

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI<sup>1)\*</sup>, MAREK MIKRUT<sup>2)</sup>, JACEK MAGRYTA<sup>2)</sup>, BARBARA WOLSKA<sup>1)</sup>

## Sięciowanie kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego disulfidem tetraizobutyliotiamu

### CURING OF ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER WITH TETRAISO-BUTYLTHIURAM DISULFIDE

**Summary** — The results of vulcanometric measurements (Fig. 1), equilibrium swelling, sol fraction content, network density (on the basis of elasticity constants) (Table 1) as well as of mechanical properties (Table 2 and Fig. 3) show that tetraisobutylthiuram disulfide (TiBTD), used by us, is effective curing agent for acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) only in the presence of ZnO [equations (1)—(3)] and stearic acid as curing activators. NBR curing with TiBTD at temp. 433 K characterizes by “marching” modulus for stearic acid content <0.9 phr and by reversion for stearic acid content higher than optimal (>1.2 phr). At constant amount of ZnO (4 phr) the network density of a rubber cured with TiBTD (0.20 mol/kg of rubber) is a linear increasing function of stearic acid content in the blend (Fig. 2). Stearic acid presence increases the efficiency of TiBTD curing activity even 4—5 times. NBR curing is accompanied with bonding of some products of disulfide decomposition with elastomer [equation (4)]. NBR networks obtained with TiBTD in the presence of ZnO and stearic acid contain only mono- and disulfide cross-bonds while polysulfide bonds are missing.

**Key words:** acrylonitrile-butadiene rubber, curing, tetraisobutylthiuram disulfide, curing activators, zinc oxide, stearic acid.

Disulfid tetrametylotiamu (TMTD) — przyspieszczacz wulkanizacji oraz substancja sieciująca kauczuki dienowe w nieobecności siarki elementarnej — jest stosowany w technologii elastomerów m.in. do wytwarzania wyrobów gumowych o polepszonej odporności cieplnej i odporności na starzenie termooksydacyjne [1—4]. Reakcji TMTD z elastomerami towarzyszy jednak powstawanie dimetyloaminy, stanowiącej prekursor lotnej, kancerogennej *N*-nitrozodimetyloaminy [5—8]. Dlatego też od niedawna proponuje się stosowanie innych alkilowych pochodnych tiuramu (TATD = tetraalkilotiuram), np.: disulfidu tetrabenzylo- (TBzTD) [4, 9, 10] lub tetraizobutyliotiamu (TiBTD) [11, 12]. Produktami rozpadu tych związków są także odpowiednie aminy II-rzędowe, jednak ich pochodne *N*-nitrozowe charakteryzują się znacznie mniejszą lotnością i toksycznością niż wspomniana *N*-nitrozodimetyloamina [8—10].

We wcześniejszej pracy [12] stwierdziliśmy, że spośród zastosowanych tam disulfidów — tetrametylo- (TMTD), tetraetylo- (TETD), tetraizobutylo- (TiBTD) i tetrabenzyliotiamu (TBzTD) — jedynie TMTD jest substancją sieciującą częściowo uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (THNBR; zawartość resztkowych wiązań podwójnych  $[>C=C<] \geq 0,49$  mol/kg) w nieobecności ZnO i kwasu stearynowego. Osiągany stopień usieciowania THNBR oraz budowa powstających wiązań poprzecznych zależą od rodzaju i ilości użytego disulfidu oraz od ilości ZnO wprowadzonego do elastomeru jako aktywator. W zależności od rodzaju zastosowanego TATD, ilość ZnO w mieszance nie powinna przekraczać 3—6 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku, albowiem większe ilości tlenu w nieobecności kwasu stearynowego wzmagają uboczne reakcje odwodornienia elastomeru. Stwierdzony przez nas wpływ ilości ZnO na sieciowanie THNBR disulfidami tetraalkilotiuramu potwierdza istotną i znaną [1—3], jakkolwiek nie do końca wyjaśnioną i mało zbadaną, rolę aktywatorów w procesach wulkanizacji elastomerów (por. [13]).

W sieciowaniu elastomerów nienasyconych przy użyciu znanych TATD lub siarki w obecności TATD bądź innych przyspieszczaczy, ważną rolę obok ZnO peł-

\*<sup>1)</sup> Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: rzymski@p.lodz.pl

<sup>1)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

<sup>2)</sup> Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów.

nią wyższe kwasy tłuszczowe. Najczęściej stosuje się ZnO w połączeniu z kwasem stearynowym [1–4]. Kwas tłuszczowy uczestniczy w przekształcaniu ZnO w postać jonową cynku w odpowiednim karboksylanie, charakteryzującym się większą rozpuszczalnością w elastomerze niż tlenek. Ułatwia to reakcję ZnO z TATD oraz powstawanie rozpuszczalnego w elastomerze, micelnego kompleksu aktywnego ZnO-TATD-kwas tłuszczowy, uważanego za rzeczywistą substancję sieciującą. Stabilizujące działanie kwasu tłuszczowego prowadzi do skuteczniejszego wykorzystania disulfidu w reakcjach prowadzących do usieciowania [13].

Celem prezentowanej pracy było zbadanie nieopisanego dotychczas wpływu kwasu stearynowego na sieciowanie kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) wprowadzonym niedawno na rynek disulfidem tetraizobutylioturamu oraz na strukturę sieci; scharakteryzowaliśmy także wybrane właściwości produktów usieciowania tego kauczuku. Użycie TiBTD jako substancji sieciującej, poza znacznie mniejszą lotnością i toksycznością powstającej ewentualnie *N*-nitrozodiizobutyloaminy, powodowało eliminację efektu rewersji sieciowania THNBR tym disulfidem nawet w temp. 463 K — zjawiska charakterystycznego dla THNBR w przypadku stosowania innych TATD [12].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materialy

Do badań stosowano kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy „KER N-29” (Firma Chemiczna Dwory SA; 29±2 % mas. związanego akrylonitrylu), disulfid tetraizobutylioturamu (TiBTD, „Isobutyl Tuads”, produkt firmy R. T. Vanderbilt Comp.) oraz kwas stearynowy (stearyna techniczna, produkt ZA Kędzierzyn SA) i tlenek cynku (Huta „Oława” SA).

### Sporządzanie mieszanek kauczukowych

Mieszanki kauczukowe zawierały 4 cz. mas. ZnO, 8,2 cz. mas. TiBTD (0,20 mol TiBTD/kg NBR;  $M = 408,8$  g/mol) oraz 0–2,8 cz. mas. stearyny na 100 cz. mas. NBR, co odpowiada w mieszance stosunkowi molowemu ZnO:TiBTD:kwas stearynowy = 49:20:(0–1). Otrzymywano je za pomocą walcarki laboratoryjnej wg standardowej procedury.

### Metody badań

Kinetykę sieciowania mieszanek w temp. 433 K badano za pomocą wulkametru z oscylującym rotorem typu „Monsanto MRD” wg PN-ISO 3417:1944. Badanie to prowadzi do wyznaczenia optymalnego czasu wulkanizacji mieszanki o danym składzie.

Pęcznienie równowagowe  $Q_v$ , zawartość zolu  $S$  i stałą elastyczności  $2C_1$  wg Mooney’a—Rivlina wulkaniza-

tów oznaczano wg metodyki stosowanej we wcześniejszych naszych pracach [12, 14, 15].

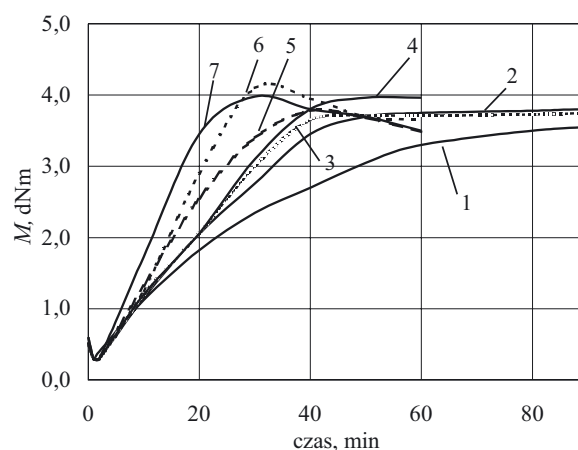
Zawartość wiązań mono-, di- oraz polisulfidowych w usieciowanym NBR określano na podstawie wyników pęcznienia równowagowego próbek w toluenie przed i po działaniu odczynnika tiolowo-aminowego, rozkładającego selektywnie wiązania poprzeczne o określonej strukturze [16, 17].

Zawartość siarki związanej w usieciowanych próbkach oznaczano metodą Schönigera.

Wpływ TiBTD na sieciowanie NBR oceniano także na podstawie oznaczeń typowych właściwości mechanicznych wulkanizatów przy rozciąganiu wg PN-ISO 37:1998.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W badaniach wstępnych stwierdziliśmy, że zastosowanie TiBTD w nieobecności ZnO i stearyny lub wobec samej stearyny prowadzi w  $T \geq 433$  K do nieznacznego tylko usieciowania NBR, przebiegającego ponadto z niewielką szybkością. TiBTD zastosowany samodzielnie, w odróżnieniu od TMTD w THNBR i w innych elastomerach dienowych, nie jest zatem substancją sieciującą NBR. Dopiero wprowadzenie ZnO oraz niewielkich ilości stearyny (już w ilości  $\geq 0,5$  cz. mas.) wyraźnie zwiększa szybkość sieciowania oraz wartość przyrostu momentu skrętnego (lub modułu wulkametrycznego)  $M$  stanowiącego miarę postępu sieciowania (rys. 1). Wprowadzenie stearyny do układu nie wywiera wyraźnego wpływu na czas podwulkanizacji  $t_{10}$  mieszanek zawie-



Rys. 1. Wpływ zawartości stearyny na przebieg sieciowania (wartość momentu skrętnego  $M$ ) NBR w temp. 433 K pod wpływem TiBTD w obecności 4 cz. mas. ZnO; [TiBTD] = 0,20 mol/kg NBR; zawartość stearyny (w cz. mas.): 1 — 0; 2 — 0,6; 3 — 0,9; 4 — 1,2; 5 — 1,8; 6 — 2,4; 7 — 2,8

Fig. 1. Effect of stearic acid content on the course of NBR curing (torque value  $M$ ) with TiBTD at temp. 433 K in the presence of 4 phr of ZnO; [TiBTD] = 0.20 mol/kg of NBR; stearic acid content (in phr): 1 — 0, 2 — 0.6, 3 — 0.9, 4 — 1.2, 5 — 1.8, 6 — 2.4, 7 — 2.8

rających stałą ilość ZnO (tabela 1). Z analizy danych oznaczających wulkametrycznych wynika, że stearyna, w zależności od jej zawartości w układzie, zmniejsza lepkość mieszanki, czyli jej wartość  $M_{min}$  o 10–20 %. Zatem, podczas przetwarzania i kształtowania mieszanki NBR, podobnie jak w przypadku mieszanek innych kauczuków, stearyna pełni rolę dodatku procesowego (*processing aid*) zwiększającego płynność kompozycji.

**T a b e l a 1.** Wpływ zawartości stearyny na przebieg sieciowania NBR<sup>\*)</sup> pod wpływem TiBTd w temp. 433 K; [TiBTd] = 0,20 mol/kg NBR; zawartość ZnO = 4 cz. mas.

**T a b l e 1.** Effect of stearic acid content on the course of NBR curing with TiBTd at temp. 433 K; [TiBTd] = 0.20 mol/kg of NBR; ZnO = 4 phr

Zawartość stearyny, cz. mas.	$M_{min}$ dNm	$t_{10}$ min	$t$ min	$\Delta M_t$ dNm	S ułamek mas.	$N_c$ mol/kg	E mol/mol
0	0,42	6,07	50	2,70	0,1122	0,0104	0,052
0,3	0,37	6,17	50	3,13	0,0902	0,0191	0,096
0,6	0,37	6,25	50	3,28	0,0820	0,0234	0,117
0,9	0,37	6,05	50	3,48	0,0731	0,0256	0,128
1,2	0,37	6,25	50	3,60	0,0648	0,0286	0,143
1,8	0,36	5,42	35	3,13	0,0471	0,0350	0,175
2,4	0,35	5,41	30	3,45	0,0442	0,0420	0,210
2,8	0,33	5,10	27	3,32	0,0381	0,0443	0,222
2,8 bez ZnO	0,34	9,38	50	0,94	a <sup>**)</sup>	a	a

<sup>\*)</sup>  $M_{min}$  — minimalny moment skrętny,  $t_{10}$  — czas podwulkanizacji,  $t$  — czas sieciowania,  $\Delta M_t$  — przyrost momentu skrętnego w czasie  $t$ , S — zawartość zolu,  $N_c$  — stężenie elastycznie efektywnych węzłów sieci, E — wydajność sieciowania: liczba moli wiązań poprzecznych/mol TiBTd.

<sup>\*)</sup>  $M_{min}$  — minimal torque moment,  $t_{10}$  — prevulcanization time,  $t$  — curing time,  $\Delta M_t$  — increase in torque during  $t$  time, S — sol fraction content,  $N_c$  — concentration of effective crosslinks, E — curing efficiency, number of moles of cross-bonds/mol of TiBTd.

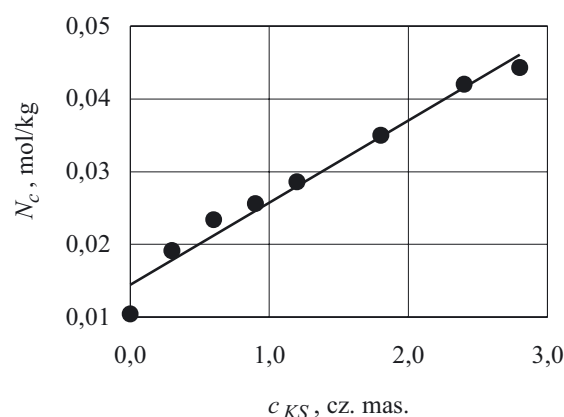
<sup>\*\*) a</sup> — Nie oznaczano.

<sup>\*\*) a</sup> — Not determined.

Sieciowanie NBR disulfidem tetraizobutylotiamu (0,20 mol/kg kauczuku) w obecności tylko ZnO lub ZnO oraz niewielkich ilości stearyny (0,5 cz. mas./100 cz. mas.) w zbadanym przedziale czasu charakteryzuje się „maszerującym” modułem i przebiega z umiarkowaną szybkością. Gdy zawartość stearyny w mieszance wynosi 0,9–1,2 cz. mas./100 cz. mas. NBR, krzywe wulkametryczne charakteryzują się natomiast — w pewnym zakresie czasu ogrzewania — stałą wartością modułu, bez oznak rewersji sieciowania nawet w przypadku przedłużenia czasu sieciowania w temp. 433 K do 60–90 min. Przekroczenie zawartości stearyny wynoszącej 1,2 cz. mas./100 cz. mas. NBR wyraźnie przyspiesza sieciowanie, jednakże przedłużanie ogrzewania takich mieszanek ponad czas optymalny prowadzi do wyraźnej rewersji, wzmagającej się ze wzrostem zawartości stearyny (rys. 1). Nie znaleźliśmy w literaturze potwier-

dzenia występowania takiego nieoczekiwanego zjawiska.

Obecność stearyny w mieszance NBR zawierającej TiBTd oraz ZnO, poza wyraźnym przyspieszeniem reakcji, korzystnie wpływa na stopień usieciowania elastomeru. Wskazują na to przyrost momentu skrętnego  $\Delta M_t$  podczas ogrzewania mieszanek oraz stężenia elastycznie aktywnych węzłów sieci  $N_c$  usieciowanego NBR, obliczonego na podstawie stałych elastyczności  $2C_1$  wg Mooney’a—Rivlina, a także wyniki oznaczeń pęcznienia równowagowego w 2-butanonie i zmniejszenie zawartości frakcji zolowej S (tabela 1). Stwierdziliśmy, że wartość  $N_c$  rośnie liniowo z zawartością stearyny w mieszance (rys. 2). Na uwagę zasługuje bardzo wyraźny wpływ stearyny na efektywność działania TiBTd. Z oznaczeń stężenia aktywnych węzłów sieci usieciowanego NBR wynika, że w nieobecności stearyny utworzenie



**Rys. 2.** Wpływ zawartości stearyny ( $c_{KS}$ ) na stężenie wiązań poprzecznych ( $N_c$ ) w NBR usieciowanym TiBTd w temp. 433 K (w ilości 0,20 mol/kg NBR) w obecności 4 cz. mas. ZnO  
Fig. 2. Effect of stearic acid content ( $c_{KS}$ ) on the concentration of cross-bonds ( $N_c$ ) in NBR cured with TiBTd (0.20 mol/kg of NBR) at temp. 433 K in the presence of 4 phr of ZnO

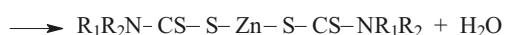
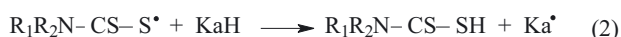
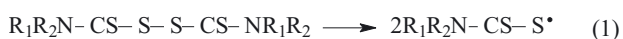
1 węzła sieci wymaga zastosowania blisko 20 cząsteczek TiBTd, natomiast w obecności  $\geq 2,4$  cz. mas. tego aktywatora — zaledwie 4–5 takich cząsteczek (tabela 1). Warto podkreślić, iż zastosowana, maksymalna ilość stearyny w znacznym stopniu przekracza ilość typowo stosowaną (1–1,5 cz. mas.) w mieszankach kauczukowych.

Korzystny wpływ kwasów tłuszczowych (tu stearyny) jako aktywatorów sieciowania kauczuków za pomocą TMTD lub TBzTD wynika wg [2, 3, 13, 18] z kilku wymienionych poniżej czynników:

— Poprawy stopnia zdyspersji ZnO w kauczuku w obecności stearyny.

— Kompleksowania przez kwas tłuszczowy soli cynkowej kwasu dialkyloditiokarbaminowego, powstającej w wyniku następującego ciągu reakcji: symetrycznego, rodnikowego rozpadu disulfidu [reakcja (1)], reakcji

powstających rodników z atomami wodoru pochodzącymi z grup  $\alpha$ -metylenowych węglowodorowego fragmentu NBR (KaH) z utworzeniem kwasu dialkyloditiokarbaminowego oraz elastomerowego rodnika  $Ka^\bullet$  [reakcja (2)] i wreszcie [reakcja (3)] — utworzenia soli Zn tego kwasu w jego reakcji z tlenkiem cynku:



— Zwiększenia szybkości powstawania soli cynkowej kwasu dialkyloditiokarbaminowego, uważanej za prekursora rzeczywistego kompleksu sieciującego [2, 3].

— Solubilizacji przez kwas tłuszczowy kompleksu kwasu dialkyloditiokarbaminowego z tlenkiem metalu, co zwiększa rozpuszczalność tego ostatniego w kauczuku i sprzyja polepszeniu efektywności działania disulfidu jako substancji sieciującej.

— Hamowania przez utworzoną w układzie sól cynkową kwasu tłuszczowego reakcji rozpadu wiązań poprzecznych  $C-S_x-C$  ( $x > 1$ ), tworzących się we wczesnych stadiach sieciowania.

Powyższe czynniki istotne są również w przypadku sieciowania NBR przy użyciu TiBTD w obecności ZnO i stearyny, przebiegającego prawdopodobnie według tego samego (jak dotąd nie do końca wyjaśnionego) mechanizmu sieciowania z zastosowaniem różnych TATD.

Za stosowaniem TiBTD, oprócz wspomnianej już mniejszej toksyczności wydzielanych pochodnych *N*-nitrozowych, przemawia także większa niż TMTD jego rozpuszczalność w NBR. Mimo znacznej zawartości TiBTD w mieszankach (8,2 cz. mas.) nie zaobserwowaliśmy powstawania wykwitów tego disulfidu oraz produktów jego rozpadu w toku przechowywania zarówno mieszanek, jak i wulkanizatów, podczas gdy w przypadku TMTD wykwit pojawił się już po przekroczeniu jego zawartości w NBR wynoszącej 4 cz. mas.

Cechą charakterystyczną NBR usieciowanego TiBTD w optymalnym czasie w obecności aktywatorów jest — podobnie jak w przypadku THNBR usieciowanego tym disulfidem w obecności ZnO bez stearyny [12] — występowanie, w sieci przestrzennej, wyłącznie wiązań poprzecznych mono- i disulfidowych. Wskazują na to zmiany stopnia spęcznienia próbek w toluenie przed i po działaniu odczynnika tiolowo-aminowego, selektywnie rozkładającego wiązania poprzeczne o budowie di- i polisulfidowej (z zachowaniem wiązań monosulfidowych). Udział mono- i disulfidowych wiązań jest w przybliżeniu jednakowy (po ok. 50%), z wyraźną tendencją do niewielkiego zwiększenia udziału wiązań monosulfidowych do ok. 60% w miarę zwiększania zawar-

tości stearyny w mieszance; podobnie wpływa przedłużenie czasu sieciowania NBR ponad optymalny, również powodując zmniejszenie udziału mostków disulfidowych, czemu towarzyszy wzrost udziału poprzecznych wiązań monosulfidowych. Przemiana części mostków disulfidowych w monosulfidowe oraz w produkty modyfikujące łańcuch główny elastomeru jest przypuszczalnie przyczyną obserwowanej rewersji sieciowania NBR wobec TiBTD w obecności większych ilości stearyny.

Z oznaczeń zawartości siarki związanej z usieciowanym kauczukiem wynika, że jego sieciowaniu towarzyszy wiązanie się części produktów rozpadu disulfidu (ok. 20–30%) — zapewne grup diizobutylo-ditiokarbaminowych — z pochodzącym z elastomeru i utworzonym w reakcji (2) rodnikiem  $Ka^\bullet$  [reakcja (4)].



Według [1–4] jest to jeden z etapów prowadzących do utworzenia sieci przestrzennej.

Na podstawie oznaczeń właściwości mechanicznych przy rozciąganiu NBR usieciowanego TiBTD w obecności stałej ilości ZnO i zmiennej ilości stearyny stwierdziliśmy, że zastosowanie tego ostatniego jako aktywatora sieciowania elastomeru badanym disulfidem nie zmienia typowych zależności tych właściwości od stężenia elastycznie aktywnych węzłów sieci  $N_c$ . Zgodnie z oczekiwaniami i teoretycznymi przesłankami [19], naprężenie przy wydłużeniu 50, 100, 200 i 300% NBR usieciowanego w optymalnym czasie w obecności zmiennej ilości stearyny jest prostoliniową, rosnącą funkcją ilości

**T a b e l a 2.** Wpływ ilości stearyny na właściwości mechaniczne przy rozciąganiu<sup>\*)</sup> NBR usieciowanego TiBTD w temp. 433 K w obecności ZnO w optymalnym czasie; [TiBTD] = 0,2 mol/kg NBR; zawartość ZnO = 4 cz. mas.

**T a b l e 2.** Effect of stearic acid content on tensile properties of NBR cured with TiBTD at temp. 433 K in the presence of ZnO in optimal time; [TiBTD] = 0.20 mol/kg of NBR; ZnO = 4 phr

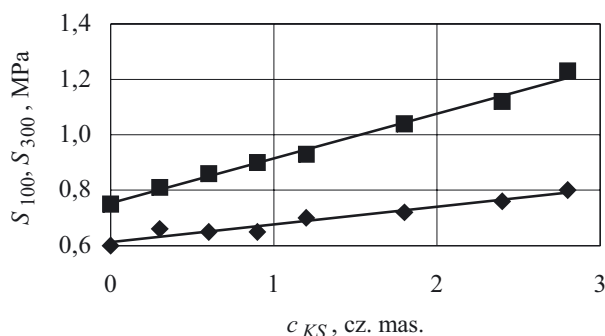
Zawartość stearyny, cz. mas.	$TS_b$ , MPa	$E_b$ , %	$S_{50}$ , MPa	$S_{100}$ , MPa	$S_{200}$ , MPa	$S_{300}$ , MPa
0	>2,3	**)	0,46	0,60	0,69	0,75
0,3	2,2	871	0,47	0,66	0,75	0,81
0,6	2,2	828	0,48	0,65	0,77	0,86
0,9	2,4	763	0,50	0,65	0,83	0,90
1,2	2,7	743	0,51	0,70	0,84	0,93
1,8	2,8	730	0,51	0,72	0,94	1,04
2,4	3,8	698	0,52	0,76	0,98	1,12
2,8	3,0	634	0,57	0,80	1,04	1,23

<sup>\*)</sup>  $TS_b$  — wytrzymałość na rozciąganie,  $E_b$  — wydłużenie przy zerwaniu,  $S_{50, 100, 200, 300}$  — naprężenie przy wydłużeniu, odpowiednio, 50, 100, 200 lub 300%.

<sup>\*)</sup>  $TS_b$  — tensile strength;  $E_b$  — elongation at break;  $S_{50, 100, 200, 300}$  — stress at elongation 50, 100, 200 or 300%, respectively;

<sup>\*\*)</sup> >950% — poza zakresem pomiarowym dynamometru.

<sup>\*\*)</sup> >950% — beyond the dynamometer measuring range



Rys. 3. Naprężenie przy wydłużeniu 100 (◆,  $S_{100}$ ) lub 300 % (■,  $S_{300}$ ) NBR usieciowanego TiBTD w temp. 433 K w obecności 4 cz. mas. ZnO i zmiennej ilości stearyny ( $c_{KS}$ ); [TiBTD] = 0,20 mol/kg NBR

Fig. 3. Stress at elongation 100 (◆,  $S_{100}$ ) or 300 % (■,  $S_{300}$ ) of NBR cured with TiBTD at temp. 433 K in the presence of 4 phr of ZnO and different amount of stearic acid ( $c_{KS}$ ); [TiBTD] = 0.20 mol/kg of NBR

zastosowanej stearyny (tabela 2, rys. 3), co potwierdza omówiony już poprzednio jej wpływ na gęstość sieci (rys. 2).

Wydłużenie względne przy zerwaniu jest natomiast malejącą funkcją zawartości stearyny w mieszance (tabela 2). Ze względu na amorficzny charakter elastomeru i brak napełniacza wzmacniającego, wytrzymałość na rozciąganie usieciowanego w omawiany sposób NBR jest niewielka i tylko nieznacznie zależy od gęstości sieci, osiągając niezbyt silnie zaznaczone maksimum w przypadku próbek usieciowanych w obecności 1,2–2,8 cz. mas. stearyny (tabela 2).

#### PODSUMOWANIE

W wyniku naszych badań ustaliliśmy więc, że disulfid tetraizobutylotiuamu jest substancją sieciującą NBR jedynie w obecności aktywatorów sieciowania — ZnO w połączeniu z kwasem tłuszczowym (stearyną). Stwierdzony przez nas korzystny wpływ niewielkich ilości stearyny na szybkość i postęp sieciowania NBR tym disulfidem w obecności ZnO w połączeniu z wystarczającą odpornością mieszanek na podwulkanizację i rewersję, a ponadto brak w sieci przestrzennej wiązań polisulfidowych, przemawiają za stosowaniem TiBTD jako nowej, zastępującej TMTD substancji sieciującej elastomery dienowe w nieobecności siarki elementarnej. Odpowiedni dobór składu mieszanki kauczukowej, w tym zmiana ilości disulfidu i aktywatorów oraz ich wzajemnego stosunku, umożliwi sterowanie przebiegiem sieciowania i prowadzi do sieci przestrzennej zawierającej wyłącznie

poprzeczne mostki mono- i disulfidowe. Pozwala to na uzyskanie produktów o lepszej odporności cieplnej oraz odporności na starzenie termiczne i termooksydacyjne.

Autorzy pracy składają podziękowania firmie Erbsloh-Polska i R. T. Vanderbilt Comp. za nieodpłatne przekazanie próbki disulfidu tetraizobutylotiuamu.

#### LITERATURA

1. Kempermann Th.: *Rubber Chem. Technol.* 1988, **61**, 422.
2. Nieuwenhuizen P. J., Reedijk J., van Duin M., McGill W. J.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, **70**, 368.
3. Hendrikse K. G.: Proc. Intern. Rubber Conf. „RubberChem '99”, Antwerpia 1999, materiały, praca 20.
4. Datta R. N., Talma A. G., Datta S., Nieuwenhuis P. G. J., Nijenhuis W. J., Maslow W.: *Rubber Chem. Technol.* 2003, **76**, 876.
5. Lüpfer S.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, **42**, 16.
6. Seeberger D., Raabe G.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, **42**, 27.
7. Streit G.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, **42**, 289.
8. Pyskło L., Kleps T.: *Elastomery* 2001, **5**, nr 5, 13.
9. Seeberger D.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, **42**, 875.
10. Kuhlmann Th.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, **42**, 878.
11. Srogosz A.: *Rubber Review* 2001, nr 10, 19.
12. Rzymiski W. M., Wolska B., Sobieniak A., Wojtczak E.: „Sieciowanie uwodornionego kauczuku nitylowego. I. Działanie disiarczków tetraalkilotiuamu” w pracy zbiorowej „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych” (red. Koszkuł J.), Wyd. Polit. Częstochowskiej, Częstochowa 2002, str. 95–103.
13. To B. H.: „Sulfur cure systems”, rozdz. 15. w pracy zbiorowej „Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance” (red. Dick J. S.), Hanser Publishers, Monachium 2001.
14. Wolska B., Rzymiski W. M.: *Polimery* 2004, **49**, 514.
15. Rzymiski W. M., Wolska B.: *Polimery* 2003, **48**, 520.
16. Saville B., Watson A. A.: *Rubber Chem. Technol.* 1967, **40**, 100.
17. Kiroski D., Sims J., Packham D. E.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, **50**, 716.
18. Gonzalez L., Rodriguez A., del Campo A., Marcos-Fernandez A.: *Rubber Chem. Technol.* 2000, **73**, 89.
19. Coran A. Y.: „Vulcanization”, rozdz. 7. w pracy zbiorowej „Science and Technology of Rubber” (red. Mark J. E., Erman B., Eirich F. R.), Academic Press, Nowy Jork 1994.

Otrzymano 7 IX 2004 r.