

MAGDALENA KOZIOŁ, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI^{*)}

Politechnika Łódzka

Instytut Polimerów

ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Niekonwencjonalne sieciowanie mieszanin chlorosulfonowanego polietylenu i karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego^{**)}

UNCONVENTIONAL CROSSLINKING OF THE BLENDS OF CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE AND CARBOXYLATED ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER

Summary — Interpolymeric crosslinking of chlorosulfonated polyethylene/carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber blends (CSM/XNBR) (Table 2) with MgO in the presence of stearic acid at temp. 433 K (160 °C) for 30 min has been investigated. Effect of CSM containing various amounts of chlorine bonded (Table 1) on the properties of CSM/XNBR blends was studied as well. Extent of crosslinking was estimated on the basis of determinations of vulcanometric torque (L) (Fig. 1), equilibrium swelling (Q_v) in selected solvents and sol fraction content (fraction soluble in 2-butanone — S) (Tables 3 and 5). It was found that CSM did not undergo crosslinking in given conditions while in the blend with XNBR the interpolymeric reaction of both elastomers occurred. It was confirmed by bounded chlorine values, S and IR analysis (Fig. 2, Table 4). It was observed that degree of CSM bonding with the network depends on its type and content in the blend. Tensile strength (TS_b), elongation at break (E_b) temperature dependence of dynamic loss tangent ($\text{tg}\delta$) and storage modulus (E') (Fig. 3) were determined using dynamic mechano-thermal analysis (DMTA) of cured CSM/XNBR blends. There were found ionic interpolymeric bonds of structure $\sim\text{C-CO-O}^-\text{Mg}^+\text{O-SO}_2\text{-C}\sim$ in cured CSM/XNBR blend [equations (1)—(3)] which gave the blend high mechanical strength and act as chemical compatibilizer.

Key words: chlorosulfonated polyethylene, carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber, blends of elastomers, crosslinking, interpolymeric bonds, mechanical properties.

Większość elastomerów jest niemieszalna w sensie termodynamicznym, tj. na poziomie cząsteczkowym, jest natomiast mieszalna w znaczeniu technologicznym. Mieszalność technologiczna (kompatybilność) elastomerów oznacza, że mieszanina zachowuje swoje właściwości użytkowe i morfologię na różnych etapach jej przetwarzania i użytkowania, bez makroskopowej separacji faz. Poprawę właściwości mechanicznych stosowanych w praktyce mieszanin elastomerów osiąga się zwykle wprowadzając do nich kompatybilizatory. Inny-

mi metodami polepszającymi właściwości mieszanin elastomerów są: kosieciowanie, które przebiega pod wpływem substancji reagujących z jednakową szybkością z każdym ze składników mieszaniny, lub też wykorzystanie zdolności do interpolimerowej reakcji odmiennych grup funkcyjnych w makrocząsteczkach różnych badanych elastomerów. Obie metody prowadzą do zmniejszenia wymiarów mikrofaz, zwiększenia powierzchni i oddziaływań międzyfazowych, a tym samym do poprawy właściwości mechanicznych mieszaniny [1, 2].

W mieszaninach chlorosulfonowanego polietylenu (CSM) z karboksylowanym kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym (XNBR), zaliczanych do samowulkanizujących (samosieciujących) mieszanin elastomerów [3—5], w wyniku reakcji grup karboksylowych z grupa-

^{*)} Autor do którego należy kierować korespondencję, e-mail: rzymski@p.lodz.pl

^{**)} Artykuł przedstawia treść wystąpienia na Konferencji „Materiały polimerowe, Pomerania-Plast 2004”, Międzyzdroje, 2—4 czerwca 2004 r.

mi chlorosulfonowymi powstają interelastomerowe wiązania poprzeczne o budowie $\sim\text{C-CO-O-SO}_2\text{-C}\sim$ i $\sim\text{C-CO-O-C}\sim$. Osiągnięcie wystarczającego stopnia usieciowania takich mieszanin wymaga jednak długiego czasu ogrzewania (>40 min) w wysokiej temperaturze (>440 K), a wytworzone w ten sposób produkty charakteryzują się niezadowalającymi właściwościami mechanicznymi.

Z doniesień literaturowych wynika, że ogrzewanie CSM [6] lub XNBR [7–10] z tlenkami metali (ZnO, MgO lub CaO) prowadzi do usieciowania każdego z tych elastomerów z utworzeniem jonowych węzłów sieci, a usieciowane produkty wykazują dobre właściwości mechaniczne. Zatem należałoby się spodziewać, że zastosowanie tlenku metalu do sieciowania (wulkanizacji) mieszanin XNBR/CSM powinno doprowadzić do utworzenia interelastomerowych węzłów sieci o strukturze multiplietów i klasterów jonowych pełniących funkcję chemicznego kompatybilizatora oraz do produktów o dobrych właściwościach mechanicznych.

Celem pracy było zbadanie, nieopisanej jak dotąd w literaturze, możliwości wykorzystania tlenku magnezu do niekonwencjonalnego, interelastomerowego sieciowania mieszanin CSM/XNBR, zawierających, odpowiednio, chlorosulfonowe i karboksylowe jonogenne grupy boczne oraz scharakteryzowanie właściwości tak wytworzonych wulkanizatów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiotem badań był chlorosulfonowany polietylen „Hypalon” (CSM) firmy DuPont, o różnej zawartości związanego chloru (ogółem i w grupach $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$ — tabela 1) oraz karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (XNBR) zawierający 7 % mas. związanego kwasu „Krynac X 7.50”, firmy Bayer AG.

Tabela 1. Rodzaje zastosowanego w pracy chlorosulfonowanego polietyleny

Nazwa handlowa	Symbol	Zawartość związanego Cl, % mas.	
		ogółem	w grupach $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$
„Hypalon 20”	CSM29	29	1,55
„Hypalon 30”	CSM43	43	1,22
„Hypalon 40”	CSM35	35	1,11

Mieszanki kauczukowe (tabela 2) sporządzano w standardowy sposób w ciągu 6–8 min za pomocą walcarki laboratoryjnej i sieciowano je 12 cz. mas. MgO w obecności 2 cz. mas. kwasu stearynowego; oba produkty krajowej.

Tabela 2. Skład mieszanin CSM/XNBR
Table 2. Compositions of CSM/XNBR blends

Symbol mieszaniny	Rodzaj CSM	Zawartość, cz. mas.	
		CSM	XNBR
A1	CSM29	100	0
A2	CSM29	80	20
A3	CSM29	60	40
A4	CSM29	40	60
A5	CSM29	20	80
A6	CSM29	0	100
B1	CSM35	100	0
B2	CSM35	80	20
B3	CSM35	60	40
B4	CSM35	40	60
B5	CSM35	20	80
B6	CSM35	0	100
C1	CSM43	100	0
C2	CSM43	80	20
C3	CSM43	60	40
C4	CSM43	40	60
C5	CSM43	20	80
C6	CSM43	0	100

Metody badań

Kinetykę sieciowania badano w temp. 433 K (160 °C) za pomocą wulkametry „WG-02” (Metalchem, Gliwice) z oscylującym rotorem według normy PN-ISO 3417:1994. Wulkanizację mieszanek prowadzono w formie stalowej, w prasie; $T = 433$ K, $t = 30$ min. Postęp usieciowania oceniano na podstawie oznaczeń pęcznienia równowagowego (Q_v) w wybranych rozpuszczalnikach, zawartości frakcji żolowej (frakcji rozpuszczalnej w 2-butanonie) oraz stałych elastyczności Mooney’a—Rivlina ($2C_1$).

Właściwości mechaniczne wulkanizatów przy rozciąganiu oznaczano zgodnie z normą PN-ISO 37:1998.

Pomiary metodą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA) wykonywano za pomocą urządzenia „Rheometrics Scientific DMTA V”.

Do analizy spektroskopowej w podczerwieni (IR) wykorzystano spektrofotometr „BIO-RAD 175C” (Niemcy), stosowano błonki grubości do 40 μm , sporządzone metodą prasowania pod ciśnieniem.

Zawartość związanego Cl w próbkach elastomerów oznaczano metodą Schönigera.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zgodnie z oczekiwaniami ogrzewanie XNBR z MgO w obecności kwasu stearynowego prowadzi do usieciowania elastomeru i uzyskania produktu o dużej wytrzymałości (mieszanka B6, tabela 3). Z oznaczeń wulkametrycznych i pęcznienia równowagowego wynika natomiast, że wbrew doniesieniom literaturowym [6] w zastosowanych warunkach nie można usieciować CSM35

Tabela 3. Wybrane właściwości produktów usieciowania mieszanin CSM35/XNBR [$T = 433\text{ K}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]
 Table 3. Selected properties of the products of CSM35/XNBR curing [$T = 433\text{ K}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]

Właściwość ^{a)}	Symbol mieszaniny CSM35/XNBR					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
ΔL_{30} , dNm	0,0	4,3	23	50	71,3	108,3
TS_b , MPa	—	5,6±0,3	11,9±0,2	23,0±1,4	30,2±3,8	41,7±6,3
E_b , %	—	805±5	690±5	610±10	570±15	550±30
Zawartość frakcji rozpuszczalnej (S) w 2-butanonie ^{a)} (ul. mas.): oznaczona (S_e)	1,00	0,64	0,34	0,11	0,05	0,04
teoretyczna (S_t)	1,00	0,81	0,62	0,42	0,23	0,04
Ilość CSM związana z siecią przestrzenną ^{b)} , cz. mas	0	17	28	31	18	—
Zawartość związanego Cl ^{c)} (% mas.): obliczona	—	—	21,0	14,0	7,0	—
oznaczona	—	—	12,5	7,4	7,6	—
Q_v (ml/ml) w: 2-butanonie	—	11,21	7,05	5,53	4,71	3,94
toluenie	—	15,84	7,30	6,26	5,02	2,89
toluenie ^{d)}	—	14,36	7,33	7,56	10,9	4,76

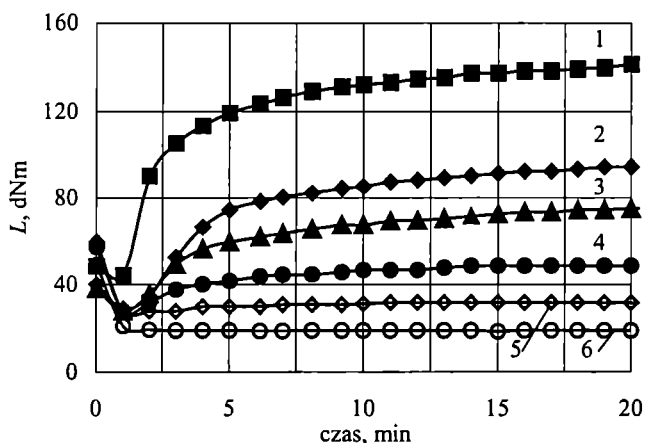
^{a)} ΔL_{30} — przyrost momentu wulkametrycznego po 30 min ogrzewania, TS_b — wytrzymałość na rozciąganie, E_b — wydłużenie względne przy zerwaniu.

^{a)} Skorygowana o zawartość substancji mineralnych w próbce, substancji niekautczukowych zawartych w XNBR oraz we wprowadzonym kwasie stearynowym.

^{b)} Obliczona na podstawie zawartości frakcji rozpuszczalnej w 2-butanonie.

^{c)} Obliczona na podstawie zawartości CSM35 w nieusieciowanej mieszaninie oraz oznaczona w usieciowanych próbkach poddanych wyczerpującej ekstrakcji 2-butanonem.

^{d)} Po działaniu par amoniaku w ciągu 48 h.



Rys. 1. Kinetyka sieciowania mieszanin CSM35/XNBR za pomocą MgO (12 cz. mas.) w obecności kwasu stearynowego (2 cz. mas.) [$T = 433\text{ K}$, ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]; CSM35/XNBR: 1 — B6, 2 — B5, 3 — B4, 4 — B3, 5 — B2, 6 — B1

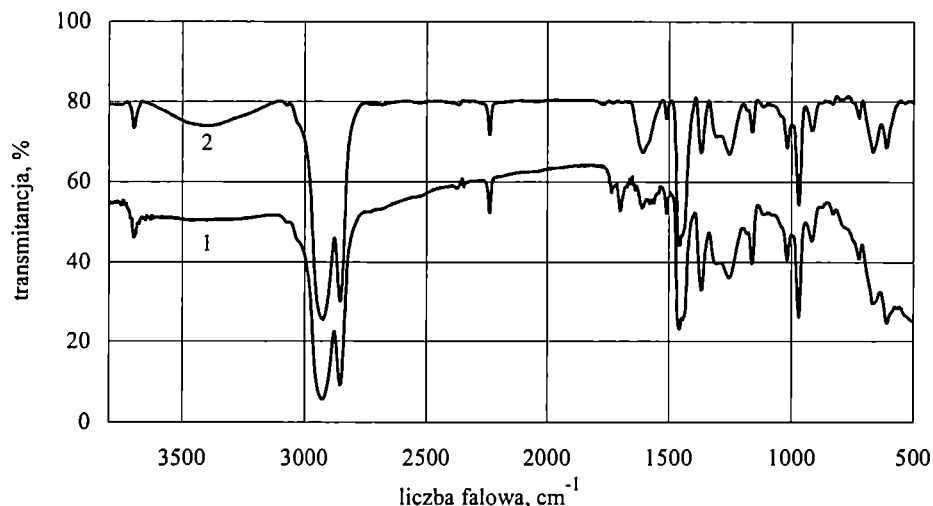
Fig. 1. Kinetics of CSM35/XNBR blends curing with MgO (12 phr) in the presence of stearic acid (2 phr) [$T = 433\text{ K}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]. CSM35/XNBR: 1 — B6, 2 — B5, 3 — B4, 4 — B3, 5 — B2, 6 — B1

za pomocą MgO w obecności kwasu stearynowego (rys. 1). Jest to zapewne związane ze zbyt małym stężeniem grup $\sim\text{SO}_2\text{OH}$, powstających w wyniku hydrolizy grup $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$, z udziałem których następuje sieciowanie MgO.

Na podstawie wartości momentu wulkametrycznego (L) (rys. 1), Q_v , zawartości frakcji rozpuszczalnej w 2-butanonie (S) oraz wytrzymałości na rozciąganie (TS_b) i wydłużenia przy zerwaniu (E_b) stwierdzono, że w wyniku ogrzewania mieszaniny CSM35/XNBR w temp. $160\text{ }^\circ\text{C}$ w obecności MgO i kwasu stearynowego zachodzi inter-

polimerowa reakcja CSM35 z XNBR. Przyrost momentu wulkametrycznego po 20 min ogrzewania (ΔL_{20}) maleje ze zmniejszeniem zawartości CSM35 w mieszaninie w większym stopniu niż wynikałoby to z addytywności, tj. z wartości iloczynu przyrostu momentu jaki wykazuje XNBR podczas sieciowania, i zawartości tego elastomeru w mieszaninie z CSM35. Wprowadzenie CSM35 do XNBR zmniejsza zatem gęstość sieci w stopniu większym niż wynikałoby to z rozcieńczenia XNBR nieaktywnym polimerem. Grupy karboksylowe XNBR uczestniczą zatem nie tylko w reakcjach sieciowania tego elastomeru pod wpływem MgO, ale także w reakcjach z grupami $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$ lub grupami sulfonowymi CSM (utworzonymi w wyniku hydrolizy grup sulfonowych), prowadzącymi do przyłączenia CSM35 do XNBR.

Potwierdzeniem reakcji interpolimerowych CSM35 z XNBR jest wartość S w butanonie rozpuszczającym niezwiązany CSM35, stearynę oraz substancje niekautczukowe zawarte w XNBR. Jak już wspomnieliśmy ogrzewanie CSM35 z MgO nie prowadzi do jego usieciowania, a z porównania wartości S_t i S_e (por. tabela 3) wynika, że podczas ogrzewania mieszanin CSM35/XNBR część wprowadzonego CSM35 wiąże się z XNBR. Ponadto oznaczona na podstawie wartości S zawartość CSM związanego w sieci przestrzennej z XNBR wynosząca 18, 31, 28 i 17 cz. mas. CSM35, odpowiednio w mieszaninie B5, B4, B3 i B2, świadczy o usieciowaniu mieszaniny. Taki sam wniosek wysnuto porównując ilość związanego Cl w usieciowanych próbkach (wynikająca z zawartości Cl w zastosowanym CSM35 i jego udziału w mieszaninie), z zawartością związanego Cl w próbkach poddanych po usieciowaniu wyczerpującej ekstrakcji 2-butanonem.



Rys. 2. Widma w IR mieszaniny B2 przed (krzywa 1) i po usieciowaniu (krzywa 2) za pomocą MgO (12 cz. mas.) w obecności kwasu stearynowego (2 cz. mas.) [T = 433 K (160 °C), t = 30 min]

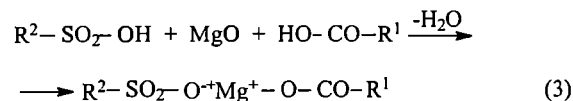
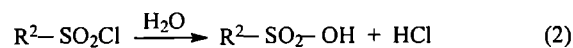
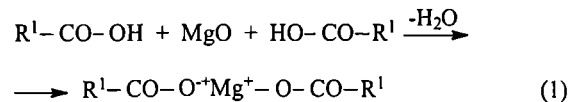
Fig. 2. IR spectra of B2 blend before (1) and after curing (2) with MgO (12 phr) in the presence of stearic acid (2 phr) [T = 433 K (160 °C), t = 30 min]

Wyniki analizy S usieciowanych mieszanin oraz zawartość w nich chloru związanego po ekstrakcji 2-butanonem wskazują, że ogrzewanie mieszanin CSM35/XNBR z MgO prowadzi do usieciowania i interpolimerowego wiązania się elastomerów. Powstające interpolimerowe wiązania poprzeczne mają w większości budowę jonową. Świadczy o tym wyraźny wzrost pęcznienia próbek w toluenie po działaniu par amoniaku, rozkładających jonowe wiązania poprzeczne na drodze amoniolizy. Część wiązań poprzecznych ma inną strukturę, prawdopodobnie $\sim\text{CO-O-OC-}$ i $\sim\text{C-CO-O-SO}_2\text{-C-}$, tj. bezwodnikową, oraz $\sim\text{C-CO-O-C-}$ [3—5, 9].

Potwierdzeniem interpolimerowych reakcji w mieszaninach CSM35/XNBR są badania spektroskopowe IR (rys. 2). Wynika z nich, że ogrzewaniu mieszaniny towarzyszy zmniejszenie intensywności absorpcji pasm przy 1365 i 1165 cm^{-1} , związanych z obecnością grup chlorosulfonowych CSM (drżania asymetryczne i symetryczne grupy $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$ [11, 12]). Rośnie intensywność pasma przy 1600 cm^{-1} (krzywa 2, rys. 2) odpowiadającego drżaniom antysymetrycznym jonu $\sim\text{CO-O}^-$, zanika nato-

miast pasmo przy 1700 cm^{-1} związane z obecnością dimerów grup karboksylowych w nieusieciowanym XNBR. Część niezjonizowanych grup karboksylowych XNBR przekształca się zatem podczas ogrzewania z tlenkiem w jony karboksylowe, zobojętniane jonami Mg^{2+} [równanie (1)]. Zmiana intensywności pasm charakterystycznych dla grup $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$ i $\sim\text{CO-OH}$ potwierdza, że biorą one udział w interpolimerowej reakcji z MgO (tabela 4).

Jednym z etapów sieciowania jest hydroliza grup chlorosulfonowych do sulfonowych, zachodząca w obecności kwasu stearynowego [równanie (2)]. Powstałe w CSM grupy $\sim\text{SO}_2\text{OH}$ oraz obecne w XNBR grupy $\sim\text{CO-OH}$ reagują z MgO, z utworzeniem interpolimerowych wiązań poprzecznych $\sim\text{C-CO-O}^+\text{Mg}^+\text{O-SO}_2\text{-C-}$ i wspólnej sieci przestrzennej [równanie (3)]:



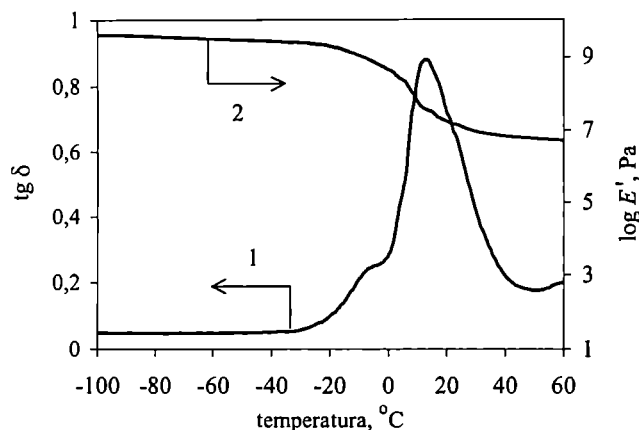
gdzie: R^1 — łańcuch XNBR, R^2 — łańcuch CSM.

Obecność interpolimerowych, w znacznej części jonowych wiązań poprzecznych, wpływa na zależności kąta stratności dynamicznej ($\text{tg}\delta$) od temperatury usieciowanej mieszaniny B4 (rys. 3). Położone w temp. 13 °C (286 K) maksimum $\text{tg}\delta$ jest przesunięte o ok. 9 deg w stronę niższej temperatury w porównaniu z maksimum tej wielkości oznaczonej dla CSM35, a ekstremum w temp. -13 °C (266 K) jest natomiast przesunięte o ok.

T a b e l a 4. Względna intensywność pasm pochłaniania w IR przed i po usieciowaniu mieszaniny B2 za pomocą MgO w obecności stearyny [T = 433 K (160 °C), t = 30 min]

T a b l e 4. Relative intensity of IR absorption bands before and after curing of B2 blend with MgO in the presence of stearic acid [T = 433 K (160 °C), t = 30 min]

Grupy funkcyjne	Pasma cm^{-1}	Względna intensywność pochłaniania pasm:	
		przed usieciowaniem	po usieciowaniu
$\sim\text{SO}_2\text{Cl}_{\text{asym.}}/\text{-(CH}_2\text{)-}$	1365/1458	0,49	0,38
$\sim\text{SO}_2\text{Cl}_{\text{sym.}}/\text{-(CH}_2\text{)-}$	1156/1458	0,34	0,19
$\sim\text{CO-O-}/\text{-(CH}_2\text{)-}$	1600/1458	0,19	0,36



Rys. 3. Zależność kąta stratności $\text{tg}\delta$ (krzywa 1) i modułu zachowawczego (E') (krzywa 2) od temperatury mieszaniny B4 sieciowanej MgO (12 cz. mas.) w obecności kwasu stearynowego (2 cz. mas.) [$T = 433\text{ K}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]

Fig. 3. Temperature dependence of loss tangent ($\text{tg}\delta$) (curve 1) and storage modulus (E') (curve 2) of B4 blend cured with MgO (12 phr) in the presence of stearic acid (2 phr) [$T = 433\text{ K}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]

5 deg w stronę wyższej temperatury w odniesieniu do maksimum $\text{tg}\delta$ XNBR. Stwierdzone przesunięcia położenia maksimum $\text{tg}\delta$ wskazują na częściową mieszalność badanych elastomerów na poziomie segmentalnym.

Na podkreślenie zasługuje duża wartość TS_b usieciowanych mieszanin. Jest ona w przybliżeniu wartością addytywną (por. tabela 3) względem iloczynu wytrzymałości usieciowanego XNBR i jego udziału w mieszaninie. Obserwacja ta jest dodatkowym, pośrednim dowodem kowulkanizacji badanych elastomerów i kompatybilizującego działania powstających interpolimerowych wiązań poprzecznych.

Na podstawie wyników badań kosieciowania mieszanin CSM35/XNBR można się było spodziewać, że

zastosowanie CSM o większej zawartości podatnych na hydrolizę grup $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$ ($>1,11\%$ mas. Cl) doprowadzi do uzyskania wulkanizatów o innych właściwościach, wynikających z większego stopnia przyłączenia CSM do XNBR. Do sporządzenia mieszanek zastosowaliśmy więc CSM43 oraz CSM29, zawierające odpowiednio 1,22 i 1,55 % mas. Cl związanego w grupach chlorosulfonowych.

Ilość CSM35 związanego interpolimerowo z XNBR w sieci przestrzennej zwiększa się wraz z jego udziałem w układzie i osiąga 31 cz. mas. w przypadku mieszaniny B4 (por. tabela 2). Podobnie ilość CSM43 związanego z XNBR zależy od jego udziału w mieszaninie, osiągając wartość 15 i 28 cz. mas. w odniesieniu do mieszaniny C3 i C4 (tabela 5). Fakt wiązania CSM43 z XNBR podczas sieciowania potwierdza malejąca ilość Cl związanego w usieciowanych próbkach, poddanych wyczerpującej ekstrakcji 2-butanonem wraz ze wzrostem zawartości CSM43. Obliczona na tej podstawie ilość CSM43 związanego z XNBR wynosi 20–30 cz. mas. i, w granicach błędów oznaczenia, jest zbliżona do wartości obliczonej na podstawie analizy zawartości frakcji rozpuszczalnej w 2-butanonie.

Podobnie jak w przypadku mieszaniny CSM35/XNBR, także i w mieszaninie CSM43/XNBR znaczna część powstających wiązań poprzecznych ma budowę jonową. Świadczy o tym wzrost pęcznienia w toluenie próbek poddanych spęcznieniu bezpośrednio po usieciowaniu oraz po usieciowaniu i działaniu par amoniaku, powodujących rozkład jonowych wiązań poprzecznych w drodze amonolizy.

Na uwagę zasługuje większa wartość TS_b usieciowanych mieszanin CSM43/XNBR niż w przypadku układu CSM35/XNBR, stwierdzona w odniesieniu do mieszanin zawierających >20 cz. mas. CSM.

Zgodnie z oczekiwaniami podobne właściwości mechaniczne uzyskaliśmy stosując CSM29. Z zamieszczonych w tabeli 6 danych wynika, że w mieszaninie o skła-

T a b e l a 5. Wybrane właściwości produktów usieciowania mieszanin CSM43/XNBR [$T = 433\text{ K}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]; oznaczenia patrz tabela 3

T a b l e 5. Selected properties of the products of CSM43/XNBR blends curing [$T = 433\text{ K}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]. Denotations — see Table 3

Właściwość ^{a)}	Symbol mieszaniny CSM43/XNBR					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
ΔL_{30} , dNm	—	7,8	21,6	43,4	53	108,3
TS_b , MPa	—	17,9±1,9	19,7±2,7	28,3±5,8	30,9±2,5	41,7±6,3
E_b , %	—	785±15	590±35	510±5	485±15	550±30
Zawartość frakcji rozpuszczalnej (S) w 2-butanonie ^{a)} (uł. mas.): oznaczona (S_e)	1,00	0,69	0,47	0,14	0,04	0,04
teoretyczna (S_i)	1,00	0,81	0,62	0,42	0,23	0,04
Ilość CSM związanego z siecią przestrzenną ^{b)} , cz. mas	0	12	15	28	19	—
Zawartość związanego Cl ^{c)} (% mas.): obliczona	—	34,4	25,8	17,2	—	—
oznaczona	—	8,5	12,6	13,2	—	—
Q_v (ml/ml) w: 2-butanonie	—	10,42	6,69	5,56	4,41	3,94
toluenie	—	8,85	6,24	4,91	3,52	2,89
toluenie ^{d)}	—	7,85	6,06	6,86	6,68	4,76

T a b e l a 6. Właściwości mieszanin CSM/XNBR (20/80) usieciowanych MgO (12 cz. mas) w obecności stearyny (2 cz. mas.) [$T = 433\text{ K}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]

T a b l e 6. Properties of CSM/XNBR (20/80) blends cured with MgO (12 phr) in the presence of stearic acid (2 phr) [$T = 433\text{ K}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$), $t = 30\text{ min}$]

Właściwość ^{a)}	XNBR	CSM/XNBR (20/80)		
		A5	B5	C5
ΔL_{30}^a , dNm	108,3	81,3	71,3	53
S_{100} , MPa	5,51	3,64	4,41	5,80
S_{200} , MPa	9,25	6,2	7,3	10,1
S_{300} , MPa	12,6	8,9	10,1	14,1
TS_b , MPa	41,7	35,1	30,2	30,9
E_b , %	550	565	570	485
Ilość przyłączonego CSM, cz. mas.	—	19	18	19

^{a)} S_{100} , S_{200} , S_{300} — naprężenie przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300 %, pozostale symbole — por. tabela 2 i 3.

dzie CSM/XNBR = 20/80 praktycznie cały CSM, niezależnie od zawartości w nim Cl w grupach $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$, wiąże się z XNBR, natomiast wartość TS_b jest tym większa, im więcej Cl związanego w grupach $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$. Potwierdza to istotną rolę grup chlorosulfonowych obecnych w CSM w reakcjach interpolimerowego sieciowania mieszanin tego elastomeru z karboksylowanym kauczukiem nitylowym.

PODSUMOWANIE

Zastosowanie MgO — powszechnie używanego związku w chemii i technologii elastomerów — umożliwiło niekonwencjonalne związanie, niepodatnego na sieciowanie tym tlenkiem, chlorosulfonowanego polietyleny z karboksylowanym kauczukiem butadienowo-

-akrylonitrylowym z utworzeniem sieci przestrzennej zawierającej interelastomerowe wiązania poprzeczne o budowie $\sim\text{C-CO-O}^+\text{Mg}^+\text{O-SO}_2\text{-C}\sim$. Wiązania te tworzą się w reakcji MgO z grupami karboksylowymi XNBR oraz z grupami sulfonowymi CSM, powstającymi w wyniku hydrolizy grup chlorosulfonowych, wspomaganą wprowadzonym do mieszaniny kwasem stearynowym. Właściwości usieciowanych w opisany sposób mieszanin CSM/XNBR zależą w istotny sposób od rodzaju i ilości CSM wprowadzonego do mieszaniny oraz charakteryzują się dużą wartością wytrzymałości na rozciąganie.

LITERATURA

1. Holden G.: „Understanding Thermoplastic Elastomers”, Hanser Publ., Monachium 2000.
2. Rzymiski W. M., Radusch H. J.: *Polimery* 2002, **47**, 229.
3. Mukhopadhyay S., De P. P., De S. K.: *J. Appl. Pol. Sci.* 1991, **43**, 347.
4. Prince A., De S. K.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 377.
5. Rzymiski W. M.: *Polimery* 1994, **39**, 422.
6. Maynard J. T., Johnson P. R.: *Rubber Chem. Technol.* 1963, **36**, 882, 963.
7. Anthony P., De S. K.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 449.
8. Ibarra L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 927.
9. Brown H. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1963, **36**, 931.
10. Prince A., De S. K.: *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.* 2001, **C41**, 41.
11. Dechan J.: „Ultraspektroskopische Untersuchungen an Polymeren”, Akademie Verlag, Berlin 1972.
12. Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie w analizie związków organicznych”, WNT, Warszawa 1985.