

MARIAN ZABORSKI, MARTYNA SKURSKA<sup>\*)</sup>, MAGDALENA PRZYBYSZEWSKA,  
TOMASZ PINGOT, JAN ZAWADIAK, BEATA ORLIŃSKA, DANUTA GILLNER

Politechnika Łódzka

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

## Nowe nadtlarki organiczne jako substancje sieciujące elastomery

**Streszczenie** — Sporządzono mieszanki uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) oraz kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM), następnie sieciowano je za pomocą różnej ilości nadtlarków: tradycyjnie używanego nadtlarku dikumylu (DCP) lub nowych, syntezowanych we własnym zakresie nadtlarków organicznych, tj.: nadtlarku dibutylo-2,6-diizopropylonaftalenu (DBNP), nadtlarku 2-izopropylonaftalenu (2IPNP) oraz nadtlarku diizopropylonaftalenu (DIPNP). Wyznaczono czasy podwulkanizacji  $\tau_{02}$ , a także energię aktywacji reakcji sieciowania mieszanek, oceniono gęstość powstających sieci i wydajność ich tworzenia. Zbadano wpływ dodatku różnych ilości koagenta sieciowania [dimetakrylanu cynku (DMZn) lub diakrylanu cynku (DAZn)] oraz napełniacza (krzemionki pirogeniczej) na charakterystykę wulkanizatów. Porównano właściwości mechaniczne wulkanizatów HNBR i EPM usieciowanych nadtlarkiem DCP lub nowymi nadtlarkami, w układach z koagentem oraz napełniaczem lub bez tych dodatków. Stwierdzono, że w reakcjach sieciowania można zastąpić handlowy DCP organicznymi nadtlarkami, uzyskując przy tym materiały o większej na ogół gęstości sieci i korzystniejszych właściwościach mechanicznych.

**Słowa kluczowe:** uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, kauczuk etylenowo-propylenowy, nadtlarek dikumylu, nowe nadtlarki organiczne, sieciowanie, właściwości.

### NEW ORGANIC PEROXIDES AS THE AGENTS CURING ELASTOMERS

**Summary** — The blends of butadiene — acrylonitrile rubber (HNBR) and ethylene — propylene rubber (EPM) were prepared and then cured with various amounts of peroxides as follows: traditionally used dicumyl peroxide (DCP) or new organic peroxides, synthesized by us, *i.e.* dibutyl-2,6-diisopropyl-naphthalene peroxide (DBNP), 2-isopropyl-naphthalene peroxide (2IPNP) or diisopropyl-naphthalene peroxide (DIPNP) (Table 1). The values of scorching time  $\tau_{02}$  (Table 2) and activation energy of the curing reactions of blends were determined. Curing density and efficiency were evaluated (Table 3, Fig. 2). The effects of different amounts of various curing co-agents [zinc dimethacrylate (DMZn) or zinc diacrylate (DAZn)] and a filler (pyrogenic silica) on the characteristics of vulcanizates were investigated (Fig. 1, 3, Table 5, 7). The mechanical properties of HNBR and EPM vulcanizates, cured with peroxide DCP or new peroxides (Table 4, 6) and containing or not a coagent and a filler, were compared. It has been found that commercial DCP can be replaced in curing reactions with other organic peroxides what let obtain the materials with higher curing density and better mechanical properties.

**Key words:** hydrogenated butadiene — acrylonitrile rubber, ethylene — propylene rubber, dicumyl peroxide, new organic peroxides, curing, properties.

Elastomery nasycone, takie jak: kauczuk etylenowo-propylenowy (EPM), uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (HNBR), lub kauczuk metylwinylosilikonowy (MVQ) sieciuje się zazwyczaj za pomocą nadtlarków organicznych. Nadtlarki mogą także być użyte jako substancje sieciujące elastomery nienasycone, np. w przypadku gdy uzyskiwane wyroby mają się charakteryzować dużą odpornością termiczną. Sieciowanie nadtlarkami w przeciwieństwie do wulkanizacji siarkowej pozwala na uniknięcie procesów rewersji, a także na

osiągnięcie mniejszego odkształcenia trwałego po ścisaniu gotowych wulkanizatów [1]. Proces sieciowania nadtlarkowego ma również wady, do których nawiązujemy w dalszej części tekstu.

Rozkład nadtlarku na cząstki inicjujące wulkanizację może nastąpić w wyniku ogrzewania lub indukującego działania innych reakcji. W większości przypadków rozkład termiczny jest reakcją homolityczną. W środowisku kwaśnym aktywuje się heterolityczne rozszczepienie nadtlarku, w efekcie którego nie tworzą się wolne rodniki. Jony natomiast nie biorą udziału w procesach sieciowania elastomerów.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: martyna.skurska@poczta.onet.pl

Zdolność do rozpadu rodnikowego zależy od składu chemicznego nadtlenu, jego trwałość zaś — od rodzaju podstawnika przy atomie węgla połączonym z wiązaniem -O-O- (rośnie wraz ze wzrostem rzędowości atomów węgla) [2]. Termiczna niestabilność nadtlenu, będąca skutkiem obecności słabego wiązania -O-O- oraz szeroki zakres temperatury rozkładu stwarza możliwość zastosowania nadtlenu jako inicjatorów w przedziałach temperatury od 40—50 do 170—200 °C. Homolityczny rozpad nadtlenu prowadzi do powstania rodników biorących udział w reakcjach sieciowania [3, 4].

Wadą sieciowania nadtlenu jest to, że otrzymane tą metodą wulkanizaty wykazują małą wytrzymałość mechaniczną [1]. Ograniczeniem, a więc wadą jest również fakt, iż rodniki nadtlenu mogą reagować z antyoksydantami, co zmniejsza wydajność sieciowania i może prowadzić do destrukcji antyutleniacza, a także dezaktywacji rodników powstałych z rozpadu nadtlenu. Występowanie takich rodnikowych „wylapaczy” może być korzystne wówczas, gdy chcemy opóźnić procesy podwulkanizacji [5].

Niepożądane efekty wynikające z użycia nadtlenu eliminuje się na drodze zastosowania koagentów sieciowania. Są to wielofunkcyjne monomery winylowe, które uczestnicząc bezpośrednio w reakcji sieciowania zapobiegają reakcjom degradacji łańcucha; dzięki temu

których produkty rozpadu charakteryzują się mniejszą lotnością. W przedstawionej pracy oceniliśmy możliwość zastosowania naftalenowych nadtlenu organicznego do sieciowania elastomerów nasyconych (EPM i HNBR). Badania miały na celu zastąpienie handlowego, używanego dotychczas nadtlenu dikumylu, a jednocześnie nadanie wytworzonym wyrobom założonych właściwości.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Obiektem badań były wulkanizaty sporządzone z kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM), zawierającego 45 % merów propylenowych (Dutral CO054, producent Montedison Ferrara) lub z uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) zawierającego 34 % grup akrylonitrylowych i 1 % wiązań C=C (Therban A3407, producent Lanxess).

Wykorzystaliśmy następujące substancje sieciujące:

— nadtlenek dikumylu 98 % (DCP, Aldrich) oraz

— nadtlenuki organiczne DBNP, 2IPNP oraz DIPNP zsyntetyzowane w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach (tabela 1). Nadtlenuki te otrzymywano na drodze

**Tabela 1.** Nowe syntetyzowane nadtlenuki organiczne

**T a b l e 1.** New synthesized organic peroxides

Czystość	Wzór chemiczny	Nazwa	Temperatura topnienia, °C
Chromatograficznie czysty		nadtlenek dibutylo-2,6-diizopropylonaftalenu (DBNP)	91,5—93,0
Chromatograficznie czysty		nadtlenek 2-izopropylonaftalenu (2IPNP)	142—144
Zawiera śladowe ilości zanieczyszczeń Rf 0,61 oraz ślady nieprzereagowanego alkoholu Rf 0,51		nadtlenek diizopropylonaftalenu (DIPNP)	125—127

zwiększają efektywność sieciowania oraz wpływają na poprawę właściwości wytrzymałościowych wulkanizatów [6—8]. Najczęściej stosowane koagenty nadtlenu sieciowania elastomerów stanowią akrylany bądź metakrylany cynku lub magnezu. W literaturze opisano również wykorzystanie w charakterze efektywnego koagenta sieciowania kauczuku HNBR generowanej *in situ* soli cynkowej monoalliloamidu kwasu maleinowego [9].

W przypadku, gdy substancją sieciującą jest nadtlenek dikumylu podczas eksploatacji wyrobów może się wydzielać nieprzyjemny zapach acetofenonu [10]. Uzasadnione jest więc poszukiwanie nowych nadtlenuki,

kondensacji odpowiednich wodoronadtlenuki z alkoholami. Syntezę prowadzono w temperaturze pokojowej w kolbie trój szyjnej o poj. 250 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr oraz wkraplacz, w roztworze kwasu octowego w obecności katalizatora HClO<sub>4</sub>. Dokładną charakterystykę nadtlenuki zamieszczono w [11].

W celu zwiększenia wydajności sieciowania, a także poprawy właściwości mechanicznych wulkanizatów użyliśmy koagentów sieciowania: dimetakrylanu (DMZn) oraz diakrylanu cynku (DAZn) (producent Aldrich-Chemie).

Napełniaczem była krzemionka pirogeniczna SiO<sub>2</sub> (Aerosil 380, producent Degussa AG, Frankfurt, Niemcy).

### Metodyka badań

Mieszanki kauczukowe sporządzaliśmy za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców  $L = 450$  mm i  $D = 200$  mm, w temp. ok. 30 °C.

— Właściwości reometryczne mieszanek zbadaliśmy za pomocą wulkametry z oscylującym rotorem typu Monsanto produkcji ZACH Metalchem.

Do mieszanek z kauczuku EPM dodawaliśmy odpowiedni nadtlenek (DCP, DBNP, DIPNP lub 2IPNP) w ilości 4—12 mmol/100 cz. mas. EPM, natomiast do kauczuku HNBR nadtlenek w ilości 7,4—14,8 mmol/100 cz. mas. HNBR. Mieszanki napełniane zawierały dimetakrylan lub akrylan cynku w ilości 2,5—5 cz. mas. oraz krzemionkę 30 cz. mas.

— Energię aktywacji reakcji sieciowania nadtlenkami: DCP, DBNP, 2IPNP, DIPNP wyznaczaliśmy na podstawie badań kinetyki wulkanizacji w 5 wartościach temperatury (140, 150, 160, 170, 180 °C).

— Czas wulkanizacji nowymi nadtlenkami mieszanek z kauczuku EPM wynosił ok. 50 min, mieszanek z kauczuku HNBR 40 min, a czas sieciowania nadtlenkiem DCP był równy 30 min. Czasy te określaliśmy na drodze pomiarów reometrycznych w temp. 160 °C.

Wulkanizaty formowaliśmy przy użyciu prasy hydraulicznej z elektrycznym ogrzewaniem, w temp. 160 °C, pod ciśnieniem ok. 20 MPa.

— Gęstość sieci wulkanizatów obliczaliśmy na podstawie pęcznienia równowagowego w toluenie stosując wzór Flory'ego-Rehnera [12] dla parametrów oddziaływań elastomer—rozpuszczalnik wynoszących, odpowiednio,  $\mu = 0,501 + 0,254 V_r$  dla kauczuku HNBR oraz  $\mu = 0,397 + 0,424 V_r$  dla EPM, gdzie  $V_r$  — udział objętościowy elastomeru w spęcznionym żelu.

— Właściwości mechaniczne wulkanizatów wyznaczaliśmy wg ISO 37 wykorzystując uniwersalną maszynę wytrzymałościową Zwick model 1435.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Właściwości reometryczne mieszanek

Na podstawie masy molowej wybranych do badań nadtlentków założyliśmy, że produkty ich rozkładu będą mniej lotne niż produkty pochodzące z rozkładu nadtlentku DCP.

Oceniając wyniki badań reometrycznych mieszanek oraz gęstości sieci wulkanizatów wybraliśmy nadtlenek najbardziej efektywny, po czym zastosowaliśmy go do sieciowania kauczuku HNBR.

Ze względu na bezpieczne przetwórstwo i kształtowanie mieszanek, istotny jest zwłaszcza czas podwulkanizacji. W tabeli 2 zestawiliśmy czasy podwulkanizacji

mieszanek z kauczuku EPM zawierających różną ilość nadtlentków. Jak widać mieszanki wulkanizowane nadtlenkiem dikumylu charakteryzowały się najkrótszym czasem podwulkanizacji. Zastosowanie nowych, syntezowanych przez nas nadtlentków, a zwłaszcza DBNP spowodowało jego wydłużenie, co oznacza, że zwiększył się czas bezpiecznego formowania wyrobów. Wzrost zawartości nadtlentków w mieszance wpływał na skrócenie czasu podwulkanizacji. Podobnie zależności te przebiegały w przypadku mieszanek z kauczuku HNBR.

**T a b e l a 2.** Wpływ rodzaju i ilości zastosowanego nadtlentku na czas podwulkanizacji ( $\tau_{02}$ ) dla mieszanek kauczuku EPM  
**T a b l e 2.** Effects of the type and amount of peroxide used on scorching time ( $\tau_{02}$ ) of EPM rubber blends

Rodzaj nadtlentku	Czas podwulkanizacji $\tau_{02}$ , min			
	zawartość nadtlentku, mmol/100 cz. mas. EPM			
	4	6	8	12
DCP	3	3	2	2
DBNP	9	6	5	4
2IPNP	4	4	4	3
DIPNP	7	5	4	4

Wartość energii aktywacji reakcji sieciowania, wyznaczona na podstawie badań reometrycznych, była większa w odniesieniu do mieszanki zawierającej nadtlenek DCP (139 kJ/mol) niż mieszanki sieciowanej nowymi nadtlenkami (118 kJ/mol). Możemy zatem przypuszczać, że aktywność nadtlentku DCP jest mniejsza (większa bariera energetyczna) od aktywności zaproponowanych przez nas nadtlentków. W literaturze jako wartość energii aktywacji reakcji sieciowania elastomerów HNBR i EPM za pomocą nadtlentku DCP najczęściej podaje się energię aktywacji samorzutnego rozpadu samego nadtlentku, która w małocząsteczkowych roztworach wynosi 136 kJ/mol [13]. Jest to więc wartość zbliżona do wartości wyznaczonej przez nas w środowisku elastomerowym.

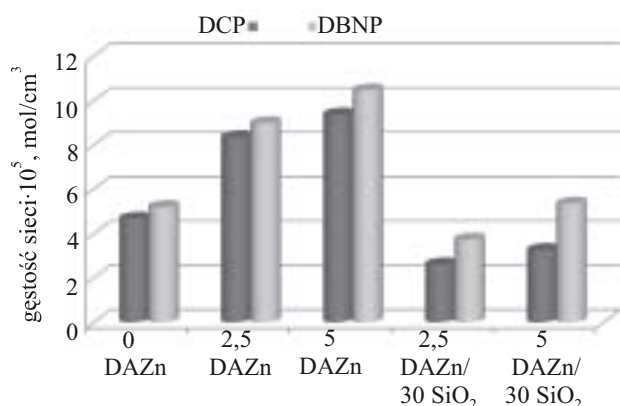
### Gęstość sieci wulkanizatów EPM i HNBR oraz wydajność procesu sieciowania

Na podstawie danych z tabeli 3 można stwierdzić, że największą gęstością sieci ( $v_r$ ) oraz wydajnością sieciowania ( $W$ ) charakteryzowały się wulkanizaty uzyskane przy użyciu nadtlentku DBNP. Próbkę usieciowaną nadtlenkiem dikumylu lub 2IPNP wykazywały zbliżone wartości parametrów sieci przestrzennej. Najmniejsza gęstość węzłów sieci oraz wydajność procesu sieciowania dotyczy wulkanizatów z udziałem nadtlentku DIPNP, co prawdopodobnie jest efektem występowania w nim zanieczyszczeń, które mogą powodować częściowo jonowy, nieefektywny rozpad.

**T a b e l a 3.** Wpływ rodzaju i ilości zastosowanego nadtlenu na gęstość sieci ( $v_T$ ) i wydajność sieciowania ( $W$ ) wulkanizatów EPM  
**T a b l e 3.** Effects of the type and amount of peroxide on curing density ( $v_T$ ) and efficiency ( $W$ ) of EPM vulcanizates

Rodzaj nadtlenu	Zawartość nadtlenu, mmol/100 cz. mas. EPM							
	4		6		8		12	
	$v_T \cdot 10^5$ mol/dm <sup>3</sup>	$W$	$v_T \cdot 10^5$ mol/dm <sup>3</sup>	$W$	$v_T \cdot 10^5$ mol/dm <sup>3</sup>	$W$	$v_T \cdot 10^5$ mol/dm <sup>3</sup>	$W$
DCP	1,25	0,31	2,37	0,46	4,67	0,58	6,36	0,53
DBNP	2,69	0,67	3,59	0,60	5,20	0,65	7,88	0,65
2IPNP	1,42	0,35	3,10	0,52	4,32	0,54	6,45	0,54
DIPNP	1,00	0,25	1,60	0,27	2,98	0,37	5,40	0,45

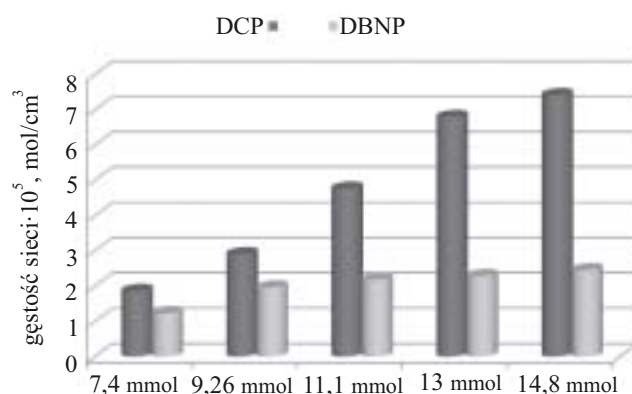
Zaobserwowane zmniejszenie wydajności w warunkach niewielkiej zawartości nadtlenu może być związane z obecnością przeciwutleniaczy w kauczuku, rodniki powstałe z rozpadu małej ilości nadtlenu są bowiem dezaktywowane przez antyutleniacze, co w konsekwencji zmniejsza wydajność sieciowania. W przypadku większego udziału nadtlenu obecność przeciwutleniaczy nie ma już takiego znaczenia i wydajność wzrasta.



**Rys. 1.** Wpływ dodatku koagenta oraz napełniacza na gęstość usieciowania ( $v_T$ ) wulkanizatów EPM z udziałem 8 mmoli DCP lub DBNP

**Fig. 1.** Effects of addition of curing co-agent and a filler on curing density ( $v_T$ ) of EPM vulcanizates containing 8 mmol of DCP or DBNP

Wpływ dodatku koagenta sieciowania na gęstość sieci wulkanizatów ilustruje rys. 1. Wprowadzenie do mieszanek kauczukowych diakrylanu cynku spowodowało wzrost gęstości sieci (a zatem i wydajności procesu sieciowania) w porównaniu z gęstością sieci próbek bez dodatków. Zwiększenie ilości koagenta z 2,5 do 5 cz. mas. wpłynęło na wzrost wartości  $v_T$  i  $W$ , co wiąże się zapewne z większą liczbą wiązań podwójnych mogących brać udział w procesach sieciowania. Wprowadzenie do mieszanek kauczukowych krzemionki zmniejszyło natomiast stężenie węzłów sieci. Zjawisko to prawdopodobnie jest spowodowane akceptorowym charakterem napełniacza [7].



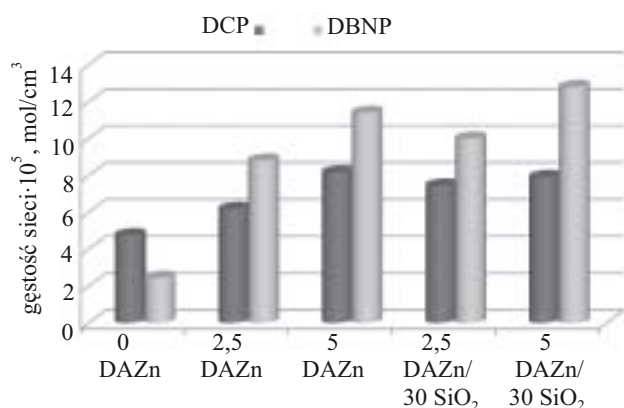
**Rys. 2.** Wpływ rodzaju oraz ilości nadtlenu na gęstość sieci ( $v_T$ ) wulkanizatów HNBR

**Fig. 2.** Effects of the type and amount of peroxide on curing density ( $v_T$ ) of HNBR vulcanizates

Wszystkie badane wulkanizaty usieciowane nadtlaniem DBNP charakteryzują się korzystniejszą wydajnością sieciowania niż wulkanizaty z DCP.

Rysunek 2 przedstawia gęstość sieci wulkanizatów HNBR usieciowanych za pomocą nadtlenników DCP lub DBNP. Jak widać, w przypadku zastosowania takiej samej ilości nadtlenników stężenia węzłów sieci oraz wydajność procesu sieciowania próbek zawierających nadtlennik DBNP były mniejsze niż próbek zawierających DCP.

Obecność w mieszance koagenta sieciowania oraz napełniacza powoduje, że wzrasta gęstość sieci wulkanizatów z udziałem nadtlenu DBNP (14,8 mmol). Dodatek 5 cz. mas. dimetakrylanu cynku oraz 30 cz. mas. krzemionki sprawia, iż gęstość sieci wzrasta z  $2,45 \cdot 10^{-5}$  (próbka bez dodatków) aż do  $12,8 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup> (rys. 3). Dimetakrylan cynku zawierający w cząsteczce wiązania podwójne prawdopodobnie bierze efektywny udział w sieciowaniu mieszanek kauczukowych. Podobnie jak w przypadku wulkanizatów EPM zaobserwowaliśmy, że im większy jest udział koagenta w układzie, tym większa jest gęstość sieci. Wszystkie badane wulkanizaty HNBR usieciowane nadtlaniem DCP (11,1 mmol) w obecności koagenta i napełniacza charakteryzują się mniejszą gęstością sieci niż odpowiednie wulkanizaty usieciowane nadtlaniem DBNP. Działanie koagenta było zatem w układzie z DBNP bardziej efektywne.



Rys. 3. Wpływ dodatku koagenta oraz napełniacza na gęstość sieci ( $v_T$ ) wulkanizatów HNBR z udziałem 14,8 mmoli DBNP lub 11,1 mmoli DCP

Fig. 3. Effects of addition of curing co-agent and a filler on curing density ( $v_T$ ) of HNBR vulcanizates containing either 14.8 mmoles of DBNP or 11.1 mmoles of DCP

Wydajność sieciowania próbek przy udziale DBNP, koagenta sieciowania oraz napełniacza również była większa niż wulkanizatów zawierających tylko nadtlenek i większa niż w przypadku użycia DCP, koagenta i napełniacza.

#### Właściwości mechaniczne wulkanizatów EPM oraz HNBR

W tabeli 4 zamieściliśmy wyniki pomiarów właściwości mechanicznych wulkanizatów EPM. Zastosowa-

ci EB oraz  $SE_{100\%}$  próbek zawierających 2,5 bądź 5 cz. mas. DAZn są zbliżone.

Tabela 5. Wpływ dodatku koagenta sieciowania oraz napełniacza na właściwości mechaniczne wulkanizatów EPM zawierających 8 mmoli nadtlenu DCP lub DBNP

Table 5. Effects of addition of curing co-agent and a filler on mechanical properties of EPM vulcanizates containing 8 mmoles of DCP or DBNP

Zawartości koagenta/napełniacza cz. mas./100 cz. mas. EPM	DCP			DBNP		
	$SE_{100\%}$ MPa	TS MPa	EB %	$SE_{100\%}$ MPa	TS MPa	EB %
—	0,9	3,0	712	0,9	2,6	684
2,5 DAZn	1,0	1,8	374	1,0	1,9	377
5 DAZn	1,1	2,2	340	1,1	2,7	369
2,5 DAZn/30 SiO <sub>2</sub>	1,3	4,9	1057	1,5	7,1	904
5 DAZn/30 SiO <sub>2</sub>	1,5	4,3	895	1,7	5,6	717

Obecność w układzie diakrylanu cynku oraz krzemionki wpłynęła na poprawę wytrzymałości na rozciąganie, wyraźniejszą w przypadku wulkanizatów usieciowanych nadtlenu DBNP (wzrost z 2,6 MPa do 7,1 MPa).

Właściwości mechaniczne nienapełnionych wulkanizatów HNBR z udziałem różnych ilości nadtlenu DCP lub DBNP zebrano w tabeli 6. Mniejsze wartości  $SE_{100\%}$  a także większe wartości EB próbek HNBR zawierających nowy nadtlenek DBNP mogą wskazywać na mniejszą gęstość sieci tych wulkanizatów w odniesie-

Tabela 4. Wpływ rodzaju i ilości zastosowanego nadtlenu na właściwości mechaniczne wulkanizatów EPM<sup>\*)</sup>

Table 4. Effects of the type and amount of peroxide on mechanical properties of EPM vulcanizates

Rodzaj nadtlenu	Zawartość nadtlenu, mmol/100 cz. mas. EPM											
	4			6			8			12		
	$SE_{100\%}$ MPa	TS, MPa	EB, %	$SE_{100\%}$ MPa	TS, MPa	EB, %	$SE_{100\%}$ MPa	TS, MPa	EB, %	$SE_{100\%}$ MPa	TS, MPa	EB, %
DCP	0,8	2,5	1062	0,9	3,0	908	0,9	3,0	712	1,0	2,3	500
DBNP	0,8	2,3	844	0,8	2,5	786	0,9	2,6	684	1,0	1,8	437
2IPNP	0,7	2,2	1147	0,8	3,6	1036	0,9	1,6	678	0,9	1,5	477
DIPNP	0,7	1,9	1217	0,7	1,8	1186	0,7	2,6	1044	0,8	2,9	912

<sup>\*)</sup> EB — wydłużenie względne przy zerwaniu, TS — wytrzymałość na rozciąganie,  $SE_{100\%}$  — naprężenie przy 100 % wydłużeniu.

nie nowych nadtlenu pozwoliło na uzyskanie produktów charakteryzujących się bardzo zbliżonymi wartościami modułów przy 100 % wydłużeniu ( $SE_{100\%}$ ) oraz wytrzymałości na rozciąganie (TS), do wartości  $SE_{100\%}$  i TS odpowiadających próbkom usieciowanym za pomocą DCP.

Dodatek diakrylanu cynku (do mieszanki kauczukowej z udziałem nadtlenu) skutkuje wzrostem naprężenia przy 100 % wydłużeniu ( $SE_{100\%}$ ) oraz zmniejszeniem wydłużenia przy zerwaniu (EB) (tabela 5). Wartość

niem do  $v_T$  wulkanizatów z DCP. Wytrzymałość na rozciąganie układów HNBR z DBNP także jest większa niż układów z DCP i zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości nadtlenu.

Wpływ koagenta sieciowania oraz napełniacza na właściwości mechaniczne wulkanizatów HNBR ilustruje tabela 7. Zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów usieciowanych nadtlenu DBNP w obecności dimetakrylanu cynku oraz krzemionki jest prawdopodobnie wynikiem większej gęstości usiecio-

wania tych próbek w porównaniu z gęstością sieci wulkanizatów bez dodatków. Przypuszczenie to potwierdzają wartości gęstości usieciowania wulkanizatów (por. rys. 3).

**T a b e l a 6.** Wpływ rodzaju i ilości zastosowanego nadtlenu na właściwości mechaniczne wulkanizatów HNBR

**T a b l e 6.** Effects of the type and amount of peroxide on mechanical properties of HNBR vulcanizates

Zawartość nadtlenu mmol/100 cz. mas. HNBR	DCP			DBNP		
	SE <sub>100%</sub> MPa	TS MPa	EB %	SE <sub>100%</sub> MPa	TS MPa	EB %
7,4	0,8	7,0	806	0,8	9,1	1096
9,26	0,9	6,5	672	0,8	8,8	956
11,1	0,9	5,9	568	0,7	6,2	947
13	0,9	4,4	432	0,7	4,8	856
14,8	1,1	3,8	404	0,8	4,3	755

**T a b e l a 7.** Wpływ dodatku koagenta sieciowania oraz napełniacza na właściwości mechaniczne wulkanizatów HNBR zawierających nadtlenny: DCP (11,1 mol/100 cz. mas. kauczuku) lub DBNP (14,8 mmol/100 cz. mas. kauczuku)

**T a b l e 7.** Effects of addition of curing co-agent and a filler on mechanical properties of HNBR vulcanizates containing peroxides: either DCP (11.1 mmoles/100 mole parts of rubber) or DBNP (14.8 mmoles/100 mole parts of rubber)

Zawartość koagenta/napełniacza cz. mas./100 cz. mas. kauczuku	DCP			DBNP		
	SE <sub>100%</sub> MPa	TS MPa	EB %	SE <sub>100%</sub> MPa	TS MPa	EB %
—	0,9	5,9	568	0,8	4,3	755
2,5 DMZn	1,1	8,7	584	1,2	8,1	480
5 DMZn	1,1	9,6	490	1,3	8,0	401
2,5 DMZn/30 SiO <sub>2</sub>	2,1	21,0	580	2,2	35,0	532
5 DMZn/30 SiO <sub>2</sub>	2,3	25,5	578	2,6	28,1	487

Zastosowanie koagenta sieciowania i napełniacza wpłynęło na poprawę wytrzymałości na rozciąganie oraz wzrost modułu przy 100 % wydłużeniu próbek sieciowanych zarówno DCP, jak i DBNP. Uzyskaliśmy wulkanizaty zawierające nadtlenny DBNP, koagent sieciowania i napełniacz charakteryzujące się dobrą wytrzymałością na rozciąganie, równą 35 MPa.

#### WNIOSKI

W charakterze substancji sieciujących nasycone elastomery EPM i HNBR zastosowaliśmy nowe nadtlenny organiczne: DBNP, 2IPNP, DIPNP. Jak wynika z pomia-

rów reometrycznych są one bardziej aktywne od handlowego nadtlenu dikumylu, a także korzystnie wpływają na wydłużenie czasu podwulkanizacji, parametru bardzo istotnego z punktu widzenia bezpiecznego formowania i przetwarzania mieszanek. Gęstości sieci wulkanizatów usieciowanych za pomocą nowych nadtlenuków są na ogół większe, bądź porównywalne z wartościami uzyskanymi w przypadku użycia nadtlenu DCP. Dodatek do układu koagenta sieciowania zwiększa gęstość sieci i wydajność sieciowania badanych próbek, natomiast dodatek napełniacza zmniejsza gęstość sieci wulkanizatów kauczuku EPM, a zwiększa ją w wulkanizacji HNBR. Wykorzystanie do sieciowania nowych nadtlenuków pozwoliło na otrzymanie wulkanizatów charakteryzujących się na ogół większą wytrzymałością na rozciąganie niż próbki zawierające nadtlenny DCP. Nowe zsyntezowane przez nas nadtlenny organiczne mogą zatem służyć zamiast nadtlenu dikumylu do sieciowania elastomerów nasyconych.

*Badania wykonane zostały w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 3 T09B 082 29.*

#### LITERATURA

1. Grima Alvarez M. M., Talma A. G., Datta R. N. J., Noordermeer W. M.: *Rubber Chem. Technol.* 2006, **79**, 694.
2. Farmer E. H.: *J. Soc. Chem. Ind.* 1947, **66**, 86.
3. Akiba M., Hashim A. S.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 427.
4. Antonovskii V. L.: *Kinet. Catal.* 2003, **44**, 54.
5. Harpell G. A., Walrod D. H.: *Rubber Chem. Technol.* 1973, **46**, 1007.
6. De Risi F. R., Noordermeer J. W. M.: *Rubber Chem. Technol.* 2007, **80**, 83.
7. Dłuzneski P. R.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 451.
8. Oh S. J., Keonig J. L.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 334.
9. Rzymiski W., Wolska B.: *Polimery* 2003, **48**, 520.
10. Naskar K., Noordermeer J. W. M.: *Rubber Chem. Technol.* 2004, **77**, 955.
11. Zawadiak J., Stec Z., Gillner D., Orlińska B., Przybyszewska M., Skurska M.: *Przem. Chem.* (artykuł w druku).
12. Zaborski M., Kunert A., Pietrasik J.: *Rubber Chem. Technol.* 2007, **80**, 279.
13. Rado R.: „Reakcje polimerów inicjowane przez nadtlenny”, WNT, Warszawa 1974, str. 37.

*Otrzymano 11 III 2009 r.*