

PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI^{1)*}, GRAŻYNA JANOWSKA²⁾

Wpływ budowy sieci przestrzennej kauczuków nitrylowych na ich właściwości termiczne

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań wpływu budowy sieci przestrzennej kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych (NBR18 i NBR39) na ich właściwości termiczne. Kauczuki sieciowano konwencjonalnie za pomocą nadtlenu dikumylu lub siarki oraz niekonwencjonalnie, przy użyciu jodoformu (CHI₃). Wulkanizaty oceniano metodą derywatograficzną (w atmosferze powietrza), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC — w atmosferze gazu obojętnego), a także techniką spektroskopii IR. Wykazano, że wulkanizaty jodoformowe charakteryzują się najmniejszą szybkością rozkładu termicznego i wyraźnie wyższą niż sieciowane konwencjonalnie temperaturą zeszczenia. Efekt ten wynika prawdopodobnie ze wzrostu wzajemnych oddziaływań makrocząsteczek spowodowanego modyfikacją jodoformem lub produktami jego rozkładu.

Słowa kluczowe: kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe, budowa sieci przestrzennej, właściwości termiczne.

INFLUENCE OF NETWORK STRUCTURES OF NITRILE RUBBERS ON THEIR THERMAL PROPERTIES

Summary — The results of investigations of the effects of network structures of butadiene-acrylonitrile rubbers (NBR18 and NBR39) on their thermal properties are presented. The rubbers were conventionally crosslinked with use of either dicumyl peroxide or sulfur, or unconventionally, with iodoform (CHI₃). The vulcanizates were characterized by derivatography (in an air atmosphere, Fig. 1—3, 5, 6 and 10, Table 1, 2), differential scanning calorimetry (DSC — in an inert gas atmosphere, Fig. 7, 12, Table 3) as well as by IR spectroscopy (Fig. 4, 6, 9, 11). It was demonstrated that iodoform vulcanizates showed the smallest decomposition rates and clearly higher glass transition temperatures, in comparison with conventionally crosslinked ones. It results probably from increasing mutual interactions of macromolecules, caused by modification with iodoform or with the products of its decomposition.

Key words: butadiene-acrylonitrile rubbers, structure of 3-dimensional network, thermal properties.

W wyniku usieciowania elastomerów następuje połączenie ich makrocząsteczek za pomocą poprzecznych wiązań chemicznych i utworzenie sieci przestrzennej, co ogranicza translacyjne ruchy łańcuchów odpowiedzialne za procesy płynięcia. Usieciowanie jest więc jednym z czynników warunkujących występowanie zjawiska wysokiej elastyczności. Stanowi jednocześnie, najstarszą ze znanych i stosowanych w skali przemysłowej, metodę chemicznej modyfikacji polimerów, powoduje bowiem zmianę wszystkich ich właściwości, w zależności od zastosowanego zespołu sieciującego i gęstości usieciowania. Zazwyczaj elastomery sieciuje się konwencjonalnie przy użyciu siarki — powstają wówczas poprzeczne wiązania siarczkowe i wiązania węgiel-węgiel lub za pomocą nadtlenuków organicznych — w takim przypadku tworzą się poprzeczne wiązania węgiel-węgiel. Istnienie trójwymiarowej siatki w kauczu-

kach korzystnie wpływa na ich właściwości termiczne. Ustalono, że w wyniku usieciowania poliizoprenu i poli-butadienu, w istotnym stopniu wzrasta wartość energii aktywacji destrukcji będącej jednym z powszechnie stosowanych wskaźników stabilności termicznej materiału [1, 2]. Zjawisko to jest skutkiem zarówno zwiększenia — w mechanizmie stabilizacji makrorodników powstających podczas rozkładu termicznego usieciowanego kauczuku — udziału efektu klatkowego, jak i wzrostu wydajności modyfikacji oraz cyklizacji łańcuchów kosztem ich depolimeryzacji.

Specyficzne cechy materiałów polimerowych, jak np. zwiększoną trwałość i wytrzymałość mechaniczną, antyseptyczność lub dużą przewodność elektryczną, można uzyskać w wyniku sieciowania niekonwencjonalnego [3—5]. W Instytucie Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej od lat prowadzi się prace dotyczące procesu niekonwencjonalnego sieciowania elastomerów dienowych z wykorzystaniem jodoformu — jednego z najstarszych antyseptyków [6—12].

W niniejszej publikacji przedstawiliśmy nieopisane jeszcze w literaturze naukowej wyniki badań termicznych powszechnie stosowanych w przemyśle gumo-

¹⁾ Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach, Samodzielny Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce.

²⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

^{*)} e-mail: przemek.r@interia.pl

wym kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych usieciowanych bądź konwencjonalnie za pomocą nadtlenuku dikumylu lub siarki, bądź niekonwencjonalnie za pomocą jodoformu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

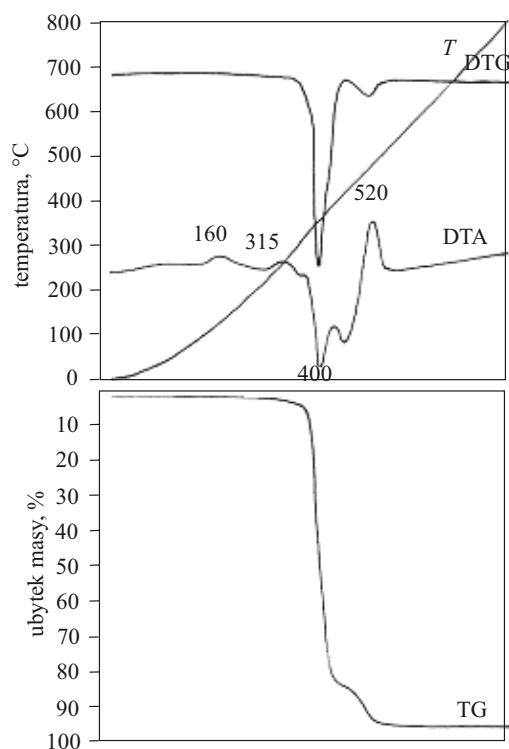
Materiały

Przedmiotem badań były nieusieciowane i usieciowane kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe Perbunan NT 1845 (NBR 18) oraz Perbunan NT 3945 (NBR 39) firmy Bayer zawierające, odpowiednio, 18 i 39 % mas. związanego akrylonitrylu. Jako środki sieciujące (wulkanizujące) zastosowaliśmy nadtlenek dikumylu (prod. Merck-Schuhardt), siarkę (prod. ZSP Siarkopol, Tarnobrzeg) oraz jodoform (trijodometan prod. Aldrich Chemical Company).

Elastomery usieciowane za pomocą nadtlenuku dikumylu (wulkanizaty nadtlenkowe), oznaczyliśmy symbolami 18N i 39N, usieciowane przy użyciu siarki (wulkanizaty siarkowe) 18S i 39S a usieciowane za pomocą jodoformu (wulkanizaty jodoformowe) 18I i 39I.

Metodyka badań

Zespół sieciujący wprowadzaliśmy do kauczuku w temperaturze pokojowej przy użyciu walcarki laboratoryjnej. Optymalny czas wulkanizacji ($\tau = 0,9$ w temp. 160 °C) określaliśmy stosując wulkametr WG-2.



Rys. 1. Krzywe termiczne (DTA, TG i DTG) NBR 18
Fig. 1. DTA, TG and DTG curves of NBR 18

— Gęstość usieciowania kauczuków (ν) określaliśmy wg równania Flory'ego-Rehnera wykorzystując wyniki pomiarów pęcznienia równowagowego. Niezbędną do tego celu wartość parametru Hugginsa (μ) wyznaczyliśmy na podstawie wartości modułu równowagowego mierzonego w temperaturze pokojowej.

— Analizę termiczną w atmosferze powietrza wykonaliśmy za pomocą derywatografu produkcji węgierskiej stosując szybkość ogrzewania 7,9 °C/min i naważki 90 mg. Analizę termiczną w atmosferze gazu obojętnego (azotu) metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej przeprowadziliśmy stosując mikrokalorymetr DSC-204 firmy Netzsch. Naważki wynosiły 5–7 mg, a szybkość ogrzewania 10 °C/min. Badania obejmowały dwa przedziały temperatury: od pokojowej do -150 °C i od -150 °C do 500 °C. Po każdorazowym schłodzeniu do temperatury -150 °C próbki przetrzymywano w takich warunkach w ciągu 5 min (segment izotermiczny).

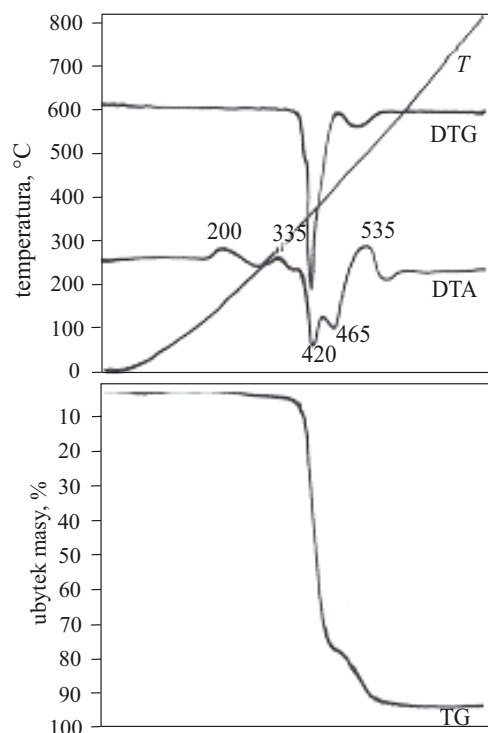
— Widma FT-IR rejestrowaliśmy wykorzystując spektrometr Bio-Rad 175 z przystawką IRS (całkowitego wewnętrznego odbicia).

— Analizę elementarną wykonano w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

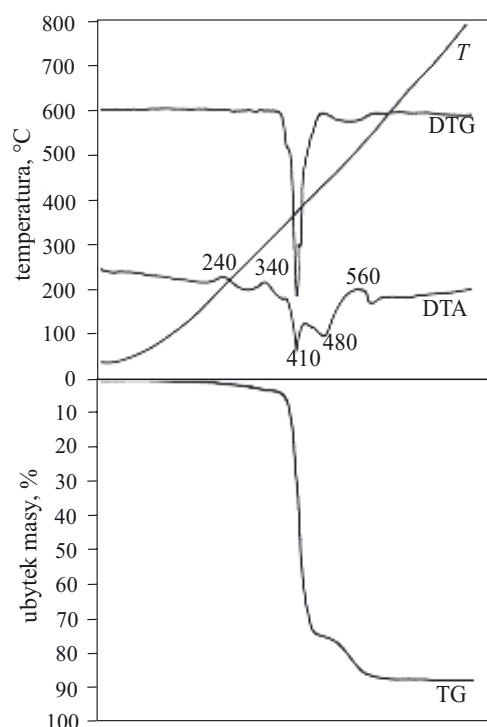
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wulkanizaty NBR 18

Z analizy derywatograficznej wynika, iż usieciowanie badanych kauczuków za pomocą konwencjonalnego



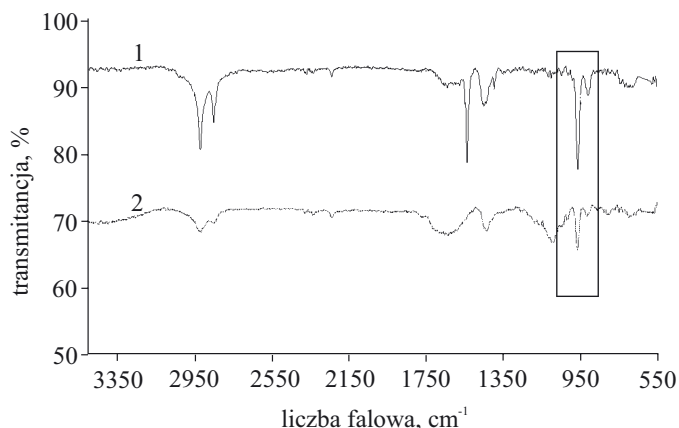
Rys. 2. Krzywe termiczne (DTA, TG i DTG) wulkanizatu 18N
Fig. 2. DTA, TG and DTG curves of 18N vulcanizate



Rys. 3. Krzywe termiczne (DTA, TG i DTG) wulkanizatu 18S
Fig. 3. DTA, TG and DTG curves of 18S vulcanizate

zespołu sieciującego nie zmienia charakteru ich przemian termicznych w atmosferze powietrza, powoduje jednak zmianę temperatury poszczególnych pików zarejestrowanych na krzywych DTA, a także towarzyszących im ubytków masy próbki (rys. 1–3).

Stwierdziliśmy, że sieciowanie zwiększa wartości temperatury charakterystycznych przemian związanych z sieciowaniem termicznym kauczuków (tabela 1 i 2). Początkowi pierwszej przemiany termicznej wulkanizatu 18N towarzyszy, podobnie jak w przypadku kauczuku nieusieciowanego NBR 18 [13] ale w znacznie



Rys. 4. Widmo IR wulkanizatu 18N: 1 — przed ogrzaniem, 2 — po ogrzaniu do temp. 200 °C

Fig. 4. IR spectra of 18N vulcanizate: 1 — before heating, 2 — after heating up to 200 °C

mniejszym stopniu, niewielki przyrost masy próbki widoczny na krzywej TG. Efekt ten może być spowodowany procesami termooksydacyjnymi prowadzącymi do powstania ugrupowań wodoronadtlenkowych. Rozpad tych ugrupowań inicjuje przede wszystkim procesy sieciowania termicznego, na co wskazuje wzrost gęstości usieciowania 18N ogrzanego do $T = 200$ °C (por. tabela 1).

Z analizy widm IR wulkanizatu 18N wynika, że w procesach sieciowania termicznego biorą udział mery o strukturze *trans*-1,4 oraz winylowe 1,2, o czym świadczy zmniejszenie się intensywności pasm przy 960 i 908 cm^{-1} (rys. 4).

Procesom sieciowania termicznego wulkanizatu 18N przebiegającym w zakresie drugiej przemiany egzotermicznej, zachodzącym wskutek polimeryzacji z udziałem podwójnych wiązań obecnych w merach butadienowych, towarzyszy rozpoczynająca się destrukcja, o czym

T a b e l a 1. Wyniki analizy derywatograficznej wulkanizatów kauczuku NBR 18
T a b l e 1. Results of derivatographic analyses of NBR 18 rubber vulcanizates

Parametr	18N		18S		18I	
Temperatura przemiany, °C	200	335	245	340	250	
Ubytek masy, % mas.	— ¹⁾	1,67	1,6	3,3	3,90	
Gęstość usieciowania ²⁾ , v_T , mol/cm^3	$0,69 \cdot 10^{-4}$	$19,41 \cdot 10^{-4}$	$0,79 \cdot 10^{-4}$	$15,34 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	
Współczynnik sieciowania termicznego ³⁾ , k_s	1,2	34,0	2,5	49,5	6,73	
Zawartość frakcji zolowej ⁴⁾ , %	18,9	9,6	16,2	—	5,60	
Wskaźniki stabilności termicznej, °C	$T_5 = 380$		$T_5 = 375$		$T_5 = 290$	$T_{50} = 430$
Temperatura początku intensywnego rozkładu, °C	380		380		370	
Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, T_{dt} , °C	415		410		430	
Maksymalna szybkość rozkładu, dm/dt , mm	100	$T_{50} = 420$	105	$T_{50} = 420$	42	
Pozostałość po rozkładzie termicznym, % mas.	22		18,8		22,2	
Pozostałość w temp. 800 °C, % mas.	10		4,4		1,67	

¹⁾ Niewielki przyrost masy.

²⁾ Gęstość usieciowania kauczuku przed ogrzaniem:

18N — $v_0 = 0,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3$, 18S — $v_0 = 0,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3$, 18I — $v_0 = 0,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3$.

³⁾ k_s — iloraz gęstości usieciowania próbki przed ogrzaniem do gęstości usieciowania próbki po ogrzaniu jej do temperatury odpowiadającej maksymalnej szybkości odpowiedniej przemiany rejestrowanej na krzywej DTA, $k_s = v_0/v_T$.

⁴⁾ Zawartość frakcji zolowej w wulkanizatach nieogrzewanych: 18N — 16,5 %, 18S — 15 %, 18I — 4,3 %.

świadczy ubytek masy próbki sięgający 1,67 % (por. tabela 1). Gwałtowny rozkład silnie usieciowanego wulkanizatu rozpoczyna się w temp. 380 °C, a jego przejawem są dwa endotermiczne piki odpowiadające wartościom $T = 420$ i 465 °C (por. rys. 2).

Z analizy derywatograficznej wynika, że konwencjonalne sieciowanie kauczuku nie zmienia szybkości jego rozkładu termicznego, wzrasta natomiast % mas. pozostałości po rozkładzie termicznym wulkanizatu (por. rys. 1, 2), co jest bardzo istotne ze względu na palność materiału. Pozostałość ta ulega częściowemu spalaniu (egzotermiczny pik w $T = 535$ °C), po którym reszta stanowi 10 % początkowej masy próbki.

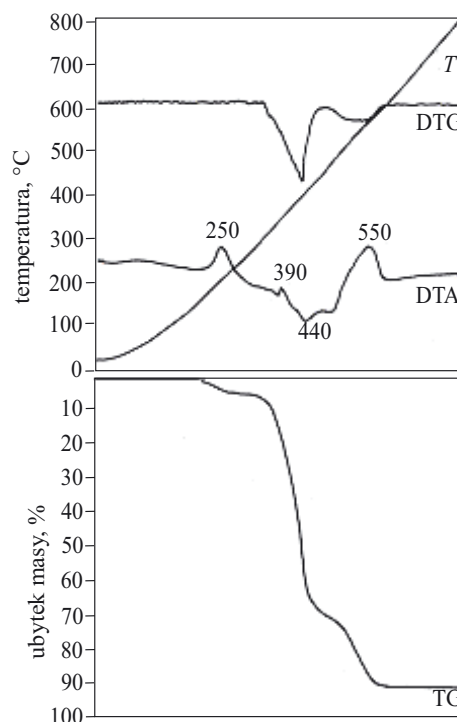
Po usieciowaniu NBR 18 nadtlaniem dikumylu następuje niewielki wzrost jego stabilności termicznej określonej wskaźnikami T_5 i T_{50} oraz wzrost temperatury maksymalnej szybkości rozkładu [13].

Jedynie w przypadku wulkanizatu 18S, pierwszej przemianie egzotermicznej (temp. 245 °C) towarzyszy ubytek masy próbki wynoszący 1,6 % (por. rys. 3). Powodem tego faktu jest znacznie wyższa temperatura termooksydacyjnego sieciowania wulkanizatu siarczkowego niż wulkanizatu nadtlennego wobec czego wzrasta udział procesów rozkładu termicznego towarzyszących sieciowaniu. Zaobserwowany efekt jest również przejawem mniejszej energii wiązań siarczkowych węzłów sieci (139–256 kJ/mol) w porównaniu z energią wiązań C-C (244–324 kJ/mol) [14].

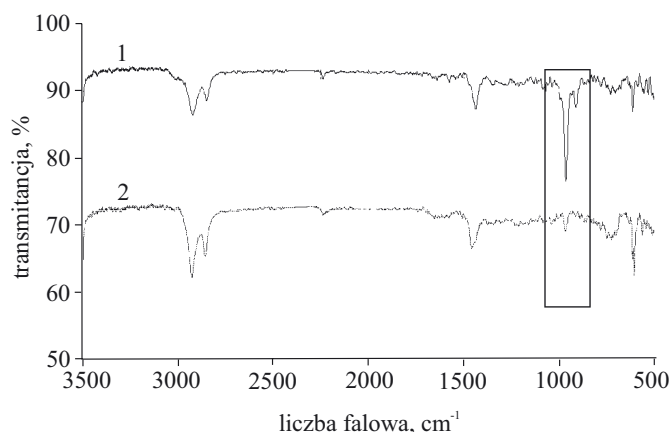
Obniżenie stabilności termicznej poli- i disiarczkowych węzłów sieci w atmosferze powietrza może wynikać także z ich podatności na bezpośredni atak rodników [1, 15]. Dysocjacja termiczna pewnej liczby siarczkowych węzłów sieci powoduje, wspomnianą wyżej, fragmentację usieciowanych makrocząsteczek, czemu zapewne towarzyszy modyfikacja łańcuchów głównych, jak również powstawanie lotnych produktów rozkładu. Degradacja termiczna węzłów siarczkowych w wulkanizacie 18S nie zmniejsza jednak gęstości jego usieciowania, ponieważ z dużą wydajnością następuje jednocześnie sieciowanie wskutek polimeryzacji z udziałem wiązań podwójnych merów butadienowych.

W literaturze naukowej brak danych dotyczących niekonwencjonalnego sposobu sieciowania kauczuków za pomocą jodoformu. Badania prowadzone w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników nie doprowadziły, jak dotychczas, do ostatecznego wyjaśnienia mechanizmu sieciowania tym związkem. Wiadomo jednak, że może on być zarówno jonowy, jak i rodnikowy, prowadzi do utworzenia węzłów sieci C-C oraz modyfikacji makrocząsteczek kauczuku jodoformem lub produktami jego rozkładu [6]. Pierwsza przemiana egzotermiczna 18I rejestruje się na krzywej DTA w temp. 250 °C (rys. 5).

Znaczny wzrost gęstości usieciowania próbki ogrzanej do tej temperatury jest spowodowany procesami sieciowania termicznego (por. tabela 1). Z analizy FT-IR wynika, że w procesie sieciowania termicznego biorą udział, podobnie jak w przypadku 18N, mery o struktu-



Rys. 5. Krzywe termiczne (DTA, TG i DTG) wulkanizatu 18I
Fig. 5. DTA, TG and DTG curves of 18I vulcanizate



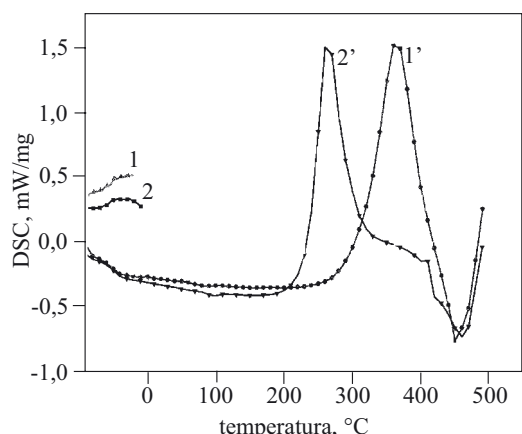
Rys. 6. Widmo IR wulkanizatu 18I: 1 — przed ogrzaniem, 2 — po ogrzaniu do temp. 260 °C

Fig. 6. IR spectra of 18I vulcanizate: 1 — before heating, 2 — after heating up to 260 °C

rze *trans*-1,4 oraz winylowe 1,2, co potwierdza zmniejszenie intensywności pasm przy 960 i 908 cm^{-1} (rys. 6).

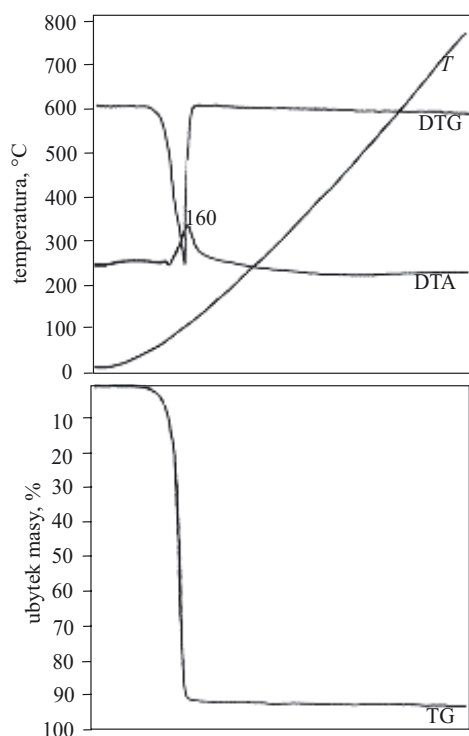
Z porównania krzywych DTA otrzymanych w atmosferze powietrza i DSC uzyskanej w atmosferze gazu obojętnego wynika, że usieciowanie 18I jest powodowane obecnością związków jodu w wulkanizacie (rys. 5 i 7). Gwałtowny rozkład jodoformu w warunkach analizy termicznej następuje w temp. 160 °C (rys. 8), tj. w temperaturze, w której zachodzi wulkanizacja mieszanki elastomerowej.

Naszym zdaniem rozkład jodoformu w matrycy polimerowej zachodzi jednak znacznie wolniej, wobec



Rys. 7. Krzywe DSC (atmosfera azotu) wulkanizatów 18N — 1, 1' oraz 18I — 2, 2'; krzywe chłodzenia — 1, 2; krzywe ogrzewania — 1', 2'

Fig. 7. DSC curves of 18N vulcanizate — 1, 1' and 18I one — 2, 2', in a nitrogen atmosphere; cooling curves — 1, 2; heating curves — 1', 2'



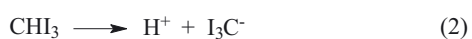
Rys. 8. Krzywe termiczne (DTA, TG i DTG) jodoformu

Fig. 8. DTA, TG and DTG curves of iodoform

czego wulkanizat może zawierać zarówno niewielką część nierozłożonego jodoformu, jak i produkty jego rozpadu rodnikowego:



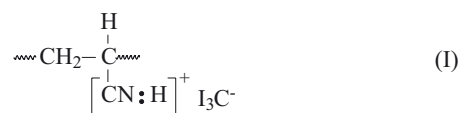
lub jonowego



Przypuszczenie to potwierdzają wyniki analizy elementarnej. Wulkanizat nieogrzewany zawiera 2,64 %

jodu, natomiast po jego ogrzaniu do $T = 250^\circ\text{C}$ zawartość jodu maleje do 2,05 %.

Z literatury wiadomo, że produkty jonowego rozpadu jodoformu podczas wulkanizacji mieszanki elastomerowej mogą przyłączyć się do grupy akrylonitrylowej, co prowadzi do modyfikacji makrocząsteczek polimeru [5, 7, 8].



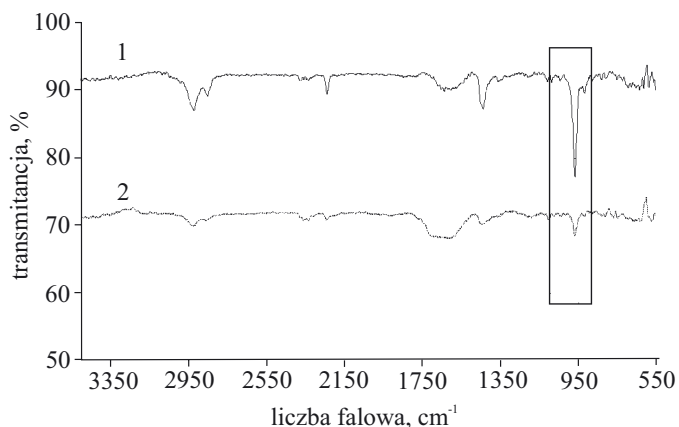
Spośród badanych wulkanizatów NBR 18 najwyższą temperaturę odpowiadającą maksymalnej szybkości rozkładu termicznego oraz największą stabilność termiczną określoną wskaźnikiem T_{50} wykazuje wulkanizat 18I (por. tabela 1). Należy także wyraźnie podkreślić, że maksymalna szybkość rozkładu termicznego tego wulkanizatu jest przy tym najmniejsza, co zapewne wynika z częściowo jonowego charakteru procesu.

Wulkanizaty NBR 39

Wzrost zawartości związanego akrylonitrylu w konwencjonalnie sieciowanych kauczukach NBR 39 przejawia się wyraźnym wzrostem temperatury pierwszej przemiany związanej z sieciowaniem termooksydacyjnym (tabela 2). Z analizy widm IR wynika, że w procesach termooksydacyjnego sieciowania 39N ograniczonego do temp. 255°C biorą udział głównie mery o strukturze *trans*-1,4 o czym świadczy zmniejszenie intensywności pasma przy 960 cm^{-1} (rys. 9).

Wzrost temperatury przemiany termooksydacyjnej 39S jest z kolei spowodowany większym udziałem procesów fragmentacji makrocząsteczek elastomeru towarzyszących tej przemianie (tabela 2).

Podobnie jak w przypadku usieciowanego 18S, tu również wyraźnie przejawia się wpływ mniejszej energii



Rys. 9. Widmo IR wulkanizatu 39N: 1 — przed ogrzaniem, 2 — po ogrzaniu do temp. 240°C

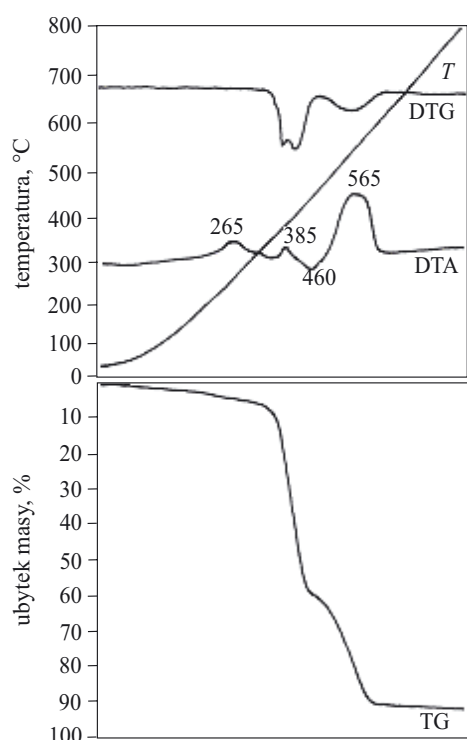
Fig. 9. IR spectra of 39N vulcanizate: 1 — before heating, 2 — after heating up to 240°C

Tabela 2. Wyniki analizy derywatograficznej wulkanizatów kauczuku NBR 39

Table 2. Results of derivatographic analyses of NBR 39 rubber vulcanizates

Parametr	39N		39S		38I	
Temperatura przemiany, °C	255	330	270	325	265	
Ubytek masy, % mas.	1,1	2,8	3,8	5,6	4,45	
Gęstość usieciowania ²⁾ , v_T , mol/cm ³	$0,65 \cdot 10^{-4}$ ¹⁾	$7,35 \cdot 10^{-4}$	$0,39 \cdot 10^{-4}$	$9,63 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	
Współczynnik usieciowania termicznego, k_s	4,3	49,0	1,25	31,06	4,21	
Zawartość frakcji zolowej ³⁾ , %	6,85	—	2,8	—	—	
Wskaźniki stabilności termicznej, °C	$T_5 = 340$		$T_5 = 310$		$T_5 = 265$	$T_{50} = 420$
Temperatura początku intensywnego rozkładu, °C	350		350		350	
Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, °C	410		400	$T_{50} = 410$	410	
Maksymalna szybkość rozkładu, mm	46	$T_{50} = 410$	50		33	
Pozostałość po rozkładzie termicznym, % mas.	28,9		30,0		40,0	
Pozostałość w temp. 800 °C, % mas.	5,5		8,3		2,2	

¹⁾ Stopień usieciowania. ²⁾ Gęstość usieciowania kauczuku NBR 39 przed ogrzaniem: 39N — $v_0 = 0,15 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³, 39S — $v_0 = 0,31 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³, 39I — $v_0 = 0,67 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³. ³⁾ Zawartość frakcji zolowej w wulkanizatach nieogrzewanych: 39N — 15 %, 39S1 — 1,92 %.



Rys. 10. Krzywe termiczne (DTA, TG i DTG) wulkanizatu 39I

Fig. 10. DTA, TG and DTG curves of 39I vulcanizate

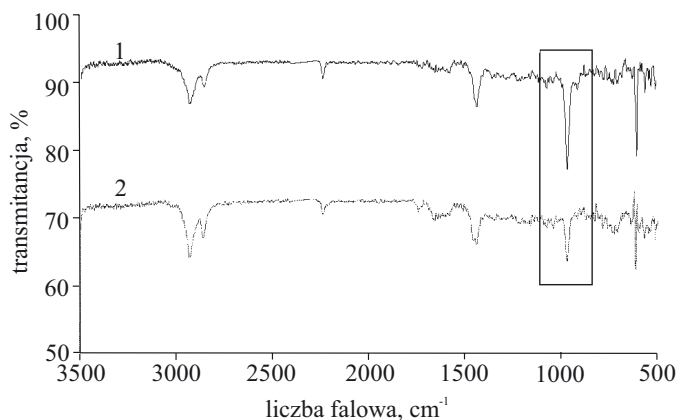
wiązań siarczkowych, na co wskazuje ubytek masy próbki 39S równy 5,6 % występujący już w temp. 325 °C.

Jak widać, wulkanizat siarkowy wykazuje mniejszą, w porównaniu z wulkanizatem nadtlenkowym, stabilność termiczną (wyrażoną wskaźnikiem T_5). Większa niż w NBR 18 zawartość związanego akrylonitrylu w makrocząsteczkach usieciowanych kauczuków NBR 39 wpływa na obniżenie temperatury początku intensywnego rozkładu próbek oraz temperatury maksymalnej szybkości tego procesu. Jednocześnie jednak zmniejsza się prawie dwukrotnie maksymalna szybkość rozkładu i znacznie zwiększa się pozostałość próbki po zakończeniu sieciowania (por. tabela 1 i 2).

Ograniczenie szybkości destrukcji wulkanizatów NBR 39 wynika, jak sądzimy, z większego niż w NBR 18 udziału inicjowanej rodnikowo reakcji cyklizacji z udziałem sąsiadujących grup CN. Większa polarność makrocząsteczek NBR 39 poprawia zdolność tego elastomeru do tworzenia stałych produktów rozkładu termicznego zarówno przed, jak i po jego usieciowaniu.

Pierwsza egzotermiczna przemiana wulkanizatu jodoformowego 39I zarejestrowana w temp. 265 °C jest związana, podobnie jak w przypadku 18I, z sieciowaniem termicznym (tabela 2, rys. 10). Współczynnik sieciowania termicznego zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości związanego akrylonitrylu w kauczuku. Z analizy widma wynika, że w procesach sieciowania termicznego 39I biorą udział mery o strukturze *trans*-1,4, na co wskazuje zmniejszenie intensywności pasma przy 960 cm⁻¹ (rys. 11).

Spośród wszystkich badanych wulkanizatów usieciowany jodoformem kauczuk NBR 39 wykazuje wysoką temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu, nato-



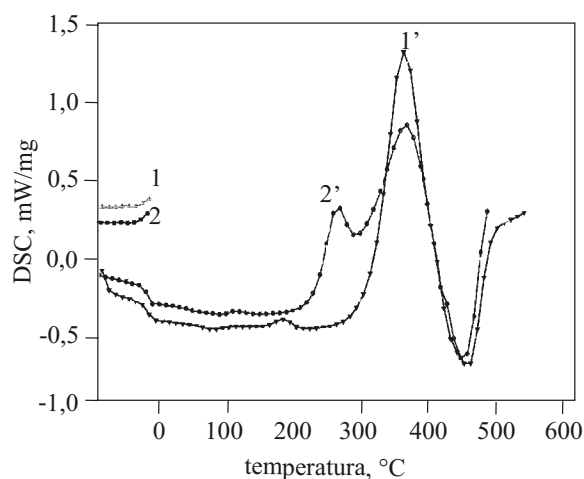
Rys. 11. Widmo IR wulkanizatu 39I: 1 — przed ogrzaniem, 2 — po ogrzaniu do temp. 260 °C

Fig. 11. IR spectra of 39I vulcanizate: 1 — before heating, 2 — after heating up to 260 °C

miast maksymalna szybkość jego rozkładu jest znacznie mniejsza niż kauczuków usieciowanych konwencjonalnie (za pomocą siarki lub nadtlenu). Prawdopodobnie zjawisko to jest spowodowane częściowo jonowym mechanizmem destrukcji 39I w obecności produktów rozpadu CHI_3 .

Pozostałość po rozkładzie termicznym wulkanizatów jest największa w przypadku 39I i wynosi 40 % masy początkowej próbki. Zależy ona wyraźnie od zawartości akrylonitrylu w kauczuku; prawie dwukrotnie większa pozostałość po rozkładzie 39I w porównaniu z pozostałością po rozkładzie 18I wynika, naszym zdaniem, ze znacznie efektywniejszej modyfikacji jodem makrocząsteczek niekonwencjonalnie usieciowanego NBR 39 a także z inicjowanej rodnikowo lub jonowo cyklizacji z udziałem sąsiadujących grup akrylonitrylowych.

Wyniki analizy termicznej uzyskane w atmosferze gazu obojętnego wskazują, że niezależnie od sposobu usieciowania kauczuków ich przejście w stan szklisty następuje w niższej temperaturze, niż przejście ze stanu



Rys. 12. Krzywe DSC (atmosfera azotu) wulkanizatów 39N — 1, 1' oraz 19I — 2, 2'; krzywe chłodzenia — 1, 2, krzywe ogrzewania — 1', 2'

Fig. 12. DSC curves of 39N vulcanizate — 1, 1' and 39I one — 2, 2', in a nitrogen atmosphere; cooling curves — 1, 2; heating curves — 1', 2'

T a b e l a 3. Wyniki analizy DSC (w atmosferze gazu obojętnego) wulkanizatów kauczuków NBR 18 i NBR 39

T a b l e 3. Results of DSC analyses of NBR 18 and NBR 39 vulcanizates, in an inert gas atmosphere

Próbka	Chłodzenie		Ogrzewanie				
	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g^*), ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_s, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_s, \text{J/g}$	$T_{dt}, ^\circ\text{C}$
NBR 18	-58,3	-64,3—-51,7	-51,5	-54,6—-45,4	275,6—431,4	1101,0	447,0
18N	-58,1	-67,5—-48,7	-51,4	-57,6—-45,1	260,0—430,0	850,3	450,4
18S	-57,8	-62,7—-52,8	-49,7	-52,8—-46,5	255,7—424,8	824,1	451,5
18I	-54,0	-68,3—-39,8	-47,0	-58,8—-36,9	200,0—422,0	862,3	462,6
NBR 39	-27,8	-34,1—-21,4	-20,8	-22,8—-18,8	275,7—423,1	756,3	449,1
39N	-27,1	-37,1—-20,3	-19,1	-21,2—-17,0	289,1—417,2	690,2	449,8
39S	-27,3	-31,2—-22,6	-20,0	-23,0—-17,8	273,2—429,5	709,7	453,1
39I	-24,9	-27,8—-22,1	-18,1	-19,3—-17,2	204,2—420,0	733,3	454,3

^{*)} ΔT_g — zakres temperatury zeszklenia, ΔT_s — zakres temperatury sieciowania, ΔH_s — entalpia sieciowania.

szklistego w stan elastyczny (tabela 3). Konwencjonalne usieciowanie badanych kauczuków w niewielkim stopniu podnosi temperaturę ich przejścia w stan szklisty, nie wpływa natomiast na temperaturę, w której następuje odblokowywanie ruchliwości segmentalnej podczas ogrzewania.

Stwierdziliśmy wyraźny wzrost T_g , określonej na podstawie krzywej zarówno chłodzenia, jak i ogrzewania kauczuków usieciowanych jodoformem w porównaniu z wartością T_g kauczuków usieciowanych nadtlenukiem lub siarką. Sądzimy, że fakt ten jest spowodowany wzrostem wzajemnych oddziaływań makrocząsteczek wynikającym z ich wspomnianej wcześniej modyfikacji jodem [9, 11, 12].

Z przebiegu krzywych DSC wynika, że sposób usieciowania badanych kauczuków wywiera wyraźny wpływ na ich przemiany chemiczne zachodzące podczas ogrzewania w atmosferze gazu obojętnego. Procesy termicznej polimeryzacji z udziałem merów dienowych

konwencjonalnie usieciowanych elastomerów zachodzą w przedziale temp. 260—430 °C, a ich przejawem jest egzotermiczny pik w $T \sim 362$ °C (rys. 12).

W przypadku wulkanizatów jodoformowych sieciowanie przebiega dwuetapowo, czego dowodem są występujące na krzywych termicznych dwa piki przemian egzotermicznych w zakresie temperatury 200—420 °C. Uważamy, że pierwszy etap sieciowania w $\Delta T_s = 200$ —320 °C w odniesieniu do 18I i w $\Delta T_s = 200$ —280 °C odnoszący się do 39I, jest spowodowany obecnością produktów homo- oraz heterolitycznego rozpadu CH_3I . Sieciowaniu może towarzyszyć modyfikacja łańcuchów elastomerowych wskutek przyłączenia produktów takiego jonowego rozpadu do grupy nitrylowej. Modyfikacja NBR 39 zachodzi w wyższym stopniu ze względu na większą zawartość w nim związanego akrylonitrylu. Drugi etap sieciowania 18I i 39I polega na inicjowanej termicznie polimeryzacji z udziałem merów dienowych (por. rys. 7 i 8).

PODSUMOWANIE

Większa niż w NBR 18 zawartość związanego akrylonitrylu w usieciowanych konwencjonalnie kauczukach NBR 39 powoduje obniżenie temperatury początku intensywnego rozkładu próbek oraz temperatury odpowiadającej maksymalnej szybkości destrukcji. Jednocześnie jednak dwukrotnie zmniejsza się maksymalna szybkość rozkładu a także znacznie zwiększa się pozostałość próbki po zakończeniu tego procesu.

Usieciowanie zarówno konwencjonalne, jak i niekonwencjonalne badanych kauczuków ogranicza procesy ich sieciowania termicznego. Wulkanizaty siarkowe wykazują gorszą stabilność termiczną niż nadtlenkowe, co wynika z mniejszej energii wiązań siarczkowych w porównaniu z energią wiązań C-C. Spośród badanych produktów wulkanizaty jodoformowe charakteryzują się najmniejszą szybkością rozkładu termicznego, co wynika z częściowo jonowego charakteru ich destrukcji.

Konwencjonalne usieciowanie badanych kauczuków w niewielkim stopniu podwyższa ich temperaturę przejścia w stan szklisty. Wyraźny wzrost T_g w przypadku kauczuków usieciowanych jodoformem jest spowodowany wzrostem wzajemnych oddziaływań makrocząsteczek będącym efektem ich modyfikacji jodoformem lub produktami jego rozpadu.

LITERATURA

1. Ślusarski L., Janowska G.: *J. Thermal. Anal.* 1984, **29**, 95.
2. Janowska G.: *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej* 1998, nr 801.
3. Akiba M., Hashim A. S.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 475.
4. Kampermann Th.: *Rubber Chem. Technol.* 1988, **61**, 422.
5. Ignatz-Hoover F.: *Rubber World* 1999, **220**, nr 5, 24.
6. Popińska A., Bieliński D., Ślusarski L.: „Proceedings of PTChem Conference”, Kraków 2002, mat. konf., str. 579 (abstrakt).
7. Bieliński D., Ślusarski L., Włochowicz A., Ślusarczyk Cz.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 501.
8. Bieliński D., Ślusarski L., Affrossman S., O'Neill S., Pethrick R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **64**, 1927.
9. Rybiński P., Janowska G., Antkiewicz A., Krauze S.: *J. Thermal. Anal. Cal.* 2005, **81**, 9.
10. Rybiński P.: praca doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź 2005.
11. Janowska G., Rybiński P., Krauze S.: *Polimery* 2006, **51**, 735.
12. Janowska G., Kucharska A., Golock E.: „IX Krajowe Seminarium im. Prof. St. Bretsznajdera”, Płock 2007, mat. konf., str. 230.
13. Rybiński P., Janowska G., Kuberski S.: *Polimery* 2003, **48**, 183.
14. Shelton J. R., Harrington E. R.: *Rubber Chem. Technol.* 1976, **49**, 147.
15. Ślusarski L., Ruciński J., Rzymiski W.: *Polimery* 1972, **17**, 568.

Otrzymano 25 II 2008 r.