

ALICJA KRZYWANIA-KALISZEWSKA^{*)}, MAGDALENA MACIEJEWSKA, MARIAN ZABORSKI

Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Koagenty do nadtlenkowego sieciowania kopolimeru etylenowo-propylenowego

Niniejsza praca dedykowana jest Panu Profesorowi Ludomirowi Ślusarskiemu z okazji Jubileuszu 80-lecia urodzin.

Streszczenie — Sporządzono mieszanki z kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM), krzemionki i nadtlenku dikumylu (DCP) z dodatkiem koagentów w postaci nanometrycznych cząstek zmodyfikowanego tlenku magnezu lub wapnia. Próbki wulkanizowano w temp. 160 °C w ciągu 40 min. Wyznaczono gęstość usieciowania wulkanizatów oraz ich właściwości mechaniczne. Za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) zbadano wpływ rodzaju koagenta na dystrybucję węzłów w sieci elastomerowej. Zbadano również termokurczliwość otrzymanych próbek. Stwierdzono, że zastosowanie koagenta pozwala na otrzymanie kompozytów wykazujących zadowalające właściwości mechaniczne, a jednocześnie charakteryzujących się pamięcią kształtu.

Słowa kluczowe: koagenty, kopolimer etylenowo-propylenowy, sieciowanie nadtlenkowe, właściwości mechaniczne, termokurczliwość.

COAGENTS FOR PEROXIDE CROSSLINKING OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER

Summary — The rubber compounds of ethylene-propylene copolymer (EPM), silica and dicumyl peroxide (DCP) with addition of nanosized particles of modified calcium and magnesium oxides as coagents were prepared. The samples were vulcanized at 160 °C for 40 minutes. The crosslink density and mechanical properties of the vulcanizates were determined. The effect of coagent type on the distribution of crosslinks in the elastomer network was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The prepared samples were also examined for heat-shrinkable properties. It was found that the use of coagent allows to obtain composites with a shape memory effect, which show satisfactory mechanical properties.

Keywords: coagents, ethylene-propylene copolymer, peroxide crosslinking, mechanical properties, thermo-shrinkability.

Elastomery nasycone, takie jak uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy czy też kopolimer etylenowo-propylenowy charakteryzują się brakiem wiązań podwójnych w makrocząsteczce, co nie daje możliwości ich sieciowania za pomocą siarki. W przypadku powyższych kauczuków stosuje się sieciowanie nadtlenkami organicznymi [1]. Otrzymane w ten sposób wulkanizaty charakteryzują się dobrą odpornością na starzenie termiczne i na działanie ozonu. Wadami takiego sieciowania są jednak gorsze właściwości mechaniczne wyrobów oraz dłuższy czas wulkanizacji mieszanek elastomerowych [2, 3]. W celu wyeliminowania wad sieciowania nadtlenkowego, a także otrzymania materiału o wyższej

wytrzymałości na rozciąganie, lepszej adhezji do metalu, czy też lepszej odporności na ścieranie używa się koagentów sieciowania [4]. Jako koagenty stosuje się wielofunkcyjne monomery winylowe, ponieważ są one reaktywne w stosunku do wolnych rodników powstałych podczas rozpadu nadtlenku [5]. Koagenty takie wbudowują się w strukturę elastomeru, tworząc z udziałem ich grup funkcyjnych węzły sieci o budowie jonowej lub kompleksowej [4].

Od kilkadziesiąt lat stosowane są koagenty oparte na maleimidach [6], a powszechnie znane są także akrylan i metakrylan cynku, czy cyjanuran triallilu. Koagenty te wbudowują się w sieć polimeru w wyniku kowulkalizacji ich domen z otaczającą matrycą polimerową [3]. Wadą ograniczającą zastosowanie tej grupy koagentów

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: alicja.krzywania@p.lodz.pl

jest pogorszenie, w porównaniu z sieciowaniem z zastosowaniem wielofunkcyjnych monomerów winylowych, właściwości mechanicznych wulkanizatów, pomimo wzrostu wydajności sieciowania. Przyczyną tego może być obecność sztywnych struktur w cząsteczkach koagenta, które po wulkanizacji tworzą twarde domeny związane z otaczającym elastomerem, co może prowadzić do zniszczenia próbki na skutek koncentracji naprężeń w pobliżu twardych domen [7]. Z tych powodów coraz więcej uwagi poświęca się opracowaniu nowych koagentów wulkanizacji elastomerów nasyconych [8], które prowadziłyby do powstania sieci elastomerowych o większej zdolności do przenoszenia, czy też relaksacji naprężeń, co powinno skutkować poprawą właściwości mechanicznych wulkanizatów, a szczególnie ich wytrzymałości na rozciąganie. Powszechnie znane jest zastosowanie pochodnych diakrylanów jako koagentów sieciowania nadtlenkowego [9]. Diakrylan cynku jest wykorzystywany do tworzenia w sieci elastomeru wiązań poprzecznych, których powstawanie prowadzi do poprawy właściwości mechanicznych wulkanizatów jak i zwiększa adhezję między metalem i elastomerem. Diakrylany zwiększają także gęstość usieciowania wulkanizatów [10]. Sieciowanie elastomerów nadtlenkami może być również wspomagane przez wielofunkcyjne estry jakim są akrylany innych metali [1, 11–12].

Dowiedziano, iż dimetakrylan cynku w uwodornionym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym (HNBR) tworzy w wyniku polimeryzacji *in situ* tzw. strukturę [13] składającą się z agregatów poli(dimetakrylanu cynku). Oddziaływania między dimetakrylanem cynku a polarnym elastomerem prowadzą do poprawy właściwości mechanicznych wulkanizatów HNBR. Może również nastąpić krystalizacja indukowana rozciąganiem, zachodząca podczas deformacji próbki. Wytrzymałość materiału ulega poprawie, ponieważ pod wpływem naprężeń zewnętrznych może dojść do deformacji utworzonej w trakcie wulkanizacji struktury agregatów spolimerizowanego koagenta [9, 14]. Należy również podkreślić, że podczas sieciowania elastomeru dochodzi do tworzenia klastrów jonowych z udziałem jonów cynku obecnych w cząsteczce koagenta [13]. Lu i współautorzy [14] zaproponowali model opisujący oddziaływania dimetakrylan cynku/elastomer. Na łańcuchu elastomerowym mogą być adsorbowane (fizycznie) cząstki poli(dimetakrylanu cynku). Mogą też oddziaływać z łańcuchem elastomerowym tworząc węzły sieci lub tworzyć klastera jonowe. Wskutek sieciowania nadtlenkowego mogą tworzyć się również kowalencyjne węzły sieci. Takie kompozyty charakteryzują się dużym wydłużeniem przy zerwaniu oraz podatnością do relaksacji naprężeń [14].

Jonowe węzły sieci bardzo korzystnie wpływają na właściwości materiału, gdyż w polu siłowym ulegają przegrupowaniu, następuje przemieszczanie się łańcuchów i wyrównywanie ich długości między klastrami jonowymi. Konsekwencją tego jest przenoszenie i wyrównywanie naprężeń w wulkanizacie, co prowadzi do

zwiększenia wytrzymałości próbki. Zmniejszenie naprężenia w próbce jest skutkiem degradacji łańcuchów sieci i rozpadu klastrów jonowych [15]. Badania wykazały, że zastosowanie nanometrycznego tlenku metalu zmodyfikowanego kwasem itakonowym lub akrylowym pozwala na otrzymanie bardziej aktywnego koagenta sieciowania niż akrylan czy metakrylan cynku [9]. Jednak z uwagi na wymagania ustawodawstwa Unii Europejskiej dotyczące ograniczenia stosowania związków cynku w wyrobach gumowych (Dyrektywa Komisji Europejskiej 2003/105/EC) podjęto badania mające na celu opracowanie koagentów sieciowania opartych na tlenkach innych metali dwuwartościowych, tj. tlenku wapnia i magnezu zmodyfikowanych powierzchniowo nienasyconymi kwasami karboksylowymi [16–18].

Celem tej pracy było opracowanie nowych koagentów sieciowania kopolimeru etylenowo-propylenowego nadtlenkiem dikumylu. Jako koagenty zastosowano cząstki tlenku wapnia lub magnezu o rozmiarach nanometrycznych zmodyfikowane powierzchniowo nienasyconymi kwasami karboksylowymi zawierającymi łatwo odszczepialne atomy wodoru oraz łatwo dostępne do oddziaływań wiązania podwójne. Proponowane koagenty powinny tworzyć w ośrodku elastomerowym labilne jonowe węzły sieci, których obecność powinna przyczynić się do zwiększenia gęstości usieciowania wulkanizatów i poprawy ich parametrów wytrzymałościowych. Należy podkreślić, że sole wapnia bądź magnezu i nienasyconych kwasów karboksylowych stosowanych jako modyfikatory nie są dostępne handlowo, natomiast proces modyfikacji powierzchni tlenków jest łatwiejszy i bardziej efektywny niż synteza soli. Ponadto zastosowanie tlenku wapnia lub magnezu z zaszczerpionymi na powierzchni kwasami nienasyconymi, może powodować przemieszczanie się grup karboksylowych koagenta po powierzchni cząstek tlenku w polu siłowym. Przeprowadzono badania wpływu koagentów na właściwości mechaniczne wulkanizatów, gęstość usieciowania i dystrybucję węzłów w sieci elastomerowej. Zbadano również możliwość uzyskania wyrobów termokurczliwych z tak otrzymanego kopolimeru etylenowo-propylenowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiot badań stanowił kauczuk etylenowo-propylenowy (EPM), o nazwie handlowej Dutral CO 034 (Polimeri Europa) zawierający 28 % mas. propylenu. Jako substancję sieciującą zastosowano nadtlenek dikumylu (DCP, Aldrich) wobec koagentów w postaci cząstek o rozmiarach nanometrycznych zmodyfikowanego powierzchniowo tlenku magnezu (MgO, Nanostructured & Amorphous Materials Inc.) lub tlenku wapnia (CaO, Aldrich). Jako modyfikatory powierzchni tlenków zastosowano nienasycone kwasy karboksylowe: kwas krotonowy (KK, Aldrich), kwas undecylenowy (KU, Aldrich),

kwasy itakonowy (KI, Riedel de Haën), kwas sorbowy (KS, Fluka), kwas allilomalonowy (KAL, Fluka), kwas cytronellowy (KC, Aldrich) oraz maleinian monoallilowy (MMA, Instytut Chemii Organicznej, Politechnika Łódzka). Jako napełniacz zastosowano krzemionkę pirogeniczną Aerosil 380 (Degussa).

Modyfikacja powierzchni tlenku wapnia i magnezu

Modyfikację powierzchni proszków nienasyconymi kwasami i estrem organicznym przeprowadzono w roztworze acetonu. Modyfikator w ilości zależnej od jego rodzaju (KK – 2 g, KU – 4 g, KI – 3 g, KS – 2,5 g, KAL – 4 g, KC – 4 g lub MMA – 2,6 g) rozpuszczano w 300 cm³ acetonu, a po 15 min wsypywano 50 g odpowiedniego tlenku, po czym mieszano przez 30 min korzystając z myjki ultradźwiękowej. Mieszanie odstawiano na noc, a następnie odparowywano rozpuszczalnik w temp. 40 °C używając wyparki próżniowej. Proszek suszono 7 dni w suszarce w temp. 90 °C.

Otrzymywanie kompozytów elastomerowych

Mieszanki elastomerowe o składzie 100 cz. mas. EPM, 3 cz. mas. DCP, 30 cz. mas. krzemionki Aerosil 380 i 7 cz. mas. koagenta sporządzano w walcierce laboratoryjnej o następujących parametrach: średnica walców 200 mm, długość walców 450 mm, szerokość szczeliny między walcami 1,5–3 mm, szybkość obrotowa walca przedniego 16 obr/min, frykcja 1–1,2. Średnia temperatura walców wynosiła 27 °C.

Wulkanizację mieszanek elastomerowych przeprowadzano używając prasy hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie. W celu zapobieżenia przywieraniu mieszanki do prasy stosowano podkładki z folii teflonowej. Próbkę wulkanizowano w temp. 160 °C w ciągu 40 min.

Metody badań

Gęstość usieciowania wulkanizatów (v_T) oraz zmianę efektywnej gęstości usieciowania wskutek działania par amoniaku ($\Delta v/v_T$) oznaczano zgodnie z normą PN-ISO 1817:2001. Pomiar polegał na oznaczaniu przyrostu masy próbki, którą wystawiano na działanie rozpuszczalnika. Wulkanizaty z kauczuku etylenowo-propylenowego poddawano pęcznieniu w toluenie oraz toluenie w oparach amoniaku w celu wykrycia w próbce jonowych węzłów sieci. Próbkę o znanej masie umieszczano w naczynkach wagowych z rozpuszczalnikiem na 48 h. Po upływie tego czasu próbki ponownie ważono i wstawiano do suszarki o temp. 50 °C. Po 48 h suszenia poddawano je ponownemu ważeniu.

Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu (SE_{300} – naprężenie przy wydłużeniu 300 %, TS – wytrzymałość na rozciąganie, EB – wydłużenie przy zerwaniu) oznaczano zgodnie z normą PN-ISO 37:2007 za pomocą maszyny wytrzymałościowej ZWICK, model 1435. Próbkę

miały kształt wiosełek o szerokości odcinka pomiarowego 4 mm.

Rozkład węzłów w sieci elastomerowej określano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Badania polegały na oznaczaniu obniżenia temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika uwięzionego w spęcznionym żelu polimerowym w stosunku do temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika. Pomiar przeprowadzono za pomocą kalorymetru DSC1 firmy Mettler Toledo. Próbkę o masie ok. 3 mg spęczniano w benzenie w ciągu 24 h, a następnie zamykano hermetycznie w naczynkach kalorymetrycznych. Próbkę poddawano wymrożeniu w temp. -90 °C przez 30 min, a następnie ogrzewano w kalorymetrze do 40 °C z szybkością 10 °C/min.

Zgodnie z założeniami Baba, Gardette i Lacoste [19] badania wykonane metodą DSC dostarczają informacji odnośnie budowy sieci elastomerowych i umożliwiają ocenę stopnia usieciowania, a także określenie rozmiaru oraz rozmieszczenia tzw. „oczka” w sieci elastomerowej. Obniżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika uwięzionego w żelu polimerowym w stosunku do czystego rozpuszczalnika (ΔT) zależy bezpośrednio od średnicy „oczka” (R_p) w spęcznianej sieci zgodnie z równaniem:

$$R_p = -A/\Delta T + B \quad (1)$$

gdzie: A , B – stałe, zależne od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika.

R_p jest proporcjonalna do ciężaru cząsteczkowego segmentów między węzłami sieci.

Termokurczliwość wulkanizatów EPM określano na podstawie normy PN-EN ISO 11501:2005. Wiosełka typu w-2 poddawano rozciąganiu w temp. 100 °C w czasie 48 h przy wydłużeniu około 200 %. Po tym czasie próbki stabilizowano przez 4 h w temp. -10 °C. Kolejny etap obejmował wykurczanie próbek realizowane poprzez umieszczenie ich w suszarce w temp. 70 °C na czas 48 h. Zdolność rozciągniętego polimeru do wykurczenia na skutek ogrzewania wyznaczano zgodnie z równaniem [20]:

$$S_h = (\alpha_{str} - \alpha_{shr}) / \alpha_{str} \cdot 100 \% \quad (2)$$

gdzie: S_h – termokurczliwość, α_{str} – długość odcinka pomiarowego po rozciągnięciu próbki, α_{shr} – długość odcinka pomiarowego po skurczeniu próbki.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczenia właściwości mechanicznych wulkanizatów oraz gęstości usieciowania wyznaczonej na podstawie pęcznienia równowagowego w toluenie przedstawiono w tabeli 1. Zastosowanie koagenta w każdym przypadku przyczyniło się do znacznej poprawy właściwości mechanicznych wulkanizatów w stosunku do wulkanizatu zawierającego wyłącznie DCP. Wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie (TS) zwiększyła się na skutek dodania koagentów około dwukrotnie.

T a b e l a 1. Właściwości mechaniczne oraz parametry opisujące usieciowanie wulkanizatów EPM

T a b l e 1. Mechanical properties and parameters describing the crosslinking of EPM vulcanizates

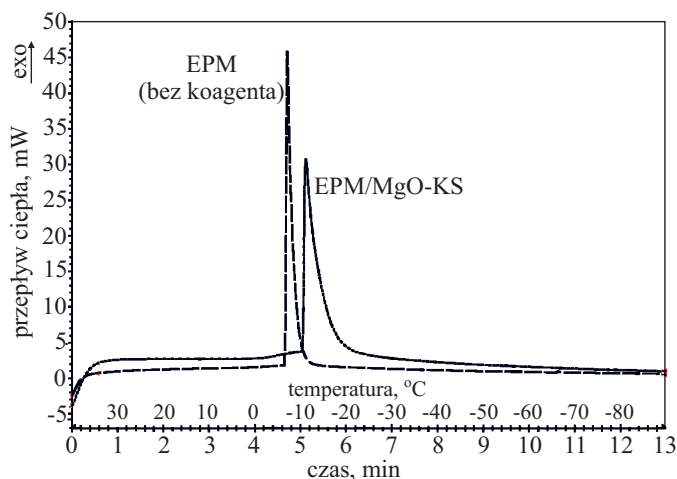
Rodzaj użytego koagenta	SE_{300} , MPa	TS , MPa	EB , %	$v_T \cdot 10^5$ mol/cm ³	$\Delta v/v_T$, %	Szerokość pik w połowie wysokości, deg
bez koagenta	2,71	8,8	1009	1,04	26	1,0
CaO-KK	3,05	18,8	689	3,83	14	4,0
CaO-KU	3,28	21,5	643	5,14	15	4,9
CaO-MMA	3,25	22,8	706	4,63	21	6,0
CaO-KI	3,27	20,7	732	3,55	19	5,6
CaO-KS	3,58	19,8	679	4,70	26	5,0
CaO-KAL	3,35	24,0	713	5,34	24	4,6
CaO-KC	3,08	19,6	708	4,71	25	4,0
MgO-KK	4,43	14,9	643	6,38	25	4,0
MgO-KU	4,68	16,9	677	5,96	19	2,2
MgO-MMA	4,72	17,4	746	7,65	38	3,0
MgO-KI	4,38	8,3	540	5,64	37	2,3
MgO-KS	4,33	17,2	661	5,62	31	2,0
MgO-KAL	4,60	15,4	626	5,80	30	4,0
MgO-KC	4,48	16,7	684	5,30	32	3,0

Wyjątek stanowi wulkanizat zawierający MgO modyfikowany za pomocą KI, którego TS nieznacznie się zmniejszyła. Niska wartość TS może być spowodowana aglomeracją tegoż koagenta w elastomerze. Materiał wulkanizowany za pomocą czystego DCP charakteryzuje się bardzo niską wytrzymałością na rozciąganie, a jego wydłużenie przy zerwaniu przekracza 1000 %, co wynika z małej gęstości usieciowania wulkanizatu. Zaszczepienie na powierzchni tlenku wapnia i magnezu nienasyconych kwasów lub monoestru organicznego powoduje istotne zwiększenie naprężenia przy wydłużeniu 300 % (SE_{300}) oraz zmniejszenie EB w stosunku do wulkanizatu czysto nadtlennowego (do wartości 540–730 %). Potwierdza to, że skutkiem działania koagentów jest znaczny wzrost gęstości usieciowania wulkanizatów. Dowodzą tego również wartości gęstości usieciowania (v_T) wyznaczone na podstawie pęcznienia równowagowego wulkanizatów. Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie koagentów pozwala zredukować ilość nadtlenu dikumylu stosowanego jako substancja sieciująca. Ponadto duży udział jonowych węzłów sieci ($\Delta v/v_T$) może wpływać na poprawę właściwości mechanicznych wulkanizatów zawierających badane koagenty. Wzrost wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów może nastąpić na skutek przegrupowania się jonowych węzłów sieci, w wyniku czego naprężenia powstałe w wulkanizacie mogą mieć bardziej jednorodny rozkład. Wulkanizaty takie mogą również wykazywać tendencję do relaksacji naprężeń w sieci.

Jak wynika z przeprowadzonych badań skutkiem działania koagentów jest powstawanie w procesie wulkanizacji dodatkowych, labilnych węzłów sieci w postaci klasterów jonowych. Jednakże nie tylko obecność tych

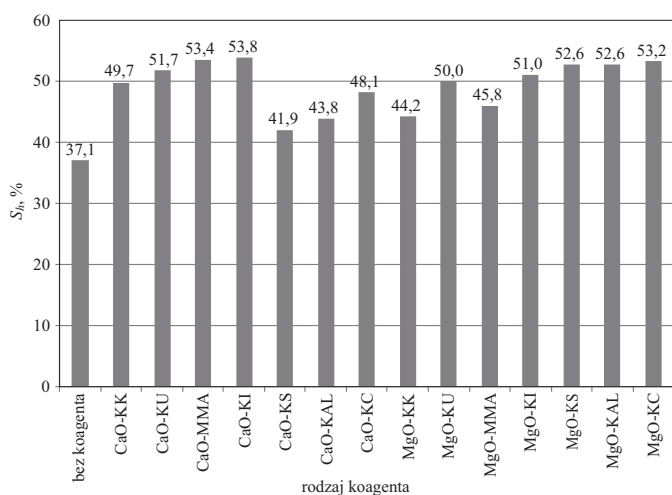
węzłów oraz ich jonowy charakter ma wpływ na właściwości mechaniczne wulkanizatów. Istotne jest również rozmieszczenie węzłów w sieci elastomerowej. W literaturze nie ma zgodności, co do tego czy z punktu widzenia właściwości mechanicznych bardziej korzystny jest homo- czy heterogeniczny rozkład węzłów sieci [21, 22].

Budowę sieci przestrzennej wulkanizatów określono za pomocą analizy DSC wyznaczając obniżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika uwięzionego w spęcznionej sieci elastomerowej w stosunku do temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika. Zwykle na krzywej DSC odpowiadającej chłodzeniu spęcznianego wulkanizatu obserwowane są dwa endotermiczne piki. Pierwszy ostry pik o dużej intensywności odpowiada krzepnięciu wolnego benzenu, nie związanego z siecią polimeru, zaś drugi o mniejszej intensywności odpowiada krzepnięciu benzenu uwięzionego w spęcznionym żelu polimerowym. Jak pokazano na rysunku 1 w przypadku wulkanizatów EPM te dwa piki nie rozdzielają się, stąd przyjęto, że szerokość pik krzepnięcia benzenu związanego z siecią polimerową w połowie jego wysokości jest pośrednio związana z rozkładem węzłów sieci w wulkanizatach. Im pik jest szerszy, tym większa heterogeniczność sieci, a więc bardziej niejednorodna dystrybucja węzłów sieci w wulkanizacie. Na podstawie danych zebranych w ostatniej kolumnie tabeli 1 można stwierdzić, że zastosowanie koagentów powoduje zwiększenie heterogeniczności sieci elastomerowej. Największą heterogenicznością sieci charakteryzują się wulkanizaty zawierające CaO-MMA, CaO-KI oraz CaO-KS. Analizując szerokość pik w połowie jego wysokości można stwierdzić, że bardziej jednorodną dystrybucję węzłów sieci w wulkanizacie otrzymuje się przez zastosowanie zmodyfiko-



Rys. 1. Przykładowa krzywa DSC spęcznionego w benzynie wulkanizatu EPM zawierającego MgO-KS

Fig. 1. An exemplary DSC thermogram of benzene-swollen EPM vulcanizate containing MgO-KS



Rys. 2. Termokurczliwość (S_h) wulkanizatów EPM zawierających zmodyfikowany tlenek wapnia lub magnezu

Fig. 2. Thermo-shrinkability (S_h) of EPM vulcanizates containing modified calcium or magnesium oxide

wanego MgO. Wyjątki stanowią wulkanizaty zawierające MgO-KK i MgO-KAL.

Zdolność rozciągniętego polimeru do wykurczania na skutek ogrzewania jest jedną z jego podstawowych właściwości. Wyniki badań termokurczliwości (S_h) otrzymanych wulkanizatów, przedstawione na rysunku 2, pozwalają na ocenę skurczu do jakiego są one zdolne podczas obróbki cieplnej. Wartości S_h próbek wulkanizowanych z użyciem koagentów mieszczą się w zakresie 42–54 %. Najwyższymi S_h charakteryzują się wulkanizaty usieciowane z zastosowaniem CaO-MMA, CaO-KI oraz MgO-KC. Za powrót wulkanizatów do pierwotnego kształtu pod wpływem podwyższonej temperatury odpowiedzialny jest prawdopodobnie rozkład jonowych

węzłów sieci. Pozostawienie wulkanizatów do wykurczenia w temperaturze pokojowej nie skutkowało powrotem próbek do pierwotnego kształtu.

Zbadano właściwości mechaniczne i gęstość usieciowania wulkanizatów EPM poddanych wykurczeniu, a wyniki tych badań zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości mechaniczne oraz gęstość usieciowania wulkanizatów EPM poddanych wykurczeniu w podwyższonej temperaturze

T a b l e 2. Mechanical properties and crosslink density of EPM vulcanizates subjected to shrinking at increased temperature

Rodzaj użytego koagenta	SE_{300} MPa	TS MPa	EB %	$v_T \cdot 10^5$ mol/cm ³
bez koagenta	3,13	4,6	423	2,14
CaO-KK	5,43	16,9	452	4,33
CaO-KU	4,46	12,8	475	4,72
CaO-MMA	4,46	12,8	475	4,87
CaO-KI	4,20	13,5	474	3,24
CaO-KS	4,86	16,0	451	3,78
CaO-KAL	4,30	11,9	468	3,68
CaO-KC	4,25	12,4	508	3,65
MgO-KK	5,16	10,9	496	4,35
MgO-KU	5,62	12,4	535	4,25
MgO-MMA	5,93	13,1	518	4,43
MgO-KI	5,14	8,0	453	4,00
MgO-KS	5,22	6,5	366	3,87
MgO-KAL	5,58	11,3	496	3,78
MgO-KC	5,10	11,2	525	3,38

Obróbka termiczna w niekorzystnym stopniu wpłynęła na właściwości mechaniczne oraz gęstość usieciowania wulkanizatów EPM. TS jak i v_T uległy zmniejszeniu, co mogło być spowodowane rozkładem jonowych węzłów sieci, jak również częściową degradacją samego polimeru. Najwyższą wartość v_T po obróbce termicznej wykazywały wulkanizaty zawierające CaO-KU oraz MgO-MMA. Wulkanizaty te charakteryzowały się także najwyższymi wartościami TS.

PODSUMOWANIE

Zastosowanie koagentów w postaci tlenków wapnia lub magnezu modyfikowanych nienasyconymi kwasami organicznymi przyczyniło się do wzrostu gęstości usieciowania wulkanizatów EPM, co w konsekwencji spowodowało poprawę ich właściwości mechanicznych. W obecności koagentów w sieci elastomerowej tworzą się dodatkowe węzły sieci o charakterze jonowym. Badania metodą DSC umożliwiły określenie dystrybucji węzłów w sieci elastomerowej i stwierdzenie, że zastosowanie koagentów powoduje zmianę rozkładu węzłów sieci takich wulkanizatów w porównaniu z wulkanizatem czys-

to nadtlennym. Wulkanizaty EPM zawierające koagenty charakteryzowały się termokurczliwością na poziomie 42–54 %, za którą odpowiedzialny jest rozkład w podwyższonej temperaturze jonowych węzłów sieci.

Badania wykonane zostały w ramach projektu NR05 005 06 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

LITERATURA

- Costin R., Henning S. K.: *Rubber World* 2006, **233**, 28.
- Dluzneski P. R.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 451.
- Dikland H. G., Van der Does L., Bantjes A.: *Rubber Chem. Technol.* 1993, **66**, 196.
- Class J.: *Rubber World* 1999, **220**, 35.
- Garcia-Quesada J. C., Gilbert M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 2657.
- Tuccio A.: *Rubber World* 1994, **209**, 34.
- Keller R. C.: *Rubber Chem. Technol.* 1988, **61**, 238.
- Maciejewska M., Krzywania-Kaliszewska A., Zaborski M.: *Am. J. Mater. Sci.* 2011, **1**, 81.
- De Risi F. R., Noordermeer J. W. M.: *Rubber Chem. Technol.* 2007, **80**, 83.
- Lu Y., Liu L., Tian M., Geng H., Zhang L.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 589.
- Costin R., Nagel W., Ekwall R.: *Rubber Chem. Technol.* 1991, **64**, 152.
- Costin R., Ekwall R., Nagel W.: *Rubber World* 1992, **204**, 27.
- Nomura A., Takano J., Toyoda A., Saito T.: *J. Rubber Soc., Jpn.* 1993, **66**, 830.
- Lu Y., Liu L., Yang Ch., Tian M., Zhang L.: *Eur. Polymer J.* 2005, **41**, 577.
- Zaborski M., Ślusarski L.: *Polimery* 1993, **38**, 523.
- Pyskło L., Parasiewicz W., Pawłowski P., Niciński K.: „Tlenek cynku w mieszankach kauczukowych”, IPG „STOMIL”, Piastów 2007.
- Maciejewska M., Zaborski M., Krzywania-Kaliszewska A.: *Soft Mater.*, w druku, dostępny on-line, DOI: 10.1080/1539445X.2011.563812.
- Maciejewska M., Zaborski M., Krzywania-Kaliszewska A.: *C. R. Chim.* 2012, **15**, 414.
- Baba M., Gardatte J.-L., Lacoste J.: *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **65**, 415.
- Mishra J. K., Raychowdhury S., Das C. K.: *Mater. Lett.* 2000, **46**, 212.
- Dikland H. G., Ruardy T., van der Does L., Bantjes A.: *Rubber Chem. Technol.* 1993, **66**, 693.
- Dikland H. G., Sheiko S. S., Möller M., van der Does L., Bantjes A.: *Polymer* 1993, **34**, 1773.

Otrzymano 16 XII 2011 r.

Stowarzyszenie PlasticsEurope

zaprasza do udziału w X Międzynarodowej Konferencji

IdentiPlast 2012

Warszawa, 6–7 listopada 2012 r.

Główne hasło tegorocznej konferencji to „Odwrót od składowania odpadów tworzyw polimerowych na wysypiskach – wiele sposobów na osiągnięcie celu”.

Konferencja obejmuje sesje wykładowe na temat recyklingu i odzysku energii z odpadów tworzyw polimerowych oraz panele dyskusyjne, a zainteresowane firmy będą miały możliwość prezentacji swojej oferty na stoiskach informacyjnych.

Osiem sesji tematycznych będzie poświęconych zagadnieniom, takim jak: legislacja i ochrona środowiska, aspekty ekonomiczne, technologie sortowania i identyfikacji, a także recykling jakościowy oraz odzysk energii z odpadów. Dodatkowo, ze względu na tegoroczną lokalizację konferencji szczególna uwaga będzie zwrócona na system zagospodarowania odpadów w krajach europejskich, a zwłaszcza w krajach Europy Centralnej i Wschodniej. Konferencja będzie okazją do wymiany doświadczeń, zaprezentowania innowacyjnych technologii oraz konkretnych rozwiązań sprzyjających osiągnięciu modelu gospodarki, który zapewni 100-proc. wykorzystanie odpadów tworzyw.

Kontakt: Fundacja PlasticsEurope Polska, Grzegorz P. Rękawek Project Manager, Grzegorz.rekawek@plasticseurope.org, tel.: +48 22 630 99 01

Zapraszamy do rejestracji i zapoznania się ze szczegółowym programem konferencji na <http://www.plasticseurope.org/identiplast2012>