ALEKSANDRA SMEJDA-KRZEWICKA, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI*)

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

Wybrane właściwości elastojonomerów wytwarzanych metodą reaktywnego przetwórstwa**)

SELECTED PROPERTIES OF ELASTOIONOMERS PREPARED BY REACTIVE PROCESSING

Summary — Ethylene-propylene and ethylene-propylene-diene rubbers functionalized with carboxyl groups were prepared. Unsaturated dicarboxylic acids incapable of homopolymerizing and their selected derivatives were used as functionalizing monomers. Functionalization was carried out by reactive processing in plasticized state and in properly chosen conditions of temperature and concentrations of a modifier and radical initiator. It was found that the best functionalization result, determined by alkalimetry and IR analysis, was reached when monophenylmaleamide was used (Fig. 1 and 2). Content of carboxylic groups bonded to polymer chains was in this case 8—40 mmol/100 g. Carboxylated rubbers obtained are susceptible to curing with zinc oxide (Table 2, Fig. 5). Cured rubbers show better tensile strength (up to 5 MPa) than non-cured ones (about 2.5 MPa) (Fig. 6). Crosslinks forming as a result of curing with metal oxides, show ionic structure and undergo cleavage under the influence of action of toluene-pyridine mixture or 3 % solution of hydrochloric acid in toluene.

Key words: elastoionomers, ethylene-propylene elastomers, ethylene-propylene-diene elastomers, reactive processing, functionalization, carboxyl groups, IR, mechanical properties.

Elastojonomery to związki wielkocząsteczkowe zawierające w grupach bocznych niewielką ilość ugrupowań kwasowych, częściowo lub całkowicie zneutralizowanych kationami metali [1]. Gdy zawartość grup jonogennych nie przekracza 10 % mol., to taki elastomer zachowuje właściwości homopolimeru składającego się z merów występujących w nadmiarze, w tym także wysoką elastyczność [2, 3]. Właściwości elastojonomerów zależą także od czynników strukturalnych, wśród których najważniejszymi są zawartość, miejsce występowania i dystrybucja grup jonogennych w makrocząsteczkach oraz budowa i moc jonowa tych grup. Istotnym czynnikiem jest ponadto budowa tych części makrocząsteczek, w których występują wyłącznie wiązania kowalencyjne [4—6]. Wprowadzenie grup karboksylowych do makrocząsteczki powoduje, że tak zmodyfikowany elastomer, w porównaniu z jego analogiem bez bocznych grup jonogennych, odznacza się lepszą adhezją do innych materiałów oraz wyższą stabilnością termiczną i dobrą odpornością na ścieranie.

Przedstawicielami elastojonomerów, a raczej ich prekursorami, są kauczuki karboksylowane, wśród których największe znaczenie mają karboksylowane kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe i butadienowo-styrenowe. Standardową metodą ich wytwarzania jest emulsyjna terpolimeryzacja butadienu ze styrenem bądź butadienu z akrylonitrylem w obecności nienasyconych kwasów monokarboksylowych i dikarboksylowych lub ich estrów i amidów [3]. Taka metoda stwarza jednak duże trudności techniczne i technologiczne [7], dlatego poszukuje się alternatywnych dróg syntezy.

Jedną z takich metod jest funkcjonalizacja wybranego elastomeru grupami karboksylowymi prowadzona w warunkach reaktywnego przetwórstwa [8—11]. Z analizy literatury wynika, że obecnie duże znaczenie poznawcze i praktyczne ma inicjowana mechanochemicznie, a prowadzona ze ścisłą kontrolą stopnia przemiany, modyfikacja lub funkcjonalizacja (tj. wbudowa-

*) Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: rzymski@p.lodz.pl

**) Artykuł przedstawia treść wykładu wygłoszonego na konferencji „Materiały Polimerowe, Pomerania-Plast 2004", Międzyzdroje, 2—4 czerwca 2004 r.

nie do łańcucha polimerowego nowych grup funkcyjnych). Produkt takiej modyfikacji wzbogaca się o nową cechę specyficzną zmieniającą właściwości polimeru, w tym jego reaktywność chemiczną. Jednym ze sposobów reaktywnego przetwórstwa jest funkcjonalizacja za pomocą nienasyconych kwasów karboksylowych, np. kwasem akrylowym, metakrylowym, maleinowym czy fumarowym [3, 9—11].

Przedmiotem badań była także modyfikacja taką metodą polietylenu (PE) za pomocą kwasu itakonowego [12], zastosowanego w ilości 3—10 % mas., w obecności nadtlenku kumylu o stężeniu 0,1—1,1 % mas. jako inicjatora rodnikowego. Stwierdzono, że podczas modyfikacji metodą dwuetapowego wytłaczania w wytłaczarce dwuślimakowej następuje szczepienie kwasu itakonowego na polietylenie, w stopniu zależnym od ilości wprowadzonego modyfikatora oraz od stężenia inicjatora. Stopień zaszczepienia, wyrażający stosunek masy monomeru zaszczepionego do masy polietylenu, wynosi 2—9 % mas. i rośnie wraz z udziałem inicjatora i ilością wprowadzanego kwasu itakonowego. W przeciwieństwie do wyników prac [13, 14] nie obserwowano w tym przypadku sieciowania PE, ani rozkładu modyfikatora podczas modyfikacji. Zauważono, że ilość wprowadzonego do PE kwasu itakonowego nie powinna przekraczać 8 % mas., ponieważ przy większej jego zawartości następuje pogorszenie właściwości mechanicznych polimeru.

Kelar i in. [15] opisywali mechanochemiczną modyfikację bimodalnego polietylenu trzeciej generacji bezwodnikiem maleinowym (MAH), prowadzoną w obecności nadtlenku benzoilu, metodą reaktywnego wytłaczania w specjalnym mieszalniku. Stwierdzili oni, że stopień funkcjonalizacji, mierzony względną wysokością piku pasma absorpcji odpowiadającego grupie karbonylowej, rośnie ze wzrostem stężenia nadtlenku benzoilu i zależy od warunków reaktywnego wytłaczania mieszaniny. Wzrost stopnia funkcjonalizacji prowadzi do obniżenia stopnia krystaliczności zmodyfikowanego PE. Procesom mechanochemicznej modyfikacji PE bezwodnikiem maleinowym nie towarzyszyła uboczna reakcja sieciowania.

MAH jako monomer funkcjonalizujący i nośnik grupy karboksylowej znalazł zastosowanie również do modyfikacji kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) [16], prowadzonej podczas wytłaczania, w obecności 1,4-bis-(*t*-butyloperoksyizopropylo)benzenu jako inicjatora, w temperaturze 140—195 °C. Stopień funkcjonalizacji jest pomijalnie mały, gdy nie stosuje się inicjatora, a użycie znacznych jego ilości zwiększa stopień konwersji MAH nawet do 60 %. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność bezwodnika w EPDM ilość modyfikatora zaszczepionego na EPDM nie jest zbyt duża. Wadą tej metody jest również częściowe sieciowanie kauczuku towarzyszące funkcjonalizacji. Według [17] poliolefiny funkcjonalizowane grupami karboksylowymi, w tym elastomery etylenowo-propylenowe, wytwarza się wykorzystując MAH i estry kwasu maleinowego jako monomery funkcjonalizujące. Proces przebiega w temperaturze nie wyższej niż 423 K, prowadzi do stopnia funkcjonalizacji ok. 20 % i nie wymaga stosowania specyficznych nośników monomeru funkcjonalizującego. Wadą MAH jako monomeru funkcjonalizującego jest jednak duża prężność jego par w podwyższonej temperaturze oraz ich drażniące i toksyczne działanie.

Poszukując nowych metod wprowadzania grup karboksylowych do elastomerów, w ramach tej pracy wykonaliśmy syntezy oraz zbadaliśmy właściwości nowych elastojonomerów otrzymanych z kauczuków etylenowo-propylenowych i etylenowo-propylenowo-dienowych. Zastosowanymi przez nas monomerami funkcjonalizujacymi były niezdolne do homopolimeryzacji nienasycone kwasy dikarboksylowe oraz ich wyselekcjonowane pochodne. Funkcjonalizacja prowadzona była metodą reaktywnego przetwórstwa w stanie uplastycznionym, w odpowiednio dobranych warunkach temperatury oraz stężenia modyfikatora i inicjatora [18]. Metoda ta nie wymaga stosowania roztworów kauczuków w organicznych rozpuszczalnikach, a jej dodatkową zaletą jest względnie proste śledzenie postępu reakcji oraz łatwość oczyszczenia wytworzonych produktów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badanymi kauczukami były:

— elastomer etylenowo-propylenowy (EPM o nazwie handlowej „Dutral CO 054", produkcji EniChem),

— elastomer etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM o nazwie handlowej „Keltan 314", produkcji DSM).

Jako rodnikowe inicjatory funkcjonalizacji zastosowano:

— nadtlenek benzoilu (DBP) dostarczony przez POCh Gliwice,

— nadtlenek kumylu (DCP) produkcji AKZO,

— merkaptobenzotiazol (MBS) wyprodukowany przez Bayer AG, oczyszczony przez krystalizację z etanolu.

Jako monomery funkcjonalizujące stosowano: kwas metylenobursztynowy (MBS), monofenylomaleamid (FMA) oraz monoalkilomaleamidy (AMA) o wzorze ogólnym R-NH-CO-CH=CH-COOH [18]. Monomaleamidy otrzymano w reakcji odpowiedniej aminy z bezwodnikiem maleamidowym według metodyki opracowanej w Instytucie Polimerów Politechniki Łódzkiej. Rodzaje zastosowanych monomerów funkcjonalizujących, ich symbole oraz charakterystykę termiczną podano w tabeli 1.

Do sieciowania użyto stosowanego w technologii elastomerów technicznego ZnO dostarczonego przez Hutę Będzin.

Funkcjonalizacja — sposób postępowania

Mieszaniny zawierające elastomer, monomer funkcjonalizujący oraz inicjator rodnikowy sporządzano używając walcarki laboratoryjnej. Temperatura walców mieściła się w przedziale 300—310 K, a całkowity czas sporządzania mieszanin wynosił 6 min. Tak przygotowane mieszaniny poddawano reaktywnemu przetwórstwu za pomocą mikromieszarki „Plasti-Corder" firmy Brabender. Temperatura komory wynosiła: 393—433 K, a rotory obracały się z prędkością 60 obr./min. Przetwarzano mieszaninę o masie 70 g, a czas obróbki dobierano tak, by był dłuższy niż 7—8 okresów połowicznego rozpadu inicjatora rodnikowego w temperaturze procesu.

W celu usunięcia nieprzereagowanych substratów, substancji niekauczukowych zawartych w handlowych kauczukach oraz ewentualnie małocząsteczkowych produktów reakcji, próbki zmodyfikowanego elastomeru o masie 2,5—4,0 g poddano ekstrakcji w acetonie, w aparacie Soxhleta, w ciągu 48 h, a następnie suszono do stałej masy w suszarce próżniowej.

Metody badań

Właściwości termiczne monomaleamidów wyznaczano metodą DSC stosując atmosferę azotu i szybkość ogrzewania 10 K/min.

Efektywność funkcjonalizacji badanych elastomerów oceniano na podstawie analizy ilościowej grup karboksylowych w polimerze metodą alkalimetryczną. Próbki polimeru o masie 0,05—0,25 g rozpuszczano w *p*-ksylenie lub równomolowej mieszaninie toluenu i tetrahydrofuranu. Po rozpuszczeniu roztwór miareczkowano wobec fenoloftaleiny 0,1 normalnym roztworem wodorotlenku potasu w etanolu. Podawany wynik jest średnią z trzech pomiarów, po wcześniejszym uwzględnieniu wyników miareczkowania czystego rozpuszczalnika i roztworu niemodyfikowanego kauczuku w tym rozpuszczalniku. W związku z obecnością pewnej ilości żelu w produktach funkcjonalizacji, uzyskane na podstawie alkalimetrii wyniki mogą być w pewnym stopniu zaniżone.

Analiza spektrofotometryczna posłużyła do oceny stopnia funkcjonalizacji oraz budowy chemicznej węzłów sieci. Widma w IR wykonano za pomocą spektrofotometru „Bio-Rad FTS 175 C" stosując metodę pojedynczego wewnętrznego odbicia (IRS) lub transmisyjną. Próbki do badań spektrofotometrycznych w postaci cienkich folii wykonano metodą prasowania pod ciśnieniem, w temp. 353—423 K.

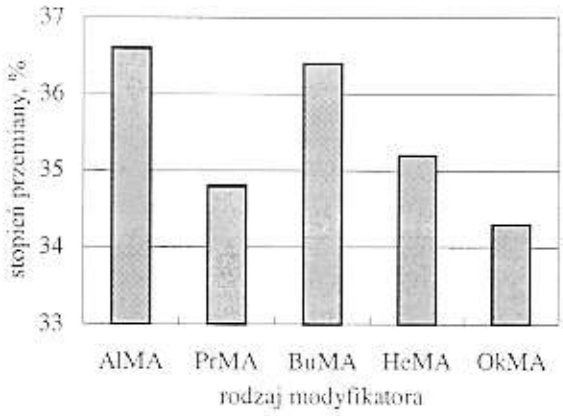
Standardowe właściwości mechaniczne wulkanizatów oznaczano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick, model 1435 sterowanej komputerowo wg normy PN-ISO 37:1998 stosując próbki wiosełkowe.

Stopień usieciowania elastomerów oceniano na podstawie wartości pęcznienia równowagowego w toluenie, przed i po działaniu mieszaniny toluen/pirydyna (95:5) lub 3 % roztworu HCl w toluenie.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Opierając się na doniesieniach literaturowych podjęto próbę przyłączenia reszty bezwodnika maleinowego do elastomerów etylenowo-propylenowych. W świetle przeprowadzonych badań okazało się, iż walcowaniu mieszaniny EPDM-MAH towarzyszy szczepienie MAH na kauczuku połączone jednak z powstawaniem znacznej ilości żelu, co sprawia, że uzyskane wyniki funkcjonalizacji trudno jest uznać za powtarzalne. Ze względu na dużą lotność MAH, niewielki stopień funkcjonalizacji i ograniczoną rozpuszczalność produktów modyfikacji, bezwodnik maleinowy nie spełnił naszych oczekiwań jako monomer funkcjonalizujący.

Kolejnym etapem badań była modyfikacja elastomerów wybranym związkiem z grupy monoalkilomaleamidów (AMA). Okazało się, iż reaktywne przetwórstwo mieszanin elastomer-AMA-inicjator umożliwia wbudowanie polarnych grup karboksylowych do niepolarnego łańcucha EPM lub EPDM w ilości zależnej od rodzaju i ilości monomeru funkcjonalizującego wprowadzonego do kauczuku, ilości i rodzaju inicjatora oraz proporcji molowej modyfikator/inicjator, a także od warunków prowadzenia reakcji. Wpływ rodzaju modyfika-



Rys. 1. Wpływ rodzaju monoalkilomaleamidu (AMA) na stopień jego przyłączenia do EPDM podczas reaktywnego przetwórstwa w obecności merkaptobenzotiazolu (MBT) jako inicjatora ([AMA] = 60 mmol/100 g, [MBT] = 5 mmol/100 g, T = 423 K, t = 45 min); AlMA — monoallilomaleamid, PrMA — monopropylomaleamid, BuMA — monobutylomaleamid, HeMA — monoheksylomaleamid, OkMA — monooktylomaleamid

Fig. 1. Effect of monoalkylmaleamide (AMA) type on degree of its addition to EPDM during reactive processing in the presence of mercaptobenzothiazole (MBT) as initiator ([AMA] = 60 mmol/100 g, [MBT] = 5 mmol/100 g, T = 423K, t = 45 min): AlMA — monoallylmaleamide, PrMA — monopropylmaleamide, BuMA — monobutylmaleamide, HeMA — monohexylmaleamide, OkMA — monooctylmaleamide

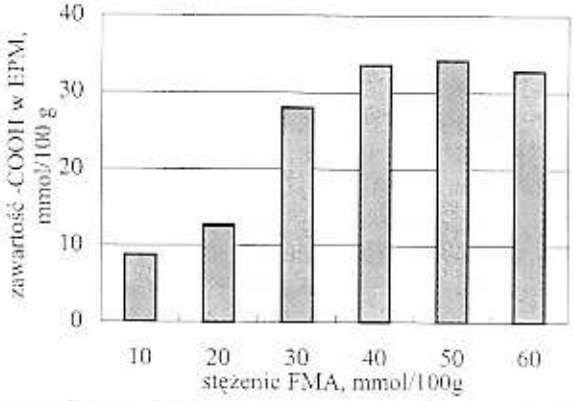
tora z grupy monoalkilomaleamidów na wyznaczony alkalimetrycznie stopień ich przyłączenia do kauczuku EPDM w obecności merkaptobenzotiazolu jako inicjatora przedstawiony jest na rys. 1. W przypadku każdego zastosowanego modyfikatora (monoallilomaleamid, monopropylomaleamid, monobutylomaleamid, monoheksylomaleamid i monooktylomaleamid) uzyskano porównywalny, mieszczący się w granicy błędu, stopień funkcjonalizacji wynoszący ok. 35 %. Ze względu na niewystarczającą stabilność termiczną (por. tabela 1) części AMA wykorzystanych do modyfikacji istnieje niebezpieczeństwo rozkładu tych związków, co utrudnia ich wykorzystanie jako monomerów funkcjonalizujących w temperaturach przekraczających 370 K.

T a b e l a 1. Właściwości termiczne monomaleamidów wyznaczone metodą DSC, T_t — temperatura topnienia, $T_{p.\,rozk.}$ — temperatura początku rozkładu, $T_{rozk.\,maks.}$ — temperatura maksimum szybkości rozkładu

T a b l e 1. Thermal properties of monomaleamides determined by DSC: T_t — melting point, $T_{p.rozk.}$ — decomposition start temperature, $T_{rozk.maks.}$ — temperature of maximum decomposition rate

Monomer funkcjonalizujący		T_t	$T_{p.\,rozk.}$	$T_{rozk.\,maks.}$
Nazwa	Symbol	K	K	K
monoallilomaleamid	AlMA	387	428	451
monopropylomaleamid	PrMA	381	433	459
monobutylomaleamid	BuMA	358	433	461
monoheksylomaleamid	HeMA	356	423	461
monooktylomaleamid	OkMA	360	433	463
monofenylomaleamid	FMA	481	>470	—

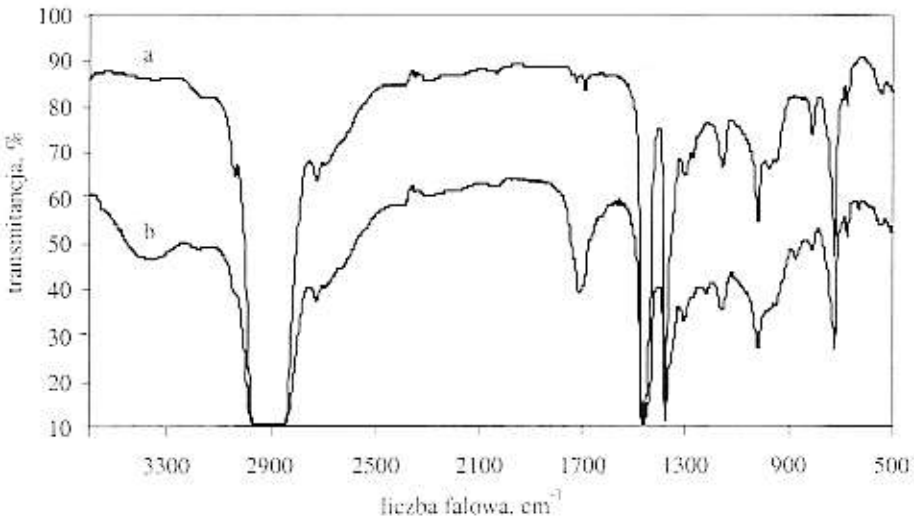
Wystarczającą odpornością termiczną charakteryzuje się natomiast monofenylomaleamid. Zastosowanie FMA w obecności DCP jako inicjatora prowadzi do uzyskania najlepszych wyników funkcjonalizacji (rys. 2). Z przeprowadzonych oznaczeń wynika, że zawartość grup



Rys. 2. Wpływ stężenia FMA wprowadzonego do EPM w obecności DBP jako inicjatora rodnikowego; ([DBP] = 2 mmol/100 g, T = 393 K, t = 45 min) na zawartość grup karboksylowych w kauczuku funkcjonalizowanym

Fig. 2. Effect of concentration of FMA incorporated into EPM, in the presence of DBP as radical initiator ([DBP] = 2 mmol/100 g, T = 393 K, t = 45 min), on carboxyl groups content in functionalized rubber

karboksylowych, zależnie od ilości wprowadzanego modyfikatora i zastosowanego inicjatora, wynosi 8—40 mmol -COOH/100 g kauczuku. Stosując stałą ilość inicjatora i zmienną FMA najlepszy efekt funkcjonalizacji osiągnięto przy stężeniu modyfikatora równym 50 mmol/100 g. Dalszy wzrost ilości modyfikatora wprowadzanego do EPM nie ma istotnego wpływu na zwiększenie zawartości grup -COOH modyfikujących łańcuch główny EPM. Przyczyną tego jest prawdopodobnie ograniczona rozpuszczalność FMA w badanym kauczuku, w zastosowanych warunkach reaktywnego przetwórstwa. Stwierdziliśmy, że funkcjonalizowane w drodze reaktywnego przetwórstwa kauczuki EPM i EPDM nie są całkowicie rozpuszczalne w toluenie, heptanie i heksanie i zawierają do 30—40 % żelu. Produkty funkcjonalizacji charakteryzują się ponadto dosyć dużą elastycz-



Rys. 3. Widmo IR EPDM przed (krzywa a) i po (krzywa b) funkcjonalizacji MBS w obecności DBP ([MBS] = 40 mmol/100 g, [DBP] = 2 mmol/100 g, T = 393 K, t = 30 min)

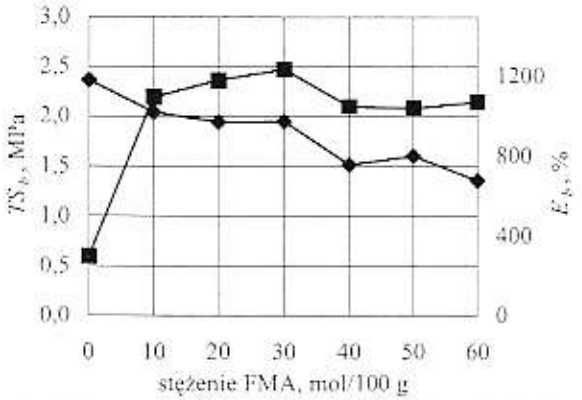
Fig. 3. IR spectra of EPDM before (curve a) and after functionalization (curve b) with MBS, in the presence of DBP ([MBS] = 40 mmol/100 g, [DBP] = 2 mmol/100 g, T = 393 K, t = 30 min)

nością w stanie nieusieciowanym (tzw. „nerw"), ale niezależnie od tego można je przetwarzać za pomocą walcarki bądź mieszarki zamkniętej.

Obecność funkcyjnej grupy karboksylowej w łańcuchu EPDM potwierdzono metodą analizy spektrofotometrycznej, na podstawie intensywności pasma przy 1705 cm^{-1}, rys. 3. W widmie EPDM funkcjonalizowanego 40 mmol MBS/100 g, w obecności 2 mmol DBP/100 g, obecne jest pasmo absorpcji przy 1720 cm^{-1}, związane z drganiami rozciągającymi grupy karbonylowej [19]. Świadczy to o przyłączeniu grup karboksylowych do makrocząsteczki elastomeru. Dodatkowo fakt funkcjonalizacji potwierdza pasmo absorpcji przy 3350 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym grupy hydroksylowej w grupie karboksylowej. Pewne zmiany w widmie EPDM czystego i poddanego funkcjonalizacji obserwuje się również w zakresie 880—790 cm^{-1}. Pasmo obecne przy 790 cm^{-1} na krzywej a odpowiada resztkowym wiązaniom podwójnym >C=C< w EPDM, natomiast na krzywej b widoczne są dwa słabe pasma, które można przypisać drganiom deformacyjnym wiązania O-H poza płaszczyzną. Analizując widma badanych elastomerów przed i po funkcjonalizacji stwierdzono, iż intensywność pasma przy 1720 cm^{-1} zależy od stężenia i rodzaju monomeru funkcjonalizującego oraz od warunków modyfikacji.

Wprowadzenie grup karboksylowych do łańcucha EPM powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie takiego polimeru w stanie nieusieciowanym. Wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) i wydłużenie przy zerwaniu (E_b) nieusieciowanego EPM funkcjonalizowanego FMA przedstawia rys. 4. Z punktu widzenia wytrzymałości na rozciąganie w stanie nieusieciowanym zawartość grup karboksylowych w funkcjonalizowanym EPM nie powinna przekraczać 30—40 mmol/100 g.

Zaletą wszystkich elastomerów funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi jest możliwość ich sieciowania za pomocą tlenków metali. Spodziewaliśmy



Rys. 4. Wytrzymałość na rozciąganie (■) i wydłużenie przy zerwaniu (◆) nieusieciowanego kauczuku EPM funkcjonalizowanego za pomocą FMA w obecności DCP ([DCP] = 2 mmol/100 g, T = 423 K, t = 20 min)

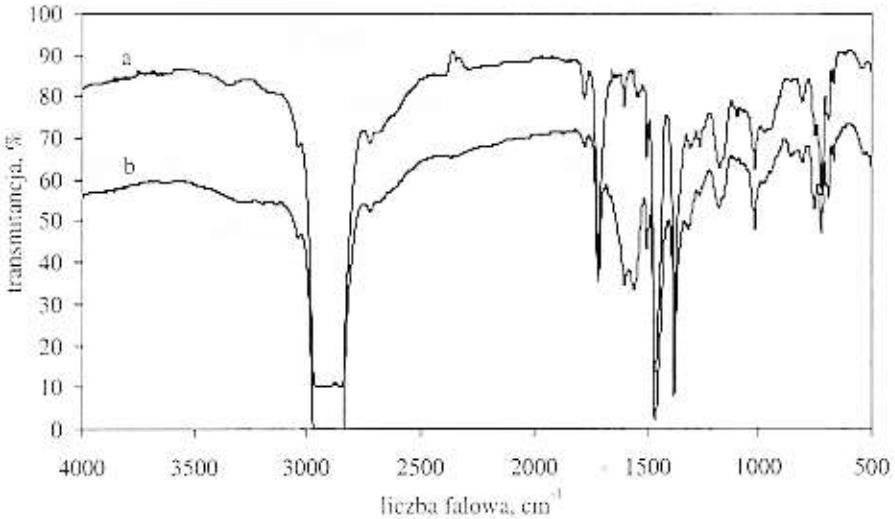
Fig. 4. Tensile strength (■) and elongation at break (◆) of uncured EPM rubber functionalized with FMA in the presence of DCP ([DCP] = 2 mmol/100 g, T = 423 K, t = 20 min)

Tabela 2. Pęcznienie równowagowe EPDM niefunkcjonalizowanego i funkcjonalizowanego FMA (50 mmol/100 g) i sieciowanego w ciągu 30 min w T = 423 K za pomocą DBP (2 mmol/100 g) lub ZnO (120 mmol/100 g)

Table 2. Equilibrium swelling of EPDM non-functionalized and functionalized with FMA (50 mmol/100 g) and cured with DBP (2 mmol/100 g) or ZnO (120 mmol/100 g), at temp. 423K for 30 min

Skład mieszaniny sieciowanej	Pęcznienie w toluenie*), ml/ml		
	A	B	C
EPDM niefunkcjonalizowany, usieciowany DBP	24,36	—	—
EPDM funkcjonalizowany, usieciowany DBP	7,15	9,60	10,25
EPDM funkcjonalizowany, usieciowany ZnO	2,68	9,98	10,28

*) A — po usieciowaniu, B — po usieciowaniu i działaniu mieszaniny toluen-pirydyna (48 h), C — po usieciowaniu i działaniu mieszaniny HCl-toluen (48 h)



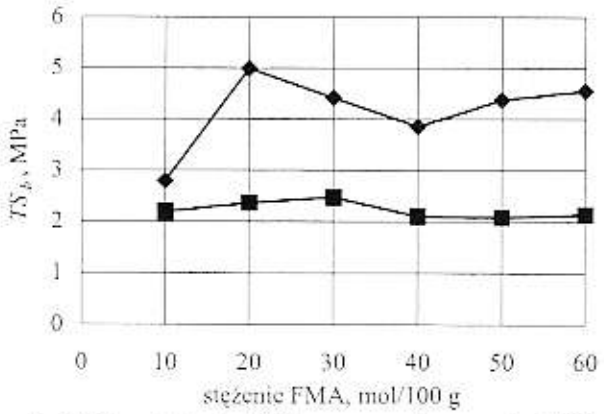
Rys. 5. Widmo IR EPDM funkcjonalizowanego FMA w obecności DCP przed (krzywa a) i po (krzywa b) usieciowaniu ZnO ([FMA] = 20 mmol/100 g, [DCP] = 2 mmol/100 g, [ZnO] = 20 mmol/100 g)

Fig. 5. IR spectra of EPDM functionalized with FMA, in the presence of DCP, before (curve a) and after curing (curve b) with ZnO ([FMA] = 20 mmol/100 g, [DCP] = 2 mmol/100 g, [ZnO] = 20 mmol/100 g)

się podobnych rezultatów w odniesieniu do wytworzonych przez nas karboksylowanych EPDM. Okazało się, że EPDM funkcjonalizowany badanymi AMA jest tylko w małym stopniu podatny na sieciowanie ZnO, co jest prawdopodobnie spowodowane niezbyt dużą odpornością termiczną tych AMA. O sieciującym działaniu ZnO wobec EPM, funkcjonalizowanego grupami karboksylowymi, świadczy zmniejszenie pęcznienia równowagowego w toluenie kauczuku po funkcjonalizacji, usieciowanego ZnO (tabela 2). Wzrost pęcznienia równowagowego w toluenie (por. B i C w tabeli 2) próbek poddanych uprzednio działaniu mieszaniny toluen-pirydyna (95:5) lub 3 % roztworu HCl w toluenie wskazuje na to, iż następuje rozkład powstałych węzłów sieci, co świadczy o ich jonowej strukturze.

Jonową strukturę -R-$COO^{\ominus}{}^{+}Zn^{+\ominus}$OCO-R- węzłów sieci potwierdza również analiza widm w podczerwieni (rys. 5). Pasmo absorpcji obecne przy 1720 cm^{-1}, charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy karbonylowej, jest potwierdzeniem wiązania się monomeru funkcjonalizującego z elastomerem. W zakresie liczb falowych 1650—1550 cm^{-1} zaobserwowano zmiany w pasmach absorpcji kauczuku usieciowanego (rys. 5b) względem nieusieciowanego (rys. 5a). Intensywny i rozszczepiony sygnał w tym zakresie występujący w widmie usieciowanego i funkcjonalizowanego kauczuku pochodzi od symetrycznych drgań rozciągających w anionach karboksylanowych [19]. Świadczy to o przekształceniu grup karboksylowych w aniony karboksylanowe powiązane kationami cynku.

Karboksylowane kauczuki EPM usieciowane w temperaturze 423 K, w ciągu 30 min, w obecności ZnO, charakteryzują się większą wytrzymałością na rozciąganie (rys. 6) niż kauczuki nieusieciowane. Ilustruje to przykład nieusieciowanego EPM funkcjonalizowanego FMA o stężeniu 10—60 mmol/100 g, którego wytrzymałość na rozciąganie jest rzędu 2,25 MPa, podczas gdy elastomer funkcjonalizowany i usieciowany ZnO charakteryzuje się wytrzymałością 4—5 MPa, gdy zawartość wprowadzonego FMA jest nie mniejsza niż 20 mmol/100 g kauczuku. Zastosowanie do funkcjonalizacji mniejszego stężenia FMA powoduje, że sieciowanie ZnO nie wpływa istotnie na poprawę właściwości mechanicznych. Wynika to zapewne z niewielkiej w takim przypadku liczby grup -COOH przyłączonych do łańcucha polimerowego.



Rys. 6. Wpływ stężenia FMA wprowadzanego do EPM na wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) elastomeru funkcjonalizowanego w obecności DCP przed (◆) i po (■) usieciowaniu za pomocą ZnO ([DCP] = 2 mmol/100 g, [ZnO] = 120 mmol/100 g)

Fig. 6. Effect of concentration of FMA incorporated into EPM on tensile strength of elastomer functionalized in the presence of DCP before (◆) and after curing (■) with ZnO ([DCP] = 2 mmol/100 g, [ZnO] = 120 mmol/100 g)

PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki badań wskazują, iż zastosowanie monoalkilomaleamidów, monofenylomaleamidu oraz kwasu metylenobursztynowego jako monomerów funkcjonalizujących, a także nadtlenku benzoilu lub kumylu jako inicjatorów rodnikowych, przy prawidłowym doborze warunków funkcjonalizacji, umożliwia wytwarzanie nowych EPM i EPDM o regulowanej zawartości grup karboksylowych. Cechą charakterystyczną wytworzonych karboksylowanych kauczuków jest poprawa właściwości mechanicznych tych elastomerów w porównaniu z ich analogami pozbawionymi grup funkcyjnych. Do najbardziej specyficznych cech tak funkcjonalizowanych elastomerów należy możliwość ich sieciowania tlenkami metali. Funkcjonalizowane i usieciowane kauczuki odznaczają się większą wytrzymałością na rozciąganie niż nieusieciowane kauczuki funkcjonalizowane. Utworzone w wyniku sieciowania tych elastomerów ZnO wiązania poprzeczne mają strukturę jonową, o czym świadczy ich rozpad pod wpływem mieszanin toluen-pirydyna lub toluen-HCl. Widma w IR potwierdzają powstawanie ugrupowań -R-$COO^{\ominus}{}^{+}Zn^{+\ominus}$OOC-R-.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych — projekt badawczy nr 3 T08E 091 26.

LITERATURA

1. Rzymski W. M., Radusch H.-J.: *Polimery* 2002, **47**, 229.
2. MacKnight W. J., Lundberg R. D.: *Rubber Chem. Technol.* 1984, **57**, 361.
3. Dunn J. R.: „Carboxylated Rubber", rozdział 15 w: „Handbook of Elastomers — New Developments and Technology" (Eds.: Bhowmick A. K., Stephens H. L.), Marcel Dekker Inc., New York 1988.
4. Holliday L.: *„Ionic Polymers"*, Appl. Science Publ., London 1975.
5. Narębska A.: *„Membrany i polimery jonowe"*, rozdział 11 i 12 w: *„Chemia polimerów"* (Red.: Florjańczyk Z., Penczek S.), Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.

6. Antony P., De S. K.: *J. Macromol. Sci. — Polymer Review* 2001, **C 41**, 41.
7. Smejda-Krzewicka A., Parasiewicz W., Rzymski W. M., Tarniowy A.: *Elastomery* 2003, **7**, nr 6, 3—8.
8. Rzymski W. M.: *Polimery* 1997, **42**, 450.
9. Jeziórska R., Żakowska Z., Stobińska H., Ratajska M., Zielonka M.: *Polimery* 2003, **48**, 211.
10. Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 350.
11. Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 623.
12. Wojtala A., Czaja K., Herzog W., Dziwiński E.: *Polimery* 2003, **48**, 684.
13. Pesetskii S. S. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **65**, 1943.
14. Pesetskii S. S. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 1771.
15. Kelar K., Kania K., Jurkowski B.: *Polimery* 2000, **45**, 393.
16. Oostenbrink A. J., Gaymans R. J.: *Polymer* 1992, **14**, 3086.
17. *Pat. USA* 6 451 919.
18. *Zgłosz. pat. polskie* 364 301 (2003).
19. Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie w analizie związków organicznych", Warszawa, WNT, 1985.