

BARBARA WOLSKA, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI

Politechnika Łódzka

Instytut Polimerów

ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

e-mail: rzymski@p.lodz.pl

Zastosowanie generowanych *in situ* kwasów Lewisa do sieciowania elastomerów

USE OF *IN SITU* GENERATED LEWIS ACIDS IN CROSSLINKING OF ELASTOMERS

Summary — New unconventional method of crosslinking of styrene-butadiene rubber (SBR) and epoxidized natural rubber (ENR) was elaborated. To initiate the crosslinking process, Lewis acids generated *in situ* in reaction of acid precursors — chlorosulfonated polyethylene (CSM), differing in chlorine content (CSM — Table 1), and ZnO were used. The following properties of SBR/CSM/ZnO blends were determined: vulcanometric moment (M), equilibrium swelling (Q_v) as well as the content of a fraction soluble in chosen solvents [2-butanone — MEK (Q_v^{MEK}), toluene — TOL (Q_v^{TOL}), or tetrahydrofuran — THF (Q_v^{THF})], the content of chlorine bounded in the blends investigated (Table 6), Mooney—Rivlin elasticity constants ($2C_1^N$) as well as tensile strength (TS_b) (Table 2—4, 7). The effects of the type and amount of CSM (Figs. 2, 3) and ZnO (Fig. 1) as well as SBR/CSM ratio on SBR curing rate and degree were investigated. For comparison, ZnO in SBR/CSM blend was substituted with another oxides: MnO₂, CuO, SnO or Fe₂O₃ (Fig. 8, Table 7). Only in the cases of SnO or Fe₂O₃ acceptable while significantly worse results were obtained. Effect of ZnO content on ENR/CSM blend curing rate and degree has been also determined (Fig 9). Courses of SBR and ENR curing were analyzed using FTIR spectroscopy (Fig. 4 and 10, Table 5), dynamic thermomechanical analysis (DMTA — Fig. 6) and SEM (Fig. 7). SBR curing is a result of its phenyl rings' alkylation with polymeric halide (CSM) and autoalkylation with SBR chains containing 1,2- and 1,4-*cis*-butadiene monomer units, catalyzed with ZnCl₂ formed *in situ* from ZnO and CSM. IR spectra analysis leads to the conclusion that ENR curing is a result of oxirane groups' polymerization also catalyzed with *in situ* formed ZnCl₂.

Key words: styrene-butadiene rubber, epoxidized natural rubber, chlorosulfonated polyethylene, zinc oxide, unconventional curing, Lewis acids generated *in situ*, zinc chloride.

Aprotonowe kwasy Lewisa stosuje się w chemii i technologii elastomerów, m.in. do inicjowania polimeryzacji izobutyleny lub jego kopolimeryzacji z izoprenem, jako katalizatory sieciowania kauczuków butylo-owych żywicami fenolowo-formaldehidowymi [1] oraz w sieciowaniu halogenowanych kauczuków butylo-owych [2]. W drugiej połowie XX wieku zajęto się zagadnieniem sieciowania kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) wybranymi kwasami Lewisa — halogenkami metali, w tym ZnCl₂ [3—5]. Stwierdzono, że w powstałych sieciach przestrzennych obecne są węzły

kompleksowe złożone z ZnCl₂ stanowiącego rdzeń i grup nitrylowych jako ligandów.

Bezpośrednie stosowanie halogenków metali (kwasów Lewisa) w charakterze substancji sieciujących wiąże się jednak z trudnościami wynikającymi z ich dużej reaktywności już w temperaturze sporządzania i przetwarzania mieszanek kauczukowych oraz higroskopijności i podatności na hydrolizę. Powstający w następstwie hydrolizy HCl może powodować korozję metalowych powierzchni urządzeń przetwórczych i form wulkanizacyjnych oraz porowacenie produktów usieciowania.

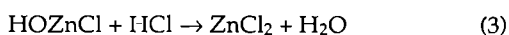
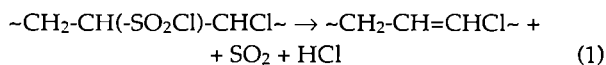
Dotychczas nie badano możliwości generowania aprotonowych kwasów Lewisa w środowisku polimeru (*in situ*), w reakcji odpowiednio dobranych prekursorów, w tym polimerycznego halogenku, oraz wykorzystania tak wytwarzanych kwasów do sieciowania elastomerów. Zaletą takiego sposobu byłaby możliwość kontrolowania szybkości powstawania i stężenia kwasu, a tym samym szybkości i stopnia usieciowania elastomeru. Wskazują na to wyniki badania sieciowania kauczuków chlorobutyloowych tlenkami metali [2], a także nasze badania sieciowania NBR żywicą chlorokauczukową w obecności ZnO [6, 7] oraz uwodornionego kauczuku nitrylowego (HNBR) za pomocą chlorosulfonowanego polietylenu (CSM) w obecności związków cynku [8, 9].

Do sieciowania kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) wykorzystuje się reaktywność wiązań podwójnych $>C=C<$ oraz grup α -metylenowych obecnych w jego łańcuchu głównym i w bocznych grupach winylowych, tj. w merach butadienowych o addycji 1,2. Nie uwzględniano przy tym możliwości sieciowania SBR w wyniku alkilowania pierścieni styrenowych w reakcji Friedla—Craftsa, katalizowanej kwasami Lewisa. Podobnie, nie rozważano możliwości sieciowania epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR) na drodze inicjowanej kwasami Lewisa polimeryzacji grup oksiranowych, co w świetle znanych metod utwardzania żywic epoksydowych [10] wydaje się możliwe.

W obecnej pracy przedstawiamy wyniki badań niekonwencjonalnego sieciowania SBR metodą alkilowania pierścieni styrenowych w reakcji Friedla—Craftsa katalizowanej generowanymi *in situ* kwasami Lewisa oraz wykorzystania tych kwasów do sieciowania ENR.

Na podstawie analizy ogólnych zależności szybkości i wydajności alkilowania pierścieni fenyloowych w reakcji Friedla—Craftsa od stężenia i rodzaju katalizatora oraz warunków prowadzenia reakcji [11, 12] oczekiwaliśmy, że postęp i szybkość sieciowania SBR proponowaną metodą zależą przede wszystkim od zawartości i rodzaju prekursorów kwasu Lewisa.

Wiadomo, że podczas ogrzewania mieszaniny CSM/ZnO, w wyniku dehydrohalogenacji CSM i późniejszych reakcji HCl z ZnO [13], powstaje $ZnCl_2$:



Kierując się tymi przesłankami oraz wynikami wcześniejszych badań niekonwencjonalnego sieciowania HNBR [8, 9], jako prekursorzy kwasu Lewisa wybraliśmy CSM oraz tlenek cynku. Założyliśmy, że w omawianym przypadku CSM powinien pełnić jednocześnie rolę donora jonów chlorkowych i czynnika alkilującego SBR.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań zastosowano kauczuk SBR „Ker 1502” (firma Chemiczna Dwory SA) oraz dwa gatunki ENR, mianowicie „Epoxyprene 25” i „Epoxyprene 50” (oznaczone dalej symbolami ENR25 i ENR50) o stopniu epoksydowania, odpowiednio, 25 i 50 % mol. (producent firma Kumpulan Guthrie Derhad, Malesja).

Prekursory kwasów Lewisa (donory jonów chlorkowych) stanowiły rozmaite typy CSM (firmy DuPont) różniące się całkowitą zawartością związanego chloru i zawartością reaktywnego chloru w grupach chlorosulfonowych ($-SO_2Cl$), o symbolach CSM24, CSM29, CSM35 i CSM43 (tabela 1).

Tabela 1. Charakterystyka CSM
Table 1. Characteristics of CSM

Typ CSM	Zawartość chloru związanego, % mas.		Symbol
	całkowita	w grupach $-SO_2Cl$	
„Hypalon 45”	24	1,10	CSM24
„Hypalon 20”	29	1,55	CSM29
„Hypalon 40”	35	1,10	CSM35
„Hypalon 30”	43	1,20	CSM43

Tlenki cynku, cyny(II), miedzi(II), żelaza(III) i manganu(IV) (firmy Aldrich Chem. Co.) były akceptorami jonów chlorkowych.

Z wymienianych materiałów sporządzano mieszanki oraz wulkanizaty w sposób opisany i stosowany w naszych wcześniejszych publikacjach [7, 9, 14].

Metodyka badań

Oznaczano moment wulkametryczny, pęcznienie równowagowe i zawartość ekstraktu w wybranych rozpuszczalnikach, zawartość związanego Cl, zależność naprężenie-odkształcenie oraz stałe elastyczności Mooney’a—Rivlina $2C_1^N$, a także właściwości mechaniczne przy rozciąganiu. Badania te prowadzono w sposób opisany już w naszych cytowanych powyżej publikacjach [7, 9, 14].

Widma FT-IR błonek mieszanek i wulkanizatów (grubość $<30 \mu m$), otrzymanych metodą prasowania pod ciśnieniem, wykonywano za pomocą spektrometru „BIO-RAD 175C”. Morfologię przelomów elastomerów w stanie szklistym badano metodą SEM stosując mikroskop elektronowy „Jeol 35C”. Dynamiczną analizę termomechaniczną (DMTA) przeprowadzono przy użyciu aparatu „Rheometrics Scientific DMTA V” z oprogramowaniem RSI Orchestrator. Pomiary kąta rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS) w mieszaninach elastomerów z ZnO przed i po ich ogrzewaniu wykonano za

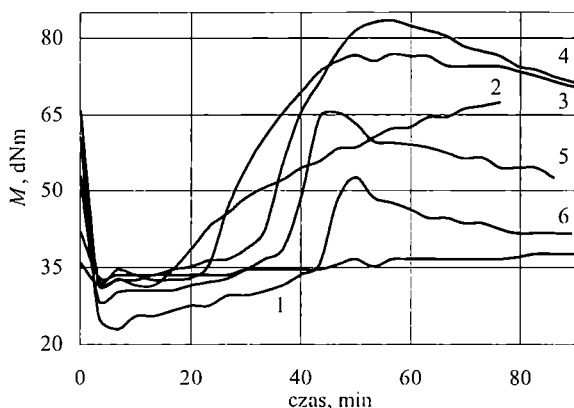
pomocą dyfraktometru proszkowego firmy Siemens D5000 z oprogramowaniem „Diffrac AT w.3” i „Eva w.3.09”.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Sieciowanie SBR

Wpływ zawartości ZnO

Na pierwszym etapie badań użyto CSM o największej zawartości Cl związanego ogółem, czyli CSM43. Ogrzewaniu mieszaniny SBR/CSM43 (85/15 mas.) w $T = 413$ K towarzyszy sieciowanie dopiero po wprowadzeniu do niej ZnO. Na podstawie wartości przyrostu momentu wulkametrycznego (ΔM), stałych elastyczności $2C_1^N$ Mooney'a—Rivlina oraz pęcznienia równowagowego w butan-2-onie (Q_v^{MEK}) (rys. 1, tabela 2) wynika, że w przypadku zawartości ZnO 4—8 cz./100 cz. CSM43 (tutaj i dalej cz. oznaczają części masowe) w mie-



Rys. 1. Wpływ zawartości ZnO na moment wulkametryczny (M) mieszaniny SBR/CSM43 (85/15) w $T = 413$ K; zawartość ZnO (cz./100 cz. CSM43): 1 — 0; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 8; 6 — 10

Fig. 1. Effect of ZnO content on vulcanometric moment (M) of SBR/CSM43 blend (85/15) at $T = 413$ K. ZnO content (parts/100 parts of CSM43): 1 — 0; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 8; 6 — 10

T a b e l a 2. Wpływ zawartości ZnO w mieszaninie SBR/CSM43 (85/15) na właściwości SBR usieciowanego w $T = 413$ K

T a b l e 2. Effect of ZnO content in SBR/CSM43 (85/15) blend on the properties of SBR cured at $T = 413$ K

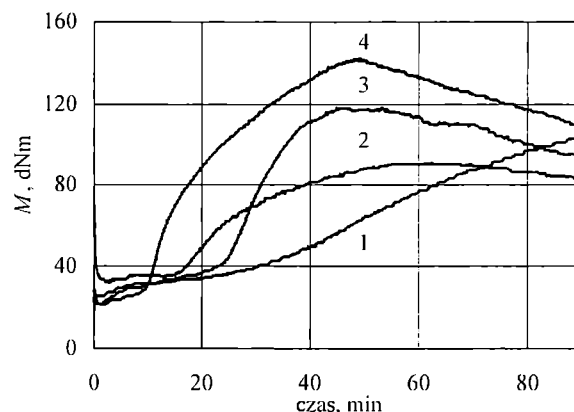
Zawartość ZnO cz./100 cz. CSM	Czas sieciowania min	ΔM_L dNm	$2C_1^N$ MPa	Q_v^{MEK} ml/ml	$TS_b^{*)}$ MPa
0	45	3	—	—	—
2	45	27	0,041	2,35	2,0
4	50	45	0,090	1,90	6,0
6	50	49	0,145	1,67	6,7
8	45	37	0,095	1,77	6,8
10	50	29	—	—	—

*) TS_b — wytrzymałość na rozciąganie.

szaninie obserwuje się zadowalający postęp i szybkość sieciowania oraz szerokie plateau. Wprowadzenie więcej niż 8 cz. ZnO/100 cz. CSM prowadzi do zmniejszenia osiąganego stopnia usieciowania oraz silnej rewersji.

Wpływ rodzaju CSM

Zgodnie z oczekiwaniami, rodzaj CSM jako prekursora kwasu Lewisa wyraźnie wpływa na szybkość i stopień usieciowania SBR (rys. 2, tabela 3). W mieszaninie o stosunku masowym SBR/CSM = 85/15 i zawartości 6 cz. ZnO/100 cz. CSM wystarczający stopień usieciowania SBR osiąga się w przypadku CSM o największej zawartości Cl związanego w grupach $-SO_2Cl$ (CSM29) lub o największej zawartości Cl związanego ogółem (CSM43). Szybkość i stopień usieciowania nie są zadowalające w przypadku zastosowania CSM24. Obserwacje te wskazują na istotną rolę Cl związanego labilnie w CSM (w grupach $-SO_2Cl$ oraz z atomami węgla w po-



Rys. 2. Wpływ rodzaju CSM na moment wulkametryczny (M) mieszaniny SBR/CSM (85/15) w $T = 423$ K w obecności 6 cz. ZnO/100 cz. CSM; rodzaj CSM: 1 — CSM24; 2 — CSM29; 3 — CSM35; 4 — CSM43

Fig. 2. Effect of CSM type on vulcanometric moment (M) of SBR/CSM blend (85/15) at $T = 423$ K, in the presence of 6 parts of ZnO/100 parts of CSM. CSM type: 1 — CSM24; 2 — CSM29; 3 — CSM35; 4 — CSM43

T a b e l a 3. Wpływ rodzaju CSM w mieszaninie SBR/CSM (85/15) na właściwości SBR usieciowanego w $T = 423$ K, w obecności 6 cz. ZnO/100 cz. CSM

T a b l e 3. Effect of CSM type in SBR/CSM (85/15) blend on the properties of SBR cured at $T = 423$, in the presence of 6 parts ZnO/100 parts CSM

Rodzaj CSM	Czas sieciowania, min	ΔM_L dNm	$2C_1^N$ MPa	$Q_v^{TOL^{*)}$ ml/ml	TS_b MPa
CSM24	50	26	—	31,80	1,62
CSM29	50	120	0,304	4,70	4,12
CSM35	50	97	0,101	8,50	3,48
CSM43	50	50	0,334	4,24	7,25

*) Q_v^{TOL} — pęcznienie równowagowe w toluenie.

zycji β względem tej grupy [11]) w generowaniu $ZnCl_2$, a tym samym w sieciowaniu SBR.

Wpływ stosunku SBR/CSM43

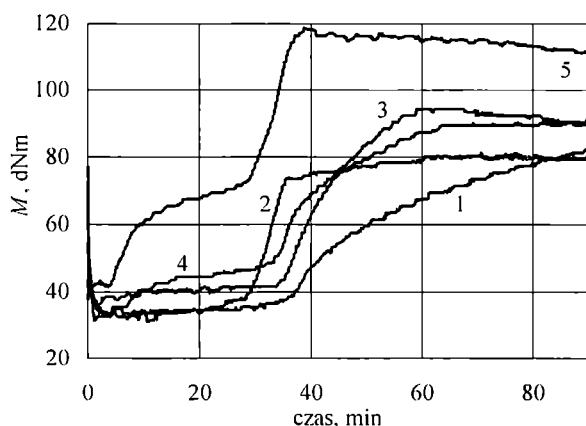
O roli kwasu Lewisa w omawianych reakcjach świadczy także wpływ stosunku SBR/CSM43 w mieszaninie na szybkość i postęp sieciowania SBR. W przypadku zawartości 6 cz. $ZnO/100$ cz. CSM43 i stosunku SBR/CSM43 $\leq 87,5/12,5$ (czyli ≤ 7) uzyskuje się wystarczającą szybkość sieciowania oraz brak rewersji. Świadczą o tym wyniki oznaczeń pęcznienia, stałych elastyczności oraz innych właściwości usieciowanej mieszaniny (rys. 3, tabela 4). Na uwagę zasługuje znaczna (7—9 MPa) wytrzymałość na rozciąganie usieciowanego elas-

tomeru, co jest niemożliwe do osiągnięcia w przypadku nienapełnionego i konwencjonalnie usieciowanego SBR.

T a b e l a 4. Wpływ stosunku SBR/CSM43 w mieszaninie na właściwości SBR usieciowanego w $T = 413$ K w obecności 6 cz. $ZnO/100$ cz. CSM

T a b l e 4. Effect of SBR/CSM43 blend ratio on the properties of SBR cured at $T = 413$ K, in the presence of 6 parts $ZnO/100$ parts CSM

Stosunek SBR/CSM43	Czas sieciowania, min	ΔM_L , dNm	$2C_1^N$, MPa	Q_{10}^{MEK} , ml/ml	TS_b , MPa
90/10	60	34	0,079	2,17	5,0
87,5/12,5	60	44	0,128	1,73	4,4
85/15	60	54	0,154	1,49	7,4
82,5/17,5	60	59	0,329	1,33	9,5
80/20	60	73	0,271	1,17	7,6



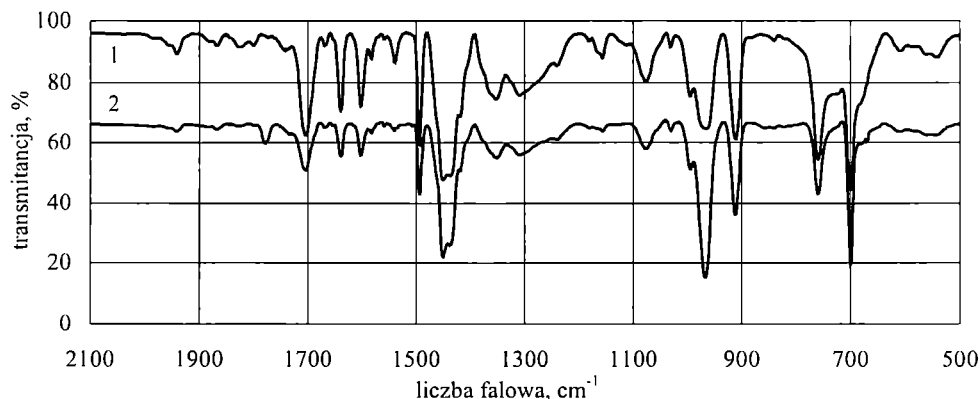
Rys. 3. Wpływ zawartości CSM43 w mieszaninie SBR/CSM43 na jej sieciowanie w $T = 413$ K w obecności 6 cz. $ZnO/100$ cz. CSM43; stosunek SBR/CSM43: 1 — 90/10; 2 — 87,5/12,5; 3 — 85/15; 4 — 82,5/17,5; 5 — 80/20

Fig. 3. Effect of CSM43 content in SBR/CSM43 blend on its curing at 413 K, in the presence of 6 parts of $ZnO/100$ parts of CSM43. SBR/CSM43 ratio: 1 — 90/10; 2 — 87.5/12.5; 3 — 85/15; 4 — 82.5/17.5; 5 — 80/20

Analiza FT-IR

Ogrzewaniu mieszanin SBR/CSM/ ZnO towarzyszy zmniejszenie intensywności pochłaniania pasm przy 1309 i 1352 cm^{-1} (drżania rozciągające w grupie $-SO_2Cl$ [15]), 1493 i 1639 cm^{-1} (boczne grupy winylowe — mery 1,2-butadienowe) oraz 758 cm^{-1} (mery butadienowe 1,4-*cis*), a także wzrost intensywności pochłaniania pasma przy 967 cm^{-1} (mery butadienowe 1,4-*trans* [16]) oraz zmiany intensywności pasm pochłaniania w obszarze 1700 — 1940 cm^{-1} , w tym pojawienie się nowego pasma absorpcji przy 1777 cm^{-1} (obszar charakteryzujący typ podstawienia w pierścieniu fenyłowym [17]) — rys. 4. Takich efektów nie stwierdzono w przypadku ogrzewania mieszaniny SBR/CSM nie zawierającej ZnO .

Zmiany intensywności pochłaniania wybranych pasm absorpcji względem intensywności pochłaniania pasma odniesienia przy 1450 cm^{-1} (drżania C-H w grupach $-CH_2-$ merów butadienowych i styrenowych) zawiera tabela 5. Z ich analizy wynika, że ogrzewanie mieszaniny SBR/CSM/ ZnO prowadzi do zmniejszenia stę-



Rys. 4. Widmo IR mieszaniny SBR/CSM43/ ZnO przed (1) i po usieciowaniu (2) w $T = 413$ K (SBR/CSM43 = 85/15 mas.; 4 cz. $ZnO/100$ cz. CSM43)

Fig. 4. IR spectra of SBR/CSM43/ ZnO blend, uncured (1) and cured (2) at $T = 413$ K (SBR/CSM43 = 85/15, 4 parts of $ZnO/100$ parts of CSM43)

Tabela 5. Względna intensywność pasm absorpcji w widmie IR przed i po usieciowaniu mieszaniny SBR/CSM43 (85/15) w obecności 4 lub 6 cz. ZnO/100 cz. CSM [pasma odniesienia: 1450 cm^{-1} (grupy $-\text{CH}_2-$)]

Tabela 5. Relative intensities of absorption bands in IR spectra of SBR/CSM43 (85/15) blends before and after curing, in the presence of 4 or 6 parts ZnO/100 parts CSM [reference band: 1450 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$ groups)]

Pasma badane		Względna intensywność pochłaniania			
		przed usieciowaniem		po usieciowaniu	
grupa	liczba falowa cm^{-1}	4 cz. ZnO	6 cz. ZnO	4 cz. ZnO	6 cz. ZnO
pierścień styrenowy -CH=CH- (cis) -CH=CH- (trans) Cl-SO ₂ - Cl-SO ₂ - CH ₂ =CH- CH ₂ =CH-	688	1,07	1,07	1,06	1,12
	758	0,94	0,83	0,55	0,66
	967	0,64	0,70	1,17	1,14
	1309	1,07	0,38	0,24	0,22
	1352	0,44	0,42	0,26	0,26
	1493	0,76	0,80	0,53	0,54
	1639	0,52	0,50	0,24	0,31
podstawienie w pierścieniu fenylovym	1703	0,79	0,70	0,46	0,43
	1741	0,12	0,09	—	—
	1777	—	—	0,18	0,15
	1800	0,07	0,09	—	—
	1866	0,09	0,09	0,04	0,03
1940	0,16	0,09	0,06	0,06	

zenia grup chlorosulfonowych w CSM, bocznych grup winylowych oraz merów 1,4-*cis*-butadienowych. Podobny wniosek wypływa z analizy zmian intensywności pochłaniania tych pasm odniesionych do intensywności pochłaniania pasma przy 688 cm^{-1} (drżania C-H w pierścieniu fenylovym merów styrenowych). Uprawniony jest zatem wniosek, że część grup $-\text{SO}_2\text{Cl}$ w CSM rozpada się z utworzeniem HCl, a następnie ZnCl_2 [równania (1)–(3)], a powstający ZnCl_2 katalizuje alkilowanie pierścieni styrenowych. Czynnikiem alkilującym są boczne grupy winylowe i mery 1,4-*cis*-butadienowe SBR oraz polimeryczny halogenek, tj. podstawione chlorem mery etylenowe CSM.

Zmiany intensywności pasm pochłaniania promieniowania podczerwonego w obszarze 1700–1940 cm^{-1} potwierdzają alkilowanie pierścieni styrenowych, prawdopodobnie w pozycji 4 oraz 3 i 5. Powstawanie wiązań poprzecznych w mieszaninie SBR/CSM/ZnO można zatem wiązać z międzycząsteczkowym alkilowaniem pierścieni fenylovych polimeryczną olefiną (autoalkilowanie z udziałem merów butadienowych 1,2- oraz, prawdopodobnie, 1,4-*cis*), a także z międzycząsteczkowym, interpolimerowym alkilowaniem tychże pierścieni polimerycznym halogenkiem, tj. CSM.

Zwiększenie intensywności pochłaniania pasma przy 967 cm^{-1} oraz zmniejszenie intensywności pasma przy 758 cm^{-1} wskazuje, że część merów 1,4-*cis*-butadienowych uczestniczy nie tylko w alkilowaniu pierścieni, lecz także ulega izomeryzacji do postaci 1,4-*trans*. Nie

można także wykluczyć udziału merów 1,4-*cis* w katalizowanych przez ZnCl_2 reakcjach prowadzących do utworzenia struktur cyklicznych i policyklicznych [18]. Cyklizacja SBR i dealkilacja podstawionych wcześniej pierścieni fenylovych w SBR są prawdopodobnymi przyczynami rewersji sieciowania, obserwowanej w warunkach długotrwałego ogrzewania mieszanin SBR/CSM zawierających większą niż optymalna ilość ZnO lub CSM oraz mniejszego stopnia usieciowania SBR ogrzewanego w $T > 423$ K.

Przemiany ZnO podczas ogrzewania mieszanin SBR/CSM/ZnO

Utworzenie ZnCl_2 potwierdzają wyniki oznaczeń związanego Cl w poddanych wyczerpującej ekstrakcji heksanem lub acetonem próbkach SBR/CSM43/ZnO przed i po usieciowaniu (tabela 6). Aceton rozpuszcza niekautczukowe składniki zawarte w handlowych SBR i CSM wchodzących w skład usieciowanej mieszaniny SBR/CSM/ZnO, frakcję zolową CSM oraz powstały ZnCl_2 , natomiast heksan rozpuszcza tylko wspomniane

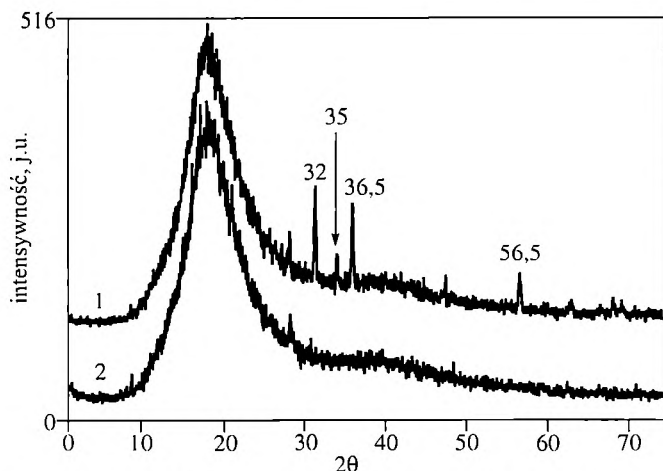
Tabela 6. Zawartość chloru związanego w mieszaninie SBR/CSM43 (82,5/17,5) przed i po usieciowaniu w obecności 6 cz. ZnO/100 cz. CSM

Tabela 6. Bound chlorine content in SBR/CSM43 (82.5/17.5) blend before and after curing; 6 parts ZnO/100 parts CSM

Mieszanina SBR/CSM43/ZnO	Zawartość Cl, % mas.
Niesieciowana — wartość obliczona	7,52
Niesieciowana, oczyszczona w wyniku ekstrakcji heksanem — wartość oznaczona	7,35
Usieciowana, oczyszczona w wyniku ekstrakcji acetonem — wartość oznaczona	6,45
Usieciowana, oczyszczona w wyniku ekstrakcji heksanem — wartość oznaczona	7,37

niekautczukowe składniki oraz frakcję zolową SBR. Oznaczona ilość substancji ekstrahowanych acetonem jest znacznie mniejsza niż wynikałoby to z zawartości CSM w niesieciowanej mieszaninie (7,54 i 17,32 % mas., gdy stosunek SBR/CSM43 w mieszaninie wynosi 82,5/17,5 i zawartość ZnO jest równa 6 cz./100 cz. CSM). Podobnie, zawartość substancji ekstrahowanych heksanem z usieciowanej mieszaniny jest niewielka (<4,5 % mas.) i nie przekracza wartości wynikającej z zawartości substancji niekautczukowych obecnych w SBR i CSM. Porównanie obliczonej i oznaczonej zawartości substancji ekstrahowanych wspomnianymi rozpuszczalnikami oraz zawartości związanego Cl w badanych próbkach pozwalają na stwierdzenie, że podczas ogrzewania mieszaniny SBR/CSM/ZnO z części ZnO powstaje ZnCl_2 oraz następuje interpolimerowe wiązanie się CSM z SBR. Jest to jeden z etapów niekonwencjonalnego sieciowania SBR w wyniku alkilowania jego pierścieni fenylovych.

O przemianach ZnO zachodzących w obecności CSM podczas ogrzewania zdyspergowanej w elastomerze mieszaniny ZnO/CSM (10 cz. ZnO/100 cz. CSM) świad-



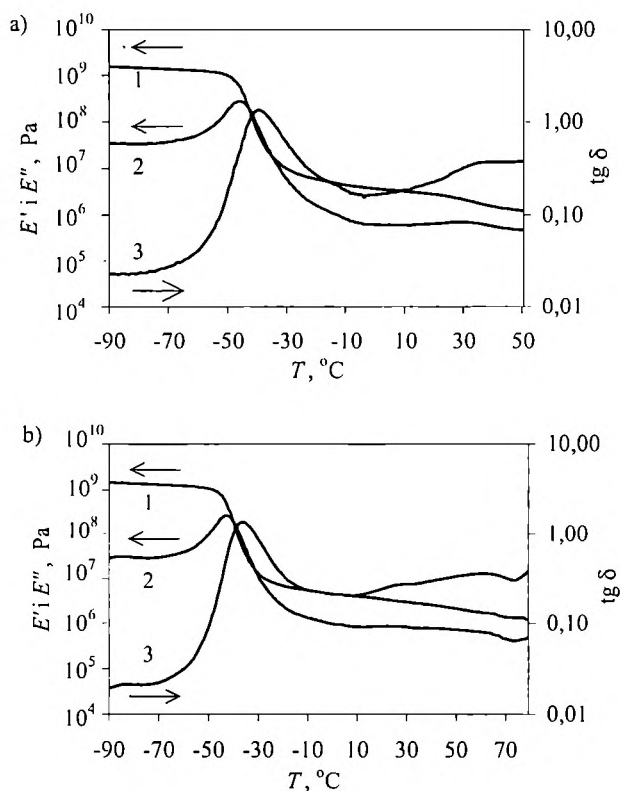
Rys. 5. Dyfraktogram WAXS mieszaniny HNBR/CSM43 (90/10) zawierającej 10 cz. ZnO/100 cz. CSM43 przed (1) i po usieciowaniu (2) w $T = 443$ K

Fig. 5. WAXS diffraction patterns of HNBR/CSM43 (90/10) blend, containing 10 parts of ZnO/100 parts of CSM43, before (1) and after curing (2) at $T = 443$ K

czy także zanik części charakterystycznych dla ZnO maksimów dyfrakcyjnych rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS) o wartości kąta $2\theta = 32; 35; 36,5$ oraz $56,5^\circ$ po ogrzaniu układu HNBR/CSM43/ZnO (rys. 5).

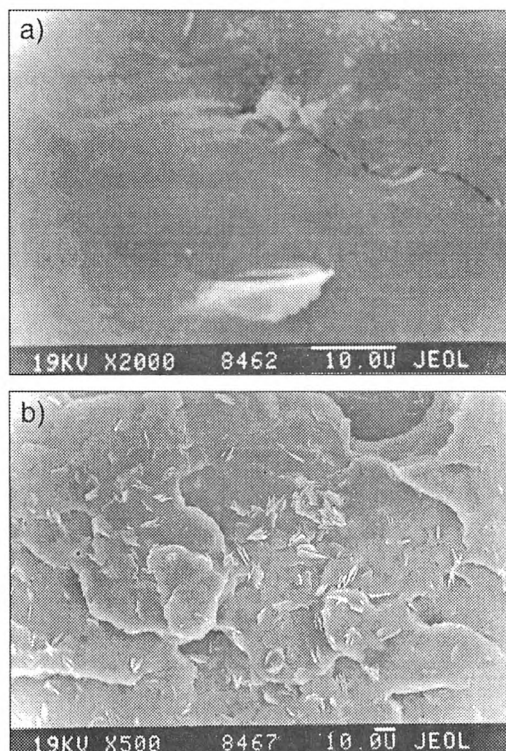
Morfologia mieszanin SBR/CSM

Wyniki analizy metodą DMTA (rys. 6) wskazują na dobrą mieszalność SBR z CSM43 w badanym przedziale ich udziału w mieszaninach. Usieciowanie powoduje je-



dynie pewne zwężenie szerokości przedziału głównego przejścia relaksacyjnego [obszar ekstremalnych zmian modułu rozproszenia (E'') oraz kąta stratności mechanicznej ($\text{tg } \delta$)] bez istotnej zmiany przedziału temperatury, w której występują maksima obu tych wielkości.

Fraktogramy SEM potwierdzają dobrą mieszalność składników w nieusieciowanych mieszaninach SBR z CSM43 (rys. 7) i CSM35 oraz niezadowalającą w przypadku CSM29. Ogrzewanie tych mieszanin w obecności ZnO, połączone z sieciowaniem SBR, poprawia mieszalność składników. Metoda SEM potwierdza zatem interpolimerowe reakcje sieciowania zachodzące podczas ogrzewania mieszanin SBR/CSM/ZnO. Na zdjęciach fraktogramów ogrzewanych mieszanin



Rys. 7. Fraktogramy SEM mieszaniny SBR/CSM43 (85/15) zawierającej 6 cz. ZnO/100 cz. CSM43 przed (a) i po usieciowaniu (b); $t = 50$ min, $T = 423$ K

Fig. 7. SEM fractographs of SBR/CSM43 (85/15) blend, containing 6 parts of ZnO/100 parts of CSM43, uncured (1) and cured (2) at 423 K for 50 min

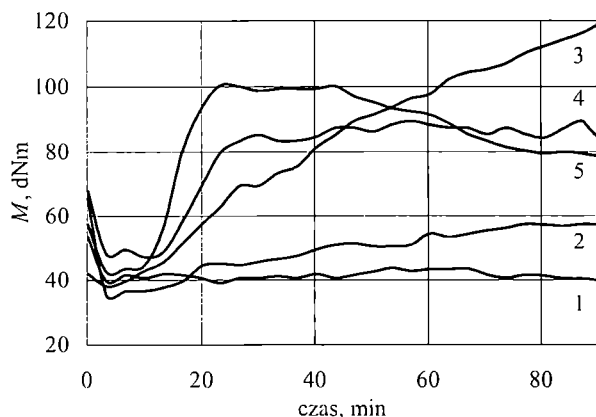
Rys. 6. Zależność E' , E'' oraz $\text{tg } \delta$ od temperatury mieszaniny SBR/CSM43 (85/15) przed (a) i po usieciowaniu (b) w $T = 413$ K w obecności 6 cz. ZnO/100 cz. CSM43. 1 — E' ; 2 — E'' ; 3 — $\text{tg } \delta$

Fig. 6. Temperature dependence of E' , E'' and $\text{tg } \delta$ for SBR/CSM43 (85/15) blend before (1) and after curing (2) at $T = 413$ K, in the presence of 6 parts of ZnO/100 parts of CSM43. 1 — E' ; 2 — E'' ; 3 — $\text{tg } \delta$

SBR/CSM43/ZnO widoczne są ziarna nowej fazy stałej (rys. 7b), nieobecne w przełomach mieszanin przed ogrzewaniem, a także w przełomach tych mieszanin usieciowanych i następnie poddanych ekstrakcji acetonem. Ze względu na nierozpuszczalność polarnego $ZnCl_2$ w niepolarnym SBR oraz na bardzo dobrą rozpuszczalność $ZnCl_2$ w acetonie [19] można przyjąć, że owe ziarna fazy stałej są kryształkami $ZnCl_2$.

Wpływ innych tlenków metali na sieciowanie SBR

Jak już wcześniej wspomnieliśmy, szybkość i wydajność alkilowania w reakcji Friedla—Craftsa zależą od rodzaju kwasu Lewisa zastosowanego jako katalizator [11, 12]. Spodziewaliśmy się zatem odmiennej szybkości sieciowania mieszaniny SBR/CSM w przypadku użycia innych niż ZnO tlenków metali jako akceptorów HCl. Z oznaczeń wulkametrycznych, pęcznienia równowagowego oraz stałych elastyczności (rys. 8, tabela 7) wynika, że wystarczającą szybkość i postęp usieciowania SBR obserwuje się stosując SnO i Fe_2O_3 zamiast ZnO. Jakościowa zależność szybkości i stopnia usieciowania od



Rys. 8. Wpływ rodzaju tlenku metalu na moment wulkametryczny (M) mieszanin SBR/CSM29 (85/15) zawierających 6 cz. tlenku metalu/100 cz. CSM29 w $T = 423$ K. 1 — MnO_2 ; 2 — CuO ; 3 — SnO ; 4 — Fe_2O_3 ; 5 — ZnO

Fig. 8. Effect of metal oxide type on vulcanometric moment (M) of SBR/CSM29 (85/15) blend, containing 6 parts of metal oxide/100 parts of CSM29, at $T = 423$ K. 1 — MnO_2 ; 2 — CuO ; 3 — SnO ; 4 — Fe_2O_3 ; 5 — ZnO

składu mieszaniny SBR/CSM29 oraz od zawartości w niej Fe_2O_3 lub SnO jest taka sama jak w przypadku stosowania ZnO. Dodawanie CuO lub MnO_2 nie daje natomiast zadowalających rezultatów.

Pośrednim, dodatkowym dowodem na powstawanie $ZnCl_2$ i jego udziału w sieciowaniu SBR omawianą metodą jest zmniejszenie szybkości i stopnia usieciowania elastomeru po wprowadzeniu MgO do mieszaniny SBR/CSM/ZnO. Jest to związane z przekształcaniem części powstającego $ZnCl_2$ w $MgCl_2$, co stwierdzono w [1, 2] podczas sieciowania kauczuku chloroprenowego oraz chlorobutylowego tymi tlenkami.

Tabela 7. Wpływ zawartości tlenku żelaza(III) i cyny(II) w mieszaninie SBR/CSM29 (85/15) na właściwości usieciowanego SBR

T a b l e 7. Effect of iron(III) and tin(II) oxides contents in SBR/CSM29 (85/15) blends on the properties of cured SBR

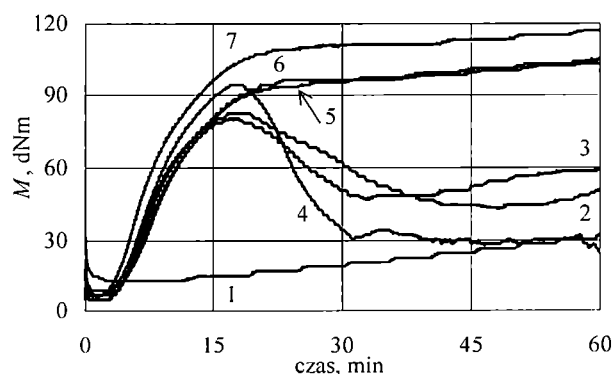
Rodzaj i zawartość tlenku metalu	Temperatura sieciowania, K	Czas sieciowania min	ΔM_L dNm	$2C_1^N$ MPa	$Q_v^{THF^*)}$ ml/ml
Fe_2O_3 ; 1,8 cz.	443	15	22,5	0,242	9,07
Fe_2O_3 ; 3,0 cz.	443	15	22,3	0,340	8,73
SnO ; 2,0 cz.	423	30	24,9	0,192	12,30
SnO ; 2,5 cz.	423	30	29,2	0,285	11,40

^{*)} Q_v^{THF} — pęcznienie równowagowe w tetrahydrofuranie.

Sieciowanie ENR

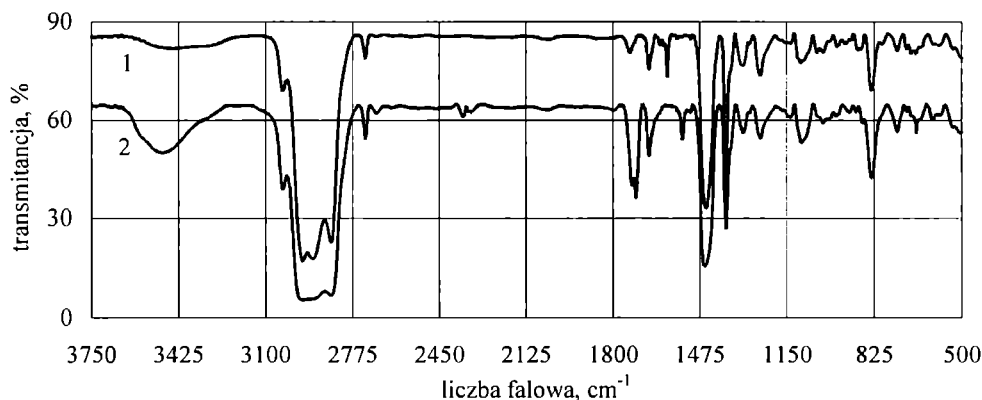
Jednym ze sposobów sieciowania żywic epoksydowych jest stosowanie kwasów Lewisa, kompleksowanych w odpowiedni sposób, w celu zwiększenia bezpieczeństwa przetwarzania żywic [10]. Wydawało nam się więc, że zastosowanie $ZnCl_2$ generowanego *in situ* w reakcji CSM z ZnO doprowadzi do usieciowania ENR. Z oznaczeń wulkametrycznych oraz pęcznienia równowagowego wynika, że zastosowanie >30 cz. $ZnO/100$ cz. CSM43 w mieszaninie z ENR25 o stosunku masowym ENR/CSM od 75/25 do 90/10 powoduje usieciowanie ENR z odpowiednią szybkością i w przewidywanym stopniu, w dodatku bez rewersji sieciowania (rys. 9). Rewersję sieciowania obserwuje się natomiast w przypadku mniejszej zawartości ZnO.

Sieciowaniu ENR towarzyszy zmniejszenie intensywności pochłaniania pasma przy 1180 i 1352 cm^{-1} (drgania rozciągające w grupie $-SO_2Cl$), 1248 cm^{-1} (drga-



Rys. 9. Wpływ tlenku cynku na moment wulkametryczny mieszaniny (M) ENR25/CSM43 (85/15) w $T = 443$ K; zawartość ZnO (cz./100 cz. CSM43): 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 60

Fig. 9. Effect of ZnO on vulcanometric moment (M) of ENR25/CSM43 (85/15) blend at $T = 443$ K. ZnO content (parts of $ZnO/100$ parts of CSM43): 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 60



Rys. 10. Widmo IR mieszaniny ENR25/CSM35 (82,5/17,5) zawierającej 50 cz. ZnO/100 cz. CSM przed (1) i po usieciowaniu (2) w $T = 443\text{ K}$

Fig. 10. IR spectra of ENR25/CSM35 (82.5/17.5) blend, containing 50 parts of ZnO/100 parts of CSM, before (1) and after curing (2) at $T = 443\text{ K}$

nia rozciągające C-O w grupie oksiranowej ENR [20] oraz pojawienie się szerokiego pasma absorpcji w obszarze ok. 3500 cm^{-1} (wolne i zasocjowane grupy hydroksylowe), a także pasma przy 1090 cm^{-1} (drżania rozciągające C-O-C w pięcioczłonowych pierścieniach z tlenem jako heteroatomem [20]) — rys. 10. Oznacza to, że sieciowanie ENR w omawianym przypadku można wiązać z polimeryzacją z udziałem grup oksiranowych, inicjowaną przez powstający *in situ* ZnCl_2 . Reakcji tej towarzyszy furanizacja ENR, o czym świadczy zmiana intensywności i kształtu pasma przy 1090 cm^{-1} , oraz inne reakcje uboczne, w tym powstawanie grup karbonylowych (nowe pasmo przy 1713 cm^{-1}).

Szybkość i stopień usieciowania ENR można regulować zmieniając stosunek ENR/CSM w mieszaninie oraz rodzaj CSM, stosując ENR o innym stopniu epoksydowania, np. ENR50, a także zastępując ZnO innym tlenkiem, w tym SnO i Fe_2O_3 .

PODSUMOWANIE

Przedstawiony sposób sieciowania, z wykorzystaniem generowanych *in situ* kwasów Lewisa jako katalizatorów lub inicjatorów procesu jest oryginalną metodą niekonwencjonalnego sieciowania SBR i ENR, z wykorzystaniem standardowych, znanych i stosowanych składników mieszanek kauczukowych. Szybkość sieciowania oraz stopień usieciowania SBR i ENR można regulować w szerokim zakresie zmieniając ilość i rodzaj CSM, a także rodzaj i ilość tlenku metalu, wprowadzanych jako prekursorów kwasu Lewisa do tych kauczuków. Opracowany i zgłoszony do ochrony patentowej [21, 22] sposób sieciowania może być także stosowany w przypadku SBR i ENR zawierających napelnicze aktywne i bierne, takie jak sadze lub krzemionki, zwłaszcza w przypadkach, kiedy konwencjonalne metody sieciowania tych elastomerów są niewskazane.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego 4 T08E 051 22 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- To B. H.: „Sulfur cure system” oraz „Cures for Specialty Elastomers”, rozdz. 15. i 16. w: „Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance” (red. Gent J. S.), Hanser Publ., Monachium 2001.
- Baldwin F. P., Buckley D. J., Kuntz I., Robison S. B.: *Rubber Plast. Age* 1961, **42**(5), 500.
- Zakharov N. D., Poroshin G. V.: *Kauch. Rezina* 1959, nr 12, 14.
- Zakharov H. D., Kuznetsova V. A.: *Vysokomol. Sojed.* 1968, **A10**, 331.
- Zaborski M., Ślusarski L.: *Polimery* 1994, **39**, 308.
- Rzymiski W. M., Wolf M.: Materiały Jubileuszowego Zjazdu Naukowego PTChem. i SITPChem., Warszawa 1994, Komunikat S-9 P-3.
- Rzymiski W. M.: „Self-vulcanization and morphology of blends composed of nitrile rubber and chlorinated rubber resin”, Proc. 7th Intern. Symp. „New trends in rubber industry”, Zlin 1998, str. 51—57.
- Polskie zgłosz. pat.* P-331 111 (1999).
- Rzymiski W. M., Wolska B.: *Polimery* 2003, **48**, 520.
- Czub P.: „Utwardzacze do żywic epoksydowych”, rozdz. 6. w: Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieliowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, WNT, Warszawa 2002, wyd. IV, str. 530.
- March J.: „Advanced Organic Chemistry. Reaction, Mechanisms, and Structure”, J. Wiley & Sons, Inc., wydanie 4., Nowy Jork 1992, str. 534—539.
- Olah G. A.: „Friedel—Crafts Chemistry”, J. Wiley & Sons, Inc., Nowy Jork 1973, str. 393—398.
- Maynard J. T., Johnson P. R.: *Rubber Chem. Technol.* 1963, **36**, 882, 963.
- Rzymiski W. M., Wolska B.: *Polimery* 2003, **48**, 246.
- Tripathy A. R., Ghosh M. K., Das C. K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1992, **45**, 626.
- von Dechant J.: „Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren”, Akademie-Verlag, Berlin 1972.
- Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie w analizie związków organicznych”, WNT, Warszawa 1985.
- Dogadkin B. A.: „Chemia elastomerów”, WNT, Warszawa 1972, str. 142—151.
- Praca zbiorowa: „Poradnik fizykochemiczny”, WNT, Warszawa 1974.
- Roychoudhury A., De P. P., Dutta N. K., Roychoudhury N., Haidar B., Vidal A.: *Rubber Chem. Technol.* 1993, **66**, 230.
- Polskie zgłosz. pat.* P-359 278 (2003).
- Polskie zgłosz. pat.* P-359 279 (2003).