

MARIAN ZABORSKI^{*)}, MAGDALENA OWCZAREK^{*)},
JERZY LEO^{**)}

Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Wpływ tlenku cynku na właściwości kauczuków etylenowo-propylenowych

Z okazji jubileuszu 70 lat życia dedykujemy niniejszą pracę prof. dr. hab. Ludomirowi Ślusarskiemu z wyrazami wdzięczności i podziękowania za inspirację.

THE EFFECT OF ZINC OXIDE ON THE PROPERTIES OF ETHYLENE—PROPYLENE RUBBERS

Summary — Inverse gas chromatography was used to study the monoallyl maleate- or monotetrahydrophthalate (THA)-modified zinc oxide surface properties. The modification reduced both the dispersive components of the ZnO surface energy and the parameters of interactions with polar substances (Table 1). Rheometric and mechanical properties of ethylene—propylene rubber (EPR) and ethylene—propylene—diene rubber (EPDR) were studied in relation to the addition of (mono- and di-)allyl maleate or (mono- and di-)allyl tetrahydrophthalate or itaconic acid. The diallyl esters were found to act as dicumyl peroxide curing co-agents in ethylene/propylene copolymers and to increase the crosslink density in the elastomers (Table 2). The monoallyl esters acted similarly, yet only when ZnO was present. The ZnO modified with these esters was less efficient than the unmodified ZnO as an activator of sulfur curing of the ethylene/propylene/diene terpolymer (Table 3). The mechanical property data (Tables 4, 5) showed the ZnO modified with the curing co-agents, especially with those containing the carboxylic group, to reinforce EPR more than did the unmodified ZnO. The vulcanizates appeared to contain ionic aggregates acting as a type of slipping „network nodes” which could be split by trichloroacetic acid or ammonia.

Key words: ethylene—propylene rubbers, zinc oxide as filler, modification of zinc oxide, crosslinking, properties of vulcanizates.

Tlenek cynku otrzymuje się na drodze utleniania par cynku w temp. 1200—1300°C. Średnice jego cząsteczek wynoszą na ogół 0,1—0,4 μm, a ich powierzchnia właściwa mieści się w przedziale 10—20 m²/g; cząstki te nie są porowate. Liczba olejowa ZnO w postaci cząstek średnicy 0,11 μm jest mała — wynosi 12 g/100 g [1]. Według koncepcji Gutmanna oddziaływań molekularnych [2] powierzchnia tlenku cynku ma charakter bardziej donorowy niż akceptorowy [3—5]. Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej (γ_s^D) ZnO w temperaturze pokojowej wynosi 106 mJ/m² [3]. Z tego powodu trudno jest go zdyspergować w elastomerach, których składowa dyspersyjna jest równa ok. 30—35 mJ/m² [6].

Stosowany w przemyśle gumowym tlenek cynku często modyfikuje się nanosząc na jego powierzchnię 0,2—0,4% kwasu stearynowego lub propionowego, co ułatwia sporządzanie dyspersji w elastomerach.

W technologii elastomerów ZnO spełnia wiele funkcji, np. aktywatora sieciowania, substancji sieciującej, a także napelnacza. Interesujące jest zastosowanie go jako substancji sieciującej w sulfonowanym lub modyfikowanym bezwodnikiem maleinowym kauczuku etylenowo-propylenowym [7—11]. Uzyskuje się wówczas wulkanizaty o polepszonych właściwościach mechanicznych zawierające jonowe węzły sieci.

Podczas przetwórstwa elastomeru z bezwodnikiem maleinowym w obecności inicjatora w stosunkowo wysokiej temperaturze (180—200°C) otrzymuje się sieci polimerowe o trudnej do przewidzenia budowie. W tych

*) Instytut Polimerów.

**) Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej.

warunkach zachodzą bowiem jednocześnie procesy degradacji, sieciowania oraz modyfikacji łańcucha polimerowego.

Zastosowaliśmy inny sposób modyfikacji omówionego elastomeru, mianowicie wbudowanie grup funkcyjnych w procesie wulkanizacji nadtlenkowej. Użyliśmy do tego celu monoestrów allilowych — maleinianu lub tetrahydroftalanu. W kauczukach etylenowo-propylenowych dyspergowaliśmy tlenek cynku, który w zmodyfikowanym polimerze spełniał rolę napelnacza, a także substancji zobojętniającej karboksylowe grupy koagentów sieciowania. W ten sposób w elastomerze powstają agregacyjne węzły sieci powodujące wyrównywanie naprężeń w rozciąganej próbce wskutek przemieszczania się łańcuchów elastomeru po powierzchni fazy stałej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiotem badań były dwa rodzaje kauczuków: kopolimer etylen/propylen (EPM) — marki „Dutral CO 054” firmy Montedison (Włochy) oraz terpolimer etylen/propylen/dien (EPDM) — marki „Dutral TER 054” również firmy Montedison, zawierające odpowiednio 50% i 55% merów propylenowych. Elastomery sieciowaliśmy nadtlenkiem dikumylu DCP (Merck) lub siarką z dodatkiem przyspieszaczy: difenyloguanidyny (DPG) i *N*-cykloheksylo-2-benzotiazoliosulfenoamidu (CBS) lub disulfidu dibenzotiazolilu (MBTS).

Jako koagenty sieciowania stosowaliśmy maleinian monoallilowy (MA), maleinian diallilowy (DMA), tetrahydroftalan monoallilowy (THA), tetrahydroftalan diallilowy (DTHA) i kwas itakonowy (KI). Pochodne maleinowe zsyntetyzowaliśmy we własnym zakresie z bezwodników maleinowego lub tetrahydroftalowego i alkoholu allilowego, zaś kwas itakonowy pochodził z firmy Riedel-de Haën (Niemcy).

Do badań stosowaliśmy tlenek cynku o powierzchni właściwej 5 m²/g z Huty Będzin.

Skład wulkanizowanych mieszanin (w cz. mas.) był następujący: EPM — 100, DCP — 2, ZnO — 56, koagent — 5 albo EPDM — 100, siarka — 1,5, CBS — 2, DPG — 0,3 lub MBTS — 1, ZnO — 56, koagent — 5. Czas sieciowania w temp. 160°C mieszanin z EPM wynosił 30 min, a mieszanin z EPDM — 90 min.

Metodyka badań

Zmodyfikowaliśmy tlenek cynku koagentami (5 cz. mas./56 cz. mas. ZnO) rozpuszczając koagenty w acetonie i sporządzając dyspersję ZnO w uzyskanym roztworze na drodze mieszania w temperaturze pokojowej w ciągu 30 min. Następnie odparowaliśmy aceton w wyparce próżniowej, zaś ZnO suszyliśmy przez 48 h w suszarce próżniowej w temp. 60°C.

Oznaczaliśmy właściwości powierzchniowe tlenku

cynku metodą inwersyjnej chromatografii gazowej (IGC), stosując nieskończenie małe stężenie sond [13].

Przebieg sieciowania badaliśmy za pomocą wulkametriu WG-2. Reakcja sieciowania elastomeru nadtlenkiem dikumylu jest reakcją pierwszego rzędu; określiliśmy wartości stałych kinetycznych tej reakcji.

W celu opisanego efektu wzmacniania przez ZnO (napelniacz) posługiwaliśmy się parametrem α_F , zaproponowanym przez Westlinniga i Wolffa [14].

Pęcznienie równowagowe wulkanizatów oznaczaliśmy w toluenie oraz w mieszaninie toluenu z rozpuszczalnikami o właściwościach kwasowych (5-proc. kwas trichlorooctowy) lub zasadowych (NH₃), albowiem według Vandrucka [15] pod wpływem NH₃ następuje rozpad wiązań kauczuk—krzemionka, a my ponadto założyliśmy, że pod wpływem kwasu nastąpi dezagregacja węzłów jonowych. Gęstość usieciowania obliczaliśmy na podstawie wzoru Flory’ego—Rahnera [16].

Zawartość kauczuku w spęcznionym żelu (V_r) określaliśmy w sposób zaproponowany przez Parksa [17]. Parametr oddziaływań polimer/rozpuszczalnik wyznaczaliśmy na podstawie naszych wcześniejszych badań [18], wynosi on $\mu = 0,425 + 0,34 V_r$.

Zawartość zolu w wulkanizatach określaliśmy w temperaturze pokojowej. W tym celu próbki wstępnie ekstrahowaliśmy acetonem w ciągu 4 dób, aby usunąć substancje niekauczukowe, a następnie poddawaliśmy je wyczerpującej ekstrakcji toluenem w ciągu 3 tygodni w temperaturze pokojowej.

Właściwości mechaniczne oznaczaliśmy zgodnie z PN-82/C-04205, za pomocą zrywarki „ZWICK 1445”, stosując próbki typu W-3.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Właściwości powierzchniowe tlenku cynku

W wyniku modyfikacji powierzchni tlenku cynku monoestrami allilowymi obserwujemy zmniejszenie się jego składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej (tabela 1). Parametr oddziaływań specyficznych z sub-

T a b e l a 1. Składowe dyspersyjne energii powierzchniowej (γ_s^D) modyfikowanego ZnO oraz parametry oddziaływań specyficznych w temp. 100°C

T a b l e 1. The dispersive components of surface energy (γ_s^D) of modified ZnO and specific interaction parameters at 100°C

Substancja badana	Sonda		
	ZnO	ZnO + MA	ZnO + THA
γ_s^D , mJ/m ²	67,3	42,9	45,5
Penten-1	1,27	1,23	1,21
Heksen-1	1,13	1,11	1,10
Hepten-1	1,12	1,06	1,05
Benzen	1,38	1,23	1,20
Eter dietylowy	1,98	1,84	1,83
Chloroform	2,27	2,04	2,00
THF	2,13	2,06	2,01

stancjami badanymi jest więc większy od jedności. Energia adsorpcji benzenu jest większa niż alkenów. Etery lub chloroform adsorbują się na powierzchni ZnO ponad dwukrotnie silniej od węglowodorów o zbliżonych parametrach dyspersyjnych. Powierzchnia tlenku cynku zmodyfikowana monoestrami jest mniej aktywna od powierzchni niemodyfikowanego ZnO, o czym świadczą mniejsze parametry oddziaływań specyficznych. Najbardziej wyraźne zmiany tych parametrów można zaobserwować w przypadku chloroformu, który charakteryzuje się właściwościami akceptorowymi. Ze względu na zmniejszenie energii powierzchniowej i parametru oddziaływań specyficznych można przypuszczać, że zmodyfikowany w opisany sposób ZnO powinien łatwiej ulegać dyspergowaniu w elastomerach.

Wpływ tlenku cynku na przebieg i wydajność usieciowania elastomerów

Pochodne maleinowe w niewielkim stopniu wpływają na lepkość kopolimeru etylen/propylen, o czym świadczą zawarte w tabeli 2 wartości momentu

T a b e l a 2. Właściwości reometryczne oraz gęstość usieciowania kopolimeru etylen/propylen usieciowanego nadtlakiem dikumylu¹⁾
T a b l e 2. Rheometric property data and crosslink densities of dicumyl peroxide-cured ethylene/propylene copolymer

Modyfikator	G_{min} dNm	k min ⁻¹	α_F	$v_c \cdot 10^5$ mol/ /cm ³	Δv NH ₃ %	Δv kwas %	v_c/v_s
Kopolimer bez modyfikatora	7,4	0,12	—	6,42	4,9	9,2	1,24
MA	7,6	0,29	—	4,86	-0,5	-0,8	1,68
THA	7,7	0,26	—	4,86	-3,4	-0,7	1,34
KI	9,0	0,25	—	8,06	-1,5	-0,7	1,54
DMA	7,5	0,20	—	12,95	0,6	-1,5	1,32
DTHA	7,4	0,16	—	12,64	4,7	4,4	1,41
ZnO	9,5	0,13	0,04	7,21	11,2	12,3	1,53
ZnO, MA	8,6	0,09	0,12	8,64	22,2	25,4	1,94
ZnO, THA	8,4	0,07	0,17	9,19	34,1	47,0	1,84
ZnO, KI	9,0	0,06	0,43	8,28	31,8	44,7	1,76
ZnO, DMA	8,2	0,18	0,76	12,61	13,2	14,3	1,59
ZnO, DTHA	8,0	0,14	0,64	14,47	9,4	10,3	1,61

¹⁾ G_{min} — minimalny moment obrotowy; k — stała szybkości reakcji pierwszego rzędu; α_F — współczynnik aktywności napelnacza wg Wolffa [14]; v_c — gęstość usieciowania; Δv NH₃ oraz Δv kwas — stężenie węzłów specyficznych, rozpadających się, odpowiednio, pod wpływem amoniaku lub kwasu trichlorooctowego; v_c/v_s — gęstość usieciowania obliczona z pomiarów pęcznienia równowagowego w stosunku do gęstości usieciowania, obliczonej z zawartości zolu.

obrotowego (G_{min}), podczas gdy ZnO powoduje wzrost G_{min} o 2,1 dNm. Wpływ ZnO na lepkość elastomeru jest natomiast mniejszy w przypadku dodatkowej obecności pochodnych maleinowych lub kwasu itakonowego. Niewątpliwie ten mniejszy wpływ napelnacza można powiązać z jego energią powierzchniową.

Parametr α_F wiąże się z aktywnością napelnacza oraz tendencją do tworzenia przez niego tak zwanej „struk-

tury”. Zatem tlenek cynku zmodyfikowany pochodnymi maleinowymi lub kwasem itakonowym jest pod względem efektu wzmacniającego bardziej aktywnym napelniaczem elastomeru od samego ZnO (większe wartości α_F — tabela 2).

Kwasy nienasycone (MA i THA) powodują zmniejszenie gęstości usieciowania kopolimeru etylen/propylen nadtlakiem dikumylu. Jeżeli grupy karboksylowe zostaną zobojętnione tlenkiem cynku, to pochodne maleinowe zwiększają gęstość usieciowania elastomeru prawie o 50% w porównaniu z kopolimerem bez modyfikatora. Kwas itakonowy okazał się również koagentem sieciowania elastomeru, wzrost gęstości usieciowania wynosi bowiem w tym przypadku ok. 26%. DMA oraz DTHA zwiększają wydajność usieciowania EPM prawie o 100%, natomiast obecność ZnO nie wpływa w istotny sposób na skuteczność tych dwóch ostatnich koagentów.

Stała szybkości sieciowania k nadtlakiem dikumylu kopolimeru etylen/propylen wzrasta pod wpływem koagentów. Gdy w układzie obecny jest tlenek cynku, wartość k zmniejsza się; dotyczy to zwłaszcza ZnO zmodyfikowanego kwasem itakonowym. Prawdopodobnie większą rolę w tym przypadku odgrywają procesy dyfuzji układu sieciującego, a nie rozpadu nadtlaku oraz reakcji produktów rozpadu z makrocząsteczkami elastomeru.

Zaobserwowaliśmy, że jeżeli w składzie mieszaniny jest obecny ZnO, to część (>10%) węzłów sieci ulega rozpadowi pod wpływem amoniaku lub kwasu trichlorooctowego. Można sądzić, że dotyczy to węzłów sieci o charakterze agregacyjnym lub adsorpcyjnym. W wulkanizatach bez udziału ZnO można zaobserwować jedynie niewielkie zmiany gęstości usieciowania Δv pod wpływem mediów polarnych (NH₃, CCl₃COOH) mieszczące się w zakresie błędów pomiarowych. Stężenie ulegających rozpadowi węzłów specyficznych sięgające 22,2—47,0% występuje natomiast w wulkanizatach zawierających ZnO oraz kwasu nienasyconego (tabela 2). Można zatem przypuszczać, że w tych przypadkach mamy do czynienia z jonowymi węzłami sieci.

W ostatniej kolumnie tabeli 2 zestawiliśmy stosunek gęstości usieciowania wulkanizatów obliczonej z pomiarów pęcznienia równowagowego w toluenie do gęstości usieciowania obliczonej z pomiarów zawartości frakcji zolowej również w toluenie. Zatem zawartość zolu w wulkanizatach jest większa niż wynikałoby to z ich gęstości usieciowania. Dotyczy to przede wszystkim wulkanizatów zawierających koagenty sieciowania. Uzasadnione jest więc przypuszczenie, że rozmieszczenie węzłów sieci w elastomerach nie jest równomierne. Sądzimy, że użyte przez nas kwasowe koagenty zaadsorbowane na powierzchni tlenku cynku uczestniczą w procesach sieciowania elastomeru, czego konsekwencją jest rozmieszczenie węzłów sieci głównie wokół cząstek fazy stałej napelnacza.

Zbadaliśmy wpływ ZnO, THA oraz DTHA na czas i gęstość usieciowania wulkanizatów terpolimeru ety-

len/propylen/dien. EPDM był sieciowany siarką z dodatkiem CBS lub MBTS. Jak wynika z tabeli 2, spośród badanych koagentów to estry kwasu tetrahydroftalowego powodowały największy wzrost gęstości usieciowania EPM. Z tego względu zdecydowaliśmy się zbadać ich wpływ na właściwości EPDM. Podobnie jak w przypadku EPM, estry kwasu tetrahydroftalowego działają plastyfikująco na EDPM zarówno nienapełniony, jak i zawierający ZnO (tabela 3, wartości G_{min}).

T a b e l a 3. Właściwości reometryczne oraz gęstość usieciowania terpolimeru etylen/propylen/dien (EPDM) sieciowanego siarką^{*)}

T a b l e 3. Rheometric properties data and crosslink densities of sulfur-cured ethylene/propylene/diene terpolymer

Przyspieszacz, napelniaz i modyfikator	G_{min} dNm	$\tau_{0,9}$ min	α_f	$v_c \cdot 10^5$ mol/cm ³	Δv NH ₃ %	Δv kwas %
CBS + DPG	6,1	30	—	12,92	4,4	-1,3
CBS, THA	5,1	54	—	5,62	19,5	5,8
CBS, DTHA	5,1	30	—	7,92	1,4	6,4
CBS, ZnO	7,4	26	2,64	13,35	11,4	26,4
CBS, ZnO, THA	6,2	34	1,32	3,44	25,4	35,4
CBS, ZnO, DTHA	6,3	28	1,86	6,75	21,3	28,6
MBTS	6,1	100	—	7,32	10,1	9,6
MBTS, THA	5,1	128	—	7,06	9,5	11,2
MBTS, DTHA	5,2	98	—	9,89	9,1	10,3
MBTS, ZnO	7,3	54	3,64	14,32	14,4	34,2
MBTS, ZnO, THA	6,2	82	1,94	7,82	24,3	41,2
MBTS, ZnO, DTHA	6,5	78	2,09	9,63	16,2	34,6

^{*)} $\tau_{0,9}$ — czas wulkanizacji, znaczenia pozostałych symboli — jak w tabeli 2.

Zgodnie z oczekiwaniami, monoester THA, ze względu na obecność wolnej grupy karboksylowej, opóźnia czas sieciowania elastomeru (por. wartości $\tau_{0,9}$) niezależnie od rodzaju przyspieszacza (CBS lub MBTS). Diester allilowy w zasadzie nie wpływa na czas sieciowania elastomeru.

W przypadku wulkanizacji siarką z dodatkiem CBS następuje istotne zmniejszenie gęstości usieciowania elastomeru pod wpływem pochodnych tetrahydroftalowych.

Tlenek cynku przyczynia się do skrócenia czasu sieciowania elastomeru, a także powoduje zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatów — w przypadku MBTS aż dwukrotnie. Jeżeli w mieszaninie oprócz ZnO znajdują się pochodne tetrahydroftalowe, to działanie aktywujące tlenku na proces sieciowania jest zdecydowanie mniejsze. Nie jest jednak obojętne jaka z tych pochodnych zostanie zastosowana. Przypuszczaliśmy, że DTHA słabo związany z ZnO nie będzie powodował jego dezaktywacji w środowisku elastomeru, w przeciwieństwie do THA. Nasze przypuszczenia potwierdziły się: tetrahydroftalan monoallilowy w większym stopniu ogranicza wpływ ZnO na przebieg procesu sieciowania niż ester diallilowy (wartości $\tau_{0,9}$ i v_c z tabeli 3). Podobnie jak w przypadku wulkanizatów nadtlennych

EPM, zaobserwowaliśmy wpływ ZnO na stężenie węzłów sieci rozpadających się w wyniku działania NH₃ lub kwasu trichlorooctowego. Być może w wulkanizatach siarkowych występują również agregacyjne lub adsorpcyjne węzły sieci, w skład których wchodzi ZnO.

Aktywność tlenku cynku jako napelniacza wyrażona parametrem α_f jest w wulkanizatach siarkowych znacznie większa niż w wulkanizatach nadtlennych. Potwierdza to pogląd, że ZnO oddziałuje z polarnymi węzłami chemicznymi i grupami bocznymi modyfikującymi łańcuchy polimeru.

Wpływ koagentów sieciowania na właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuków (typu EPM i EPDM) jest niewielki (tabela 4 i 5). Właściwości te za-

T a b e l a 4. Właściwości mechaniczne wulkanizatów EPM^{*)}

T a b l e 4. Mechanical property data of EPR vulcanizates

Modyfikator, napelniaz	σ_{100} MPa	σ_{200} MPa	R_r MPa	ϵ_r %
Kauczuk bez modyfikatora	1,1	1,4	1,9	386
MA	1,1	1,3	2,1	348
THA	1,0	1,2	2,7	540
KI	1,1	1,3	2,9	465
DMA	1,1	1,4	1,9	249
DTHA	1,2	1,5	1,9	220
ZnO	1,2	1,7	3,4	396
ZnO, MA	1,3	1,8	4,3	404
ZnO, THA	1,4	1,9	4,6	459
ZnO, KI	1,3	1,8	4,6	552
ZnO, DMA	1,4	2,4	3,8	281
ZnO, DTHA	1,6	2,6	2,7	207

^{*)} σ_{100} , σ_{200} — napężenie przy wydłużeniu, odpowiednio 100 lub 200%, R_r — wytrzymałość na rozciąganie, ϵ_r — wydłużenie względne przy zerwaniu.

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne wulkanizatów EPDM^{*)}

T a b l e 5. Mechanical property data of vulcanizates of ethylene/propylene/diene terpolymer (for symbols see Table 4)

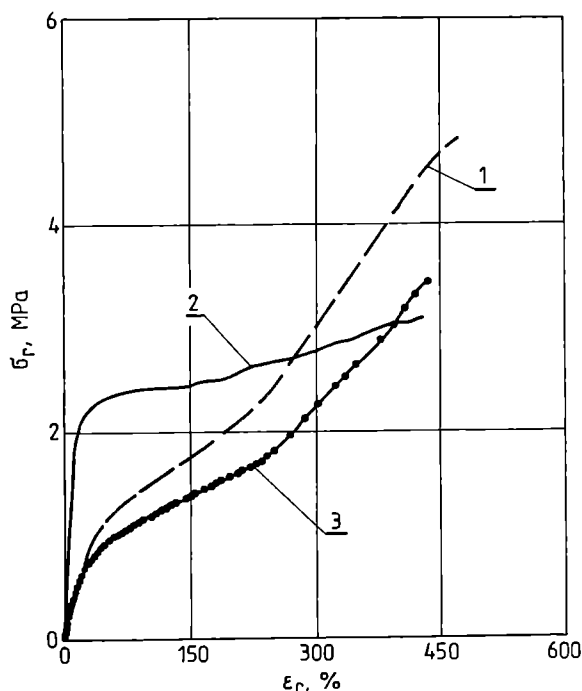
Przyspieszacz, napelniaz i modyfikator	σ_{100} MPa	σ_{200} MPa	R_r MPa	ϵ_r %
CBS + DPG	1,2	1,5	1,8	261
CBS, THA	0,8	0,9	1,9	459
CBS, DTHA	0,8	1,0	2,0	352
CBS, ZnO	1,5	2,0	2,1	205
CBS, ZnO, THA	1,0	1,1	3,3	454
CBS, ZnO, DTHA	0,9	1,2	3,0	423
MBTS	0,9	1,1	1,9	347
MBTS, THA	0,8	1,0	1,8	329
MBTS, DTHA	0,9	1,2	1,4	224
MBTS, ZnO	1,4	1,9	2,1	226
MBTS, ZnO, THA	1,0	1,6	2,4	313
MBTS, ZnO, DTHA	1,2	1,7	2,4	319

^{*)} Znaczenia symboli jak w tabeli 4.

leżą od gęstości usieciowania, rodzaju węzłów sieci i zawartości fazy stałej, co utrudnia analizę wyników.

Na działanie wzmacniające ZnO w wulkanizatach nadtlentkowych EPM wpływa rodzaj zastosowanego koagenta sieciowania (tabela 4). Kwasy nienasycone (monoestry i KI) zwiększają aktywność ZnO jako napełniacza EPM. W przypadku obecności diestrów pewne zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów może być wynikiem większej gęstości usieciowania, o czym świadczy również wartość wydłużenia przy zerwaniu nieprzekraczająca 300%. Ponadto w wulkanizatach tych, w przeciwieństwie do wulkanizatów zawierających koagenty kwasowe, stężenie węzłów specyficznych wynosi zaledwie 10%. Znaczne stężenie węzłów agregacyjnych przejawia się natomiast zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie i wydłużeniem przy zerwaniu wulkanizatów; spostrzeżenie to dotyczy elastomerów zawierających koagenty z grupą karboksylową.

Zaobserwowaliśmy (rys. 1), że przebieg krzywych naprężenie—wydłużenie wulkanizatów zależy od szyb-



Rys. 1. Zależność przebiegu krzywych naprężenie (σ_r)—wydłużenie (ϵ_r) wulkanizatów EPM zawierających ZnO oraz THA od szybkości deformacji; szybkość deformacji: 1 — $0,83 \text{ s}^{-1}$, 2 — $1,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 3 — $0,83 \text{ s}^{-1}$ (wulkanizat po działaniu CCl_3COOH)

Fig. 1. Stress (σ_r)—strain (ϵ_r) curves for EPR vulcanizates containing ZnO and THA in relation to deformation speed: 1 — 0.83 s^{-1} , 2 — 0.0167 s^{-1} , 3 — 0.83 s^{-1} (vulcanizate treated with trichloroacetic acid)

kości deformacji próbki. Wulkanizaty deformowane z dużą szybkością (krzywa 1) zachowują się jak materiał sztywny, natomiast są bardziej elastyczne podczas powolnej deformacji (krzywa 2). Naprężenia odpowia-

dające danemu odkształceniu są w tym drugim przypadku mniejsze, jak również mniejsza jest wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów; przejawia się w ten sposób „ślizgowy” charakter węzłów sieci.

Okazało się, że po spęcznieniu próbek w toluenie z dodatkiem kwasu trichlorooctowego wzrasta ich sucha masa, co świadczy o przereagowaniu ZnO z kwasem. Wzrost tej masy jest znaczny; np. w przypadku wulkanizatów zawierających ZnO oraz THA wynosi 93%. Wyznaczyliśmy ponownie gęstość usieciowania i okazało się, że następuje jej zmniejszenie o 21%, a elastomer wokół cząstek napełniacza jest silniej usieciowany. Wzrost objętości napełniacza prowadzi do degradacji warstw elastomeru. Na rysunku 1 przedstawiliśmy również krzywą naprężenie—wydłużenie elastomeru prawdopodobnie niezawierającego już jonowych węzłów sieci, ale zwiększoną pod wpływem reakcji z CCl_3COOH frakcją objętościową napełniacza (krzywa 3). W początkowym zakresie odkształceń wulkanizat ten jest bardziej sztywny niż wulkanizat niepoddany działaniu kwasu trichlorooctowego.

Niewątpliwie łańcuchy każdego zbadanego przez nas elastomeru mają zbliżoną długość i są naprężone między cząstkami napełniacza, dlatego też na początkowym etapie deformacji wulkanizat taki zachowuje się jak ciało Hooke’a. Następnie, po przekroczeniu określonej w stosunku do danego elastomeru wartości deformacji, nie zwiększa się już naprężenie próbki. Krzywa naprężenie—wydłużenie przypomina swoim kształtem odpowiednią krzywą plastomeru. Działanie kwasu zmniejsza wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatu.

Można więc przypuszczać, że obecność jonowych węzłów sieci o charakterze „ślizgowym” korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne wulkanizatów. Usunięcie tych węzłów z wulkanizatu (np. pod wpływem kwasu) prowadzi więc do pogorszenia właściwości mechanicznych.

WNIOSKI

— W wyniku modyfikacji tlenku cynku maleinianem monoallilowym lub tetrahydroftalanem monoallilowym (modyfikatory o charakterze kwasowym) zmniejsza się jego składowa dyspersyjna energii powierzchniowej. ZnO silniej oddziałuje z substancjami polarnymi, a także z węglowodorami nienasyconymi, o czym świadczą wartości parametrów oddziaływań specyficznych. Modyfikacja powierzchni ZnO modyfikatorami kwasowymi zmniejsza wartości tych oddziaływań.

— Diestry allilowe kwasu maleinowego oraz tetrahydroftalowego są koagentami sieciowania nadtlentkiem dikumylu kopolimeru etylen/propylen. Taką samą rolę mogą spełniać wspomniane wyżej monoestry, jednak tylko wówczas, gdy w skład mieszaniny elastomerowej wchodzi ZnO, zubożający ich grupy kwasowe. W strukturze elastomeru otrzymanego z udziałem kwasowych koagentów sieciowania występują agregacyjne

węzły jonowe, ulegające rozpadowi pod wpływem działania kwasu trichlorooctowego lub amoniaku.

Przypuszczamy, że rozmieszczenie węzłów sieci w ośrodku elastomerowym nie jest równomierne. Prawdopodobnie ich stężenie wokół cząstek napelnacza jest większe niż w pozostałej masie polimeru. Pośrednio świadczą o tym wyniki badania zawartości frakcji zolowej.

Agregaty jonowe w elastomerze nadają węzłom sieci charakter „ślizgowy”, co prowadzi do poprawy właściwości mechanicznych wulkanizatów.

— Aktywność ZnO jako napelnacza w wulkanizatach siarkowych jest większa niż w nadtlenkowych. Potwierdza to pogląd, że ZnO, uczestnicząc w procesie sieciowania elastomeru, tworzy z polarnymi węzłami chemicznymi oraz z grupami bocznymi modyfikującymi łańcuchy wielofunkcyjne węzły sieci o charakterze agregacyjnym lub adsorpcyjnym. Modyfikacja ZnO estrem mono- lub diallilowym kwasu tetrahydroftalowego zmniejsza wydajność usieciowania siarką terpolimeru etylen/propylen/dien w porównaniu z obecnością niemodyfikowanego tlenku cynku.

Praca była wykonana w ramach grantu KBN 3T09B07214.

LITERATURA

1. Wypych G.: „Handbook of Fillers”, ChemTech. Publ. 1999, str. 172.
2. Gutmann V.: *Pure Appl. Chem.* 1979, **51**, 2197.
3. Zaborski M., Ślusarski L., Donnet J. B., Papirer E.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 1994, **47**, 730.
4. Kuczyński J., Papirer E.: *Eur. Polym. J.* 1991, **27**, 653.
5. Hamick T., Nardin M., Ragent-Lesconët M., Hadidara H., Schultz J.: *Colloids Surfaces A* 1997, **125**, 155.
6. Zaborski M., Ruciński J., Bieliński D.: *Polimery* 1991, **36**, 109.
7. Kurian T., Khastgir D., De P. P., Tripathy D. K., De S. K., Peiffer D. G.: *Polymer* 1996, **37**, 5597.
8. Datta S., De S. K., Kontos E. G., Wefer J. M., Wagner P., Vidal A.: *Polymer* 1996, **37**, 3431.
9. Datta S., Bhattacharya A. K., De S. K., Kontos E. G., Wefer J. M.: *Polymer* 1996, **37**, 2581.
10. Kurian T., De P. P., Khastgir D., Tripathy D. K., De S. K., Peiffer D. G.: *Polymer* 1995, **36**, 387.
11. Datta S., De S. K., Kontos E. G., Wefer J. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 177.
12. Zaborski M., Ślusarski L.: *Composite Interfaces* 1995, **3**, 9.
13. Zaborski M., Lipińska M., Kosmalska A., Ślusarski L.: *Chem. Anal.* 1999, **44**, 505.
14. Westlignig H., Wolff S.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 1996, **19**, 470.
15. Vondracek P., Pouchelon A.: *Rubber Chem. Technol.* 1990, **63**, 202.
16. Flory P. J., Rehner J.: *J. Chem. Phys.* 1943, **11**, 52.
17. Parks C. R., Braun R. J.: *Rubber Chem. Technol.* 1976, **49**, 233.
18. Zaborski M., Ślusarski L.: *Polimery* 1993, **38**, 523.
19. Sircar A. K., Voet A., Cook R.: *Rubb. Chem. Technol.* 1971, **44**, 185.

Otrzymano 19 III 2001 r.