

MAGDALENA PRZYBYSZEWSKA<sup>\*)</sup>, MARIAN ZABORSKI, ANNA MASEK

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

## Koagenty sieciowania nadtlenkowego uwodornionego elastomeru butadienowo-akrylonitrylowego

**Streszczenie** — Przeprowadzono sieciowanie nadtlenkowe kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR/DCP) wspomagane dodatkiem maleinianu monoallilu (MM) lub kwasu itakonowego (KI), w obecności substancji zobojętniających: alkoholów metali [EtONa, (EtO)<sub>2</sub>Mg, (*i*-PrO)<sub>3</sub>Al, (*t*-BuO)<sub>4</sub>Ti] w połączeniu z wodorotlenkiem magnezu. Zbadano wpływ rodzaju koagenta oraz substancji zobojętniającej na kinetykę wulkanizacji mieszanek elastomerowych, wydajność oraz gęstość sieciowania a także na wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie. Stwierdzono, że zastosowanie koagentów powoduje skrócenie czasu wulkanizacji, wzrost wydajności procesu oraz poprawę wytrzymałości na rozciąganie usieciowanych produktów będące efektem zwiększenia podatności wulkanizatu do relaksacji naprężeń w wyniku tworzenia się w jego strukturze dodatkowych, jonowych węzłów sieci. Sieciowanie nadtlenkowe najefektywniej wspomagał układ MM/(EtO)<sub>2</sub>Mg a także KI/EtONa + Mg(OH)<sub>2</sub>.

**Słowa kluczowe:** uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, sieciowanie nadtlenkowe, koagenty, jonowe węzły sieci, kinetyka sieciowania, właściwości.

### COAGENTS FOR PEROXIDE CURING OF HYDROGENATED ACRYLONITRILE-BUTADIENE ELASTOMER

**Summary** — Peroxide curing of acrylonitrile-butadiene rubber (HNBR/DCP), assisted with monoallyl maleate (MM) or itaconic acid (KI) in the presence of neutralizing substances: metal alkoxides [EtONa, (EtO)<sub>2</sub>Mg, (*i*-PrO)<sub>3</sub>Al, (*t*-BuO)<sub>4</sub>Ti] and magnesium hydroxide (Table 1, 2), was carried out. The effects of types of coagent and neutralizing substance on the kinetics of elastomer blend vulcanization (Table 3), on curing yield and density (Table 4) as well as on tensile strength of vulcanizates (Table 5) were investigated. It was found that coagents' application shortens vulcanization time, increases the process yield and improves tensile strength of cured products due to increase in vulcanizate relaxation ability being the result of a formation of additional ionic crosslinking points in its structure (Fig. 1). The most effective systems assisting the peroxide curing were: MM/(EtO)<sub>2</sub>Mg and KI/EtONa+Mg(OH)<sub>2</sub>.

**Key words:** hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber, peroxide curing, coagents, ionic crosslinking points, curing kinetics, properties.

### SIECIOWANIE NADTLENKOWE W OBECNOŚCI KOAGENTÓW — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Sieciowanie nadtlenkowe ma istotne znaczenie zwłaszcza w przypadku elastomerów nasyconych, takich jak polietylen, kopolimer etylen/propylen, uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy bądź kauczuki silikonowe, gdyż w ich przypadku nie mogą być użyte inne substancje sieciujące. W wyniku sieciowania nadtlenkowego powstaje sieć przestrzenna z wiązaniami węgiel-węgiel, co wywiera ogromny wpływ na właściwości wyrobu gumowego [1]. Wulkanizaty nadtlenkowe charakteryzują się dobrą odpornością na sta-

żenie termiczne i na działanie ozonu. Jednak gorsze niż wulkanizatów siarkowych właściwości mechaniczne i dynamiczne ograniczają przemysłowe zastosowanie tego typu produktów [2].

W celu poprawy właściwości sieciowanych nadtlenkowo elastomerów, do ich otrzymywania stosuje się koagenty. Są to zwykle wielofunkcyjne monomery winylowe, reaktywne w stosunku do wolnych rodników. Koagenty wbudowują się w strukturę elastomerów, a obecne w nich grupy funkcyjne są wykorzystywane do utworzenia węzłów sieci o budowie jonowej lub kompleksowej [3]. Użycie koagenta pozwala na uzyskanie materiału o większej wytrzymałości na rozciąganie i rozdzielanie, twardości i odporności na ścieranie oraz odbojności, a także większej adhezji do metalu [4].

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: magdalena.przybyszewska@p.lodz.pl

W literaturze można znaleźć kilka proponowanych mechanizmów wulkanizacji nadtlenkowej w obecności koagentów. Według Classa [4] i Murgica [5] koagent reagując bezpośrednio z rodnikami polimerowymi jest szczypany na łańcuchu polimeru a powstający bardziej stabilny rodnik reaguje następnie z kolejnym rodnikiem polimerowym tworząc węzeł sieci. W ten sposób koagent staje się częścią tego węzła.

Inny mechanizm zakłada, iż rodniki powstałe z rozkładu nadtlenu powodują homopolimeryzację koagenta i chociaż cząsteczki koagenta ulegające homopolimeryzacji nie naszczepiają się na łańcuchy elastomerowe to jednak w istotnym stopniu wpływają na poprawę właściwości wulkanizatów. Pełnią one bowiem rolę powstającego *in situ* podczas wulkanizacji wzmacniającego napelnacza, mogą też działać jak centra rozpraszające naprężenia [5]. Prawdopodobnie obie te teorie są słuszne i koagent spełnia dwojaką funkcję. Niektóre koagenty, takie jak akrylan cynku, stosuje się do tworzenia — wewnątrz ośrodka polimerowego — jonowych węzłów sieci, których obecność skutkuje poprawą właściwości mechanicznych (wytrzymałości na rozdzieranie i wydłużenia) oraz zwiększeniem adhezji kauczuku do metalu. Koagenty tego typu powodują także wzrost gęstości sieci [6], mogą działać również zmiękczająco lub plastyfikująco, zmniejszają lepkość kauczuku, ułatwiają przetwórstwo mieszanki i zwiększają jej twardość. W wyniku sieciowania elastomeru w obecności koagentów struktura sieci ulega zmianie. W obszarach bardziej usieciowanych, a więc tam gdzie powstał klastr, w wyniku powstających wiązań koagent-elastomer następuje zmiana naprężeń wewnętrznych co w efekcie wpływa na poprawę właściwości mechanicznych materiału [7].

Powszechnie stosowanymi koagentami nadtlenkowego sieciowania kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM) są tereftalan diallilu i cyjanuran triallilu [8, 9]. Koagenty te wbudowują się w sieć polimeru w wyniku kowulkanizacji ich domen z otaczającą matrycą polimerową [2]. Powodują wzrost wydajności sieciowania, jednak ich użycie ma jedną istotną wadę ograniczającą przemysłowe wykorzystanie, wpływają mianowicie na pogorszenie właściwości mechanicznych wulkanizatów. Prawdopodobnie jest to spowodowane obecnością w cząsteczkach koagenta sztywnych aromatycznych struktur, które po wulkanizacji tworzą twarde domeny ściśle związane z otaczającym je „miękkim” elastomerem. W takim przypadku podczas deformacji naprężenia koncentrują się w pobliżu twardych domen koagenta, co w konsekwencji prowadzi do zniszczenia próbki [7]. Ze względu na wspomniane problemy ostatnio dużo uwagi poświęca się opracowaniu koagentów zdolnych do tworzenia w matrycy elastomerowej domen o mniejszej sztywności. Pod wpływem naprężeń mniej sztywne domeny koagenta w ośrodku elastomerowym działają jak cząstki napelnacza i przenoszą część naprężeń ulegając deformacji. Ponadto domeny takie mogą również zachowywać się jak centra rozpraszające naprężenia

zwiększając tym samym końcowe wydłużenie i wytrzymałość materiału [9].

Noordermeer i współpracownicy jako koagenty sieciowania kopolimeru etylen/propylen zastosowali pochodne bis-maleimidu w połączeniu z tetraarylowym dipentametylenotiuromu [10]. Stwierdzili wzrost bezpieczeństwa przerobu mieszanek elastomerowych oraz poprawę właściwości mechanicznych wulkanizatów. W charakterze substancji wspomagających sieciowanie nadtlenkowe powszechnie używa się również pochodnych diakrylanów [11].

Celem referowanej pracy była ocena działania nowych koagentów sieciowania uwodornionego elastomeru butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) za pomocą nadtlenu dikumylu. Grupy funkcyjne koagentów wbudowywaliśmy do łańcucha elastomeru w procesie wulkanizacji nadtlenkowej. W charakterze koagentów wykorzystaliśmy związki allilowe zawierające w swej strukturze zarówno łatwo odszczepialne atomy wodoru, jak i łatwo dostępne, z punktu widzenia oddziaływań, wiązania podwójne. Są to maleinian monoallilu i kwas itakonowy. Jeżeli mieszanka nie zawiera substancji o charakterze zasadowym to obecność kwasów powoduje obniżenie gęstości usieciowania elastomerów [12]. Zastosowaliśmy więc substancje zobojętniające grupy kwasowe koagentów, w postaci alkoholanów metali o różnej wartościowości. Założyliśmy, że proponowane przez nas koagenty będą tworzyć w ośrodku elastomerowym domeny o małej sztywności. Badaliśmy wpływ maleinianu monoallilu i kwasu itakonowego oraz rodzaju substancji zobojętniających na kinetykę wulkanizacji mieszanek elastomerowych, wydajność procesu sieciowania oraz gęstość usieciowania i wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów z HNBR.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (HNBR, Therban A3407, firmy Bayer), zawierający 34 % mas. akrylonitrylu i ok. 1 % mas. grup C=C, sieciowano nadtlenu dikumylu (DCP, firmy Fluka). Koagenty sieciowania stanowiły kwas itakonowy (KI, firmy Fluka) oraz maleinian monoallilowy (MM) zsyntetyzowany w Instytucie Chemii Organicznej Politechniki Łódzkiej. Do zobojętnienia grup kwasowych koagentów używano etanolanu sodu (EtO)Na bądź etanolanu magnezu (EtO)<sub>2</sub>Mg, izopropanolanu glinu (*i*-PrO)<sub>3</sub>Al, *t*-butanolanu tytanu (*t*-BuO)<sub>4</sub>Ti oraz wodorotlenku magnezu (wszystkie firmy Aldrich).

### Sporządzanie mieszanek gumowych

Mieszanki gumowe o składach podanych w tabelach 1 i 2 sporządzano za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców:  $L = 330$  mm,  $D = 140$  mm. Szybkość

obrotowa walca przedniego wynosiła  $V_p = 20$  obr/min, frykcja 1,1, średnia temperatura walców ok. 40 °C.

**T a b e l a 1.** Skład mieszanek elastomerowych z HNBR zawierających maleinian monoallilu i alkohole metali  
**T a b l e 1.** Compositions of elastomer HNBR blends containing monoallyl maleate and metal alkoxides

Składnik	Udział, cz. mas.					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
HNBR	100	100	100	100	100	100
DCP	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
MM	—	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
(EtO)Na	—	—	5,23	—	—	—
(EtO) <sub>2</sub> Mg	—	—	—	4,40	—	—
( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al	—	—	—	—	5,23	—
( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti	—	—	—	—	—	3,17

**T a b e l a 2.** Skład mieszanek elastomerowych z HNBR zawierających kwas itakonowy, alkohole metali i wodorotlenek magnezu  
**T a b l e 2.** Compositions of elastomer HNBR blends containing itaconic acid, metal alkoxides and magnesium hydroxide

Składnik	Udział, cz. mas.									
	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16
HNBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DCP	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
KI	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
(EtO)Na	—	5,23	—	—	—	—	5,23	—	—	—
(EtO) <sub>2</sub> Mg	—	—	4,40	—	—	—	—	4,40	—	—
( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al	—	—	—	5,23	—	—	—	—	5,23	—
( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti	—	—	—	—	3,17	—	—	—	—	3,17
Mg(OH) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30

Mieszanki wulkanizowano przy użyciu stalowych form wulkanizacyjnych umieszczonych między półkami prasy hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie. Przekładki zapobiegające przywieraniu mieszanki do płyt prasy były wykonane z folii teflonowej. Próbkę wulkanizowano w temp. 160 °C, pod ciśnieniem 15 MPa, w ciągu 30 min.

## Metody badań

— Kinetykę wulkanizacji mieszanek wyznaczano wg PN-ISO 3417:1994, za pomocą wulkametru z oscylującym rotorem typu WG-02 produkcji ZACH Metalchem, w stałej temp. 160 °C. Kąt oscylacji rotora wynosił 3°, częstotliwość oscylacji  $1,7 \pm 0,1$  Hz.

— Gęstość węzłów w sieci przestrzennej wulkanizatów określano metodą pęcznienia równowagowego, zgodnie z PN-74/C-04236. Wulkanizaty poddano pęcznieniu równowagowemu przez 48 h, w temperaturze pokojowej w toluenie, a także, w celu wykrycia jonowych węzłów sieci, w 10-proc. roztworze kwasu octowego w octanie etylu. Spęcznione próbki ważono na wadze

torsyjnej, po czym suszono do stałej masy, w suszarce w temp. 60 °C i po upływie 48 h ponownie ważono. Gęstość usieciowania wyznaczano na podstawie wzoru Flory'ego-Rehnera [13] dla parametrów oddziaływań elastomer-rozpuszczalnik wynoszących:  $\mu = 0,501 + 0,273 V_r$  (toluen) i  $\mu = 0,442 + 0,577 V_r$  (mieszanina kwas octowy/octan etylu);  $V_r$  oznacza tu udział objętościowy elastomeru w spęcznionym żelu.

— Wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie badano zgodnie z PN-ISO 37:1998, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK model 1435, na próbkach w kształcie wiosełek typu w-3.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wpływ maleinianu monoallilu (MM) lub kwasu itakonowego (KI) oraz rodzaju substancji zobojętniających na proces sieciowania określaliśmy na podstawie kinetyki wulkanizacji mieszanek elastomerowych (tabela 3).

**T a b e l a 3.** Wpływ rodzaju koagenta na kinetykę wulkanizacji i wydajność sieciowania nadtlenkowego mieszanek z HNBR<sup>a)</sup>  
**T a b l e 3.** Effects of coagents' types on vulcanization kinetics and peroxide curing efficiency of HNBR blends\*

Rodzaj koagenta	$\Delta G$ , dNm	$\tau_{90}$ , min	$W_{(T)}$
—	15,4	17	0,30
MM	35,0	22	1,38
MM, (EtO)Na	36,8	16	1,05
MM, (EtO) <sub>2</sub> Mg	49,3	15	1,72
MM, ( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al	43,9	14	1,27
MM, ( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti	36,8	15	1,27
KI	12,1	4	0,72
KI, (EtO)Na	18,9	16	1,26
KI, (EtO) <sub>2</sub> Mg	12,4	5	0,51
KI, ( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al	10,3	3	1,72
KI, ( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti	9,0	6	0,91
KI, Mg(OH) <sub>2</sub>	11,2	3	0,55
KI, (EtO)Na, Mg(OH) <sub>2</sub>	45,3	14	1,85
KI, (EtO) <sub>2</sub> Mg, Mg(OH) <sub>2</sub>	37,3	17	1,40
KI, ( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al, Mg(OH) <sub>2</sub>	34,1	18	1,23
KI, ( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti, Mg(OH) <sub>2</sub>	21,4	19	0,68

<sup>a)</sup>  $\Delta G$  — przyrost momentu obrotowego rotora w trakcie wulkanizacji mieszanki,  $\tau_{90}$  — optymalny czas wulkanizacji mieszanki elastomerowej,  $W_{(T)}$  — wydajność procesu sieciowania.

Jak widać, wprowadzenie do mieszanki elastomerowej (HNBR/DCP) maleinianu monoallilowego (MM) powoduje zwiększenie przyrostu momentu obrotowego ( $\Delta G$ ), sugerując wyższy stopień usieciowania elastomeru i przeszło 4-krotny wzrost wydajności procesu sieciowania. Niestety, następuje też niewielkie wydłużenie czasu wulkanizacji. Dodanie do układu substancji zobojętniających w postaci alkoholanów metali nie ma istotnego wpływu na czas wulkanizacji, wyraźnie natomiast zwiększa stopień usieciowania elastomeru, czego przejawem jest większa wartość  $\Delta G$ . Najaktywniejszą z punktu widzenia kinetyki wulkanizacji substancją

wspomagającą sieciowanie nadtlenkowe jest maleinian monoallilu w połączeniu z dietanolanem magnezu [MM, (EtO)<sub>2</sub>Mg]. W obecności tego koagenta wydajność sieciowania [ $W_{(T)}$ ] wzrasta niemal sześciokrotnie w porównaniu z wartością  $W_{(T)}$  elastomeru sieciowanego wyłącznie nadtlenkiem dikumylu.

Wprowadzony do sieciowanych mieszanek kwas itakonowy (KI) działa mniej korzystnie na kinetykę wulkanizacji niż MM. Czas wulkanizacji ulega co prawda wyraźnemu skróceniu, ale zmniejsza się równocześnie  $\Delta G$ , a wydajność sieciowania wzrasta jedynie dwukrotnie w porównaniu z  $W_{(T)}$  mieszanki niezawierającej koagenta.

Zastosowanie w mieszance z KI substancji zobojętniającej grupy kwasowe koagenta powoduje skrócenie czasu wulkanizacji, nie wywiera zaś istotnego wpływu na wartości  $\Delta G$  a zatem stopień usieciowania elastomeru. Dopiero dodanie do mieszanki elastomerowej z KI alkoholów w połączeniu z wodorotlenkiem magnezu skutkuje wzrostem przyrostu momentu obrotowego oraz wyraźnym zwiększeniem wydajności sieciowania. Nie zmienia natomiast wyraźnie czasu wulkanizacji w porównaniu z czasem  $\tau_{90}$  mieszanki bez dodatków. Najskuteczniejszym koagentem nadtlenkowego sieciowania uwodornionego kauczuku HNBR okazał się kwas itakonowy w połączeniu z wodorotlenkiem magnezu oraz etanolanem sodu lub dietanolanem magnezu, powoduje bowiem najwyraźniejsze zwiększenie stopnia usieciowania, prawdopodobnie na skutek tworzenia się dodatkowych jonowych węzłów sieci.

**T a b e l a 4.** Wpływ rodzaju koagentów na gęstość sieciowania nadtlenkowego wulkanizatów HNBR<sup>\*)</sup>

**T a b l e 4.** Effects of coagents' types on peroxide curing density of HNBR vulcanizates<sup>\*)</sup>

Rodzaj koagenta	$v_{(T)} \cdot 10^5$ mol/cm <sup>3</sup>	$v_{(K)} \cdot 10^5$ mol/cm <sup>3</sup>	$\Delta v$ , %
—	2,2	2,1	4,5
MM	10,2	9,3	8,8
MM, (EtO)Na	7,8	7,2	7,7
MM, (EtO) <sub>2</sub> Mg	12,7	9,4	26,0
MM, ( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al	9,4	8,4	10,6
MM, ( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti	9,4	8,1	13,8
KI	5,3	4,9	7,5
KI, (EtO)Na	9,3	8,8	5,4
KI, (EtO) <sub>2</sub> Mg	3,8	3,4	10,5
KI, ( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al	12,7	11,7	7,8
KI, ( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti	6,7	6,2	7,5
KI, Mg(OH) <sub>2</sub>	4,1	3,7	9,7
KI, (EtO)Na, Mg(OH) <sub>2</sub>	13,7	11,4	16,8
KI, (EtO) <sub>2</sub> Mg, Mg(OH) <sub>2</sub>	10,4	8,9	14,4
KI, ( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al, Mg(OH) <sub>2</sub>	9,1	7,7	15,3
KI, ( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti, Mg(OH) <sub>2</sub>	5,0	4,3	14,0

<sup>\*)</sup>  $v_{(T)}$  — gęstość usieciowania wulkanizatów wyznaczona na podstawie pęcznienia w toluenie,  $v_{(K)}$  — gęstość usieciowania wulkanizatów wyznaczona na podstawie pęcznienia w mieszaninie kwasu octowego z octanem etylu,  $\Delta v$  — stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem kwasu octowego (udział węzłów jonowych w sieci wulkanizatu).

W strukturze wulkanizatów uzyskanych z udziałem koagentów występują dwa rodzaje węzłów sieci — kowalencyjne oraz, rozpadające się pod wpływem kwasów, węzły jonowe. Kwas octowy powoduje niewielkie zmniejszenie gęstości usieciowania wulkanizatów czysto nadtlenkowych (tabela 4) i w tym przypadku  $\Delta v$  jest miarą stężenia wiązań fizycznych na granicy faz. Obecność w mieszance elastomerowej maleinianu monoallilowego zwiększa gęstość usieciowania kauczuku. W strukturze wulkanizatu powstają jonowe węzły sieci, których udział wynosi 8,8 % (por. tabela 4).

Aktywność koagenta zależy od rodzaju substancji zobojętniającej. Dodatek alkoholów metali (z wyjątkiem etanolanu sodu) pozwala na bardziej efektywne wykorzystanie koagenta i powoduje wzrost udziału jonowych węzłów sieci. Najskuteczniejszy układ maleinianu monoallilowego w połączeniu z dietanolanem magnezu zwiększa udział klastrów jonowych w strukturze wulkanizatów do 26 % (por. tabela 4). Wyniki te są zgodne z uzyskanymi na podstawie pomiarów reometrycznych (por. tabela 3). Mniejsza aktywność MM w obecności pozostałych alkoholów prawdopodobnie jest spowodowana gorszą ich rozpuszczalnością w elastomerze.

**T a b e l a 5.** Wpływ rodzaju koagenta na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów HNBR<sup>\*)</sup>

**T a b l e 5.** Effects of coagents' types on tensile strength of HNBR vulcanizates<sup>\*)</sup>

Rodzaj koagenta	$SE_{300}$ , MPa	$TS$ , MPa	$EB$ , %
—	0,8	4,1	969
MM	1,2	4,6	563
MM, (EtO)Na	1,2	4,2	558
MM, (EtO) <sub>2</sub> Mg	1,5	4,5	488
MM, ( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al	1,3	5,8	537
MM, ( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti	1,1	4,9	564
KI	0,6	2,6	1025
KI, (EtO)Na	1,6	7,1	602
KI, (EtO) <sub>2</sub> Mg	0,9	9,9	1402
KI, ( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al	0,8	8,6	1093
KI, ( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti	0,6	9,9	1334
KI, Mg(OH) <sub>2</sub>	1,2	6,5	835
KI, (EtO)Na, Mg(OH) <sub>2</sub>	1,6	5,7	545
KI, (EtO) <sub>2</sub> Mg, Mg(OH) <sub>2</sub>	1,2	7,5	785
KI, ( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> Al, Mg(OH) <sub>2</sub>	1,6	6,3	567
KI, ( <i>t</i> -BuO) <sub>4</sub> Ti, Mg(OH) <sub>2</sub>	1,0	7,0	972

<sup>\*)</sup>  $SE_{300}$  — naprężenie przy wydłużeniu względnym 300 %,  $TS$  — wytrzymałość na rozciąganie,  $EB$  — wydłużenie przy zerwaniu.

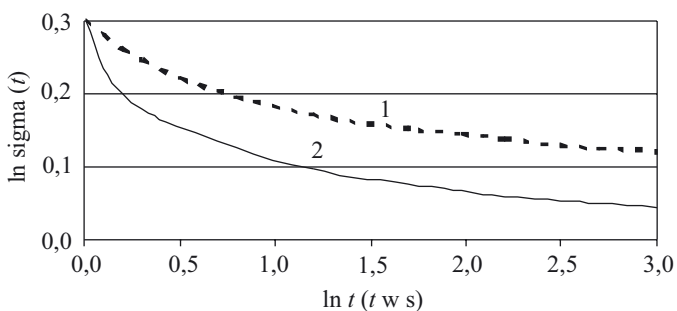
Wprowadzenie do zespołu sieciującego kwasu itakonowego również powoduje powstawanie węzłów jonowych (ok. 7,5 %), jednak dodatek substancji zobojętniających nie ma w tym przypadku wyraźnego wpływu na udział tych węzłów w sieci elastomerowej. Dietanolan magnezu jako jedyny spośród stosowanych alkoholów zwiększa liczbę klastrów jonowych w sieci elastomerowej do ponad 10 %. Pozytywny wpływ na gęstość

usieciowania wulkanizatów sieciowanych zespołem zawierającym kwas itakonowy i alkoholany metali ma użycie wodorotlenku magnezu, dwukrotnie wzrasta wówczas udział węzłów jonowych w sieci elastomerowej. Największą aktywnością mierzona wartością  $\Delta v$  charakteryzuje się kwas itakonowy w połączeniu z wodorotlenkiem magnezu i etanolanem sodu.

Stosowanie koagentów, poza poprawą efektywności sieciowania, ma na celu uzyskanie wyrobów o lepszych właściwościach użytkowych. W tabeli 5 zestawiono zależność wartości wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów HNBR od rodzaju koagentów oraz substancji zobojętniających ich grupy kwasowe.

Maleinian monoallilu nie zmienia w istotnym stopniu wytrzymałości wulkanizatów na rozciąganie, powoduje natomiast wzrost modułu przy wydłużeniu względnym 300 % oraz wyraźne zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu, co bez wątpienia jest efektem wzrostu gęstości usieciowania. Spośród alkoholów, jedynie izopropanol glinu powoduje zauważalny wzrost wartości  $TS$  w porównaniu z  $TS$  wulkanizatu czysto nadtlenkowego lub zawierającego maleinian monoallilu.

Sam kwas itakonowy powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych wulkanizatu, mimo iż, jak wspomniano, w jego strukturze w obecności KI powstaje pewna liczba węzłów jonowych. Dodatek alkoholów metali do zespołu sieciującego wulkanizaty zwiększa prawie czterokrotnie wartość  $TS$  w porównaniu z  $TS$  wulkanizatów usieciowanych przy użyciu DCP i KI, bez dodatku alkoholów i dwukrotnie w stosunku do  $TS$  układów czysto nadtlenkowych. Zjawisko to jest skutkiem obecności w sieci elastomerowej utworzonych z udziałem koagenta, klasterów jonowych będących w istocie wielofunkcyjnymi węzłami sieci. Podatność takich wulkanizatów do relaksacji naprężeń, większą niż kauczuków usieciowanych tylko DCP zawierających jedynie węzły sieci węgiel-węgiel, ilustruje rys. 1 na przykładzie HNBR/DCP/MM/(EtO)<sub>2</sub>Mg. W tym przypadku działa prawdopodobnie dodatkowy mechanizm rozpraszania naprężeń krytycznych w wyniku przemieszczania się łańcuchów elastomeru po powierzchni klasterów



Rys. 1. Krzywe relaksacji naprężeń wulkanizatów: 1 — HNBR/DCP, 2 — HNBR/DCP/MM/(EtO)<sub>2</sub>Mg

Fig. 1. Relaxation curves of vulcanizates: 1 — HNBR/DCP, 2 — HNBR/DCP/MM/(EtO)<sub>2</sub>Mg

jonowych i wyrównywania tym sposobem ich długości. Klasterzy jonowe pełnią funkcję labilnych węzłów sieci [14]. Najlepszą wytrzymałość mechaniczną wykazują wulkanizaty usieciowane wobec kwasu itakonowego w obecności dietanolanu magnezu i *t*-butanolanu tytanu.

Obecny w zespole sieciującym wodorotlenek magnezu zwiększa moduł przy wydłużeniu 300 % i zmniejsza wydłużenie przy zerwaniu, co jest prawdopodobnie konsekwencją wzrostu gęstości usieciowania w tym układzie i zmniejszenia elastyczności materiału.

Poprawa wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów HNBR zawierających kwas itakonowy i alkoholany nie może być jednak wynikiem jedynie relaksacji naprężeń, gdyż wulkanizaty z maleinianem monoallilowym, pomimo większego udziału jonowych węzłów sieci nie wykazują tak dużej wartości  $TS$ . Możliwe, że KI w obecności alkoholów tworzy w ośrodku elastomerowym domeny o mniejszej sztywności niż maleinian monoallilu, umożliwiającej deformację pod wpływem naprężeń i poprawę wytrzymałości mechanicznej wulkanizatów. Domeny tego typu działają wówczas jak sieć (tzw. struktura) utworzona przez napełniacz w ośrodku elastomerowym, przenikająca z wewnętrzną siecią elastomeru i przenosząca część naprężeń w polu siłowym [15]. Jednocześnie „miękkie” domeny działają jak centra rozpraszające naprężenia w sieci, co skutkuje wzrostem wydłużenia i wytrzymałości materiału. Dowodem na działanie takiego mechanizmu może być wartość wydłużenia ( $E_B$ ) przekraczająca 1000 % (por. tabela 5) towarzysząca dużej wytrzymałości na rozciąganie. Taki wzrost wydłużenia przy zerwaniu jest także wynikiem mniejszego stężenia efektywnych węzłów sieci w strukturze wulkanizatów HNBR/DCP/KI/alkoholan metali, niż układów zawierających MM i alkoholany lub KI z alkoholami i wodorotlenkiem magnezu.

## WNIOSKI

Sieciowanie HNBR nadtlenkiem dikumylu skutecznie wspomaga dodatek maleinianu monoallilowego. Przejawia się to wzrostem gęstości usieciowania wulkanizatów oraz zwiększeniem wydajności procesu sieciowania. Obecność w układzie dodatkowo alkoholów metali powoduje ponadto skrócenie czasu wulkanizacji mieszanek i zwiększenie udziału klasterów jonowych w sieci elastomeru utworzonych z udziałem grup funkcyjnych koagenta. Najkorzystniej działa zespół sieciujący zawierający MM z (EtO)<sub>2</sub>Mg oraz KI z EtONa i Mg(OH)<sub>2</sub>.

Zastosowanie KI z alkoholami metali nie wywiera istotnego wpływu na stopień usieciowania elastomeru, zwiększa natomiast dwukrotnie (do wartości największej ze wszystkich uzyskanych) wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie w porównaniu z wytrzymałością wulkanizatów czysto nadtlenkowych. Układy HNBR/DCP/KI/alkoholan metali charakteryzują się korzystnym wydłużeniem przy zerwaniu będącym efektem

niewielkiej gęstości usieciowania wulkanizatów, ale również powstawania w strukturze wulkanizatu domen o małej sztywności. Domeny takie, z jednej strony działają jak sieć napelniacza przenosząc część naprężeń w polu siłowym, z drugiej zaś powodują rozpraszanie naprężeń w sieci elastomerowej. Dodatek wodorotlenku magnezu zwiększa aktywność zespołu sieciującego powodując wyraźny wzrost wydajności procesu sieciowania, gęstości usieciowania wulkanizatów i udziału jonowych węzłów sieci w ich strukturze.

Poprawa wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów HNBR zawierających koagenty sieciowania jest wynikiem zwiększenia podatności do relaksacji naprężeń na skutek obecności w strukturze wulkanizatów labilnych jonowych węzłów sieci tworzonych z udziałem grup funkcyjnych koagenta. Zmniejszenie naprężenia w próbce następuje w efekcie degradacji łańcuchów sieci i rozpadu klasterów jonowych bądź też przemieszczania się łańcuchów elastomeru po powierzchni klasterów.

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

#### LITERATURA

1. Dłuzneski P. R.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 451.
2. Dikland H. G., van der Does L., Bantjes A.: *Rubber Chem. Technol.* 1993, **66**, 196.
3. Costin R., Henning S. K.: *Rubber World* 2006, **233**, 28.
4. Class J.: *Rubber World* 1999, **220**, 35.
5. Murgic Z. H., Jelencic J., Murgic L.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 689.
6. Drake R. E., Holliday J. J., Costello M. S.: *Rubber World* 1995, **213**, 22.
7. Oh S. J., Keonig J. L.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 334.
8. Dikland H. G., Ruardy T., van der Does L., Bantjes A.: *Rubber Chem. Technol.* 1993, **66**, 693.
9. Costin R., Ekwall R., Nagel W.: *Rubber World* 1992, **204**, 27.
10. Grima Alvarez M. M., Talma A. G., Datta R. N., Noordermeer J. W. M.: *Rubber Chem. Technol.* 2006, **79**, 694.
11. De Risi F. R., Noordermeer J. W. M.: *Rubber Chem. Technol.* 2007, **80**, 83.
12. Zaborski M.: „Aktywność napelniaczy w ośrodku elastomerowym”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 1994, str. 29—41.
13. Flory P. J., Rehner J.: *J. Chem. Phys.* 1943, **11**, 52.
14. Przybyszewska M., Zaborski M.: *Compos. Interfaces* 2009, **16**, 131.
15. Zaborski M., Pietrasik J.: *Polimery* 2002, **47**, 643.

Otrzymano 20 I 2009 r.