego Cl w usieciowanych mieszaninach poddanych uprzednio wyczerpującej ekstrakcji 2-butanonem, wymywającym niezwiązany CSM oraz frakcję żolową XNBR, oznaczano metodą Schönigera (por. [10, 11]).

Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu usieciowanych produktów oceniano za pomocą maszyny wytrzymałościowej „Zwick 1435”, wg PN-ISO 37:1998.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ ilości środka sieciującego

We wcześniejszych badaniach [10, 11] stwierdziliśmy, że mieszaniny CSM/XNBR zawierające do 40 % mas. CSM i usieciowane MgO charakteryzują się dużym stopniem usieciowania. W publikacjach [12, 13] podano, że możliwy do zaakceptowania stopień usieciowania i dobre właściwości usieciowanego w podobny sposób XNBR osiąga się stosując dwukrotny molowy nadmiar tlenku metalu(II) względem zubożnianych nim jonotwórczych grup karboksylowych. Ponieważ z naszych badań [14] wynika, że stopień usieciowania XNBR rośnie ze wzrostem zawartości MgO (przewyższającej stosunek molowy $[MgO]/[-CO-OH] = 2$) za celowe uznaliśmy więc przede wszystkim zbadanie wpływu ilości MgO na sieciowanie i właściwości mieszanin CSM29/XNBR.

Z oznaczeń przyrostu momentu reometrycznego (ΔM_{30}), stałych elastyczności $2C_1$, pęcznienia równowagowego w rozpuszczalnikach Q_v , zawartości frakcji rozpuszczalnej S oraz z analizy spektrofotometrycznej IR wynika, że osiągnąć postęp usieciowania mieszanin CSM/XNBR (podobnie jak w przypadku samego XNBR [14]), a także stopień interpolimerowego związania CSM29 z XNBR (CSM_{ZW}), rosną z zawartością MgO w układzie (tabela 1). Dostateczne właściwości mechaniczne usieciowanych produktów uzyskuje się stosując co najmniej 3-krotny molowo nadmiar MgO względem ilości jonotwórczych grup karboksylowych i chlorosulfonowych zawartych w układzie, tj. w wyniku wprowadzenia go w ilości ≥ 12 cz. mas. MgO/100 cz. mas. elastomerów w mieszaninie.

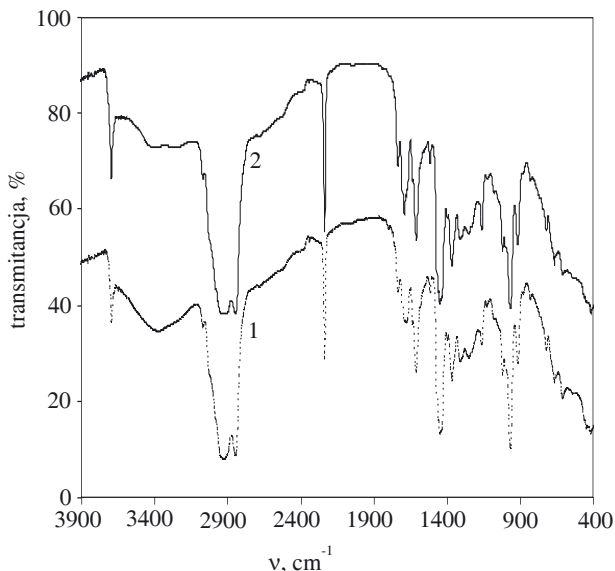
Stwierdziliśmy ponadto, że ogrzewanie samego CSM z MgO w obecności stearyny nie powoduje usieciowania tego elastomeru, ogrzewanie zaś mieszaniny CSM29/XNBR (30/70 masowo) w nieobecności substancji sieciującej prowadzi do produktu o niewielkim stopniu usieciowania oraz niezadowalających właściwościach mechanicznych. Tak więc w badanych mieszaninach zasadniczą przemianą prowadzącą do usieciowania elastomerów jest reakcja MgO z grupami karboksylowymi i sulfonowymi (powstającymi w wyniku hydrolizy grup chlorosulfonowych CSM), z utworzeniem jonowych wiązań poprzecznych, w tym także interelastomero-

Tabela 1. Wpływ ilości MgO na usieciowanie i wybrane właściwości mieszanin CSM29/XNBR (30/70 mas.) sieciowanych w $T = 423\text{ K}$ ($150\text{ }^\circ\text{C}$) w ciągu 30 min w obecności 2 cz. mas. kwasu stearynowego

T a b l e 1. Effect of MgO amount on the curing and selected properties of CSM29/XNBR blend (30/70 weight parts) cured at $T = 423\text{ K}$ ($150\text{ }^\circ\text{C}$) for 30 min in the presence of 2 phr of stearic acid

Właściwość	Zawartość składnika, cz. mas.							
	—	70	70	70	70	70	70	70
XNBR	—	70	70	70	70	70	70	70
CSM29	100	30	30	30	30	30	30	30
MgO	4	—	3	8	12	16	24	40
Stearyna	2	2	2	2	2	2	2	2
ΔM_{30} , dNm	0	1,3	7,1	10,6	23,0	52,9	50,3	74,8
Q_v (MEK)	R	44,8	13,6	8,6	8,3	7,8	5,8	4,7
Q_v (toluen)	R	12,1	9,5	8,4	7,0	5,1	4,0	3,3
Q_v^* (toluen)	R	8,4	7,3	8,3	8,6	6,5	4,9	4,8
S, uł. mas.	1,00	0,78	0,66	0,32	0,19	0,19	0,08	0,04
CSM _{zw} , %	0	0	0	0	37	37	73	87
S_{100} , MPa	—	0,42	0,73	0,86	2,62	4,20	6,40	10,30
S_{300} , MPa	—	0,45	1,06	1,33	5,90	9,50	13,90	19,10
TS_b , MPa	—	<0,6	<1,5	<1,5	24,5	25,9	28,8	23,6
E_b , %	—	>1000	>1000	>1000	625	545	540	400
$2C_1$, MPa	—	—	0,05	0,22	0,27	0,51	0,77	0,99

ΔM_{30} — przyrost momentu wulkametrycznego po 30 min ogrzewania; Q_v — objętościowe pęcznienie równowagowe (ml/ml) w odpowiednim rozpuszczalniku; Q_v^* — pęcznienie w toluenie po działaniu na próbkę par NH_3 ; CSM_{zw} — udział CSM związanego w sieci względem ilości CSM wprowadzonej do mieszaniny (na podstawie zawartości frakcji rozpuszczalnej S w MEK); R — próbka rozpuszcza się; S_{100} , S_{300} — odpowiednio naprężenie przy wydłużeniu względnym 100 lub 300 %; TS_b , E_b — odpowiednio wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu; $2C_1$ — stała elastyczności Mooney'a-Rivlina.



Rys. 1. Widma IR mieszaniny CSM29/XNBR (30/70 cz. mas.) przed (1) i po (2) usieciowaniu [$T = 423\text{ K}$ ($150\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$] za pomocą MgO (12 cz. mas.) w obecności kwasu stearynowego (2 cz. mas.)

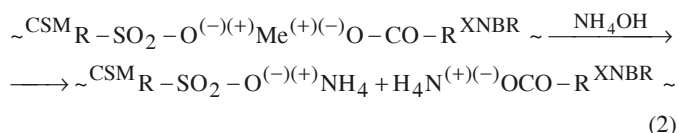
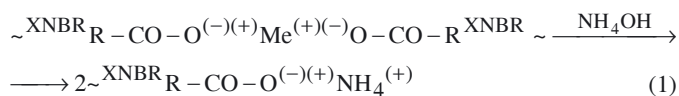
Fig. 1. IR spectra of CSM29/XNBR blend (30/70 weight parts) before (1) and after curing (2) [$T = 423\text{ K}$ ($150\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$] with MgO (12 phr) in the presence of stearic acid (2 phr)

wych. Wniosek ten wynika także z faktu, że keton metyloctoetylowy — dobry rozpuszczalnik nieusieciowanego CSM29 — nie wymywa całkowicie tego elastomeru z jego mieszanin z XNBR, ogrzewanych z dostatecznie dużą ilością MgO (por. zawartość frakcji żolowej S oraz obliczony na tej podstawie stopień związania CSM29 z siecią, tabela 1). Oznacza to, że w toku ogrzewania badanych mieszanin tworzą się interpolimerowe wiązania CSM z XNBR.

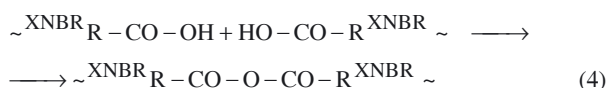
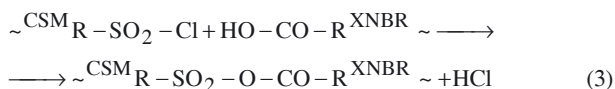
Dodatkowym tego potwierdzeniem są wyniki badań spektrofotometrycznych. Analiza widm IR omawianych mieszanin (np. rys. 1) świadczy o tym, że ich ogrzewanie z MgO prowadzi do zmniejszenia intensywności absorpcji pasm przy $1177\text{--}1204$ i $1380\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ (drgania symetryczne i asymetryczne grupy $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$) względem intensywności pasma przy $1445\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$ (pasma pochłaniania grup $\text{-CH}_2\text{-}$) oraz do bardzo znacznego zmniejszenia intensywności absorpcji pasma przy 1744 i 1700 cm^{-1} (drgania walencyjne grup $>\text{C}=\text{O}$ w kwasach monokarboksylowych lub w dimerach utworzonych z dwóch grup karboksylowych połączonych wiązaniem wodorowym [15]). Rośnie natomiast wyraźnie intensywność adsorpcji pasma przy 1600 cm^{-1} (drgania antysymetryczne grupy $>\text{C}=\text{O}$ w jonach $\sim\text{CO-O}^{(-)}$).

Te obserwacje IR w połączeniu z zawartymi w tabeli 1 danymi dotyczącymi udziału frakcji wymywanej przez MEK oraz brakiem sieciowania CSM pod wpływem MgO potwierdzają zaproponowany już w [10] i [11] mechanizm sieciowania w mieszaninach CSM/XNBR podczas ich ogrzewania z tlenkiem metalu w obecności kwasu stearynowego. Pierwszym etapem jest mianowicie hydroliza grup chlorosulfonowych CSM do sulfonowych, zachodząca pod wpływem kwasu stearynowego i wilgoci zawartej w układzie. Na drugim etapie następuje zobojętnienie grup karboksylowych i sulfonowych tlenkiem metalu, z utworzeniem jonowych wiązań poprzecznych; odpowiednio $\sim^{\text{XNBR}}\text{R-CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-CO-R}^{\text{XNBR}}$ lub $\sim^{\text{CSM}}\text{R-SO}_2\text{-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-CO-R}^{\text{XNBR}}$.

O jonowej budowie powstających wiązań poprzecznych świadczy analiza widm IR (zmniejszenie zawartości wolnych grup chlorosulfonowych i karboksylowych oraz zwiększenie udziału jonów karboksylanowych, por. rys. 1) a także wzrost pęcznienia w toluenie mieszanin CSM29/XNBR poddanych po usieciowaniu działaniu par amoniaku (por. wartości Q_v i O_v^* w tabeli 1). Kation $\text{NH}_4^{(+)}$ zastępuje jon Me^{2+} rozkładając tym samym sieciujące jonowe wiązanie poprzeczne:



Podczas sieciowania obok wiązań jonowych mogą również tworzyć się poprzeczne wiązania kowalencyjne:



Powstające jonowe wiązania poprzeczne oraz ich agregacja prowadząca do klastrów i agregatów pełniących funkcję cząstek napelnacza wzmacniającego, a także podatność CSM na krystalizację indukowaną rozciąganiem — to przyczyny znacznej wytrzymałości na rozciąganie uzyskiwanych produktów.

Wpływ rodzaju środka sieciującego

Do sieciowania elastomerów funkcjonalizowanych grupami jonotwórczymi stosowano tlenki, wodorotlenki oraz inne pochodne metali stwierdzając, że stopień usieciowania elastomeru zależy zarówno od ilości, jak i od rodzaju wprowadzonego do układu związku metalu [12, 13, 16—18]. Oczekiwaliśmy zatem podobnego wpływu rodzaju związku metalu na sieciowanie mieszanin CSM/XNBR. W badaniach uwzględniliśmy przy tym takie same kryteria oceny, jak w poprzednim punkcie (tabela 2). Z uzyskanych danych wynika, że właściwości usieciowanej mieszaniny CSM29/XNBR (30/70 mas.) w istotny sposób zależą od rodzaju zastosowanej substancji sieciującej. Mianowicie, proces przebiega efektywnie i z dużą szybkością, a usieciowane mieszaniny cha-

T a b e l a 2. Wpływ rodzaju substancji sieciującej (w ilości 600 mmol/100 g) na wybrane właściwości mieszanin CSM29/XNBR (30/70 mas.) sieciowanych w $T = 423 \text{ K}$ ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) w ciągu 30 min w obecności 1 cz. mas. kwasu stearynowego

T a b l e 2. Effect of the type of curing agent (in the amount of 600 mmol/100 g) on selected properties of CSM29/XNBR blend (30/70 weight parts) cured at $T = 423 \text{ K}$ ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) for 30 min in the presence of 1 phr of stearic acid

Właściwość	Substancja sieciująca						
	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	CaCO ₃	ZnO	CaO	ZBC	MgO
ΔM_{60} , dNm	47	9,3	6,9	61,2	28,8	48,3	50,3
Q_v (MEK)	6,3	15,7	15,2	13,9	11,3	7,4	7,2
Q_v (THF)	5,2	7,5	6,9	4,8	5,9	4,1	4,1
Q_v (toluen)	4,9	7,1	6,6	5,1	4,0	3,2	3,2
S , uł. mas.	0,12	0,49	0,55	0,30	0,31	0,09	0,08
CSM _{zw} , %	60	0	0	0	0	70	73
S_{100} , MPa	5,5	0,96	1,9	3,0	1,9	7,8	6,4
S_{300} , MPa	9,4	1,9	3,4	8,4	3,4	17,2	14,0
TS_b , MPa	22,2	4,7	6,1	23,9	6,1	18,6	28,8
E_b , %	580	1025	580	515	580	330	540
$2C_1$, MPa	0,66	0,08	0,26	0,29	0,25	—	0,76

^{*)} Symbole por. tabela 1.

rakteryzują się wartością wytrzymałości na rozciąganie $>20 \text{ MPa}$ jedynie w przypadku zastosowania MgO, Mg(OH)₂, ZnO lub ZBC. Wbrew przewidywaniom, pomimo zbliżonej zasadowości MgO i CaO oraz podatności CaCO₃ na reakcje z kwasami karboksylowymi, nie zaobserwowaliśmy sieciowania podczas ogrzewania mieszanin CSM/XNBR z CaO lub CaCO₃. Jedną z możliwych przyczyn takiego stanu rzeczy, poza różnicami zasadowości zastosowanych substancji, może być ich odmienna zdolność do dyspergowania i aglomerowania w środowisku polarnym elastomerów. Odwrotnie niż to podano w literaturze, nie stwierdziliśmy także sieciowania samego CSM w toku ogrzewania tego elastomeru z Mg(OH)₂, MgO lub CaO w obecności lub nieobecności stearyny.

Wpływ temperatury

Jedną z metod regulowania szybkości reakcji sieciowania elastomerów oraz stopnia usieciowania produktów charakteryzujących się założonymi właściwościami jest prowadzenie tego procesu w odpowiednio dobranej temperaturze. W przypadku mieszanin CSM/XNBR sieciowanie przebiega efektywnie i ze znaczną szybkością w temperaturze $\geq 413 \text{ K}$ ($\geq 140 \text{ }^\circ\text{C}$) (tabela 3) i prowadzi do produktów o dużej gęstości sieci przestrzennej oraz wytrzymałości na rozciąganie $>20 \text{ MPa}$.

T a b e l a 3. Wpływ temperatury na wybrane właściwości mieszanin CSM29/XNBR (30/70 mas, sieciowanie pod wpływem 300 mmol MgO/kg elastomerów w obecności 2 cz. mas. stearyny)

T a b l e 3. Effect of temperature on selected properties of CSM29/XNBR blend (30/70 weight parts) cured with 300 mmol of MgO/kg of elastomers, in the presence of 2 phr of stearin

Właściwość ^{*)}	Temperatura sieciowania, K ($^\circ\text{C}$)				
	403 (130)	413 (140)	423 (150)	433 (160)	443 (170)
Czas sieciowania, min	45	45	30	30	30
ΔM_{60} , dNm ^{**)}	45,7	67,3	46,3	39,0	68,8
Q_v (THF)	31,8	14,7	22,8	13,2	11,7
Q_v (MEK)	8,6	4,5	4,1	4,4	4,2
Q_v (toluen)	6,8	4,9	4,2	4,6	4,3
S , uł. mas.	0,52	0,10	0,19	0,10	0,09
CSM _{zw} , %	0	67	37	67	70
S_{100} , MPa	2,4	4,4	6,4	4,2	4,9
S_{300} , MPa	5,1	7,2	14,0	9,6	11,0
TS_b , MPa	20,2	28,2	28,8	27,2	26,4
E_b , %	680	580	540	580	545
$2C_1$, MPa	0,53	0,52	0,26	0,72	0,78

^{*)} Symbole — patrz tabela 1.

^{**) ΔM_{60} — przyrost momentu wulkametrycznego po 60 min ogrzewania.}

Wpływ zawartości chloru w CSM

W [11] stwierdziliśmy, że rodzaj (zawartość chloru) CSM zastosowanego w mieszaninie z XNBR (20/80

mas.) nie ma istotnego wpływu na szybkość i stopień usieciowania oraz na właściwości usieciowanych mieszanin. Do podobnego wniosku prowadzą wyniki dotyczące mieszanin, w których stosunek masowy CSM/XNBR = 30/70 (tabela 4).

T a b e l a 4. Wpływ rodzaju CSM w mieszaninie CSM/XNBR (30/70 mas) na właściwości usieciowanych produktów (sieciowanie za pomocą 24 cz. mas. MgO w obecności 2 cz. mas. kwasu stearynowego; $T = 423\text{ K}$ ($150\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$)

T a b l e 4. Effect of CSM type in CSM/XNBR blend (30/70 weight parts) on the properties of cured products [curing with 24 phr of MgO in the presence of 2 phr of stearic acid, at $T = 423\text{ K}$ ($150\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]

Mieszanina Właściwość	XNBR	CSM29/ XNBR	CSM35/ XNBR	CSM43/ XNBR
ΔM_{30} , dNm	79,7	40,7	56,4	55,4
Związ. Cl ¹⁾ , % mas.	—	7,5	9,1	10,4
Q_v (MEK)	3,0	5,8	3,5	3,6
Q_v (toluen)	2,2	4,0	3,8	3,2
Q_v^* (toluen)	3,7	4,9	8,5	4,7
S, ul. mas.	0,05	0,08	0,04	0,04
CSM _{zw} , %	—	0,86	0,87	0,81
S_{100} , MPa	7,2	6,0	10,8	7,5
S_{300} , MPa	15,0	13,0	14,1	16,2
TS_b , MPa	39,9	28,1	25,0	31,6
E_b , %	620	587	510	529
$2C_1$, MPa	1,56	0,76	1,33	1,35

¹⁾ Oznaczony w próbkach ekstrahowanych MEK.

Obserwacja ta oraz wyniki wcześniejszych badań wpływu wzajemnej proporcji CSM/XNBR w mieszaninach [10, 11] wskazują, że uzyskanie usieciowanych mieszanin CSM/XNBR o zadowalającym stopniu usieciowania i znacznej wytrzymałości na rozciąganie gwarantuje nie przekraczająca 40 % mas. zawartość CSM w układzie. Brak zaś istotnego wpływu rodzaju CSM na zachowanie się i właściwości jego mieszanin z XNBR wynika prawdopodobnie ze zbliżonego udziału w zastosowanych CSM reaktywnych w procesach sieciowania grup chlorosulfonowych (1,55—1,20 % mas. Cl związanego w tych grupach) oraz z dużego podobieństwa charakterystyki termodynamicznej użytych CSM i XNBR (zbliżone wartości parametru kohezijnego δ : $\delta_{\text{XNBR}} = 19,6$ [19], $\delta_{\text{CSM29}} = 19,0$; $\delta_{\text{CSM35}} = 19,6$; $\delta_{\text{CSM43}} = 20,2\text{ MPa}^{1/2}$ [20]).

PODSUMOWANIE

Metodą interelastomerowego sieciowania mieszanin karboksylowany kuczuk butadienowo-akrylonitrylowy/chlorosulfonowany polietylen, za pomocą odpo-

wiednio dobranego tlenu lub wodorotlenku metalu (II), uzyskuje się produkt z siecią mostków poprzecznych o budowie — w znacznej części — jonowej. Wpływ na stopień usieciowania oraz właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu otrzymywanych produktów wywierają rodzaj i ilość dodanego środka sieciującego oraz temperatura ogrzewania w toku sieciowania. Natomiast niewielkie znaczenie ma rodzaj (zawartość chloru) zastosowanego chlorosulfonowanego polietyleny. Przedstawione wyniki potwierdzają nowe możliwości wytwarzania niekonwencjonalnych materiałów o interesujących właściwościach użytkowych.

LITERATURA

1. Corish P. J.: rozdz. 12 w „Science and Technology of Rubber” (red. Mark J. E., Erman B., Eirich F. R.), Academic Press, San Diego, New York, Boston 1994.
2. De S. K.: *Adv. Polymer Blends Alloys Technol.* 1993, **4**, 112.
3. Rzymiski W. M.: *Polimery* 1994, **39**, 422.
4. Antony P., De S. K.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 376.
5. Rzymiski W. M., Wolska B.: *Polimery* 2003, **48**, 520.
6. Rzymiski W. M., Wolska B., Wawrzecka A.: *Ann. Pol. Chem. Soc.* 2003, **2**, 146.
7. Wolska B., Rzymiski W. M.: *Polimery* 2004, **49**, 514.
8. Antony P., De S. K.: *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 2001, **C41**, nr 1—2, 41.
9. Rzymiski W. M., Radusch H.-J.: *Polimery* 2005, **50**, 249.
10. Koziół M., Rzymiski W. M.: *Ann. Pol. Chem. Soc.* 2004, **3**, 1015.
11. Koziół M., Rzymiski W. M.: *Polimery* 2005, **50**, 587.
12. Brown H. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1963, **36**, 931.
13. Jenkins D. K., Duck E. W.: rozdz. 15, w: „Handbook of Elastomers. New Development and Technology” (red. Holliday J.). Polysar Ltd., Sarnia 1988.
14. Koziół M., Rzymiski W. M., Maćkowska A.: *e-Polymers* 2006, P-011.
15. Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie w analizie związków organicznych”, WNT, Warszawa 1985.
16. Smejda-Krzewicka A., Rzymiski W. M.: *e-Polymers* 2005, P-073.
17. Smejda-Krzewicka A., Rzymiski W. M.: *Polimery* 2005, **50**, 663.
18. Smejda-Krzewicka A., Rzymiski W. M.: *Polimery* 2006, **51**, 66.
19. Koziół M., Rzymiski W. M.: „Polymerwerkstoffe” 2006, Halle(Saale) 2006, Beitrag P-62.
20. Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Polimery* 2000, **45**, 41; (tłum ang. w *Intern. Pol. Sci. Technol.* 2000, **27**, T/98).