

MARIAN ZABORSKI, JOANNA PIETRASIK

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Polimerów  
ul. Żeromskiego 116, 90-024 Łódź  
e-mail: zaborski@ck-sg.p.lodz.pl

## Właściwości karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierającego „*in situ*” zsyntetyzowane napełniacze krzemionkowe

### PROPERTIES OF CARBOXYLATED ACRYLONITRILE/BUTADIENE RUBBER CONTAINING „*IN SITU*” SYNTHESIZED SILICA FILLERS

**Summary** — From silica precursors we synthesized silica fillers in sol-gel reaction in the carboxylated acrylonitrile/butadiene rubber (XNBR). *N*-2-aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilane (DAMS) and tetraethoxysilane (TEOS) were used as fillers' precursors. It has been found that DAMS is a substance crosslinking XNBR. The network points are silsesquioxanes' domains containing amide as well as ionic bonds. Some part of points (~30%) decompose under ethylenediamine treatment. The bigger DAMS content the bigger crosslinking density of elastomer as well as the stress at suitable elongation and tensile strength (Tables 2 and 4). The dynamic properties measurements show that organosilica compounds do not influence glass transition temperature of elastomer (Table 6) but in the range of 30—40°C the second maximum appears which is a transition connected to ionic aggregates activity. Addition of a mixture of DAMS + TEOS to the elastomer causes the increase of crosslinking of silsesquioxanes' domains and the filler shows tendency to creation of its own structure (Fig. 2). <sup>29</sup>Si NMR results show that mostly trifunctional structures Q<sup>3</sup> are obtained for equal ratio of silanes (1:1) but tetrafunctional structures Q<sup>4</sup> are also present (Table 1). The increasing of tetrafunctional structure Q<sup>4</sup> content, that is a synthesis of a filler with DAMS + TEOS mixture, leads to the increase of stress at suitable elongation, and tensile strength (Table 5).

**Key words:** silica filler, „*in situ*” synthesis, *N*-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane, tetraethoxysilane, carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber, crosslinking, vulcanizates properties.

Elastomery stosuje się w praktyce w postaci mieszanin z napełniaczami, którymi są sadza, kreda, tlenek cynku oraz inne napełniacze mineralne. Coraz częściej używanym napełniaczem jest krzemionka ze względu na pewne charakterystyczne właściwości nadawane napełnionym przez nią elastomerom [1].

Zazwyczaj krzemionkę dysperguje się w środowisku polimeru w trakcie obróbki mechanicznej. Jednak ze względu na znaczną polarność krzemionki, małe wymiary jej cząstek (na ogół 20—30 nm) oraz dużą powierzchnię właściwą, zdyspergowanie jej jest trudne — tworzą się agregaty lub skupiska o znacznych wymiarach [2]. Jedną z metod pozwalających na przezwyciężenie trudności związanych z rozpraszaniem krzemionki w środowisku elastomeru jest synteza krzemionki „*in situ*” w wyniku reakcji zol-żel [3, 4]. Można

w ten sposób uzyskać napełniacz o wymiarach nanometrycznych.

Zasada takiej syntezy opiera się na reakcji hydrolizy i kondensacji czterofunkcyjnego związku krzemooorganicznego. Typowym prekursorem krzemionki jest tetraetoksylan — Si(OEt)<sub>4</sub> (TEOS). Możliwe jest również stosowanie trójfunkcyjnych silanów R'Si(OR)<sub>3</sub>, w których grupa R' jest niereaktywna podczas hydrolizy [5].

Spośród polimerów, które są najczęściej stosowane jako środowisko polimerowe w reakcjach zol-żel należy wymienić polidimetylosiloksan [6]. Wynika to zarówno z jego kompatybilności z wieloma materiałami krzemooorganicznymi, będącymi prekursorami krzemionki, jak i z konieczności wzmacniania go w zastosowaniach praktycznych w charakterze elastomeru. Podejmowano również prace mające na celu syntezę „*in situ*” cząstek

napelniaacza krzemionkowego (krzemoorganicznego) w środowisku kauczuków butadienowych [7], butadienowo-styrenowych [8], butadienowo-akrylonitrylowych [9] i epoksydowanego kauczuku naturalnego [10]. Okazało się, że uzyskane w ten sposób wulkanizaty charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi niż wulkanizaty zawierające konwencjonalną krzemionkę.

W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki podjętych przez nas prób syntezy krzemionki w środowisku kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierającego dodatkowe grupy funkcyjne (karboksylowe). Interesującym dla nas zagadnieniem było przy tym zbadanie wpływu funkcyjności zastosowanych silanów, będących prekursorami napelniaacza krzemionkowego, na właściwości otrzymywanych wulkanizatów.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materialy

Jako elastomer stosowaliśmy karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (XNBR, „Krynac X 7,5” firmy Bayer) zawierających 6,38% grup karboksylowych oraz 26,3% merów akrylonitrylowych.

Napelniaacz krzemionkowy syntetyzowaliśmy w środowisku tego elastomeru z trójfunkcyjnego *N*-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilanu (DAMS, „Unisilan 15”, Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach SA) oraz czterofunkcyjnego tetraetoksylsilanu (TEOS, firmy Aldrich). Aminotrimetoksylsilan pełnił również rolę substancji sieciującej elastomer; do sieciowania stosowaliśmy także nadtlenek dikumylu (DCP, firmy Merck-Schuchardt).

Skład przygotowywanych mieszanin (w phr, czyli w cz. mas. na 100 cz. mas. elastomeru) był następujący: XNBR 100; DCP 0; 1, DAMS 0—20, TEOS 0—20.

### Otrzymywanie mieszanek gumowych i próbek wulkanizatów

Mieszanki gumowe sporządzaliśmy w temp. ok. 35°C przy użyciu walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców  $D = 200$  mm,  $L = 450$  mm. Prędkość obrotowa przedniego walca wynosiła 20 obr/min, frykcja 1,1. Wstępne uplastycznianie kauczuku trwało 4 minuty, po czym dodawaliśmy pozostałe składniki. Wyciągane z mieszanek płyty grubości ok. 6—8 mm przechowywaliśmy w temp. 2—6°C w ciągu 24 h.

Wulkanizację mieszanek prowadziliśmy w formach stalowych umieszczonych pomiędzy ogrzewanymi elektrycznie półkami prasy. Mieszanki zabezpieczaliśmy przed przywarciem do powierzchni formy folią teflonową, którą usuwaliśmy po zakończeniu procesu. Próbkę wulkanizowaliśmy w temp. 160°C w ciągu 0,5 h. Uzyskiwaliśmy płytkę grubości ok. 1 mm. Po wulkanizacji każdą płytkę pozostawialiśmy najpierw w formie do

ostygnięcia, a następnie wulkanizaty przetrzymywaliśmy na powietrzu w temperaturze pokojowej przez 48 h i suszyliśmy w suszarce próżniowej w temp. 50°C.

### Metody badań

Zależności pomiędzy strukturą powstałego napelniaacza krzemionkowego a rodzajem zastosowanego jako prekursor silanu określiliśmy metodą analizy  $^{29}\text{Si}$  NMR w temp. 27°C przy użyciu spektrometru Bruker MSL 300. Badany w ten sposób napelniaacz krzemionkowy syntetyzowaliśmy z DAMS lub równowagowej mieszaniny DAMS + TEOS w dekanie. Odpowiednie silany umieszczaliśmy w kolbie na łaźni olejowej w temp. 160°C i ogrzewaliśmy pod chłodnicą zwrotną w ciągu 0,5 h, a następnie układ pozostawialiśmy do ostygnięcia. Tak otrzymaną zawiesinę przechowywaliśmy na powietrzu przez 2 tygodnie. Następnie odsączaliśmy krzemionkę i suszyliśmy ją w suszarce próżniowej w temp. 60°C w ciągu 5 dób. W podobnych warunkach syntetyzowaliśmy też napelniaacze krzemionkowe w elastomerze.

Badania spektroskopowe w podczerwieni wulkanizatów wykonywaliśmy za pomocą spektrometru BIO RAD FTS 175C.

Dyspersję zsyntetyzowanego w środowisku elastomeru napelniaacza ocenialiśmy metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Do badań stosowaliśmy przelomy wulkanizatów w ciekłym azocie z naniesioną na ich powierzchnię warstwą złota. Zastosowaliśmy aparat „JEOL” typ 35C.

W dynamicznej analizie termomechanicznej posługiwaliśmy się aparatem typu „DMA 2980 TA Instruments” w warunkach podwójnego zginania z częstotliwością 3 Hz i szybkości przyrostu temperatury 2°C/min.

Gęstość usieciowania wulkanizatów oznaczaliśmy metodą pęcznienia równowagowego w toluenie oraz w 10-proc. roztworze etylenodiaminy (EDA) w toluenie. W tym celu z wulkanizatów wycinaliśmy cztery próbki o różnym kształcie i masie (15—40 mg). Następnie zalewaliśmy je odpowiednim rozpuszczalnikiem i umieszczaliśmy w termostatowanej komorze w temp. 25°C na 48 h. Spęcznione w tych warunkach próbki po osuszeniu na bibule filtracyjnej wazyliśmy z zastosowaniem wagi torsyjnej z dokładnością do 0,1 mg, a następnie suszyliśmy do stałej masy w suszarce w temp. 60°C.

Stężenie łańcuchów efektywnych obliczaliśmy korzystając ze wzoru Flory’ego—Rehnera [11].

Parametry oddziaływań elastomer-rozpuszczalnik wyznaczaliśmy na podstawie gęstości usieciowania wulkanizatów nadtlenkowych obliczonej z pomiarów modułu równowagowego oraz pęcznienia w różnych rozpuszczalnikach, wykorzystując równanie Flory’ego—Rehnera. Wynoszą one odpowiednio:  $\mu = 0,4132 + 0,4132 V_r$  (toluen) oraz  $\mu = 0,3537 + 0,5216 V_r$  (toluen + EDA);  $V_r$  oznacza tu udział objętościowy elastomeru w spęcznionym żelu.

Parametry rozpuszczalności  $\delta$  (w  $\text{J}/\text{cm}^3$ ) obliczaliśmy na podstawie udziałów grupowych wg metody Krevelen [12].

Właściwości mechaniczne wulkanizatów badaliśmy zgodnie z normą PN ISO 37:1998; stosowaliśmy próbki typu 3. W pomiarach posługiwaliśmy się uniwersalną maszyną wytrzymałościową „Zwick”, model 1435, połączoną z komputerem.

## WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Z przesunięć chemicznych występujących w widmie  $^{29}\text{Si}$  NMR napelniaczy krzemionkowych zsyntetyzowanych z DAMS (tabela 1) wynika obecność struktury rozgałęzionej  $\text{Q}^3$  oraz liniowej  $\text{Q}^2$  [13–15]. Większy udział struktur  $\text{Q}^3$  (78%) w porównaniu ze strukturami  $\text{Q}^2$  (22%) świadczy o dobrej wydajności reakcji kondensacji. Zastosowanie mieszaniny trójfunkcyjnego DAMS z czterofunkcyjnym TEOS pozwala na otrzymanie domen silseskwioxanowych o większym stopniu usieciowania. Pojawiają się bowiem struktury usieciowane  $\text{Q}^4$ , których udział w produkcie wynosi 40%, zawartość struktur typu  $\text{Q}^3$  jest również znaczna (55%), a wyraźnie maleje udział liniowych struktur  $\text{Q}^2$  (z 22% do 5%).

T a b e l a 1. Wyniki analizy widm  $^{29}\text{Si}$  NMR produktów reakcji „zol-żel” otrzymanych z *N*-2-aminopropylotrimetoksylanu (DAMS) lub z mieszaniny (1:1) DAMS:tetraetoksylan (TEOS)

T a b l e 1. Results of  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra analysis of the sol-gel reaction products obtained from *N*-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane (DAMS) or a mixture (1:1) of DAMS:tetraethoxysilane (TEOS)

| Struktura                  | $\delta$ , ppm | Udział jednostek w produkcie, % |
|----------------------------|----------------|---------------------------------|
| $\text{Q}^3$ <sup>1)</sup> | -67,1          | 78                              |
| $\text{Q}^2$ <sup>1)</sup> | -59,5          | 22                              |
| $\text{Q}^4$ <sup>2)</sup> | -108,8         | 40                              |
| $\text{Q}^3$ <sup>2)</sup> | -100,0         | 55                              |
| $\text{Q}^2$ <sup>2)</sup> | -87,0          | 5                               |

<sup>1)</sup> Produkt otrzymany z DAMS. <sup>2)</sup> Produkt otrzymany z mieszaniny DAMS:TEOS = 1:1.

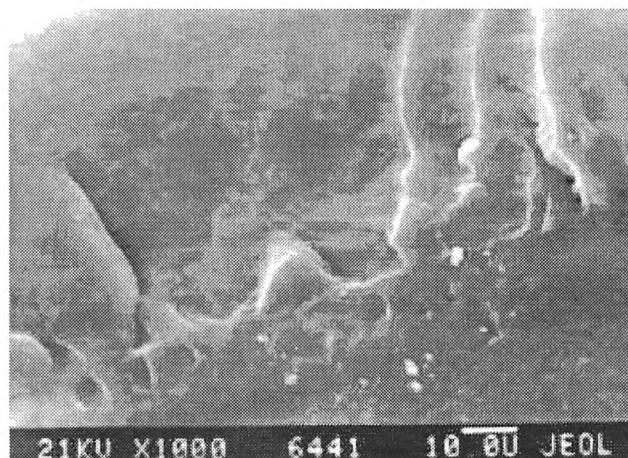
Zdjęcia mikroskopowe SEM przelomów wulkanizatów otrzymanych z mieszanek zawierających 10 cz. mas. DAMS lub mieszaninę 10 cz. mas. DAMS + 20 cz. mas. TEOS pozwoliły na określenie jednorodności układów elastomerowych zawierających zsyntetyzowany napelniacz krzemionkowy. W przypadku użycia samego DAMS można zauważyć agregaty napelniacza na poziomie mikrometrycznym; wymiary jego cząstek mieszczą się w przedziale 1–3  $\mu\text{m}$  (rys. 1). Zastosowanie mieszaniny DAMS + TEOS powoduje, że napelniacz wykazuje tendencję do tworzenia własnej „struktury” ze ściankami grubości do 4  $\mu\text{m}$  (rys. 2).

W widmie wulkanizatu XNBR sieciowanego DAMS (rys. 3) pojawiły się pewne różnice w stosunku do widm



Rys. 1. Zdjęcie mikroskopowe SEM wulkanizatu otrzymanego z mieszanki zawierającej 10 phr DAMS

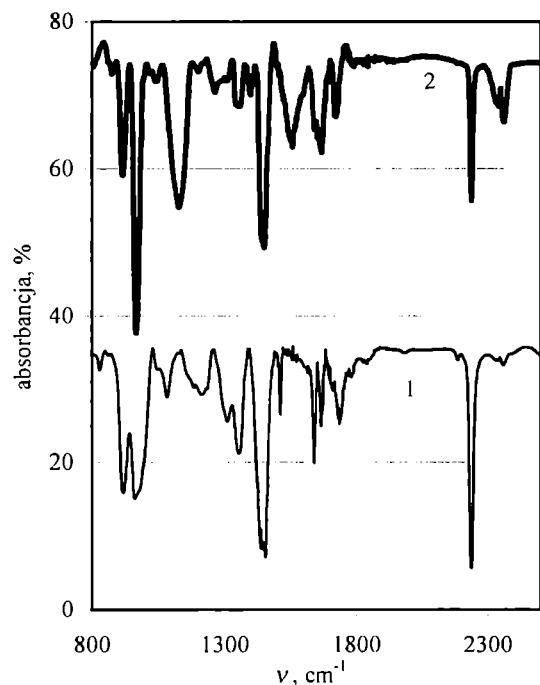
Fig. 1. SEM photo of a vulcanizate obtained from the blend containing 10 phr DAMS



Rys. 2. Zdjęcie mikroskopowe SEM wulkanizatu otrzymanego z mieszanki zawierającej 10 phr DAMS + 20 phr TEOS

Fig. 2. SEM photo of a vulcanizate obtained from the blend containing 10 phr DAMS + 20 phr TEOS

czystych substancji (XNBR lub DAMS). Pasma o dużej intensywności w obszarze  $2440\text{ cm}^{-1}$ – $2460\text{ cm}^{-1}$  są prawdopodobnie związane z obecnością soli amoniowej. Pasma odpowiadające grupie karbonylowej w widmie czystego kauczuku ( $1734\text{ cm}^{-1}$ ) uległo przemieszczeniu ( $1724\text{ cm}^{-1}$ ), co może świadczyć, że część tych grup przereagowała. Obecność szerokiego, rozmytego pasma w zakresie  $1670\text{ cm}^{-1}$ – $1630\text{ cm}^{-1}$  w przypadku wulkanizatu zawierającego aminosilan może wynikać z nałożenia się pików odpowiadających grupie karbonylowej wiązania amidowego ( $1700\text{ cm}^{-1}$ – $1630\text{ cm}^{-1}$ ). Ponadto w obszarze tym występują pasma związane z anionami karboksylanowymi  $\text{COO}^-$  ( $1650$ – $1550\text{ cm}^{-1}$ ) oraz kationami amoniowymi  $\text{NH}_4^+$  ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ). Można zatem przypuszczać, że w strukturze wulkanizatu XNBR + DAMS występują wiązania zarówno amidowe, jak i jonowe.



Rys. 3. Widma IR wulkanizatów XNBR usieciowanych za pomocą DCP (1) lub DAMS (2)

Fig. 3. IR spectra of XNBR vulcanizates crosslinked with DCP (1) or DAMS (2)

W tabeli 2 zamieściliśmy wartości gęstości usieciowania wulkanizatów, udział węzłów sieci rozpadających się pod wpływem etylenodiaminy EDA oraz wydajność usieciowania — czyli liczby moli wiązań poprzecznych do liczby moli substancji sieciującej. Tak więc DAMS spełnia funkcję substancji sieciującej XNBR; ze wzrostem DAMS zwiększa się gęstość usieciowania próbek, jednocześnie jednak zmniejsza się wydajność usieciowania.

Tabela 2. Wpływ zawartości DAMS na gęstość usieciowania układów XNBR + DAMS<sup>1)</sup>

Table 2. Effect of DAMS content on crosslinking density of XNBR + DAMS systems<sup>1)</sup>

| Substancja sieciująca     | $v \cdot 10^{-5}$ , mol/cm <sup>3</sup> | $\Delta v \cdot 10^{-5}$ , mol/cm <sup>3</sup> | % $\Delta v$ | $W \cdot 10^{-2}$ |
|---------------------------|---|--|--------------|-------------------|
| DCP <sup>1)</sup> (1 phr) | 11,76                                   | 1,5  | 12           | 454,0             |
| DAMS 5                    | 8,10                                    | 0,94   | 11           | 40,5              |
| DAMS 10                   | 11,56                                   | 3,01   | 26           | 25,7              |
| DAMS 15                   | 13,92                                   | 4,83   | 34           | 20,8              |
| DAMS 20                   | 14,88                                   | 4,19   | 28           | 16,5              |

<sup>1)</sup>  $v$  — gęstość usieciowania wulkanizatów,  $\Delta v = v_{\text{tot}} - v_{\text{EDA}}$  — stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem etylenodiaminy,  $W$  — wydajność procesu sieciowania; liczby po symbolu DAMS oznaczają jego zawartość w układzie w phr

Parametry rozpuszczalności  $\delta$  wynoszą odpowiednio: TEOS — 14,24 J/cm<sup>3</sup>, DAMS — 17,56 J/cm<sup>3</sup>, XNBR — 19,18 J/cm<sup>3</sup>. Zatem związki krzemooorganiczne są niemieszalne z elastomerem i tworzą domeny w środowis-

ku elastomeru. Świadczą o tym przedstawione wcześniej zdjęcia mikroskopowe. Reakcja sieciowania jest reakcją powierzchniową domen krzemianowych z grupami funkcyjnymi elastomeru. W miarę zwiększania zawartości napelnacza krzemionkowego w elastomerze, ze względu na wzajemną niemieszalność składników, rośnie średnica domen i zarazem maleje udział ich warstw powierzchniowych w całej masie. W konsekwencji prowadzi to do zmniejszenia liczby grup aminowych biorących udział w procesie sieciowania.

Zaobserwowaliśmy, że część węzłów rozpada się pod wpływem etylenodiaminy; zwiększenie ilości DAMS prowadzi do wzrostu stężenia takich węzłów (tabela 2). Prawdopodobnie dotyczy to wiązań o charakterze jonowym, a obecność takich wiązań potwierdziła analiza IR.

Tabela 3. Wpływ zawartości DAMS i TEOS na gęstość usieciowania układów XNBR + DAMS + TEOS<sup>1)</sup>

Table 3. Effect of DAMS and TEOS contents on crosslinking density of XNBR + DAMS + TEOS systems<sup>1)</sup>

| Zawartość TEOS, phr | $v \cdot 10^{-5}$ , mol/cm <sup>3</sup> | $v \cdot 10^{-5}$ , mol/cm <sup>3</sup> | % $\Delta v$ | $W \cdot 10^{-2}$ |      |
|---------------------|---|---|--------------|-------------------|------|
| A                   | 5                                       | 9,23                                    | 1,2          | 13                | 41,9 |
|                     | 10                                      | 9,75                                    | 2,39         | 24                | 44,3 |
|                     | 15                                      | 11,65                                   | 2,84         | 24                | 52,9 |
|                     | 20                                      | 14,14                                   | 4,88         | 34                | 64,2 |
| B                   | 5                                       | 13,86                                   | 3,15         | 22                | 30,8 |
|                     | 10                                      | 13,75                                   | 3,7          | 26                | 30,5 |
|                     | 15                                      | 29,75                                   | 20,24        | 68                | 66,1 |
|                     | 20                                      | 16,74                                   | 5,89         | 35                | 37,2 |

<sup>1)</sup> Oznaczenia symboli, jak w tabeli nr 1; zawartość DAMS: próbka A — 5 phr, próbka B — 10 phr.

W celu zwiększenia stopnia usieciowania domen krzemianowych dodatkowo wprowadziliśmy do układu czterofunkcyjny TEOS. W tabeli 3 zestawiliśmy wartości gęstości usieciowania badanych wulkanizatów. W próbkach zawierających 5 phr DAMS następuje więc systematyczny wzrost usieciowania elastomeru w miarę wprowadzania coraz większej ilości TEOS. W przypadku zawartości DAMS wynoszącej 10 phr maksymalną gęstością usieciowania charakteryzuje się próbka zawierająca 15 phr TEOS. Podobny charakter zmian wykazuje wydajność procesu sieciowania oraz stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem etylenodiaminy. Maksymalne wartości tych wielkości wynoszą:  $W \cdot 10^{-2} = 66,1$  i  $\Delta v = 20,24 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>.

Wyniki pomiarów właściwości mechanicznych wulkanizatów zawierają tabele 4 i 5. W przypadku zastosowania w wulkanizacie trójfunkcyjnego DAMS jako substancji sieciującej (tabela 4) uzyskaliśmy wulkanizaty odznaczające się lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z wulkanizatem nadtlenkowym (DCP). Wraz ze wzrostem zawartości DAMS zaobserwo-

**T a b e l a 4.** Wpływ zawartości DAMS na właściwości mechaniczne wulkanizatów XNBR + DAMS<sup>\*)</sup>

**T a b l e 4.** Effect of DAMS content on XNBR + DAMS vulcanizates mechanical properties<sup>\*)</sup>

| Substancja sieciująca | $\sigma_{100}$<br>MPa | $\sigma_{200}$<br>MPa | $(\sigma_{300} - \sigma_{100})/2$<br>MPa | $R_r$<br>MPa | $\epsilon_r$ , % |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|--------------|------------------|
| DCP                   | 0,90                  | 1,17                  | 0,26                                     | 2,21         | 468              |
| DAMS 5                | 1,05                  | 1,33                  | 0,26                                     | 5,54         | 657              |
| DAMS 10               | 1,31                  | 1,77                  | 0,57                                     | 8,87         | 563              |
| DAMS 15               | 1,56                  | 2,18                  | 0,84                                     | 10,55        | 547              |
| DAMS 20               | 2,11                  | 4,21                  | 2,98                                     | 12,04        | 374              |

<sup>\*)</sup>  $\sigma_{100, 200, 300}$  — naprężenie w warunkach wydłużenia, odpowiednio, 100%, 200% lub 300%;  $R_r$  — wytrzymałość na rozciąganie,  $\epsilon_r$  — wydłużenie przy zerwaniu.

**T a b e l a 5.** Wpływ zawartości DAMS i TEOS na właściwości mechaniczne wulkanizatów XNBR + DAMS + TEOS<sup>\*)</sup>

**T a b l e 5.** Effect of DAMS and TEOS contents on XNBR + DAMS + TEOS vulcanizates mechanical properties<sup>\*)</sup>

| Zawartość TEOS, phr | $\sigma_{100}$<br>MPa | $\sigma_{200}$<br>MPa | $(\sigma_{300} - \sigma_{100})/2$<br>MPa | $R_r$<br>MPa | $\epsilon_r$ , % |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|--|--------------|------------------|
| A 5                 | 1,33                  | 2,00                  | 0,83                                     | 6,35         | 490              |
| 10                  | 1,24                  | 1,75                  | 0,66                                     | 7,39         | 567              |
| 15                  | 1,51                  | 2,77                  | 0,66                                     | 4,32         | 321              |
| 20                  | 2,60                  | 4,02                  | 1,47                                     | 5,97         | 326              |
| B 5                 | 1,43                  | 2,02                  | 0,82                                     | 8,40         | 509              |
| 10                  | 1,45                  | 2,01                  | 0,76                                     | 11,15        | 591              |
| 15                  | 2,79                  | 4,83                  | 2,36                                     | 17,92        | 512              |
| 20                  | 2,51                  | 4,31                  | 1,95                                     | 8,28         | 374              |

<sup>\*)</sup> Oznaczenia symboli, jak w tabeli nr 4; zawartość DAMS: próbka A — 5 phr, próbka B — 10 phr.

waliśmy zwiększenie naprężenia w warunkach wydłużenia 100 i 200% oraz wytrzymałości na rozciąganie badanych wulkanizatów. W przypadku wprowadzenia 20 phr DAMS wartość modułu  $\sigma_{100}$  wzrosła ponad dwukrotnie w porównaniu z wulkanizatem nadtlenkowym, natomiast wartości  $\sigma_{200}$  oraz  $R_r$  wzrosły odpowiednio niemal czterokrotnie lub ponad pięciokrotnie. Zwiększenie zawartości DAMS powoduje zmniejszenie  $\epsilon_r$  wulkanizatów. Wartość  $(\sigma_{300} - \sigma_{100})/2$  jest największa w przypadku układu zawierającego 20 phr DAMS, co świadczy o największej aktywności zsyntetyzowanego w nim napelnacza.

Wpływ zastosowania mieszaniny trój- i czterofunkcyjnego silanu na właściwości mechaniczne wulkanizatów podaje tabela 5. Wzrost zawartości TEOS prowadzi więc do zwiększenia naprężenia w warunkach wydłużenia 100% i 200%, podczas gdy wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu początkowo wzrastają ze zwiększeniem tej zawartości, a następnie (15—20 phr TEOS) maleją.

W tabelach 6 i 7 zestawiliśmy wartości temperatury zeszklenia  $T_g$ , zakres temperatury przejścia fazowego  $\Delta T$ ,  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  w obszarze przejścia fazowego oraz moduły elastyczności  $E'$  wulkanizatów w temperaturze pokojo-

wej. Wulkanizaty zawierające napelniacz krzemoorganiczny zsyntetyzowany z DAMS (tabela 6) charakteryzują się mniejszymi wartościami  $\text{tg}\delta$ . W miarę wzrostu zawartości DAMS rośnie moduł elastyczności, osiągając w próbce zawierającej 20 phr DAMS wartość  $E' = 16,55$  MPa. Zmniejszenie  $\text{tg}\delta$  i wzrost  $E'$  są spowodowane zwiększeniem stopnia usieciowania elastomeru oraz efektem hydrodynamicznym. W przypadku wulkanizatu zawierającego 20 phr DAMS zaobserwowaliśmy pojawienie się dodatkowego przejścia fazowego w przedziale temperatury 30—40°C; jest to prawdopodobnie skutek obecności agregatów jonowych napelnacza krzemoorganicznego z grupami karboksylowymi elastomeru.

**T a b e l a 6.** Wyniki pomiarów metodą DMTA wulkanizatów XNBR otrzymanych z zastosowaniem DAMS lub DCP<sup>\*)</sup>

**T a b l e 6.** Results of DMTA measurements of XNBR vulcanizates obtained with DAMS or DCP using<sup>\*)</sup>

| Substancja sieciująca | $T_g$ , °C | $\Delta T$ , °C | $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ | $E'$ (temp. 20°C)<br>MPa |
|-----------------------|------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------|
| DCO (1 phr)           | -7,33      | -15 — +18       | 1,42                           | 4,13                     |
| DAMS 5                | -7,18      | -21 — +15       | 1,14                           | 4,58                     |
| DAMS 20               | -6,24      | -13 — +15       | 0,65                           | 16,55                    |

<sup>\*)</sup>  $T_g$  — temperatura przejścia w stan szklisty,  $\Delta T$  — zakres temperatury przejścia fazowego w stan szklisty,  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  — maksymalna wartość  $\text{tg}$  kąta stratności mechanicznej,  $E'$  — moduł elastyczności.

**T a b e l a 7.** Wyniki pomiarów metodą DMTA wulkanizatów XNBR otrzymanych z zastosowaniem mieszanin DAMS 10 + TEOS<sup>\*)</sup>

**T a b l e 7.** Results of DMTA measurements of XNBR vulcanizates obtained with DAMS 10 + TEOS mixture using<sup>\*)</sup>

| Zawartość TEOS, phr | $T_g$ , °C | $\Delta T$ , °C | $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ | $E'$ (temp. 20°C)<br>MPa |
|---------------------|------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------|
| 5                   | -5,78      | -19 — +20       | 0,85                           | 11,79                    |
| 10                  | -5,92      | -20 — +22       | 0,94                           | 8,06                     |
| 20                  | -9,46      | -22 — +10       | 0,75                           | 20,64                    |

<sup>\*)</sup> Oznaczenia symboli jak w tabeli 6.

Zwiększenie udziału TEOS powoduje przesunięcie wartości  $T_g$  w kierunku niższej temperatury (tabela 7). Zmienia się również moduł elastyczności, który w stosunku do wulkanizatu nadtlenkowego osiąga wartość pięciokrotnie większą ( $E' = 20,64$  MPa w przypadku wulkanizatu zawierającego 20 phr TEOS).

## PODSUMOWANIE

— Z prekursorów krzemoorganicznych metodą „zol-żel” otrzymano „*in situ*” napelniacze krzemionkowe w karboksylowanym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym. Tworzą one widoczne na zdjęciach mikroskopowych agregaty o wymiarach kilku mikrometrów. Użyty jako prekursor N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan jest substancją sieciującą badany elasto-

mer. Wydajność usieciowania maleje wraz ze wzrostem zawartości silanu. Proces sieciowania przebiega zatem na granicy faz domen napelniacz/elastomer, przy czym ok. 30% węzłów ma charakter jonowy i rozpada się pod wpływem etylenodiaminy. O występowaniu wiązań jonowych świadczą również widma IR wulkanizatów.

— Dodatek tetraetoksylsilanu do *N*-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilanu prowadzi do uzyskania napelniaczy krzemionkowych o większym stopniu usieciowania. Wzrasta funkcyjność węzłów sieci i w konsekwencji stopień usieciowania elastomeru oraz wydajność usieciowania.

— Wulkanizaty zawierające zsyntetyzowane z prekursorów napelniacze krzemionkowe charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi, w tym większą wytrzymałością na rozciąganie, oraz mniejszym tgδ w zakresie przejść fazowych niż wulkanizaty nadtlenkowe. Niewątpliwie przejawia się tu pozytywny wpływ wielofunkcyjnych jonowych węzłów sieci. Zaobserwowaliśmy też występowanie rozmytego maksimum tgδ w zakresie temperatury 30–40°C, związanego prawdopodobnie z ruchliwością agregatów jonowych.

*Praca została wykonana w ramach Grantu KBN PBZ/KBN/13/T08/99.*

*Składamy serdeczne podziękowania firmie Bayer za bezpłatne dostarczenie karboksylowanego kauczuku butadieno-akrylonitrylowego XNBR „Krynac X 7,5”, będącego obiektem naszych badań.*

## LITERATURA

1. Zaborski M., Paryjczak T., Kaźmierczak A., Albińska J.: *Polimery* 2002, 47, 95 i 201.
2. Wagner M. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1976, 49, 703.
3. Mark J. E., Wang S., Ahmad Z.: *Macromol. Symp.* 1995, 98, 731.
4. Tanahashi H., Osanai S., Shigekuni M.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, 71, 38.
5. Mark J. E.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, 36, 2905.
6. Mark J. E.: *Chemtech.* 1989, 19, 230.
7. Kaddami H., Surivet F., Gerard J. F., Lam T. M., Pascault J. P.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1994, 4, 183.
8. Ikeda Y., Tanaka A., Kohjiya S.: *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 1497.
9. Murakami K., Osanai S., Shigekuni M., Iio S., Tanahashi H.: *Rubber Chem. Technol.* 1998, 72, 119.
10. Hashim A. S., Ikeda Y., Kohjiya A.: *Polym. Int.* 1995, 38, 111.
11. Flory P. J., Rehner J.: *J. Chem. Phys.* 1943, 11, 52.
12. Barton A. F. M.: „Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters”, CRC Press. Inc. 1983.
13. De Haan J. W., Van Den Bogaert H. M., Ponjee J. J., Van De Ven L. J. M.: *J. Colloid. Interfac. Sci.* 1986, 110, 591.
14. Maciel G. E., Sindorf D. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 7606.
15. Sindorf D. W., Maciel G. E.: *J. Phys. Chem.* 1983, 105, 1487.

Otrzymano 2 IV 2001 r.