

PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI<sup>1)</sup>, GRAŻYNA JANOWSKA<sup>1)</sup>, SŁAWOMIR KUBERSKI<sup>2)</sup>

## Właściwości termiczne kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych

### THERMAL PROPERTIES OF BUTADIENE-ACRYLONITRILE RUBBERS

**Summary** — The results of assessment of thermal characteristic (temp. up to 800°C in the air) of two grades of butadiene-acrylonitrile rubbers, differing in AN content (18% and 39%), were presented. Derivatography and thermogravimetry coupled with infrared spectroscopy (TG—FT-IR) methods (Fig. 1 and 4) have been applied in the investigations. DTA curves have been interpreted on the basis of additional measurements such as determination of crosslinking density and value of limiting viscosity number, elemental analysis and FT-IR spectroscopy. Activation energy of destruction and indices of thermal stability of elastomers investigated (Table 1) have been determined. In the rubbers investigated, after heating to 160°C, thermooxidative processes occur leading to hydroperoxide groups formation, decomposition of which initiates degradation as well as crosslinking processes [equations (1) — (5)]. In these rubbers mainly the processes of thermal crosslinking, as a result of butadiene mers polymerization, occur. So the lower AN content in the copolymer the higher thermal crosslinking efficiency. It has been stated that acrylonitrile mers' content also influences significantly the rate of thermal decomposition of elastomers and their activation energy, while does not influence the initial decomposition temperature. Products of the thermal decomposition of the polymers mentioned are following: butadiene, methane, carbon monoxide and carbon dioxide, other aliphatic hydrocarbons and also nitrogen compounds such as ammonia and hydrogen cyanide.

**Key words:** nitrile rubbers, acrylonitrile content, thermal analysis, thermal stability, activation energy of destruction, products of decomposition.

Kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe, powszechnie znane jako kauczuki nitrylowe, zalicza się do grupy elastomerów dienowych. Makrocząsteczki tych elastomerów mają budowę nieregularną, nie wykazują zatem zdolności do krystalizacji. Dolna granica ich stanu elastycznego jest określona temperaturą przejścia w stan szklisty  $T_g$ , a górna — temperaturą degradacji, sieciowania lub destrukcji termicznej. Z przeglądu literatury wynika, że badania właściwości termicznych kauczuków nitrylowych prowadzi się ostatnio w kilku ośrodkach naukowych [1—3]. Również w Instytucie Polimerów Politechniki Łódzkiej od wielu lat systematycznie badamy stabilność termiczną i palność elastomerów [4—10]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analizy termicznej w atmosferze powietrza kauczuków nitrylowych różniących się zawartością merów akrylonitrylowych.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

Obiektem badań były kauczuki nitrylowe „Perbunan NT 1845” (NBR18) oraz „Perbunan NT 3945” (NBR39) firmy Bayer, zawierające odpowiednio 18 i 39% akrylonitrylu (AN). Pierwszy z nich rozpuszcza się w toluenie ( $[\eta] = 1,5413$  dl/g, temp. 25°C), drugi w dimetyloformamidzie (DMF) ( $[\eta] = 1,1115$  dl/g, temp. 25°C).

#### Metodyka badań

W analizie termicznej (atmosfera powietrza, końcowa temperatura 800°C, szybkość ogrzewania 7,9°C/min, naważka 90 mg) posługiwaliśmy się derywatografem produkcji węgierskiej. W badaniach wykorzystaliśmy również metodę sprzężoną TG—FT-IR — termowaga firmy Mettler Toledo typu TGA 851e i spektrofotometr „JASCO 610” ze specjalnym oprogramowaniem do szybkiego skanowania (naważka 20 mg, szybkość ogrzewania 10°C/min).

<sup>1)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska 213, 90-929 Łódź.

Analizę FT-IR wykonywaliśmy za pomocą spektrometru „Bio-Rad 175”. Widma kauczuków przed i po ogrzaniu do temperatury pierwszej przemiany egzotermicznej, zarejestrowanej na krzywej DTA, otrzymaliśmy stosując błonkę naniesioną na płytkę z NaCl, a ogrzanych do temperatury drugiej przemiany — stosując tabletkę z KBr.

Gęstość usieciowania kauczuków ogrzanych do temperatury poszczególnych przemian ( $v$ ) obliczyliśmy na podstawie wyników pęcznienia równowagowego wg równania Flory’ego i Rehnera. Wartość parametru Hugginsa ( $\mu$ ) w temperaturze pokojowej wyznaczyliśmy na podstawie pomiarów modułu równowagowego. Wynoszą one: NBR18—toluen —  $\mu = 0,202 + 1,204 V_r$ , NBR39—toluen —  $\mu = 0,523 + 0,274 V_r$ , NBR39—DMF —  $\mu = 0,265 + 1,559 V_r$ , gdzie  $V_r$  oznacza udział objętościowy polimeru w spęcznionej próbce.

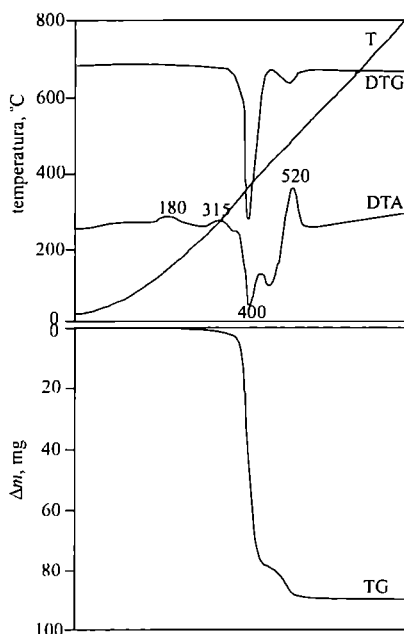
Graniczną liczbę lepkościową ( $[\eta]$ ), wyznaczyliśmy metodą ekstrapolacji (wiskozymetr Ubbelohde’a, temp. 25°C), stosując roztwory NBR18 w toluenie i NBR39 w DMF.

Badania metodą analizy elementarnej (C, H, N) próbek kopolimerów przed i po ich ogrzaniu w piecu derywatografu do określonej temperatury przeprowadzono w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

Energię aktywacji destrukcji wyznaczyliśmy metodą Freemana—Carrolla [11].

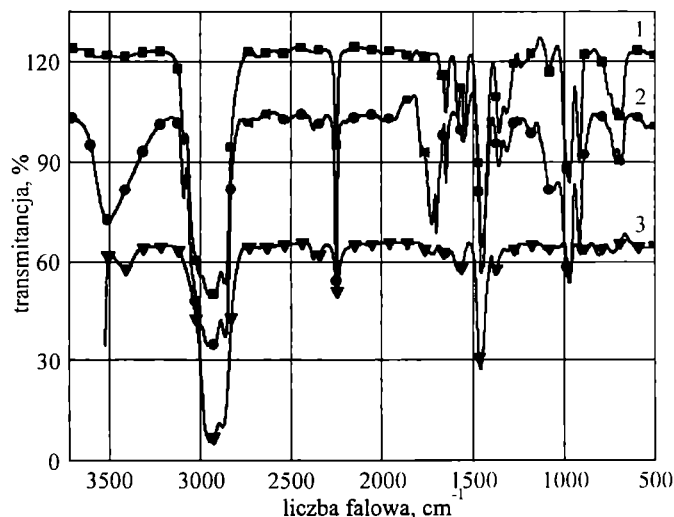
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Przemiany chemiczne NBR18 w atmosferze powietrza rozpoczynają się w temp. 160°C (rys. 1). Pierwszej



Rys. 1. Krzywe termiczne kauczuku NBR18  
Fig. 1. Thermal curves of NBR18 rubber

egzotermicznej przemianie, której maksimum przypada w temp. 180°C, towarzyszy niewielki przyrost masy próbki zarejestrowany zarówno na krzywej TG, jak i DTG. Podobnie jak w przypadku polibutadienu [9], jest on spowodowany procesami termooksydacyjnymi merów butadienowych, na co wskazują wyniki badań spektroskopowych i analizy elementarnej (rys. 2, krzywe 1 i 2, tabela 1). W procesach tych tworzą się przejściowo ugrupowania wodoronadtlenkowe, których rozpad może inicjować zarówno degradację, jak i sieciowanie makrocząstek. NBR18 ulega przede wszystkim sieciowaniu wskutek rodnikowej polimeryzacji merów butadienowych.



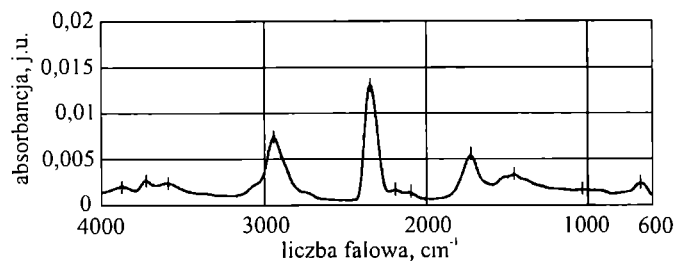
Rys. 2. Widma FT-IR kauczuku NBR18: 1 — elastomer nieogrzany, 2 — elastomer ogrzany do temperatury pierwszej przemiany, 3 — elastomer ogrzany do temperatury drugiej przemiany

Fig. 2. FT-IR spectra of NBR18 rubber: 1 — elastomer before heating, 2 — elastomer after heating to first transition temperature, 3 — elastomer after heating to second transition temperature

Zmiany transmitancji na krzywych FT-IR przy 670  $\text{cm}^{-1}$  wskazują, że procesy sieciowania termicznego kopolimeru zachodzą wskutek reakcji merów o strukturze *cis*-1,4, nie ulega bowiem zmianie transmitancja przy 908 i 960  $\text{cm}^{-1}$  związana z obecnością merów o strukturze winylowej 1,2- i *trans*-1,4. Na krzywej FT-IR ogrzanego elastomeru występują nowe pasma przy 1720 i 3500  $\text{cm}^{-1}$ ; są one związane z obecnością grup karbonylowych i hydroksylowych wbudowanych do makrocząstek. Gęstość usieciowania elastomeru ogrzanego do temp. 180°C wynosi  $v = 0,0614$  mol/kg.

Procesy sieciowania termicznego NBR18 zachodzą również w trakcie jego drugiej przemiany egzotermicznej, zarejestrowanej na krzywej DTA w temp. 315°C (rys.

1 oraz 2, krzywe 1 i 3). W procesach sieciowania makrocząstek w tej temperaturze uczestniczą przede wszystkim mery o strukturze *trans*-1,4 i winylowe 1,2-, na co wskazuje całkowity zanik pasm na krzywej FT-IR, odpowiednio przy 960 i 908  $\text{cm}^{-1}$ . Usieciowany w znacznym stopniu elastomer ( $v = 0,1172 \text{ mol/kg}$ ) ulega rozkładowi termicznemu w temp. 360°C. Proces rozkładu ma charakter endotermiczny, bowiem szybkość powstawania lotnych produktów destrukcji polimeru jest znacznie większa niż szybkość dyfuzji tlenu do strefy reakcji.

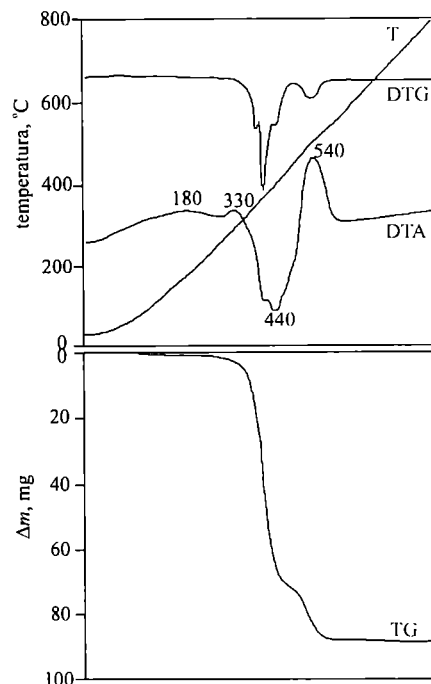


Rys. 3. Widmo FT-IR gazowych produktów rozkładu termicznego kauczuku NBR18

Fig. 3. FT-IR spectrum of volatile products of thermal decomposition of NBR18 rubber

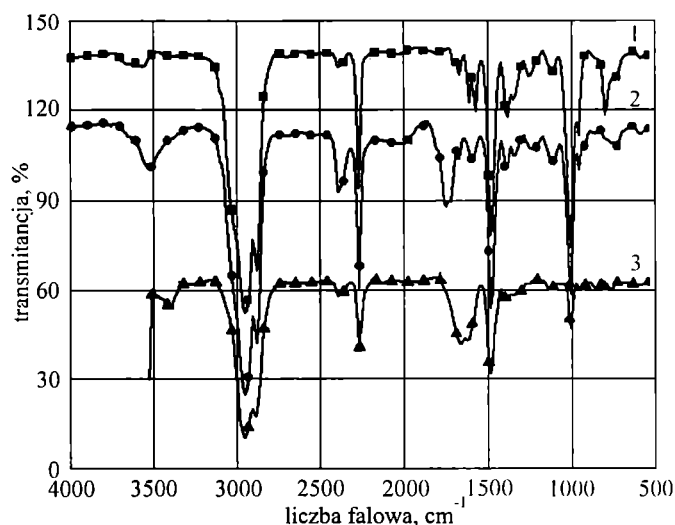
Na rysunku 3 przedstawiliśmy krzywą FT-IR gazowych produktów rozkładu termicznego kopolimeru NBR18 w temp. 380°C. Wynika z niej, że produkty rozkładu zawierają butadien (675–700  $\text{cm}^{-1}$ ), tlenek i ditlenek węgla (2100–2400  $\text{cm}^{-1}$ ), węglowodory alifatyczne (2950  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz produkty utlenienia (1720 i 3500–3700  $\text{cm}^{-1}$ ) [9, 12, 13]. Pasma w zakresie 1300–1500  $\text{cm}^{-1}$  wskazują na obecność cyjanowodoru [13]. Pozostałość po rozkładzie termicznym, stanowiąca 8,3% masy początkowej i będąca kruchą, czarną substancją zawierającą 4,12% azotu spala się w temp. 520°C, co prowadzi do całkowitego ubytku masy próbki.

Procesom termooksydacyjnym i sieciowaniu ulega również kauczuk NBR39 ogrzany do pierwszej przemiany egzotermicznej w temp. 190°C (rys. 4 oraz 5, krzywe 1, 2). Jednak ze względu na znacznie mniejszą zawartość merów butadienowych w makrocząsteczkach tego kopolimeru w porównaniu z NBR18, procesy te zachodzą tu w mniejszym stopniu (tabela 1). Tym niemniej, na widmie FT-IR kauczuku ogrzanego do pierwszej przemiany zaznacza się pasmo przy 1720  $\text{cm}^{-1}$  i 3500  $\text{cm}^{-1}$  (rys. 5, krzywa 2) świadczące o obecności grupy karbonylowej i hydroksylowej. Gęstość usieciowania kopolimeru ogrzanego do temp. 190°C jest niewielka ( $v = 0,0069 \text{ mol/kg}$ ), a zawartość frakcji zolu sięga 68,6%. Stwierdziliśmy, że wartości granicznej liczby lepkościowej tej frakcji i polimeru nieogrzanego są porównywalne; należy więc sądzić, że zachodzącym w niewielkim stopniu procesom sieciowania termicznego kopolimeru



Rys. 4. Krzywe termiczne kauczuku NBR39

Fig. 4. Thermal curves of NBR39 rubber



Rys. 5. Widma FT-IR kauczuku NBR39: 1 — elastomer nieogrzany, 2 — elastomer ogrzany do temperatury pierwszej przemiany, 3 — elastomer ogrzany do temperatury drugiej przemiany

Fig. 5. FT-IR spectra of NBR39 rubber: 1 — elastomer before heating, 2 — elastomer after heating to first transition temperature, 3 — elastomer after heating to second transition temperature

nie towarzyszy degradacja makrocząstek. Dalszemu usieciowaniu ulega natomiast elastomer ogrzany do temperatury drugiej przemiany egzotermicznej ( $v = 0,0264 \text{ mol/kg}$ ), który w temp. 360°C ulega destrukcji. Różnica zawartości merów AN w obydwu rozpatrywanych kopolimerach nie wpływa na temperaturę ich

Tabela 1. Wyniki analizy termicznej kauczuków nitylowych w atmosferze powietrza  
Table 1. Results of thermal analysis of nitrile rubbers in air atmosphere

Parametr	NBR18		NBR39	
Temperatura przemiany, °C	180	315	190	330
Ubytek masy próbki, %	<sup>4)</sup>	2,2	1,1	2,2
Analiza elementarna, % <sup>1)</sup>	C = 82,56	C = 83,34	C = 79,02	C = 80,06
	H = 10,27	H = 10,49	H = 9,86	H = 9,75
	N = 5,02	N = 4,74	N = 10,24	N = 9,31
	<sup>5)</sup> O = 2,15	<sup>5)</sup> O = 1,43	<sup>5)</sup> O = 0,88	<sup>5)</sup> O = 0,88
	Gęstość usieciowania, mol/kg	0,0614	0,1172	0,0069
Zawartość frakcji zolu, %	14,25	6,2	68,6	4,0
Wskaźniki stabilności termicznej, °C <sup>2)</sup>	T <sub>5</sub> = 370	T <sub>50</sub> = 410	T <sub>5</sub> = 370	T <sub>50</sub> = 410
Temp. maksymalnej szybkości rozkładu, °C	400		410	
Maksymalna szybkość rozkładu dm/dt, mm <sup>3)</sup>	10		7	
Pozostałość po rozkładzie termicznym, %	8,3		14,4	
Pozostałość w temp. 800°C	0		1,7	
Energia aktywacji destrukcji (E <sub>a</sub> ), kJ/mol	149,5		162	

<sup>1)</sup> Wyniki analizy elementarnej próbki przed ogrzaniem: NBR18 — C = 83,84%, H = 10,51%, N = 4,98%, O = 0,67%, NBR39 — C = 79,17%, H = 10,17%, N = 10,24%, O = 0,42%.

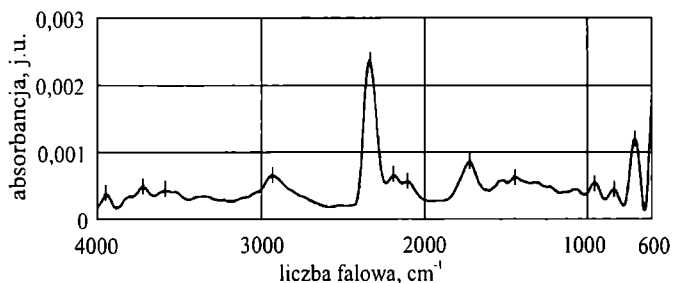
<sup>2)</sup> T<sub>5</sub> i T<sub>50</sub> — wartość temperatury, w której ubytek masy wynosi, odpowiednio, 5% i 50%.

<sup>3)</sup> Odczyty z wykresu.

<sup>4)</sup> Nic wielki przyrost masy próbki.

<sup>5)</sup> Stanowi dopełnienie do 100%.

rozkładu w atmosferze powietrza, natomiast wyraźnie zmniejsza szybkość procesu oraz zwiększa energię aktywacji destrukcji kopolimeru NBR39 (tabela 1).



Rys. 6. Widmo FT-IR gazowych produktów rozkładu termicznego kauczuku NBR39

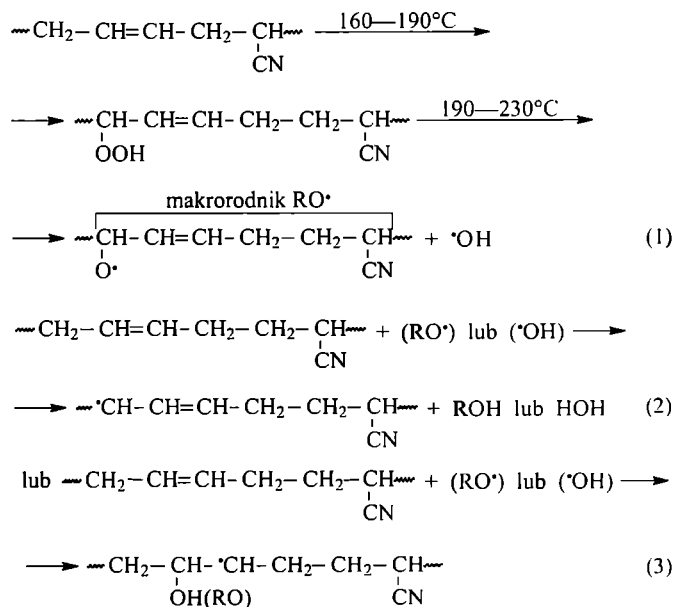
Fig. 6. FT-IR spectrum of volatile products of thermal decomposition of NBR39 rubber

Z krzywej FT-IR gazowych produktów rozkładu termicznego NBR39 wynika, że w ich skład wchodzi: mieszanina butadienu i cyjanowodoru (650—800 cm<sup>-1</sup>), amoniak (960 cm<sup>-1</sup>), tlenek i ditlenek węgla (2100—2400 cm<sup>-1</sup>), węglowodory alifatyczne (2950 cm<sup>-1</sup>) i produkty utlenienia (1720 cm<sup>-1</sup>). O obecności cyjanowodoru świadczą również pasma w zakresie 1300—1500 oraz 3400 cm<sup>-1</sup> (rys. 6). Pozostałość po rozkładzie termicznym stanowiąca 14,4% masy wyjściowej, również krucha i o czarnym zabarwieniu, zawierająca 6,64% azotu, spala się w temp. 540°C. Proces ten nie prowadzi tu jednak do całkowitego ubytku masy próbki, po jego zakończeniu pozostaje 1,7% początkowej masy (tabela 1).

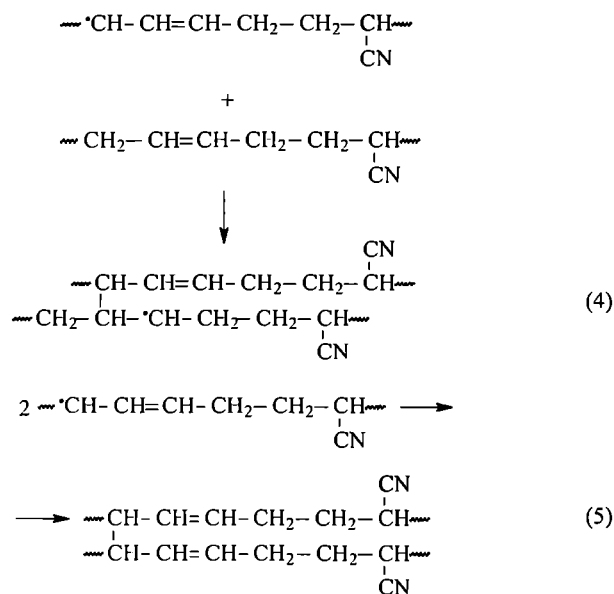
Na podkreślenie zasługuje znaczna zawartość azotu w pozostałości po rozkładzie termicznym badanych ko-

polimerów. Uważamy, że procesowi destrukcji towarzyszy cyklizacja z udziałem grup cyjanowych, co wywiera wpływ nie tylko na szybkość rozkładu termicznego, ale również na wartości energii aktywacji destrukcji oraz temperatury spalania pozostałości po rozkładzie. Ze względu na większy udział reakcji cyklizacji w procesach rozkładu termicznego NBR39, szybkość jego destrukcji jest mniejsza, a energia aktywacji tego procesu — większa. Również spalanie stałej pozostałości po rozkładzie polimeru zachodzi w wyższej temperaturze (rysunki 1 i 4).

Na podstawie przedstawionych wyników doświadczalnych proponujemy następujący schemat reakcji, którym ulegają kauczuki butadienowo-akrylonitylowe podczas ogrzewania ich w atmosferze powietrza:



Makrorodniki powstałe w wyniku reakcji (1), (2) i (3) powodują sieciowanie kopolimeru:



#### PODSUMOWANIE

Procesy sieciowania termicznego badanych elastomerów butadienowo-akrylonitrylowych rozpoczynają się w atmosferze powietrza w temp. 160°C. Zachodzą one wskutek polimeryzacji merów butadienowych, wobec tego ich wydajność jest tym większa im mniej AN zawierają makrocząsteczki kopolimeru. Wyniki badań uzyskane metodą spektroskopii FT-IR wskazują, że sieciowanie termiczne badanych elastomerów na pierwszym etapie zachodzi głównie z udziałem merów *cis*-1,4. Stwierdziliśmy, że zawartość AN w kauczukach nie wpływa na temperaturę początku ich rozkładu termicz-

nego, natomiast wywiera istotny wpływ na jego szybkość i energię aktywacji destrukcji. Znaczna zawartość azotu w pozostałości po rozkładzie termicznym polimerów wskazuje, że reakjom destrukcji towarzyszą procesy cyklizacji z udziałem grup cyjanowych. Wyniki uzyskane metodą TG—FT-IR świadczą o obecności w produktach destrukcji butadienu, metanu, tlenku i ditlenku węgla, węglowodorów alifatycznych oraz związków azotu — amoniaku i cyjanowodoru.

#### LITERATURA

1. Delor-Jestin F., Barrois-Oudin N., Cardinet C., Lacoste J., Lemaire J.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2000, **70**, 1.
2. Ivan G., Giurginca M., Basuc S.: *Rev. Roumaine Chim.* 1998, **43**, 231.
3. Sircar A. K., Galaska M. L., Rogrigues S., Chartoff R. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 513.
4. Ślusarski L., Janowska G.: *J. Thermal Anal.* 1980, **19**, 435.
5. Janowska G., Ślusarski L.: *J. Thermal Anal.* 1985, **30**, 1105.
6. Janowska G., Ślusarski L.: *J. Thermal Anal.* 1995, **45**, 1579.
7. Janowska G.: *Polimery* 1997, **42**, 555.
8. Janowska G.: *J. Thermal Anal.* 1998, **53**, 309.
9. Janowska G., Ślusarski L.: *J. Thermal Anal. Cal.* 2001, **65**, 205.
10. Rybiński P., Janowska G.: *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia*, z. 146, 141, Gliwice 2001.
11. Freeman E. S., Carroll B.: *J. Phys. Chem.* 1958, **62**, 394.
12. Hummel D. D.: „Atlas of Polymer and Plastics Analysis”, Carl Hanser Verlag, Monachium—Wiedeń 1984.
13. Grassie N., Hanney A.: *Europ. Polym. J.* 1974, **10**, 415.

Otrzymano 1 II 2002 r.