

Nowe mieszaniny elastomerowe o zwiększonej odporności na palenie

Anna Olejnik^{1), *)}, Aleksandra Smejda-Krzewicka¹⁾, Krzysztof Strzelec¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.1.5

Streszczenie: Opracowano technologię wytwarzania materiałów gumowych charakteryzujących się dobrymi właściwościami mechanicznymi, zwiększoną odpornością na starzenie termooksydacyjne oraz odpornością na palenie. Nowe niekonwencjonalne mieszaniny elastomerowe sporządzone na bazie kauczuków chloroprenowego (CR) i butadienowego (BR) sieciowano w sposób niestandardowy za pomocą tlenku cynku (ZnO). Najlepsze właściwości użytkowe wykazywał wulkanizat CR/BR = 75/25 cz. mas. z udziałem 2,5 phr ZnO. Otrzymane wulkanizaty CR/BR/ZnO z udziałem 30 cz. mas. kaolinu lub krzemionki można zaliczyć do materiałów niepalnych.

Słowa kluczowe: mieszaniny elastomerowe, kauczuk butadienowy, kauczuk chloroprenowy, zwiększona odporność na palenie.

New elastomeric blends with increased resistance to flame

Abstract: The technology of producing rubber materials characterized by good mechanical properties and increased resistance to thermo-oxidative aging and flame was developed. For this purpose, novel elastomeric blends containing chloroprene rubber (CR) and butadiene rubber (BR), crosslinked unconventionally with zinc oxide (ZnO) were prepared. The best application properties were obtained for vulcanizates with CR/BR mass ratio of 75/25, containing 2.5 phr ZnO. The vulcanizates CR/BR/ZnO filled with 30 wt % kaolin or silica can be classified as non-flammable materials.

Keywords: elastomeric blends, butadiene rubber, chloroprene rubber, increased resistance to flame.

Mieszaniny elastomerowe odgrywają ważną rolę w przemyśle gumowym ze względu na możliwość wytworzenia z nich nowych materiałów użytkowych [1, 2]. Elastomerem często stosowanym w połączeniu z innymi polimerami dienowymi jest kauczuk butadienowy (BR), otrzymywany w wyniku polimeryzacji butadienu [3] w roztworze, emulsji lub masie. W zależności od sposobu prowadzenia reakcji oraz zastosowanych katalizatorów wytworzony kauczuk butadienowy charakteryzuje się strukturą z przeważającym udziałem izomerów *cis*-1,4 lub *trans*-1,4, albo strukturą winylową. Udział poszczególnych merów w istotnym stopniu wpływa na strukturę chemiczną BR, a tym samym na właściwości użytkowe jego wulkanizatów [3–5]. Kauczuk butadienowy otrzymywany w obecności katalizatora niklowego lub neodymowego jest zaliczany do kauczuków stereoregularnych, a jego wulkanizaty charakteryzują się dobrą wytrzymałością na rozciąganie, twardością oraz odpornością na ścieranie [5, 6]. Wulkanizację BR prowadzi się w sposób konwencjonalny, tj. za pomocą siarki w obecności przyspieszaczy z grupy sulfonamidów. Stopień usieciowania

reguluje się za pomocą ilości siarki i przyspieszacza zastosowanych w mieszkankach [7]. BR można również sieciować za pomocą nadtlenuków organicznych [8]. Dzięki dużej regularności budowy makrocząsteczek i giętkości łańcuchów kauczuku butadienowego jego wulkanizaty wykazują znaczną odporność na ścieranie i powstawanie spękań, doskonałą elastyczność w szerokim zakresie temperatury, dobre właściwości dynamiczne i zadowalającą odporność na starzenie. Z powodu trudności w przetwórstwie BR z przyczyn technologicznych i technicznych konieczne jest mieszanie go z innymi kauczukami odznaczającymi się łatwym przetwórstwem [9, 10]. Najczęściej BR miesza się z kauczukami: naturalnym [11–13], chloroprenowym [14, 15], butadienowo-styrenowym [16] lub chlorosulfonowanym polietylenem [17]. Do podstawowych wad wyrobów wykonanych z kauczuku butadienowego można zaliczyć niezbyt dużą wytrzymałość na rozciąganie i rozdieranie, złą przyczepność do wilgotnej nawierzchni ułatwiająca poślizg opon, małą stabilność kształtów półwyrobów oraz łatwopalność [9, 10].

Tylko nieliczne elastomery można uznać za trudno-palne lub niepalne. Palność elastomeru zależy od budowy chemicznej i struktury fizycznej makrocząsteczek, a na palność materiałów gumowych wpływają ponadto zastosowane: zespół sieciujący, napełniacze, stabili-

¹⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

*) Autor do korespondencji; e-mail: anna_olejnik91@o2.pl

zatory, zmiekczacze, plastyfikatory, przeciwutleniające i barwniki. Zdecydowane zmniejszenie palności materiałów polimerowych uzyskuje się dzięki wykorzystaniu uniepalniaczy. Najbardziej skuteczne środki zmniejszające palność stanowią substancje zawierające atomy chlorowców [18], związki z udziałem atomów azotu, wodorotlenki metali, napełniacze [19]. W wyniku wprowadzenia wodorotlenku glinu do łatwopalnego kauczuku butadienowego sieciowanego nadtlennkami można otrzymać materiał niepalny [20].

Celem badań było wytworzenie mieszaniny kauczuku chloroprenowego (CR) z kauczukiem butadienowym (BR) charakteryzującej się zwiększoną odpornością na palenie. Określano wpływ stosunku masowego CR/BR na wybrane właściwości otrzymanych wulkanizatów, przy stałej zawartości tlenku cynku jako substancji sieciującej. Oceniano również zależność kinetyki sieciowania i właściwości usieciowanych mieszanin zawierających stałe ilości CR i BR od zastosowanej ilości substancji sieciującej. Metodą indeksu tlenowego (OI) określano palność nienapełnionych oraz napełnionych krzemionką, kaolinem lub kredą wulkanizatów. Przeprowadzone badania stanowiły podstawę zgłoszenia patentowego nr P-418 098 z 2016 r. [21].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badane mieszaniny sporządzano z:

– kauczuku butadienowego (BR) marki SYNTECA®44 (Synthos S.A.),

– kauczuku chloroprenowego (CR) marki Baypren®216 MV (Lanxess GmbH, Dormagen, Niemcy), o zawartości związanego chloru ok. 40 %.

Jako napełniacze stosowano: krzemionkę marki Ultrasil®7000 GR (Evonik Industries AG, Niemcy) o gęstości 2,2 g/cm³ i gęstości nasypowej 270 kg/m³, kaolin (POCh S.A., Polska) o gęstości 2,6 g/cm³ i gęstości nasypowej 470 kg/m³ oraz kredę (POCh S.A., Polska) o gęstości 2,93 g/cm³ i gęstości nasypowej 300–600 kg/m³.

Dodatkowo w celu zwiększenia stopnia zdyspersji składników w osnowie elastomerowej wykorzystano kwas stearynowy (Chemical Worldwide Business Sp. z o.o.).

Sporządzone mieszaniny sieciowano za pomocą tlenku cynku ZnO (POCh S.A., Polska) o gęstości 5,61 g/cm³.

Przygotowanie mieszanin

Mieszaniny kauczukowe sporządzano w standardowy sposób z wykorzystaniem walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców: średnica – 200 mm, długość – 400 mm, temperaturze walców 293–298 K i frykcji 1 : 1,1. Przygotowane mieszaniny kauczukowe sieciowano w formach stalowych w prasie hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie w temp. 433 K.

Metodyka badań

– Kinetykę sieciowania badanych mieszanin wyznaczano za pomocą wulkametry WG-02 z oscylującym rotorem, zgodnie z normą PN-ISO 3417:2015-12. Na podstawie zarejestrowanego momentu obrotowego (M) w funkcji czasu t przy odkształceniu ścinającym, wywołanym przez oscylację dwustożkowego rotora wulkametry w badanej próbce podczas jej sieciowania, ustalono przyrost momentu skrętnego (ΔM) na podstawie wzoru (1):

$$\Delta M = M_t - M_{\min} \quad (1)$$

gdzie: M_t – moment skrętny wyznaczony po określonym czasie t (dNm), M_{\min} – minimalny moment skrętny (dNm).

– Stopień usieciowania oznaczano na podstawie pęcznienia równowagowego w toluenie lub heptanie. Z wulkanizatu wycinano po cztery kształtki (do każdego rozpuszczalnika) o masie 25–50 mg, następnie umieszczano je w rozpuszczalniku i zostawiano na 72 h w termostатовanej komorze w temp. 298 K. Po osiągnięciu równowagi spęcznione próbki ważono, a następnie za pomocą suszarki firmy BINDER GmbH suszono do stałej masy w $T = 323$ K.

– W celu zbadania stałych elastyczności $2C_1$ i $2C_2$ z wulkanizatów wycinano próbki w kształcie wiosełek o szerokości odcinka pomiarowego 6 mm. Po zmierzeniu grubości na próbkach oznaczano odcinek pomiarowy o długości ok. 20 mm. Następnie wiosełka umieszczano w uchwytach i za pomocą katetometru KM 8 co 30 min z dokładnością do 0,01 mm mierzono długość odcinków pomiarowych, zwiększając obciążenie próbki. Ciężar odważników dobierano tak, aby wydłużenie próbki każdorazowo rosło o ok. 20 % początkowej długości odcinka pomiarowego. Stałe elastyczności wyznaczano z równania Mooneya-Rivlina (2):

$$C_1 + \lambda^{-1} \cdot C_2 = \frac{P}{2A_0 \cdot (\lambda - \lambda^{-2})} \quad (2)$$

gdzie: λ – odkształcenie równowagowe, $\lambda = l/l_0$, l – długość odcinka pomiarowego próbki obciążonej siłą P , l_0 – długość odcinka pomiarowego próbki bez obciążenia, P – siła potrzebna do spowodowania odkształcenia λ (kG), A_0 – pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki nieobciążonej (cm²), $2C_1$ – pierwsza stała elastyczności (kG/cm²), $2C_2$ – druga stała elastyczności (kG/cm²).

– Właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu, przed i po starzeniu termooksydacyjnym, oznaczano z zastosowaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick model 1435, sterowanej za pomocą komputera, wg normy PN-ISO 34:2007. Wyznaczano naprężenie przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300 % (Se_{100} , Se_{200} , Se_{300}), wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu (E_b).

– Starzenie termooksydacyjne prowadzono w ciągu 7 dni w komorze suszarki firmy BINDER GmbH nagrzałej do temp. 343 K. Po upływie kolejnej doby wykonano pomiary właściwości wytrzymałościowych starzonych próbek.

– Oznaczenie palności metodą wskaźnika tlenowego wykonano za pomocą aparatu zbudowanego w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, z wykorzystaniem próbek o wymiarach 50 x 10 x 4 mm mocowanych w uchwycie i umieszczanych w kwarcowej kolumnie pomiarowej aparatu. Rotametrycznie ustalano szybkość przepływu gazów omywających próbkę. Szybkość przepływu azotu wynosiła 400 dm³/h, natomiast szybkość przepływu tlenu dobierano tak, aby jego stężenie w mieszaninie tlenu i azotu, przy którym próbka spalała się całkowicie w ciągu 180 ± 10 s, było najmniejsze. Próbkę zapalano palnikiem gazowym zasilanym mieszaniną propan-butan przez 5 s, po czym usuwano źródło ognia i mierzono czas spalania. Wartość wskaźnika tlenowego *OI* obliczano ze wzoru (3):

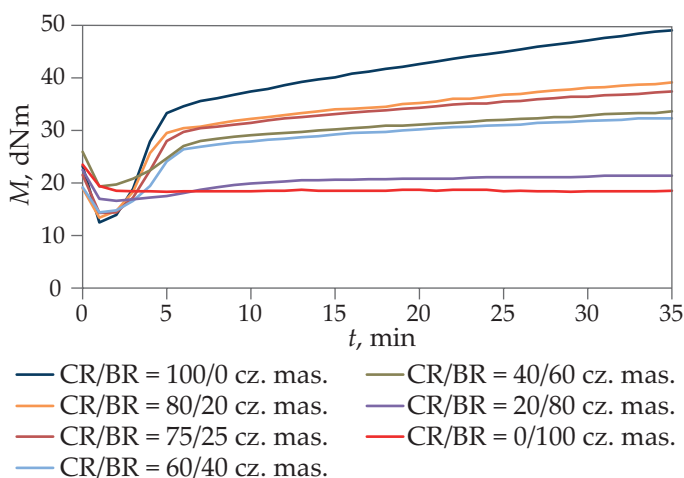
$$OI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \quad (3)$$

gdzie: $[O_2]$ – szybkość przepływu tlenu (dm³/h), $[N_2]$ – szybkość przepływu azotu (dm³/h).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ stosunku masowego CR/BR w mieszaninie na kinetykę jej sieciowania tlenkiem cynku i na właściwości wulkanizatów

W celu określenia wpływu stosunku masowego kauczuku chloroprenowego do kauczuku butadienowego w mieszaninie na ich sieciowanie za pomocą tlenku cynku



Rys. 1. Kinetyka sieciowania mieszanin CR/BR za pomocą tlenku cynku (3 phr ZnO), $T = 433$ K, $t = 10$ min

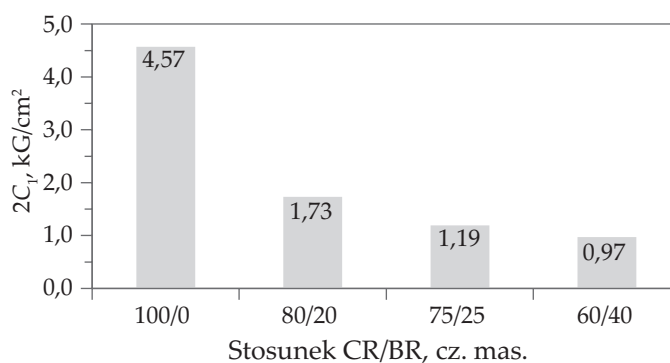
Fig. 1. Curing kinetics of CR/BR blends crosslinked with zinc oxide (3 phr ZnO), $T = 433$ K, $t = 10$ min

ku (3 phr ZnO) i na wybrane właściwości wytworzonych wulkanizatów sporządzono kilka mieszanin elastomerycznych różniących się udziałem składników. Na podstawie wyników badań wulkametrycznych stwierdzono, że wytworzone mieszaniny mogą być sieciowane za pomocą tlenku cynku, a stopień usieciowania w dużej mierze zależy od ich składu (rys. 1).

Najwyższym stopniem usieciowania ($\Delta M_{10} = 24,9$ dNm) charakteryzowała się mieszanina zawierająca tylko CR (CR/BR = 100/0 cz. mas.). Wprowadzenie BR do kauczuku chloroprenowego spowodowało zmniejszenie stopnia usieciowania. Przyrost momentu skrętnego po 10 min ogrzewania mieszaniny CR/BR = 80/20 cz. mas. wynosił 18,8 dNm. Jeszcze mniejszą wartością tego parametru charakteryzowały się próbki CR/BR = 75/25 cz. mas. ($\Delta M_{10} = 17,5$ dNm), CR/BR = 60/40 cz. mas. ($\Delta M_{10} = 13,6$ dNm), CR/BR = 40/60 cz. mas. ($\Delta M_{10} = 9,8$ dNm).

Zmniejszenie stopnia usieciowania wulkanizatów CR/BR wraz z zawartością BR w mieszaninie potwierdzają również wyznaczone wartości równowagowego pęcznienia objętościowego (tabela 1) oraz stałych elastyczności Mooneya-Rivlina (rys. 2). Najwyższym stopniem usieciowania charakteryzował się wulkanizat zawierający tylko CR ($Qv^T = 9,49$ cm³/cm³, $2C_1 = 4,57$ kG/cm²). Wprowadzenie 40 cz. mas. BR do CR spowodowało zwiększenie wartości Qv w toluenie lub heptanie, odpowiednio, do 12,18 i 1,80 cm³/cm³ oraz zmniejszenie stałej $2C_1$ do 0,97 kG/cm². Mieszanina zawierająca tylko kauczuk BR rozpuściła się całkowicie w zastosowanych rozpuszczalnikach, co potwierdza wcześniejsze obserwacje, wskazujące, że kauczuku BR nie można usieciować za pomocą tlenku cynku.

Właściwości mechaniczne wulkanizatów CR/BR zależą od stosunku masowego elastomerów w mieszaninie. Próbka CR/BR = 100/0 cz. mas., odznaczająca się największym stopniem usieciowania, wykazywała wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b) 10,19 MPa. Wprowadzenie do kauczuku chloroprenowego już 25 cz. mas. kauczuku butadienowego spowo-



Rys. 2. Pierwsza stała elastyczności Mooneya-Rivlina mieszanin CR/BR usieciowanych tlenkiem cynku (3 phr ZnO), $T = 433$ K, $t = 10$ min

Fig. 2. First Mooney-Rivlin elasticity constant of CR/BR blends crosslinked with zinc oxide (3 phr ZnO), $T = 433$ K, $t = 10$ min

T a b e l a 1. Wybrane właściwości mieszanin CR/BR usieciowanych tlenkiem cynku (3 phr ZnO), $T = 433\text{ K}$, $t = 10\text{ min}$ T a b l e 1. Selected properties of the CR/BR blends crosslinked with zinc oxide (3 phr ZnO), $T = 433\text{ K}$, $t = 10\text{ min}$

Skład mieszanin					
CR, cz. mas.	100	80	75	60	40
BR, cz. mas.	0	20	25	40	60
ZnO, phr	3	3	3	3	3
Stearyna, phr	1	1	1	1	1
Równowagowe pęcznienie objętościowe wulkanizatów; $T = 433\text{ K}$, $t = 10\text{ min}$					
Qv^T , cm^3/cm^3	$9,49 \pm 0,35$	$9,78 \pm 0,65$	$11,38 \pm 0,54$	$12,18 \pm 0,42$	$14,34 \pm 0,63$
Qv^H , cm^3/cm^3	$0,36 \pm 0,07$	$1,03 \pm 0,11$	$1,45 \pm 0,05$	$1,80 \pm 0,12$	$2,86 \pm 0,22$
Właściwości mechaniczne wulkanizatów; $T = 433\text{ K}$, $t = 10\text{ min}$					
$Se_{100'}$ MPa	$0,66 \pm 0,06$	$0,55 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,08$	$0,44 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,03$
$Se_{200'}$ MPa	$0,86 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,20$	$0,57 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,06$
$Se_{300'}$ MPa	$1,04 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,33$	$0,71 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,07$
$TS_{b'}$ MPa	$10,19 \pm 0,62$	$5,94 \pm 0,40$	$6,37 \pm 0,82$	$4,42 \pm 0,26$	$4,49 \pm 0,12$
$E_{b'}$ %	1184 ± 152	1042 ± 15	1080 ± 45	1204 ± 20	1146 ± 119
Właściwości mechaniczne po starzeniu termooksydacyjnym; $T = 343\text{ K}$, $t = 7\text{ dni}$					
$Se'_{100'}$ MPa	$0,79 \pm 0,08$	$0,83 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,04$	$0,59 \pm 0,08$	$0,33 \pm 0,02$
$Se'_{200'}$ MPa	$1,09 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,05$	$0,87 \pm 0,08$	$0,88 \pm 0,15$	$0,47 \pm 0,03$
$Se'_{300'}$ MPa	$1,39 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,13$	$1,32 \pm 0,16$	$1,18 \pm 0,21$	$0,58 \pm 0,06$
$TS'_{b'}$ MPa	$2,27 \pm 0,66$	$7,59 \pm 0,12$	$8,92 \pm 0,76$	$3,27 \pm 0,69$	$1,51 \pm 0,40$
$E'_{b'}$ %	387 ± 39	567 ± 34	> 500	> 500	> 500
S	0,33	0,54	0,52	0,46	0,58

Qv^T , Qv^H – równowagowe pęcznienie objętościowe w toluenie lub heptanie, $Se_{100'}$, $Se_{200'}$, $Se_{300'}$, $Se'_{100'}$, $Se'_{200'}$, $Se'_{300'}$ – naprężenie przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300 %, przed i po starzeniu termooksydacyjnym, TS_b i TS'_b – wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu, przed i po starzeniu termooksydacyjnym, E_b i E'_b – wydłużenie względne przy zerwaniu, przed i po starzeniu termooksydacyjnym, S – współczynnik starzenia.

Qv^T , Qv^H – equilibrium volume swelling in toluene or heptane, $Se_{100'}$, $Se_{200'}$, $Se_{300'}$, $Se'_{100'}$, $Se'_{200'}$, $Se'_{300'}$ – stress at 100, 200 or 300 % relative elongation, before and after thermo-oxidative aging, TS_b i TS'_b – tensile strength at break, before and after thermo-oxidative aging, E_b , E'_b – relative elongation at break, before and after thermo-oxidative aging, S – aging coefficient.

dowało zmniejszenie wartości TS_b do 6,37 MPa. Zheng i wspólr. [10] badali mieszaniny CR/BR sieciowane tlenkiem cynku (5 phr) i tlenkiem magnezu (4 phr) i również stwierdzili, że właściwości mechaniczne mieszanin CR/BR zależą od stosunku masowego elastomerów w mieszaninie. Wprowadzenie 20 cz. mas. BR do CR powoduje zmniejszenie prawie o połowę wytrzymałości wulkanizatu na rozciąganie. Warto natomiast zaznaczyć, że wytworzone wulkanizaty CR/BR/ZnO wykazały dużą odporność na starzenie termooksydacyjne. Polepszyły się właściwości wytrzymałościowe: np. wulkanizat CR/BR = 75/25 cz. mas. charakteryzował się większą wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu (8,92 MPa). Najprawdopodobniej wynika to z dalszego sieciowania elastomeru pod wpływem podwyższonej temperatury.

Spśród badanych mieszanin najlepsze właściwości wykazywała próbka CR/BR = 75/25 cz. mas. ($TS_b = 6,37\text{ MPa}$, $E_b = 1080\%$, $2C_1 = 1,19\text{ kG/cm}^2$, $Qv^T = 11,38\text{ cm}^3/\text{cm}^3$), dlatego mieszaninę o takim składzie elastomerów wykorzystano do dalszych badań.

Wpływ ilości ZnO na sieciowanie mieszanin CR/BR i właściwości wulkanizatów

Ze względu na podatność mieszanin CR/BR na sieciowanie za pomocą ZnO (3 phr) na kolejnym etapie zbadano zależność przebiegu sieciowania mieszanin zawierających CR/BR i właściwości otrzymanych wulkanizatów od ilości użytego ZnO. W tym celu przygotowano 7 mieszanin CR/BR = 75/25 cz. mas. zawierających 1–5 phr ZnO. Na podstawie wyznaczonych parametrów wulkametrycznych, a także równowagowego pęcznienia objętościowego stwierdzono, że ilość zastosowanego ZnO jako substancji sieciującej tylko nieznacznie wpływa na stopień usieciowania badanych materiałów (tabela 2). Wartość ΔM_{10} wszystkich mieszanin mieściła się w przedziale 15,8–17,8 dNm. Wulkanizaty zawierające 1–3 phr ZnO wykazywały zbliżoną wartość Qv^T ($11,0 \pm 0,5\text{ cm}^3/\text{cm}^3$). Natomiast zastosowanie większej ilości substancji sieciującej (3,5–5 phr ZnO) doprowadziło do niewielkiego zmniejszenia wartości Qv^T ($9,82 \pm 0,38\text{ cm}^3/\text{cm}^3$).

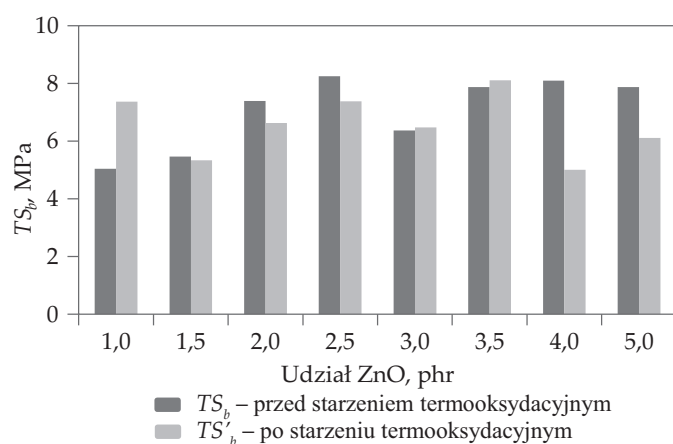
T a b e l a 2. Wybrane właściwości mieszanin CR/BR = 75/25 cz. mas. sieciowanych tlenkiem cynku (1–5 phr ZnO), $T = 433\text{ K}$, $t = 10\text{ min}$

T a b e l e 2. Selected properties of CR/BR blends (75/25 by weight) crosslinked with zinc oxide (1–5 phr ZnO), $T = 433\text{ K}$, $t = 10\text{ min}$

Skład mieszanin								
CR, cz. mas.	75	75	75	75	75	75	75	75
BR, cz. mas.	25	25	25	25	25	25	25	25
ZnO, phr	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5
Stearyna, phr	1	1	1	1	1	1	1	1
Parametry wulkametryczne; $T = 433\text{ K}$								
t_{02} , min	2,60	2,38	2,32	2,15	2,27	2,15	2,00	2,05
M_{\min} , dNm	11,8	11,3	12,1	11,3	13,9	12,5	12,0	12,5
ΔM_{10} , dNm	17,7	17,8	17,2	16,4	17,5	17,2	16,4	15,6
ΔM_{20} , dNm	20,7	20,9	20,2	19,3	20,4	20,3	19,4	18,8
Równowagowe pęcznienie objętościowe wulkanizatów; $T = 433\text{ K}$, $t = 10\text{ min}$								
Qv^T , cm^3/cm^3	$11,27 \pm 0,01$	$11,35 \pm 0,14$	$10,22 \pm 0,02$	$10,84 \pm 0,24$	$11,38 \pm 0,54$	$9,39 \pm 0,40$	$10,08 \pm 0,16$	$10,00 \pm 0,06$
Qv^H , cm^3/cm^3	$1,34 \pm 0,06$	$1,30 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,05$	$1,26 \pm 0,04$	$1,45 \pm 0,05$	$1,25 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,01$	$1,59 \pm 0,09$

t_{02} – czas podwulkanizacji, M_{\min} – minimalny moment skrętny, ΔM_{10} , ΔM_{20} – przyrost momentu skrętnego po 10 lub 20 min ogrzewania. t_{02} – scorch time, M_{\min} – minimum torsional moment, ΔM_{10} , ΔM_{20} – torsional moment increment after 10 or 20 minutes of heating.

Wulkanizaty CR/BR = 75/25 cz. mas. usieciowane tlenkiem cynku (1–5 phr) charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz zwiększoną odpornością na starzenie termooksydacyjne. Wartość wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu wulkanizatu zawierającego 2,5 phr ZnO była największa ($TS_b = 8,25\text{ MPa}$), a pod wpływem starzenia zmalała jedynie do 7,38 MPa (rys. 3). W wypadku wulkanizatu usieciowanego 1, 3, 3,5 phr ZnO zaobserwowano poprawę wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu po procesie starzenia termooksydacyjnego. W odniesieniu do wulkanizatu zawierającego 1 phr ZnO wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu po starzeniu zwiększyła się z 5,04 MPa do 7,37 MPa, co może wynikać ze zwiększenia



Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie mieszanin CR/BR = 75/25 cz. mas. usieciowanych tlenkiem cynku (1–5 phr), $T = 433\text{ K}$, $t = 10\text{ min}$, przed i po starzeniu termooksydacyjnym ($T = 343\text{ K}$, $t = 7\text{ dni}$)

Fig. 3. Tensile strength of CR/BR blends (75/25 by weight) crosslinked with zinc oxide (1–5 phr ZnO), $T = 433\text{ K}$, $t = 10\text{ min}$; before and after thermo-oxidative aging ($T = 343\text{ K}$, $t = 7\text{ days}$)

stopnia usieciowania wulkanizatu pod wpływem podwyższonej temperatury.

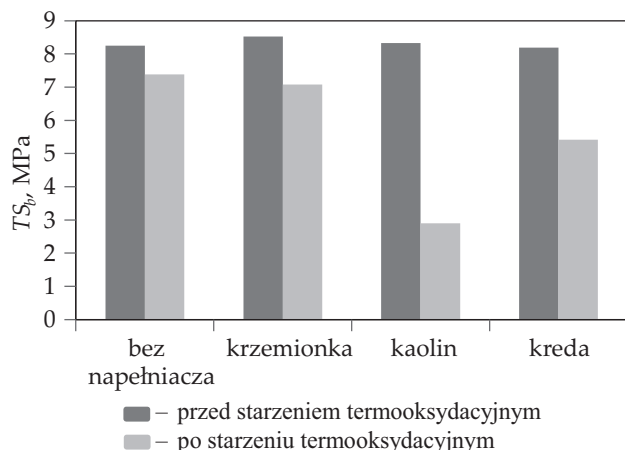
Stopień usieciowania oraz właściwości wytworzonych wulkanizatów w niewielkim stopniu zależą od ilości zastosowanej substancji sieciującej.

Palność i wytrzymałość nienapełnionych i nienapełnionych wulkanizatów CR/BR/ZnO

Na ostatnim etapie badań określono wpływ rodzaju napełniacza na właściwości wytrzymałościowe oraz palność wulkanizatów CR/BR zawierających tlenek cynku. Do dalszej analizy wybrano mieszaninę CR/BR = 75/25 cz. mas. sieciowaną za pomocą ZnO (2,5 phr), a jako napełniacze powszechnie stosowane w technologii elastomerów: krzemionkę, kaolin i kredę w ilości 30 cz. mas.

Palność kompozytów polimerowych w istotnym stopniu zależy od dodatku napełniaczy. W ich obecności palność się zmniejsza, ponieważ pogarszają się warunki spalania, warstwa graniczna wykazuje lepsze właściwości izolacyjne, tym samym utrudnia przepływ masy i energii. Ponadto napełniacze sprzyjają reakcjom cyklizacji zachodzącym w fazie stałej spalanego polimeru, których produkty zmieniają strukturę warstwy granicznej. Dodatek napełniaczy powoduje w wielu wypadkach zwiększenie ilości niepalnych gazowych produktów rozkładu termicznego polimeru, utrudniających dyfuzję tlenu do strefy spalania. Pod wpływem napełniaczy zmniejszają się też przewodność cieplna oraz ciepło spalania kompozytów [18].

Z przeprowadzonych badań wynika, że napełniacze w niewielkim stopniu wpływają na właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów (rys. 4). Wartość wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu wulkanizatów na-



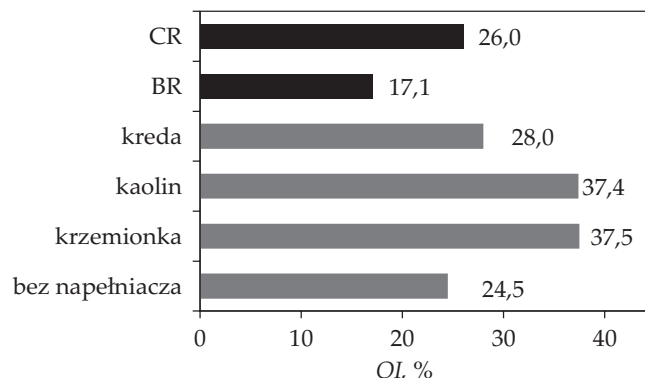
Rys. 4. Wytrzymałość na rozciąganie nienapełnionych i napełnionych (30 cz. mas. krzemionki, kaolinu lub kredy) mieszanin CR/BR = 75/25 cz. mas. usieciowanych ZnO (2,5 phr), $T = 433$ K
Fig. 4. Tensile strength of unfilled and filled (30 phr of silica, kaolin or chalk) CR/BR blends (75/25 by weight) crosslinked with ZnO (2.5 phr), $T = 433$ K

pełnionych i nienapełnionych wynosiła ok. 8,30 MPa. Wulkanizaty odznaczały się ponadto dość dużą odpornością na starzenie termooksydacyjne.

Materiały polimerowe ze względu na palność możemy podzielić na [22]: materiały palne ($OI \leq 21$ %), trudnopalne (21 % < $OI < 28$ %), niepalne ($OI \geq 28$ %). Kauczuk chloroprenowy usieciowany za pomocą ZnO i MgO zalicza się do materiałów trudnopalnych ($OI = 26,0$ %), natomiast wulkanizaty kauczuku butadienowego – do materiałów łatwopalnych ($OI = 17,1$ %). Stwierdzono (rys. 5), że nienapełnione wulkanizaty CR/BR/ZnO można zaliczyć do materiałów trudnopalnych ($OI = 24,5$ %), a wprowadzenie napełniacza (kredy, kaolinu lub krzemionki) do kompozycji elastomerowej CR/BR/ZnO prowadzi do wytworzenia materiałów niepalnych. Wartość indeksu tlenowego wulkanizatu napełnionego kredą wynosiła 28 %, a wulkanizatów zawierających w swoim składzie krzemionkę lub kaolin, odpowiednio, 37,5 i 37,4 %.

PODSUMOWANIE

Ogrzewanie mieszanin CR/BR w obecności tlenu cynku w temp. 433 K prowadzi do ich usieciowania. Stopień usieciowania wytworzonych wulkanizatów CR/BR zależy od udziału poszczególnych kauczuków w mieszaninie i maleje wraz ze zwiększaniem ilości kauczuku butadienowego. Wulkanizaty CR/BR usieciowane tlenkiem cynku odznaczają się dobrą wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu, przy czym najlepsze wyniki uzyskano w wypadku kompozycji CR/BR = 75/25 cz. mas. sieciowanej za pomocą 2,5 phr ZnO ($TS_b = 8,25$ MPa). Stosowanie niewielkiej ilości substancji sieciującej jest niezwykle istotne, ponieważ ZnO wykazuje znaczną toksyczność względem organizmów wodnych i może powodować niekorzystne zmiany w środowisku wodnym (Dyrektiva UE nr



Rys. 5. Palność nienapełnionych i napełnionych (30 cz. mas. krzemionki, kaolinu lub kredy) mieszanin CR/BR = 75/25 cz. mas. usieciowanych za pomocą ZnO (2,5 phr), $T = 433$ K
Fig. 5. Flammability of unfilled or filled (30 phr of silica, kaolin or chalk) CR/BR blends (75/25 by weight) crosslinked with ZnO (2.5 phr), $T = 433$ K

1999/45/EG, 67/548/EEC oraz 88/379/EEC). Zaletą mieszanin CR/BR/ZnO jest łatwość ich otrzymywania oraz mniejszy koszt produkcji w porównaniu z kosztami wytwarzania podobnych materiałów o zwiększonej odporności na palenie. Indeks tlenowy nienapełnionego wulkanizatu CR/BR = 75/25 cz. mas. z udziałem 2,5 phr ZnO równy 24,5 %, świadczy o tym, że wytworzony materiał jest trudnopalny. Wprowadzenie napełniacza (kredy, kaolinu, krzemionki) do kompozycji elastomerowej CR/BR = 75/25 cz. mas. z udziałem 2,5 phr ZnO pozwoliło na otrzymanie materiałów niepalnych ($OI \geq 28$ %).

LITERATURA

- [1] Dmowska-Jasek P., Rzymiski W.M., Smejda-Krzewicka A.: *Polimery* **2016**, 61, 189. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.189>
- [2] Dmowska-Jasek P., Rzymiski W.M., Kościńska E., Bociong K.: *Polimery* **2015**, 60, 742. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.742>
- [3] Oleksy W., Widziszowska I., Wojtania J.: *Przemysł Chemiczny* **2005**, 84, 658.
- [4] Gajewski M.: „Chemia i technologia elastomerów”, Wyższa Szkoła Inżynierska im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Radom 1987, str. 187–193.
- [5] Sone T.: *Nippon Gomu Kyokaishi* **2015**, 88, 178. <http://dx.doi.org/10.2324/gomu.88.178>
- [6] Chatarsa Ch., Prasassarakich P., Rempel G.L., Hinchiranan N.: *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 1. <http://dx.doi.org/10.1002/app.41834>
- [7] Marzocca A.J., Garraza A.L.R., Sorichetti P., Mosca H.O.: *Polymer Testing* **2010**, 29, 477. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2010.02.008>
- [8] Rado R.: „Reakcje polimerów inicjowane przez nadtlęni”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974, str. 165–168.

- [9] „Guma, poradnik inżyniera i technika” (red. Ciechanowicz L., Cieślak R.), Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973, str. 46–52.
- [10] Zheng J., Tan J., Gao H. i in.: *Rubber Chemistry and Technology* **2014**, 87, 360.
<http://dx.doi.org/10.5254/rct.13.86963>
- [11] Abdollahi M., Khanli H.H., Aalaie J., Yousefi M.R.: *Polymer Science, Series A* **2011**, 53, 1175.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0965545X11120091>
- [12] Lee Y.S., Lee W., Cho S. i in.: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, 78, 58.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2006.05.001>
- [13] Chough S., Chang D.: *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 61, 449.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960718\)61:3%3C449::AID-APP7%3E3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960718)61:3%3C449::AID-APP7%3E3.0.CO;2-I)
- [14] Mingyi L., Hua Z., Jianfeng L.: *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 71, 215.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990110\)71:2%3C215::AID-APP4%3E3.0.CO;2-O](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990110)71:2%3C215::AID-APP4%3E3.0.CO;2-O)
- [15] Zgłosz. pat. PL 416 236 (2016).
- [16] Malas A., Pal P., Das C.: *Materials and Design* **2014**, 55, 664. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.038>
- [17] Marković G., Veljković O., Maribović-Cincović M. i in.: *Composites: Part B* **2013**, 45, 178.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.08.013>
- [18] Lu S.T., Hamerton Y.: *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1661.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00018-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00018-7)
- [19] Janowska G.: „Stabilność termiczna i palność elastomerów”, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Łódź 1998, 801, str. 1–107.
- [20] Janowska G., Ślusarski L.: *Polimery* **2000**, 45, 411.
- [21] Zgłosz. pat. PL 418 098 (2016).
- [22] Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.: „Niektóre aspekty badań palności kompozytów polimerowych”, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Czasopismo Techniczne, Kraków, str. 146–151.

Otrzymano 16 II 2018 r.