

RYSZARD STELLER^{*)}, DANUTA ŻUCHOWSKA, WANDA MEISSNER, GRAŻYNA KĘDZIORA

Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów

ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 25, 50-370 Wrocław

Mieszaniny żywic nowolakowych z epoksydowanymi elastomerami

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości mieszanin żywicy nowolakowej z kauczukiem naturalnym (NR/NBR) lub kopolimerem blokowym styren-butadien-styren (SBS/ESBS) o różnym stopniu epoksydowania wiązań podwójnych. Różnice właściwości świadczą o przebiegu reakcji między składnikami mieszanin. Stwierdzono, że istotny wpływ na właściwości a pośrednio na reaktywność układów wywierają: stopień epoksydowania, rodzaj i udział elastomeru oraz warunki utwardzania, tj. temperatura, czas i dodatek urotropiny.

Słowa kluczowe: kauczuk naturalny, elastomer termoplastyczny, żywica nowolakowa, reaktywne przetwarzanie, właściwości mechaniczne i reologiczne.

BLENDS OF NOVOLAC RESINS WITH EPOXIDIZED ELASTOMERS

Summary — This paper presents the results of a study on selected properties of the blends of novolac resin with natural rubber (NR/NBR) and styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS/ESBS) with various degree of double bond epoxidation. The differences in properties indicate that the reaction between blend components took place. It was found that the degree of epoxidation, the type and content of elastomer as well as the hardening conditions, *i.e.* temperature, time and urotropine addition, have a significant effect on the blend properties and indirectly on the reactivity of the system.

Keywords: natural rubber, thermoplastic elastomer, novolac resin, reactive processing, mechanical and rheological properties.

Jedną z metod otrzymywania nowych materiałów jest reaktywne przetwarzanie polimerów funkcjonalnych. Podczas mieszania w stanie stopionym lub w roztworze a także w procesach, takich jak prasowanie bądź wtryskiwanie, między grupami reaktywnymi odpowiednio dobranych polimerów funkcjonalnych mogą zachodzić reakcje chemiczne, w wyniku których powstają produkty o nowej strukturze i właściwościach fizykochemicznych. Podczas przetwarzania, między polimerami nieposiadającymi typowych ugrupowań reaktywnych, mogą również zachodzić reakcje będące efektem procesów mechanochemicznych, np. pęknięcia wiązań, skutkującego powstawaniem wolnych rodników inicjujących dalsze reakcje. Różnorodność procesów, które mogą przebiegać podczas reaktywnego mieszania różnych polimerów była przedmiotem ogromnej liczby publikacji, w tym wielu o istotnym znaczeniu opracowań przeglądowych lub monograficznych [1–4]. Spośród polimerów funkcjonalnych (funkcjonalizowanych) szczególnie dużą rolę odgrywają polimery zawierające reaktywne ugrupowania pierścieniowe z atomem tlenu, takie jak: bezwodniko-

we, oksazolinowe lub epoksydowe oraz grupy wodorotlenowe, karboksylowe lub aminowe. Największe zainteresowanie wzbudzają alifatyczne i aromatyczne poliami- dy z udziałem ugrupowań aminowych, amidowych i karboksylowych, które mogą reagować z polimerami zawierającymi grupy bezwodnikowe, oksazolinowe lub epoksydowe. Do polimerów funkcjonalnych, poddawanych modyfikacji i wzbudzających dość duże zainteresowanie zalicza się termoplastyczne żywice fenolowo-formaldehydowe — nowolaki oraz elastomery, takie jak naturalny kauczuk NR i dienowe elastomery termoplastyczne, np.: trójblokowe kopolimery styren-butadien-styren, SBS, jak również elastomery po modyfikacji metodą epoksydowania.

Żywice nowolakowe zawierające fenolowe grupy wodorotlenowe oraz aktywne atomy wodoru w pierścieniu aromatycznym są zdolne do różnych reakcji, w tym sieciowania za pomocą wielu związków chemicznych, np. heksametylenotetraminy (urotropiny), bądź paraformaldehydu [5–7] lub reakcji z epichlorohydryną z utworzeniem grup epoksydowych. Epoksynowolaki po usieciowaniu wykazują doskonałą odporność cieplną, lepszą niż utwardzone dianowe żywice epoksydowe. Nowolak

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: ryszard.steller@pwr.wroc.pl

epoksydowany epichlorohydryną może być usieciowany za pomocą kopolimeru butadien-akrylonitril z końcowymi grupami karboksylowymi [8, 9]. Dzięki swej reaktywności żywice fenolowo-formaldehdowe mają zdolność do wbudowywania się w strukturę wielu związków. Znane są kompozycje poliwinylacetali, poliamidów alifatycznych, poliwinylpirydyny z żywicami fenolowo-formaldehdowymi, o doskonałych właściwościach mechanicznych i termicznych [10–12] oraz adhezyjnych – głównie jako kleje [5]. Żywica nowolakowa jest rozpuszczalna w poliamidzie [11], wpływa na poprawę właściwości zarówno termicznych, jak i mechanicznych poliamidu 6 oraz poliamidu 66, a równocześnie zmniejsza ich wodochłonność [10–12]. Od ponad 70 lat wiadomo, że żywice fenolowe mogą też wchodzić w reakcje ze związkami posiadającymi wiązania podwójne powodując, np. wulkanizację elastomerów dienowych [13, 14]. Mechanizm takich reakcji omówiono w [5].

Elastomery zawierające ugrupowania epoksydowe znalazły zastosowanie w charakterze modyfikatorów właściwości mechanicznych i adhezyjnych lub kompatybilizatorów polepszających mieszalność polimerów termodynamicznie niemieszalnych. Są również wykorzystywane jako skuteczne inhibitory procesu dehydrochlorowania poli(chloroku winylu), bądź jako dodatki polepszające udarność, na skutek tworzenia mikroheterogenicznej struktury w układzie PVC-kopolimer ESBS [15].

Epoksydowanie wiązań podwójnych, zwłaszcza w elastomerach dienowych, umożliwia bezpośrednie wprowadzenie reaktywnych grup oksiranowych do łańcucha głównego polimeru. Utworzone ugrupowania epoksydowe są równomiernie rozłożone w łańcuchu kauczuku naturalnego – głównie *cis*-1,4 poliizoprenu. W epoksydowanych elastomerach termoplastycznych, np. epoksydowanych trójblokowych kopolimerach styren-butadien-styren, grupy epoksydowe znajdują się zarówno w łańcuchu głównym, w wyniku reakcji wiązań podwójnych typu 1,4, jak i w bocznych wskutek epoksydowania wiązań winylowych 1,2. Reaktywność grup epoksydowych jest różna w zależności od sposobu podstawienia. Ogólnie wiadomo, że na ogół niesymetrycznie podstawione grupy epoksydowe są bardziej reaktywne od podstawionych symetrycznie.

Mimo, że epoksydowane elastomery dienowe są znane od dawna, a epoksydowany kauczuk naturalny jest produkowany na skalę przemysłową (Epoxyprene 25 i 50), to istnieje stosunkowo niewiele publikacji poświęconych ich mieszaninom z innymi polimerami. W artykule przeglądowym [16] omówiono właściwości mieszanin ENR z PVC i chlorowanym PE. Ponadto istnieją doniesienia o mieszaninach z udziałem epoksydowanych kopolimerów blokowych ESBS [15] lub z epoksydowanym EPDM [17–19]. Poza pracą [20] nie znaleziono istotnych informacji o reaktywnym przetwarzaniu nowolaków (zaliczanych do grupy najstarszych polimerów syntetycznych) z epoksydowanym kauczukiem naturalnym. Wspomniana publikacja jest poświęcona miesza-

nom ENR z polimerami zawierającymi grupy hydroksylowe, w tym nowolakami i rezolami. Stwierdzono m.in., że nowolaki są mieszalne z ENR, podczas gdy rezole wykazują w takim układzie tylko ograniczoną mieszalność. Żywice nowolakowe modyfikowane epoksydowanym olejem sojowym mają dobrą udarność oraz doskonałą stabilność termiczną, zwłaszcza jako spoiwo do laminatów foliowanych miedzią [21].

W naszych poprzednich pracach zbadano reaktywność poliamidów alifatycznych (PA 6, PA 6,6, PA 12) z epoksydowanymi elastomerami, takimi jak: ESBS, EBR, ESBR [22, 23]. Wykazano, że zachodzi reakcja między grupami funkcyjnymi PA 6 a grupami epoksydowymi elastomerów, skutkująca poprawą właściwości dynamicznych mieszanin PA 6-ESBS, zawierających 5, 10 lub 15 % ESBS. W pracy [24] omówiono wstępne wyniki badań mieszanin epoksydowanego kauczuku naturalnego ENR i epoksydowanego kopolimeru ESBS z nowolakiem, poddanych procesowi reaktywnego mieszania w stanie stopionym oraz formowania metodą prasowania.

Celem niniejszej pracy była ocena reaktywności kompozycji żywicy nowolakowej z epoksydowanym kauczukiem naturalnym o różnej zawartości grup epoksydowych, podczas procesów przetwarzania w stanie stopionym oraz właściwości reologicznych, mechanicznych i termicznych tej kompozycji. Dla porównania zbadano też wybrane właściwości mechaniczne mieszanin nowolaku z epoksydowanym elastomerem termoplastycznym SBS o różnym udziale grup epoksydowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Kauczuk naturalny (NR) i epoksydowane kauczuki naturalne (ENR25 i ENR50), produkowane przez firmę Kumpulan Guthrie Berhad pod nazwą handlową Epoxyprene. Stopień epoksydowania wiązań podwójnych, odpowiednio, 25 i 50 %, temperatura zeszklenia -45 ± 2 i -20 ± 2 °C.

– Liniowy kopolimer blokowy styren-butadien-styren (SBS), Kraton D1102TR produkcji firmy Shell (zawartość styrenu 27 %). SBS rozpuszczony w toluenie epoksydowano metodą opracowaną we własnym zakresie, za pomocą nadkwasu mrówkowego powstającego *in situ* w reakcji kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru [25]. Otrzymano dwa elastomery zawierające 16 lub 30 mol/100 g elastomeru grup epoksydowych (ESBS16, ESBS30). Zawartość tych grup oznaczano wg PN-75/C-89085 metodą przyłączenia HCl w postaci roztworu w dioksanie do grup epoksydowych elastomeru rozpuszczonego w toluenie, a następnie odmiareczkowania nadmiaru HCl za pomocą alkoholowego roztworu NaOH.

– Żywica nowolakowa NF-1 (Nowolak 18) produkcji ZTS ERG w Pustkowie. Temperatura mięknienia 65–75 °C, maks. zawartość wolnego fenolu 6 %. W celu

zwiększenia lepkości żywicę zmodyfikowano wstępnie dodatkiem 0,5 % urotropiny.

– Heksametylenotetramina (urotropina) z firmy POCh S.A. w Gliwicach.

Mieszanie nowolaku z elastomerami w stanie stopionym

Składniki badanych mieszanin homogenizowano na dwuwalcarce w temp. 120 °C, całkowity czas mieszania wynosił 7 min, szybkość ścinania ok. 100 s⁻¹. Do żywicy nowolakowej po stopieniu dodawano 0,5 % urotropiny i po 3 min walcowania dodawano rozdrobniony kauczuk NR/ENR lub SBS/ESBS i walcowano dalsze 2 min. Otrzymane mieszaniny rozdrabniano w młynku udarowym a mieszaniny zawierające 30 % kauczuku po uprzednim schłodzeniu w ciekłym azocie. Do wybranych kompozycji po homogenizacji dodawano urotropinę w ilości 8 %.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań właściwości reologicznych w postaci płytek o grubości 1 mm otrzymywano metodą prasowania w temp. 120 °C pod ciśnieniem 2 MPa w ciągu 2 min. Z płytek wycinano krążki o średnicy 20 mm stosowane do pomiarów reometrycznych.

Próbki do badań właściwości mechanicznych wytwarzano metodą prasowania w specjalnej formie jednoznaczowej o wymiarach 100 × 10 × 4 mm, z ruchomym dnem, służącym do sprawnego usuwania próbek z formy bez dużego ryzyka powstawania mikropęknięć. Zmiennymi parametrami prasowania były: temperatura 120 lub 170 °C oraz czas 5 lub 20 min.

Metody badań

– Właściwości reologiczne w warunkach ścinania prostego i ścinania oscylacyjnego o małej amplitudzie badano przy użyciu reometru naprężeniowego Rheolyst AR 1000, firmy TA Instruments, z zastosowaniem układu płytka-płytką w temperaturze zbliżonej do temperatury przetwarzania (podane wyniki odnoszą się do temp. 140 °C). Do oceny zmian lepkości układów wskutek reakcji składników, próbki przed pomiarem przetrzymywano w reometrze w zadanej temperaturze w określonym czasie (0–60 min).

– Udarność i wytrzymałość na zginanie oznaczano metodą Dynstat; twardość metodą Brinella, a temperaturę mięknienia metodą Vicata, stosując standardowe metody pomiarowe [26].

– Widma FT-IR próbek w postaci folii rejestrowano za pomocą spektrofotometru Perkin-Elmer 2000.

– Badania składu kopolimerów SBS/ESBS metodą ¹H NMR prowadzono przy użyciu aparatu firmy Bruker AVANCE DRX 300. Stosowano 10-proc. roztwory elastomerów w deuterowanym chloroformie.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry rozpuszczalności nowolaku i elastomerów – ocena mieszalności

Parametr rozpuszczalności δ : żywicy nowolakowej, 1,4-poliizoprenu (PI) oraz 1,4-epoksyliizoprenu (EPI), a także kopolimeru SBS oraz epoksykopolimeru ESBS obliczano metodą van Krevelena [27] na podstawie objętości molowej V i energii kohezji E_{koh} ugrupowań obecnych w tych polimerach. Skład kopolimerów SBS/ESBS ustalono opierając się na badaniach ¹H NMR. W przypadku NR/ENR przyjęto dane zgodne z charakterystyką produktów. Udziały molowe poszczególnych merów zestawiono w tabeli 1. Warto dodać że w SBS ok. 10 % merów butadienu jest addycji 1,2. Całkowicie epoksydowany 1,4-poliizopren (podobnie jak odpowiedni ESBS) jest polimerem hipotetycznym, ponieważ w rzeczywistości nie udaje się wprowadzić grup epoksydowych do wszystkich merów izoprenu. Parametr rozpuszczalności badanych epoksyelastomerów wyznaczono na podstawie uprzednio obliczonych teoretycznie wartości parametrów δ wszystkich rodzajów merów wchodzących w skład elastomeru, przyjmując addytywność parametrów w odniesieniu do poszczególnych składników, tzn.:

$$\delta_{ENR} = x_I \delta_I + x_{EI} \delta_{EI} \quad (1)$$

$$\delta_{ESBS} = x_S \delta_S + x_B \delta_B + x_{EB} \delta_{EB} \quad (2)$$

gdzie: x_I i δ_I – odpowiednio, udziały molowe i parametry rozpuszczalności odnoszące się do izoprenu (I), epoksyizoprenu (EI), styrenu (S), butadienu (B) oraz epoksybutadienu (EB).

T a b e l a 1. Parametry rozpuszczalności nowolaku i elastomerów epoksydowanych

T a b l e 1. Solubility parameters of novolac and epoxidized elastomers

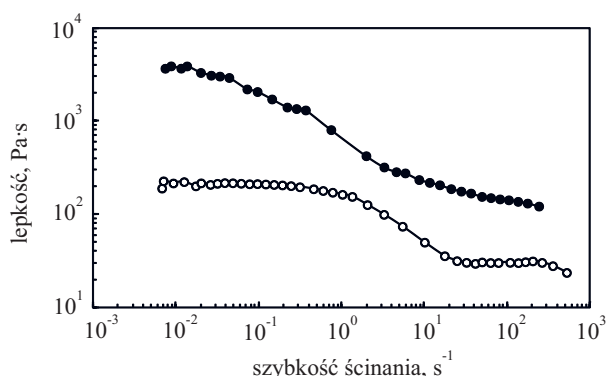
Polimer	Udziały molowe			δ (J/cm ³) ^{0,5}
	X_S	$X_{B/I}$	$X_{EB/EI}$	
SBS	0,36	0,64	—	18,2
ESBS16	0,35	0,55	0,10	18,5
ESBS30	0,34	0,44	0,22	19,0
NR	—	1,00	—	17,7
ENR25	—	0,75	0,25	18,7
ENR50	—	0,50	0,50	19,6
Nowolak	—	—	—	24,2

Z tabeli 1 wynika, że parametr rozpuszczalności δ ENR i ESBS zwiększa się wraz ze zwiększeniem stopnia epoksydowania. Tym samym zmniejsza się różnica między parametrami δ składników mieszanin nowolak-ENR oraz nowolak-ESBS. Parametr δ polimerów polarnych nie umożliwia co prawda dokładnej oceny termodynamicznej mieszalności wybranej pary polimerów,

orientacyjnie może jednak wskazywać na częściową ich mieszalność, a z pewnością na lepszą kompatybilność.

Ocena reaktywności mieszanin nowolak–elastomer

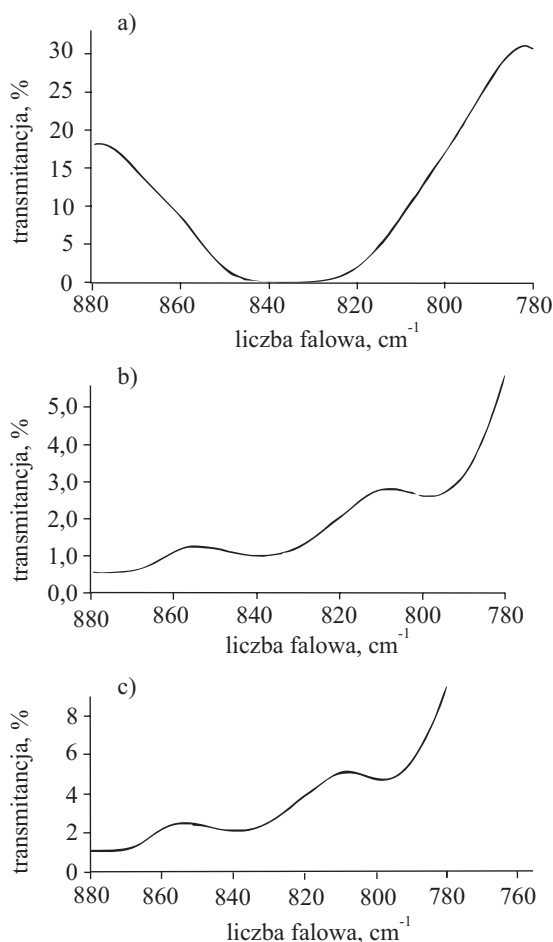
Homogenizacja żywicy nowolakowej z elastomerami NR/ENR i SBS/ESBS nie była łatwa ze względu na dużą różnicę lepkości tych polimerów, utrudniającą formowanie jednorodnej struktury mieszaniny polimerów, nawet w przypadku ich mieszalności termodynamicznej. Nowolak ma bardzo małą lepkość a dodatek 0,5 % urotropiny w stanie stopionym powoduje ok. 10-krotny wzrost lepkości nowolaku w zakresie szybkości ścinania ok. 100 s^{-1} , tj. szybkości ścinania typowej dla warunków walcowania mieszanin polimerowych (rys. 1). Krzywa lepkości nowolaku bez dodatku urotropiny świadczy, że jest to ciecz pseudoplastyczna, wykazująca plateau typowe dla cieczy złożonych reologicznie, których struktura wewnętrzna zmienia się podczas przepływu. Niewielki dodatek urotropiny ogranicza występowanie zmian struktury wewnętrznej, o czym świadczy przebieg krzywej lepkości bez wyraźnego plateau.



Rys. 1. Krzywe lepkości nowolaku w temp. 140°C bez urotropiny (o), z dodatkiem 0,5 % urotropiny (●)

Fig. 1. Viscosity curves for novolac at temperature 140°C without urotropine (o), 0,5 % urotropine (●)

Na rys. 2 przedstawiono fragmenty zarejestrowanych w zakresie $780\text{--}880 \text{ cm}^{-1}$ widm FT-IR wyjściowego ENR50 oraz ENR50 po obróbce termicznej w temp. 150°C w ciągu 5 min. Podany zakres jest typowym zakresem absorpcji grup oksiranowych nie tylko w kauczuku naturalnym lecz także w innych epoksydowanych elastomerach dienowych [23]. We wspomnianym obszarze, po epoksydowaniu elastomeru dienowego następuje rozszczepienie (słabego) pasma absorpcji (rys. 2a) na mniejsze pasma (rys. 2b), których intensywność rośnie ze wzrostem stopnia epoksydowania. Brak istotnych zmian w widmach na rys. 2b i 2c wskazuje, że ENR, nawet przy dużej zawartości grup epoksydowych, jest stabilny podczas obróbki termicznej. Podobnie zachowuje się również ESBS [23].

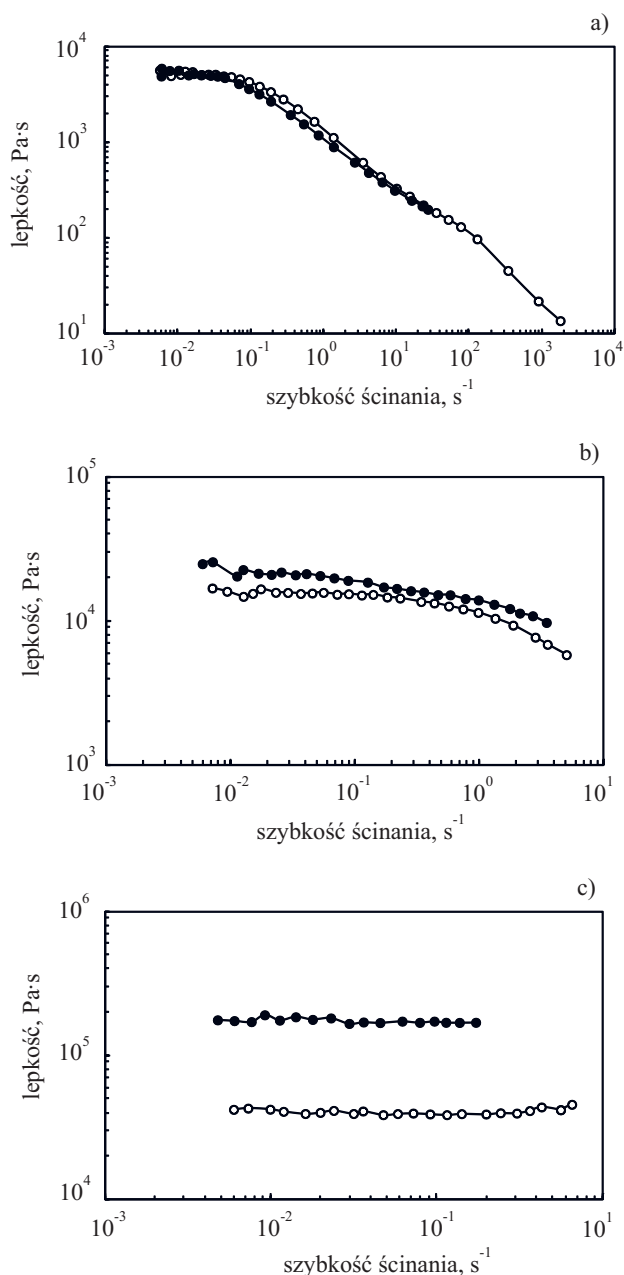


Rys. 2. Widma FT-IR nieepoksydowanego i epoksydowanego kauczuku naturalnego a) NR, b) ENR50 przed obróbką termiczną, c) ENR50 po obróbce termicznej

Fig. 2. FT-IR spectra of non-epoxidized and epoxidized natural rubber a) NR, b) ENR50 before thermal treatment, c) ENR50 after thermal treatment

Analiza widm FT-IR folii wytworzonych metodą prasowania i poddanych obróbce termicznej w różnym czasie nie wykazała jednoznacznie, że między grupami wodorotlenowymi nowolaku a grupami epoksydowymi ENR podczas mieszania w stanie stopionym przebiega reakcja chemiczna. W widmach mieszanin rejestrowanych przed i po obróbce termicznej (nie są prezentowane) nie obserwuje się zaniku pasm absorpcji pochodzących od ugrupowań epoksydowych i równoczesnego pojawienia się pasm pochodzących od potencjalnych produktów reakcji między nowolakiem a ENR/ESBS. Prawdopodobnie jest to wynik maskowania wspomnianych pasm przez silne pasma absorpcyjne żywicy nowolakowej w warunkach dość małego udziału grup epoksydowych (udział elastomeru w kompozycji z nowolakiem nie przekraczał 30 % mas.).

O przebiegu reakcji między badanymi polimerami wielofunkcyjnymi, w sposób pośredni, świadczą wyniki pomiarów właściwości reologicznych, przeprowadzone za pomocą reometru naprężeniowego przy ustalonym ścinaniu (w zakresie nieliniowej lepkośćsprężystości) oraz



Rys. 3. Krzywe lepkości nowolaku i jego mieszanin z 20 % kauczuku, w warunkach ścinania ustalonego w temp. 140 °C i różnym czasie ogrzewania (o — 0 min, ● — 60 min): a) nowolak-NR, b) nowolak-ENR25, c) nowolak-ENR50

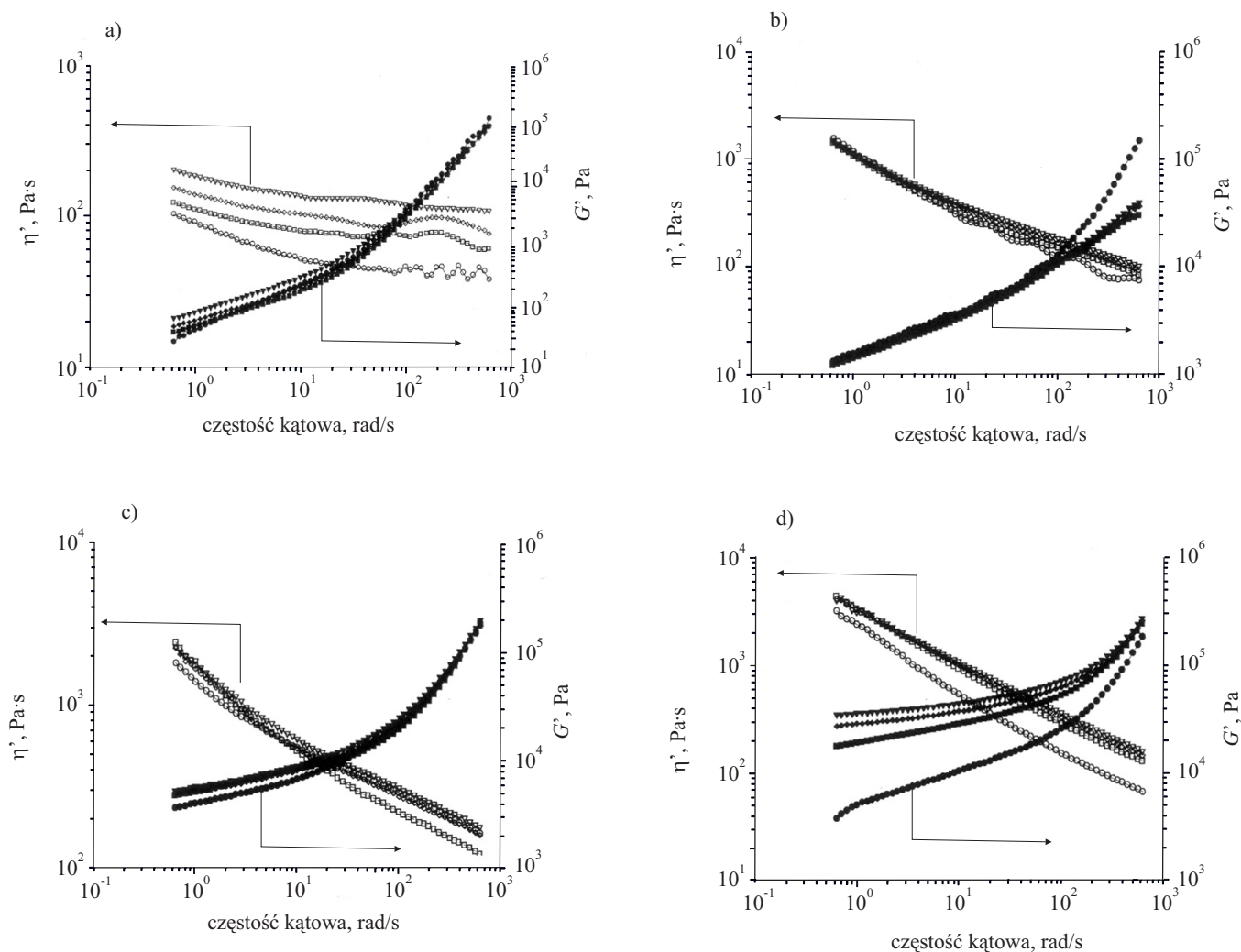
Fig. 3. Steady shear viscosity curves for novolac and its blends with 20 % rubber at temp. 140°C and various heating times (o — 0 min, ● — 60 min): a) novolac-NR, b) novolac-ENR25, c) novolac-ENR50

ściananiu oscylacyjnym o małej amplitudzie (w zakresie liniowej lepkośćo-sprężystości) a także badań właściwości mechanicznych.

Na rys. 3 przedstawiono krzywe lepkości mieszanin nowolaku modyfikowanego dodatkiem 0,5 % urotropiny z 20 % kauczuku NR, ENR25 lub ENR50. Jak widać, lepkość kompozycji wyjściowych (po czasie 0) silnie rośnie wraz ze zwiększeniem stopnia epoksydowania kauczuku naturalnego od 0 do 50 %. Ponadto, wraz ze zwiększe-

niem stopnia epoksydowania zdecydowanie rośnie różnica lepkości związana ze zwiększeniem czasu obróbki termicznej. W przypadku kompozycji nowolak-NR (rys. 3a) przebieg krzywych jest niemal identyczny — obie krzywe pokrywają się, co świadczy o braku intensywnej reakcji między NR a nowolakiem. W przypadku mieszaniny nowolak/ENR50 (rys. 3c) wzrost lepkości po 60 min obróbki termicznej jest niemal 10-krotny. Wskazuje to na (stosunkowo wolną) reakcję między ENR50 a żywicią nowolakową, zwłaszcza że sam ENR jest stabilny podczas obróbki termicznej, jak to pokazały badania IR. Lepkość mieszaniny nowolak/ENR50 jest tak duża, że pomiar można przeprowadzić jedynie w zakresie newtonowskim, tj. w warunkach małych szybkości ścinania. Zastosowanie większych szybkości ścinania powodowało automatyczne przerwanie pomiaru na skutek nadmiernego wzrostu momentu obrotowego. Układ nowolak/ENR25 (rys. 3b) wykazuje natomiast lepkość o wartościach pośrednich pomiędzy lepkością kompozycji nowolaku z NR i kauczuku z ENR50.

Wyniki pomiarów lepkości dynamicznej i modułu zachowawczego mieszanin nowolak/ENR w warunkach przepływu oscylacyjnego, w zależności od czasu obróbki termicznej, przedstawione na rys. 4a–d potwierdzają ogólną tendencję zaobserwowaną w pomiarach w warunkach ścinania ustalonego. Mianowicie, wzrost stopnia epoksydowania kauczuku zwiększa lepkość kompozycji i prowadzi do większego jej zróżnicowania pod wpływem obróbki termicznej. Dotyczy to również cech sprężystych mieszanin, wyrażonych zmianami modułu zachowawczego. Reakcję między składnikami można dokładniej prześledzić opierając się na badaniach oscylacyjnych. Z przebiegu krzywych na rysunku 4a wynika, że w trakcie obróbki termicznej nowolak bez kauczuku z dodatkiem 0,5 % urotropiny podlega pewnym zmianom związanym ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego (wzrost lepkości i modułu zachowawczego). Po dodaniu NR zmiany te są niemal niezauważalne (rys. 4b), co wskazuje na brak reakcji między składnikami i wręcz inhibujące działanie NR, prawdopodobnie wskutek „rozcieńczenia” układu. Obróbka termiczna układu zawierającego grupy epoksydowe ENR25 (rys. 4c) lub ENR50 (rys. 4d) w istotnym stopniu zmienia właściwości kompozycji, co świadczy o przebiegu reakcji między składnikami. Dotyczy to zwłaszcza układu nowolak/ENR50. Wyraźne zmiany lepkości i modułu wynikają prawdopodobnie nie tylko z dużego stężenia reaktywnych grup epoksydowych w kompozycji lecz także z dobrej mieszalności składników. O wzroście mieszalności składników wraz ze zwiększeniem stopnia epoksydowania świadczy obserwowany w badaniach wzrost transparentności mieszanin nowolaku z kauczukiem. Stwierdzono, że jedynie mieszaniny nowolak/ENR50 są całkowicie transparentne, co wskazuje na powstanie układu jednofazowego. Wniosek ten jest zgodny z danymi literaturowymi dotyczącymi mieszalności ENR/ESBS z PVC [15, 16] i mieszalności ENR z nowolakami [20]. Transparent-



Rys. 4. Lepkość dynamiczna (η') i moduł zachowawczy (G') w ścinaniu oscylacyjnym nowolaku i jego mieszanin z 20 % kauczuku w temp. 140 °C i różnym czasie ogrzewania (○● — 0 min, □■ — 20 min, ◇◆ — 40 min, ▽▼ — 60 min): a) nowolak, b) nowolak-NR, c) nowolak-ENR25, d) nowolak-ENR50

Fig. 4. Dynamic viscosity (η') and storage modulus (G') in oscillatory shear for novolac and its blends with 20 % rubber at temp. 140 °C and various heating times (○● — 0 min, □■ — 20 min, ◇◆ — 40 min, ▽▼ — 60 min): a) novolac, b) novolac-NR, c) novolac-ENR25, d) novolac-ENR50

ność mieszanin elastomerów ESBS z nowolakami także ulega poprawie ze wzrostem stopnia epoksydowania, jest jednak nieco mniejsza niż w układach z ENR. Powyższe dane mogą wskazywać, że o mieszalności epoksydowanych elastomerów (ENR, ESBS) zarówno z nowolakiem, jak i z innymi funkcjonalnymi polimerami termoplastycznymi, np. alifatycznymi poliamidami, decyduje przede wszystkim stopień epoksydowania a następnie ich budowa chemiczna [22–24]. Wymieszanie składników na poziomie cząsteczkowym w warunkach odpowiednio dużego stężenia grup reaktywnych powinno ułatwiać reakcję między nimi.

Z rysunku 4 można także wywnioskować, iż największe zmiany funkcji materiałowych we wszystkich przypadkach, obserwuje się w zakresie czasu obróbki termicznej od 0 do 20 min, w tym czasie zatem reakcja między składnikami przebiega najintensywniej. W dłuższym czasie obróbki szybkość reakcji maleje, prawdopodobnie

wskutek spadku stężenia grup epoksydowych i coraz trudniejszej ich dostępności spowodowanej malejącą ruchliwością cząstek związaną ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego (lepkości układu) oraz tworzeniem się wiązań poprzecznych między polimerami w mieszaninie.

Pośrednim dowodem świadczącym o reakcji składników w mieszaninach nowolaku z ENR (lub ESBS) są także zmiany właściwości mechanicznych, w tym: wytrzymałości statycznej (zginanie metodą Dynstat) i dynamicznej (udarność metodą Dynstat) oraz twardości, a także temperatury Vicata mieszanin pod wpływem ich obróbki termicznej, w warunkach ustalonych na podstawie badań wstępnych. Kompozycje nowolak-NR/ENR lub SBS/ESBS prasowano pod ciśnieniem 2 MPa, w temp. 120 °C lub 170 °C i w czasie 5 lub 20 min.

Wyniki pomiarów udarności zestawiono w tabeli 2. W stałych warunkach obróbki udarność mieszanin nowolak/elastomer zawsze rośnie wraz ze wzrostem udziału

T a b e l a 2. Udarność względna wyznaczona metodą Dynstat kompozycji nowolaku z elastomerami o różnym stopniu epoksydowania^{*)}

T a b l e 2. Relative Dynstat impact strength of the blends of novolac with elastomers of various degree of epoxidation

Skład mieszaniny, % mas.				Temperatura i czas prasowania oraz zawartość urotropiny			
Nowolak	NR	ENR25	ENR50	$T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 5\text{ min}$ $ur = 0\%$	$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 5\text{ min}$ $ur = 0\%$	$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 20\text{ min}$ $ur = 0\%$	$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 20\text{ min}$ $ur = 8\%$
				udarność względna			
90	10	—	—	0,21	0,23	0,45	0,59
80	20	—	—	0,38	0,36	0,81	1,06
70	30	—	—	0,61	1,83	2,04	1,58
90	—	10	—	0,45	0,12	0,33	1,47
80	—	20	—	0,87	0,53	0,58	2,03
70	—	30	—	2,14	4,64	5,79	3,91
90	—	—	10	0,38	0,35	0,35	0,65
80	—	—	20	0,55	0,46	0,42	2,12
70	—	—	30	0,73	0,78	0,81	3,58
Nowolak	SBS	ESBS16	ESBS30	udarność względna			
90	10	—	—	0,25	0,21	0,12	1,22
80	20	—	—	0,42	0,98	0,58	1,52
70	30	—	—	1,15	1,77	1,73	1,57
90	—	10	—	0,31	0,42	0,49	1,53
80	—	20	—	0,43	0,54	0,50	1,54
70	—	30	—	0,64	1,07	0,71	2,60
90	—	—	10	0,42	0,42	0,46	2,06
80	—	—	20	0,82	0,58	0,54	3,24
70	—	—	30	1,00	0,63	0,55	3,37

^{*)} Wartość odniesienia 1,13 kJ/m² — udarność względna nowolaku sieciowanego urotropiną (8 %) w temp. 170 °C w ciągu 20 min.

elastomeru w mieszaninie, niezależnie od rodzaju elastomeru i stopnia jego epoksydowania. Wśród kompozycji NR/ENR bez urotropiny najlepszą udarność (wzmocnienie dynamiczne) mają mieszaniny nowolaku/ENR25 o ograniczonej mieszalności lecz intensywnych oddziaływań między składnikami wskutek ich reaktywności. Jest to zgodne z ogólną teorią dynamicznego wzmocnienia polimerów elastomerami, która przewiduje, że najlepszy efekt wzmocnienia zapewnia obecność fazy elastomerowej o odpowiednim rozproszeniu, w warunkach dobrej adhezji na granicy faz. Zwykle lepszą udarność, zwłaszcza przy dużym udziale elastomeru NR/ENR, wykazują układy utwardzane w wyższej temperaturze (170 °C) i w dłuższym czasie (20 min), przy czym wyraźny wzrost udarności, szczególnie w przypadku mniejszej ilości elastomeru, następuje po zastosowaniu urotropiny. Relatywnie, największe zmiany wykazują kompozycje z ENR50 o największym stopniu epoksydowania. Obserwowane zachowanie wskazuje, że urotropina wspomaga wbudowywanie się epoksykauuczuku w strukturę nowolaku, zwłaszcza przy dużym udziale grup oksiranowych. Zmniejsza to kruchość mieszaniny, eliminuje mikropęknięcia i prowadzi do zwiększenia wytrzymałości dynamicznej.

Nieco zaskakujące zachowanie wykazują układy nowolaku z SBS/ESBS, których udarność, zwłaszcza przy dużej zawartości elastomeru, na ogół maleje ze wzrostem stopnia epoksydowania. Dodatek urotropiny jednak całkowicie odwraca tę zależność. Można to tłumaczyć optymalnym rozproszeniem fazy SBS w warunkach dostatecznie silnych oddziaływań grup aromatycznych w blokach polistyrenu i nowolaku. W przypadku ESBS, wskutek lepszej mieszalności składników i ich reaktywności rozproszenie fazy elastomeru może być zbyt duże do uzyskania dobrego wzmocnienia. Odwrócenie tego trendu następuje wskutek silniejszego wbudowania elastomeru w strukturę mieszaniny po zastosowaniu urotropiny.

W tabeli 3 zestawiono względne wartości wytrzymałości na zginanie wyznaczone metodą Dynstat, kompozycji nowolaku z NR/ENR lub SBS/ESBS, o różnej zawartości elastomeru i różnym stopniu epoksydowania oraz zawartości urotropiny. Z porównania danych wynika, że wytrzymałość układów z SBS/ESBS jest większa niż układów z NR/ENR. W kompozycjach bez urotropiny w warunkach takiej samej zawartości elastomeru wzrost stopnia epoksydowania zwiększa wytrzymałość. Wskazuje to na poprawę jednorodności i spoiwości mieszanin,

Tabela 3. Względna wytrzymałość na zginanie wyznaczona metodą Dynstat kompozycji nowolaku z elastomerami o różnym stopniu epoksydowania^{*)}

Tabela 3. Relative Dynstat flexular strength of the blends of novolac with elastomers of various degree of epoxidation

Skład mieszaniny, % mas.				Temperatura i czas prasowania oraz zawartość urotropiny			
Nowolak	NR	ENR25	ENR50	$T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$
				$t = 5\text{ min}$ ur = 0 %	$t = 5\text{ min}$ ur = 0 %	$t = 20\text{ min}$ ur = 0 %	$t = 20\text{ min}$ ur = 8 %
				względna wytrzymałość na zginanie			
90	10	—	—	0,13	0,13	0,14	1,29
80	20	—	—	0,19	0,18	0,17	1,04
70	30	—	—	0,23	0,17	0,15	0,82
90	—	10	—	0,28	0,27	0,27	1,44
80	—	20	—	0,40	0,41	0,33	1,33
70	—	30	—	0,48	0,36	0,35	0,83
90	—	—	10	0,28	0,24	0,28	0,76
80	—	—	20	0,49	0,64	0,45	1,86
70	—	—	30	0,67	0,71	0,72	2,15
Nowolak	SBS	ESBS16	ESBS30	względna wytrzymałość na zginanie			
90	10	—	—	0,33	0,30	0,26	1,46
80	20	—	—	0,16	0,17	0,17	1,58
70	30	—	—	0,21	0,18	0,21	1,32
90	—	10	—	0,35	0,71	0,68	1,73
80	—	20	—	0,57	0,68	0,72	2,42
70	—	30	—	0,44	0,87	0,65	1,64
90	—	—	10	0,65	0,90	0,77	3,05
80	—	—	20	1,15	0,95	0,77	3,60
70	—	—	30	1,51	1,05	0,81	3,62

^{*)} Wartość odniesienia 25,0 MPa — względna wytrzymałość na zginanie nowolaku utwardzonego urotropiną (8 %) w temp. 170 °C w ciągu 20 min.

wynikającą z lepszej mieszalności oraz z reaktywności składników. Wiele kompozycji maksymalną wytrzymałość wykazuje przy udziale pośredniej ilości (tj. 20 %) elastomeru. Prawdopodobnie, elastomer stanowiący „fazę słabszą”, dodany w zbyt dużej ilości może osłabiać układ, zwłaszcza wówczas gdy jego składniki mają tylko ograniczoną mieszalność. Zjawisko to jest wyraźne w mieszaninach elastomerów o największym stopniu epoksydowania, a więc o największej mieszalności i reaktywności w kompozycjach z nowolakiem. W tym przypadku wzrost udziału elastomeru zwiększa zarówno wytrzymałość statyczną, jak i wytrzymałość dynamiczną, co jest efektem bardzo korzystnym, gdyż w wielu innych układach obie wartości wytrzymałości są sobie często przeciwstawne. Ze wzrostem temperatury i czasu prasowania wytrzymałość układów nieco maleje, prawdopodobnie na skutek uelastyczniającego działania elastomeru, stopniowo (w miarę wzrostu temperatury i czasu) wbudowywanego w strukturę nowolaku. Dodatek urotropiny natomiast powoduje zdecydowaną poprawę wytrzymałości wszystkich kompozycji, najwyraźniejszą w warunkach 20–30 % zawartości obu elastomerów o maksymalnym stopniu epoksydowania. Potwierdza to obserwację, że urotropina ułatwia wbudowywanie się

epoksydowanego elastomeru w strukturę nowolaku podlegającego sieciowaniu.

Tabela 4 zawiera wartości względnej twardości Brinella, która może stanowić pewną podstawę do oceny zmian sztywności badanych kompozycji (pomiarów modułu sprężystości nie wykonywano). Z przedstawionych danych wynika, że twardość wszystkich układów na ogół maleje (niekiedy dość znacznie) ze wzrostem udziału elastomeru w kompozycji. Wyjątek stanowią tu kompozycje bez urotropiny zawierające 30 % ENR50, które wykazują znaczny wzrost twardości w stosunku do twardości podobnych kompozycji z mniejszą ilością elastomeru. Prawdopodobnie wiąże się to ze wspomnianą już bardzo dobrą mieszalnością z nowolakiem i równocześnie największą reaktywnością ENR50, co w warunkach jego dostatecznie dużej zawartości w mieszaninie sprzyja dobremu utwardzeniu całości kompozycji, a w konsekwencji wzrostowi twardości. Przy mniejszym stopniu usieciowania wzrost udziału elastomeru powinien wpływać na uelastycznienie układu, a więc powodować obserwowany spadek twardości. W tym kontekście trudno wyjaśnić wyjątkowo dużą twardość kompozycji z udziałem 10 % SBS. Średnia twardość kompozycji zawierających SBS/ESBS jest większa niż kompozycji z

Tabela 4. Twardość względna wyznaczona metodą Brinella kompozycji nowolaku z elastomerami o różnym stopniu epoksydowania^{*)}

Tabele 4. Relative Brinell hardness of the blends of novolac with elastomers of various degree of epoxidation

Skład mieszaniny, % mas.				Temperatura i czas prasowania oraz zawartość urotropiny			
Nowolak	NR	ENR25	ENR50	$T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 5\text{ min}$ $ur = 0\%$	$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 5\text{ min}$ $ur = 0\%$	$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 20\text{ min}$ $ur = 0\%$	$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 20\text{ min}$ $ur = 8\%$
				względna twardość Brinella			
90	10	—	—	0,76	0,60	0,53	0,33
80	20	—	—	0,49	0,39	0,33	0,47
70	30	—	—	0,18	0,13	0,12	0,30
90	—	10	—	0,86	0,47	0,47	0,64
80	—	20	—	0,28	0,20	0,20	0,44
70	—	30	—	0,11	0,15	0,12	0,26
90	—	—	10	0,72	0,70	0,83	1,03
80	—	—	20	0,53	0,53	0,79	0,70
70	—	—	30	1,29	1,39	1,38	0,46
Nowolak	SBS	ESBS16	ESBS30	względna twardość Brinella			
90	10	—	—	1,21	1,02	1,01	1,23
80	20	—	—	0,36	0,27	0,32	1,01
70	30	—	—	0,24	0,26	0,26	0,51
90	—	10	—	0,87	0,90	1,12	1,19
80	—	20	—	0,61	0,57	0,76	0,81
70	—	30	—	0,28	0,34	0,45	0,54
90	—	—	10	1,00	1,26	1,22	1,47
80	—	—	20	0,76	1,19	1,13	1,27
70	—	—	30	0,65	1,12	0,96	1,18

^{*)} Wartość odniesienia 145,3 MPa — względna twardość Brinella nowolaku utwardzanego urotropiną (8%) w temp. 170 °C w ciągu 20 min.

NR/ENR. Dodatek urotropiny wpływa na wzrost twardości większości kompozycji, związany z reakcjami utwardzania. Należy też wspomnieć, że spadkowi twardości towarzyszy, w większości przypadków, zmniejszenie temperatury Vicata, która w odniesieniu do kompozycji bez urotropiny zmienia się w zakresie od 67 do 104 °C. Szczegółowe wartości nie są przytaczane.

PODSUMOWANIE

Podczas mieszania w stanie stopionym oraz przetwarzania metodą prasowania kompozycji nowolak-elastomer, zachodzą reakcje między grupami funkcyjnymi żywicy nowolakowej a grupami epoksydowymi kauczuku naturalnego i kopolimeru blokowego. Świadczą o tym zmiany właściwości reologicznych i mechanicznych układu. Na reaktywność mieszanin nowolaku z epoksydowanymi elastomerami wpływa głównie stopień epoksydowania. Wraz z jego wzrostem zwiększa się rozpuszczalność elastomerów w nowolaku, o czym świadczą zmniejszanie się różnic wartości parametrów rozpuszczalności i zauważalny wzrost transparentności kompozycji. W konsekwencji zwiększa się możliwość reakcji między aktywnymi grupami obu polimerów, prowadzących do usieciowania układu. Efekt większego

wzmocnienia statycznego i dynamicznego badanych kompozycji zapewnia dodatek urotropiny ułatwiającej wbudowanie epoksydowanego kauczuku w strukturę nowolaku w toku dodatkowego sieciowania. Mieszanina nowolak/urotropina-elastomer wykazuje korzystne cechy aplikacyjne i może być zastosowana w praktyce, gdyż oba elastomery są produkowane na skalę przemysłową.

Podstawowe prace były finansowane ze środków projektu badawczego nr 7 T08E 006 20. Niektóre elementy badań były także finansowane z dotacji MNiSW na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

LITERATURA

1. „Polymer blends” (red. Paul D. R., Bucknall C. B.), Wiley, New York 2000, vol. 1 i 2.
2. „Reactive extrusion” (red. Santos M.), Hanser Publishers, Munnich 1992.
3. „Material Science and Technology” (red. Cahn R. W., Haasen P., Kramer E. J.), vol. 18 „Processing of Polymers” (red. Meier H. E. H.), Wiley-VCH, Weinheim 1997.
4. „Reactive Modifiers for Polymers” (red. Al-Malaika S.), Chapman and Hall, London 1997.

5. Knop A., Scheib W.: „Chemistry and Application of Phenolic Resins”, Springer Verlag, Berlin 1979.
6. Woebecken W.: „Duroplaste”, Carl Hanser Verlag, München 1988.
7. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, WNT, Warszawa 2002.
8. Yadav R., Srivastava D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **114**, 1670.
9. Yadav R., Srivastava D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **114**, 1694.
10. Huang M. W., Zhu K. J., Pearce E. M., Kwei T. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **48**, 563.
11. Wang F.-N., Ma Ch.-Chi M., Wu H.-D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **54**, 2283.
12. Wang P.-T., Kwei T. K., Pearce E. M., Levchik S. V.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, **39**, 841.
13. Kaji M., Nakahara K., Ogami K., Endo T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **75**, 528.
14. Wildschut A. J.: *Rec. Trav. Chim.* 1942, **61**, 898.
15. Meissner W., Żuchowska D.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **60**, 415.
16. Ibrahim A., Dahlan M.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 665.
17. Wang X., Zhang H., Wang Z., Jiang X.: *Polymer* 1997, **38**, 1569.
18. Wang X., Wang Z., Wei J., Liu C., Jian H. i in.: *Polymer* 1997, **38**, 6251.
19. Wang X., Zhang H., Wei J., Wang Z. i in.: *Polymer* 1998, **39**, 2697.
20. Kallitsis J. K., Kalfoglou N. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, **37**, 543.
21. Situ Y., Hu J., Huang H., Fu H., Zeng H., Chen H.: *Front. Chem. China* 2008, **3**, N 2, 235.
22. Steller R., Micewicz E., Meissner W., Pięłowski J., Haponiuk J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 1872.
23. Steller R., Micewicz E., Meissner W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **104**, 2992.
24. Steller R., Meissner W., Bogdan E., Zalewska A.: *Prac. nauk. Inst. Techn. Organ. i Tworzyw Sztucznych PWr*, 2003, Nr 52, seria: Konferencje Nr 25, 203.
25. Żuchowska D.: *Polymer* 1980, **21**, 514.
26. Broniewski T., Kapko I., Płaczek W., Thomalla J.: „Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2000.
27. Van Krevelen D. W.: „Properties of Polymers”, Elsevier, Amsterdam 1990.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- M. Bednarek — Zastosowanie kationowej polimeryzacji według mechanizmu aktywowanego monomeru oraz reakcji typu „click” do syntezy funkcjonalizowanego polilaktydu
- J. Ortyl, R. Popielarz — Nowe fotoinicjatory polimeryzacji kationowej (*j. ang.*)
- B. Janowski, K. Pielichowski — Układy nanohybrydowe poliuretan/funkcjonalizowany silseskwioxsan. Cz. I. Badania strukturalne z zastosowaniem FT-IR i NMR
- B. Grabowska, M. Bulwan, S. Zapotoczny, G. Grabowski — Biodegradacja nowych polimerowych spoiw odlewniczych na przykładzie kompozycji poli(kwas akrylowy)/dekstryna (*j. ang.*)
- H. Maciejewski, M. Dutkiewicz, Ł. Byczyński, B. Marciniak — Silseskwioxsany jako nanonapełniacze. Cz. I. Nanokompozyty z osnową silikonową
- A. E. Stępień — Ocena wpływu biodegradacji na strukturę chemiczną polieterouretanów
- S. Krzemińska, W. M. Rzymski — Wpływ glinokrzemianów warstwowych na właściwości barierowe kauczuku butylowego
- I. Cieślak, J. Żmija, M. Ohams — Rozdzielanie nanoproszków nieorganicznych z zastosowaniem metody gradientu stężeń (*j. ang.*)
- R. Steller — Wpływ objętości swobodnej na zachowanie cieczy polimerowych w przepływach ścinających (*j. ang.*)
- P. Boral, T. Nieszporek — Analiza geometryczna układu uplastyczniającego wytłaczarki złożonego z dwóch ślimaków stożkowych