

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI, BARBARA WOLSKA

Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów  
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź  
e-mail: rzymski@ck-sg.p.lodz.pl

## Konwencjonalne i niekonwencjonalne sieciowanie elastomerów

### CONVENTIONAL AND UNCONVENTIONAL CROSSLINKING OF ELASTOMERS

**Summary** — Conventional (with using of sulfur) and unconventional methods of crosslinking of elastomers have been generally characterized. While investigating the latter group of methods we found that monoallylamide of maleic acid (AMA) used alone or together with zinc basic carbonate (ZWC) decreased the viscosity of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) compounds and acted as coagent of crosslinking (with peroxide) process (Table 1). Zn-AMA salt, formed *in situ* in the reaction of AMA and ZWC, shows submicron size of particles and acts as crosslinking coagent and reinforcing filler of HNBR as well (Figs. 1, 2). This way crosslinked HNBR creates a network containing multifunctional crosslinks showing ionic cluster structure. It has been also stated that Lewis acid ( $ZnCl_2$ ), generated *in situ* in the reaction of chlorosulfonated polyethylene (CSM) with  $ZnO$ , is an effective, unconventional agent of HNBR crosslinking. The effects of the amounts and a ratio CSM: $ZnO$  on HNBR crosslinking rate and degree were investigated (Table 2, Figs. 3, 4). The networks obtained this way contain unconventional crosslinks showing complex structure, with  $ZnCl_2$  as the core and nitrile groups as the ligands. So it was demonstrated that AMA as well as generated *in situ* Zn-AMA salt and generated *in situ*  $ZnCl_2$  were new unconventional agents for HNBR crosslinking.

**Key words:** elastomers crosslinking, hydrogenated nitrile rubber, crosslinking coagents, monoallylamide of maleic acid, Lewis acids, generated *in situ* unconventional crosslinking agents.

### KONWENCJONALNE SIECIOWANIE ELASTOMERÓW

Do końca lat 70. XX wieku opracowano i udoskonalono sieciowanie nienasyconych kauczuków dienowych (zapoczątkowane odkryciem wulkanizacji kauczuku naturalnego przez Ch. Goodyeara w 1839 roku), z wykorzystaniem konwencjonalnego zespołu sieciującego<sup>\*)</sup> złożonego z 1—3 cz.  $S_8$  i 0,8—2,5 cz. przyspieszacza lub mieszaniny przyspieszaczy oraz 4—6 cz.  $ZnO$  i 0,5—1,5 cz. kwasu stearynowego jako aktywatorów. Dobór rodzaju, a także ilości składników takiego zespołu jest dla technologa podstawowym narzędziem regulowania w szerokim przedziale szybkości i stopnia wulkanizacji kauczuku oraz dostosowywania tych parametrów do możliwości producenta z uwzględnieniem konieczności wytwarzania wyrobów gumowych o jakości akceptowa-

nej przez rynek. Jest to zaletą konwencjonalnego sieciowania elastomerów.

Idealny układ sieciujący powinien powodować jedynie usieciowanie kauczuku (bez reakcji ubocznych), charakteryzować się dużą efektywnością oraz nie stwarzać zagrożeń toksykologicznych. Konwencjonalne układy sieciujące mają jednak istotne wady, m.in. zróżnicowaną podatność na podwulkanizację, powstawanie wykwitów przyspieszaczy i produktów ich przemian oraz toksyczny charakter *N*-nitrozoamin, tworzących się z amin drugorzędowych — produktów przemian chemicznych większości konwencjonalnych przyspieszaczy [1—9].

W skomplikowanych i nie do końca poznanych reakcjach konwencjonalnego zespołu sieciującego z kauczukiem powstaje sieć przestrzenna o złożonej budowie. W takiej sieci, obok siarki związanej efektywnie (międzycząsteczkowo) w wiązaniach poprzecznych (mostkach sieciujących  $-C-S_x-C-$ ) o zróżnicowanej zawartości siarki ( $x = 1-6$ ), znaczna część siarki jest związana nieefektywnie: wewnątrzcząsteczkowo w heterocyklicznych

<sup>\*)</sup> Określenie „konwencjonalny zespół sieciujący” dotyczy w tym tekście układów zawierających siarkę elementarną.

ugrupowaniach pięcio- i sześcioczłonowych oraz w grupach bocznych, zawierających reszty przyspieszacza zaszczipione na kauczuku za pośrednictwem siarki [10]. Miarą nieefektywnego zużycia siarki podczas konwencjonalnej wulkanizacji jest parametr  $E$ , tj. liczba atomów S związanych z kauczukiem, przypadających na jedno utworzone chemicznie wiązanie poprzeczne [11]. W kauczuku naturalnym (NR) usieciowanym siarką bez przyspieszacza  $E$  wynosi 40—55, natomiast w NR usieciowanym siarką w obecności przyspieszaczy  $E$  mieści się w przedziale 4—18. Reakcji siarki z kauczukami dienowymi towarzyszy także izomeryzacja i odwodornienie łańcucha głównego elastomeru [10, 12, 13]. Siarka związana chemicznie z kauczukiem zmniejsza też wyraźnie odporność wulkanizatów na starzenie [14—16].

#### NIEKONWENCJONALNE SIECIOWANIE ELASTOMERÓW

Wady konwencjonalnych środków sieciujących stały się bodźcem poszukiwania nowych substancji. Do takich substancji, wykorzystujących do sieciowania kauczuków reaktywność wiązań  $>C=C<$  i grup  $\alpha$ -metylenowych w ich makrocząsteczkach [12, 17, 18] zalicza się m.in. disulfidy tetraalkilotiuramu, żywice fenolowo-formaldehadowe, nadtlenki organiczne, dioksym *p*-chinonu, *m*-fenyleno-bis(maleimid) oraz efektywne zespoły sieciujące [19—23]. W skład tych ostatnich wchodzi niewielka ilość siarki (<0,6 cz.) lub jej donora, natomiast znaczna zawartość przyspieszacza bądź mieszanin przyspieszaczy (>4—5 cz.). W usieciowanym efektywnie kauczuku większa część siarki jest związana w mostkach mono- i disulfidowych, a tylko niewielka jej część — w grupowaniach heterocyklicznych i w grupach bocznych ( $E < 4$ ).

Wykorzystanie elastomerów do celów specjalnych, o mniejszej reaktywności chemicznej spowodowanej nasyconym charakterem lub ograniczoną reaktywnością wiązania  $>C=C<$  (tak jak np. w kauczuku chloroprenowym — CR), wymagało opracowania niekonwencjonalnych metod sieciowania. Elastomery takie sieciuje się substancjami reaktywnymi względem obecnych w ich makrocząsteczkach ugrupowań chemicznych, wprowadzanych do łańcuchów kauczuku podczas kopolimeryzacji ze specjalnie dobranym monomerem; ich przykłady to elastomery silikonowe i fluorosilikonowe, akrylowe, fluorowe, epoksydowe, karboksylowany kauczuk nitylowy (XNBR) lub butadienowo-styrenowy (XSBR).

Drugą metodę stanowi chemiczna modyfikacja innego polimeru, tak jak to następuje w przypadku wytwarzania chlorosulfonowanego polietylenu (CSM), kauczuków halogenobutyloowych (XIIR), epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR) i sulfonowanych terpolimerów etylenowo-propylenowych (SEPDM) [24—26]. XIIR, CSM i CR, a także XNBR, XSBR i SEPDM sieciuje się tlenkami metali [17, 18, 27—29].

Samowulkanizujące mieszaniny kauczuków (np. ENR/CSM, ENR/XNBR, ENR/CR, ENR/SEPDM, ENR/CSM/XNBR, uwodorniony NBR/CSM) oraz mieszaniny elastomeru z plastomerem [ENR/poli(kwas akrylowy), NBR/PVC, chlorowany NR/NBR, uwodorniony NBR/PVC i in.] to przykłady niekonwencjonalnego sieciowania w wyniku interpolimerowej reakcji grup funkcyjnych polimerów stanowiących składniki mieszaniny, w nieobecności innych substancji [30—34].

Nadtlenki organiczne, zwykle w połączeniu z koagentami, stosuje się do sieciowania elastomerów nasyconych, zwłaszcza specjalistycznych. Koagenty zwiększają efektywność działania nadtlenku i korzystnie wpływają na właściwości wulkanizatów [12, 17, 20]. Koagentami są m.in. akrylany i metakrylany związków polihydroksylowych, substancje zawierające co najmniej dwie grupy winylowe, a także metakrylany oraz akrylany Zn i Mg [20, 35—37]. W przypadku tych ostatnich soli, obiecującą metodą jest ich synteza w matrycy elastomeru (*in situ*), w reakcji kwasu z tlenkiem (wodorotlenkiem) metalu, z utworzeniem cząstek o wymiarach rzędu nanometrów, działających jednocześnie jako koagent sieciowania i napełniacz wzmacniający [37, 38].

Do niekonwencjonalnego sieciowania elastomerów zawierających atomy lub grupy elektronodonorowe można wykorzystać kwasy Lewisa, np.  $ZnCl_2$  do sieciowania NBR. Prowadzi to do sieci zawierających poprzeczne wiązania kompleksowe z  $ZnCl_2$  jako rdzeniem i grupami -CN jako ligandami [39].

#### BADANIA WŁASNE

Nasz zespół zainteresował się niekonwencjonalnymi metodami sieciowania uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) — elastomeru specjalistycznego, obecnego na rynku od 1983 roku. Poszczególne typy HNBR różnią się między sobą zawartością związanego akrylonitrylu (34—43% mas. AN) oraz stopniem uwodornienia (94, 98 lub >99% mol.). Kauczuk ten wyróżnia się bardzo dobrą odpornością termiczną, chemiczną i na starzenie, znakomitą olejoodpornością i wytrzymałością mechaniczną oraz odpornością na zmęczenie i ścieranie [40—47].

HNBR o stopniu uwodornienia >99% sieciuje się nadtlenkami organicznymi [40, 46, 48] lub radiacyjnie [49—51]. Sieciowanie nadtlenkami wymaga prowadzenia postwulkanizacji, tj. dodatkowej obróbki cieplnej. Wydajność usieciowania HNBR nadtlenkami oraz właściwości wulkanizatów porównują koagenty [52, 53].

#### Obiekt i metodyka

Przedmiotem naszych badań były uwodornione (>99% mol.) HNBR firmy Bayer AG („Therban” 3407, 3907, 4307; odpowiednio 34, 39 i 43% mas. związanego AN). Zastosowane substancje pomocnicze to nadtlenek

kumylu (DCP), zasadowy węglan cynku [ZWC;  $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$ ], alliloamina, bezwodnik maleinowy,  $\text{CaCO}_3$  oraz kwas itakonowy. Prekursorami kwasów Lewisa były  $\text{ZnO}$  i chlorosulfonowane polietyleny (CSM) firmy DuPont („Hypalon” 45, 20, 40 i 30; 24—43% Cl; 1,0—1,4% siarki związanej w grupach  $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$ ). Monoalliloamid kwasu maleinowego (AMA,  $T_f = 387,7 \text{ K}$ ) syntetyzowaliśmy w reakcji bezwodnika maleinowego z alliloaminą.

Mieszanki sporządzaliśmy w typowy sposób. Wulkanizację mieszanek prowadziliśmy w warunkach wyznaczonych na podstawie pomiarów wulkametrycznych (wulkamet WG-02).

Właściwości mechaniczne wulkanizatów określaliśmy za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick, model 1435, zgodnie z PN-ISO 37:1998.

Widma IR błonek wulkanizatów grubości do  $20 \mu\text{m}$  rejestrowaliśmy za pomocą spektrometru „Bio-Rad FTS 175 C”.

Gęstość sieci przestrzennej wulkanizatów oznaczaliśmy na podstawie pomiarów pęcznienia równowagowego w wybranych rozpuszczalnikach ( $T = 298 \text{ K}$ ) oraz stałych elastyczności  $2C_1$  wg Mooney’a—Rivlina.

Morfologię próbek metodą SEM scharakteryzowaliśmy za pomocą mikroskopu elektronowego „Joels 35C”.

Do analizy metodą DMTA posłużyło urządzenie „DMTA Analyser Mk III”, firmy Rheometrics Inc.

### Nowy koagent sieciowania HNBR

W patentach [54—56] opisano zastosowanie akrylanów oraz metakrylanów  $\text{Zn}$  i  $\text{Mg}$ , syntetyzowanych *in*

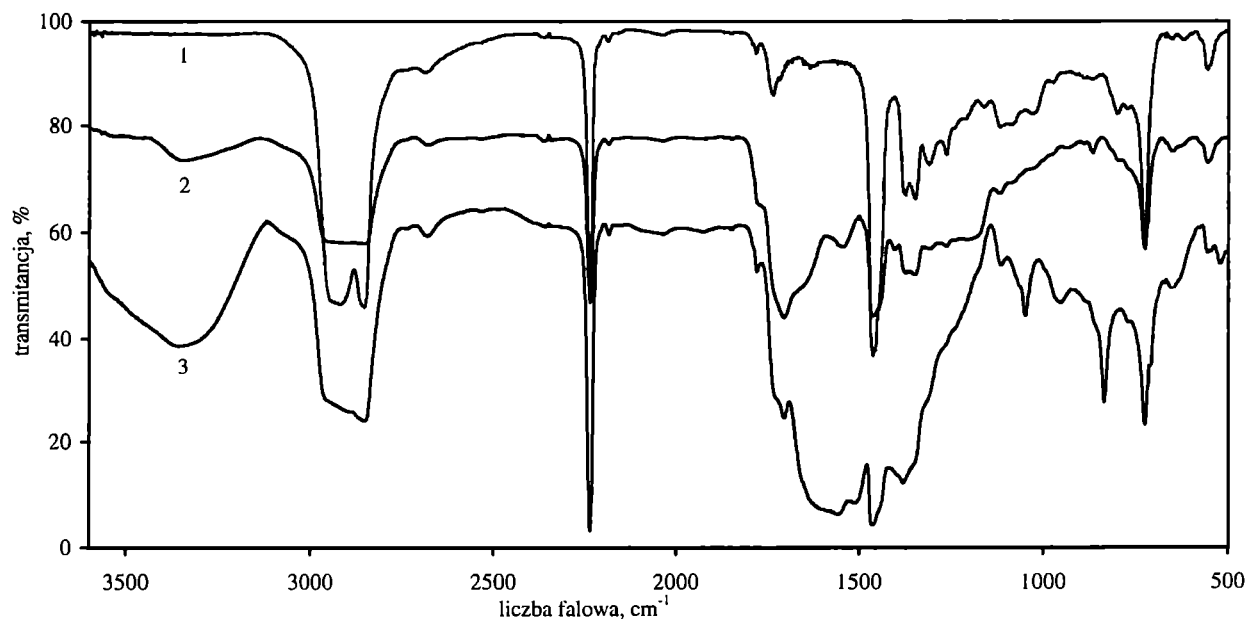
*situ* z kwasu i tlenku metalu, jako koagentów sieciowania HNBR nadtlenkami. Ze względu na lotność, korozyjne działanie i nieprzyjemny zapach kwasów, spo-

**T a b e l a 1.** Wpływ AMA na właściwości mieszanek HNBR przed i po usieciowaniu w temp. 433 K, w ciągu 45 min

**T a b l e 1.** Effect of AMA on HNBR properties, before and after crosslinking at temp. 433K for 45 min

Próbka	A1	A2	A3	A4	B1	B2
Sklad cz. mas.						
„Therban 3407”	100	100	100	100	100	100
DCP	3,6	3,6	3,6	3,6	1,8	1,8
AMA	—	6,0	6,0	6,0	—	2,0
ZWC	—	—	11,4	17,0	—	6,0
Sadza N330	—	—	—	—	40,0	40,0
Wyniki oznaczeń reometrycznych w temp. 433 K <sup>*)</sup>						
$t_{02}$ , s	118	121	92	87	130	150
$L_{min}$ , dNm	21,2	17,3	18,8	18,9	24,7	16,4
$\Delta L_{max}$ , dNm	75,1	79,3	86,1	87,2	26,2	42,4
Właściwości wulkanizatów <sup>*)</sup>						
$Q_v^{MEK}$ , ml/ml	4,18	3,30	2,97	3,03	9,20	5,52
$R_r$ , MPa	10,8	8,2	11,2	14,0	20,8	24,2
$\epsilon_r$ , %	590	415	390	560	550	550
$\epsilon_{tr}$	1,00	0,84	0,65	0,63	1,00	0,72
$T_g$ ( $E''_{max}$ ), K	246,5	250,1	252,5	—	—	—
$\text{tg} \delta_{max}$ (DMTA)	1,78	1,75	1,65	—	—	—

<sup>\*)</sup>  $t_{02}$  — czas podwulkanizacji,  $L_{min}$  — minimalny moment wulkametryczny,  $\Delta L_{max}$  — przyrost momentu wulkametrycznego,  $Q_v^{MEK}$  — pęcznienie równowagowe w ketonie metyloewoetylowym,  $R_r$  — wytrzymałość na rozciąganie,  $\epsilon_r$  — wydłużenie przy zerwaniu,  $\epsilon_{tr}$  — względne odkształcenie trwale po ścisnieniu (423 K/120 h),  $T_g$  — temperatura zeszklenia,  $\delta_{max}$  — maksymalny kąt stratności dynamicznej.



**Rys. 1.** Widma IR HNBR34 usieciowanego za pomocą 3,6 cz. DCP (1) bądź też za pomocą 3,6 cz. DCP w obecności 9 cz. AMA (2) lub w obecności 6 cz. AMA i 11,4 cz. ZWC (3); próbki oczyszczone metodą ekstrakcji

**Fig. 1.** IR spectra of HNBR34 crosslinked with 3.6 phr of DCP (1), 3.6 phr of DCP and 9 phr of AMA (2) or 3.6 phr of DCP, 6 phr of AMA and 11.4 phr of zinc basic carbonate (ZWC) (3). Samples purified by extraction

prawdopodobnie strukturę klastrów jonowych, związanych z polimerem. Świadczy o tym zmniejszenie (o ok. 20%) stopnia usieciowania kauczuku pod wpływem mieszanin toluen/pirydyna lub toluen/HCl, rozkładających wiązania jonowe  $-\text{COO}^{(-)(+)}\text{Zn}^{(+)(-)}\text{OOC}$  w klastrach.

Podobne zjawiska zaobserwowaliśmy stosując w obecności ZWC lub  $\text{CaCO}_3$  inne kwasy maleamidowe lub kwas itakonowy jako prekursorzy koagentów sieciowania. Efektywność działania takich mieszanin okazała się jednak znacznie mniejsza niż w przypadku zastosowania AMA w obecności ZWC.

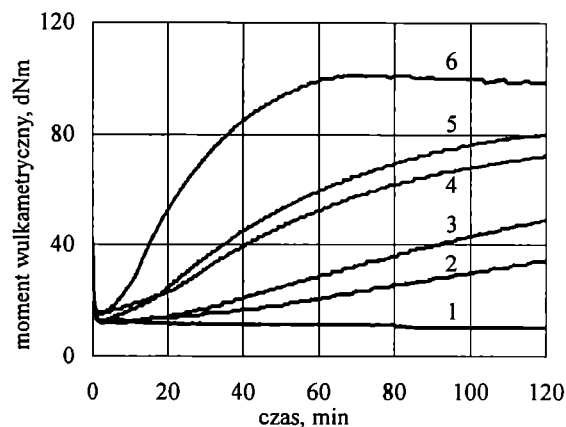
AMA stosowany samodzielnie lub w połączeniu z ZWC jest zatem nowym wielofunkcyjnie działającym składnikiem mieszanek zawierających HNBR. Zmniejsza on lepkość mieszanek podczas ich sporządzania i przetwarzania oraz jest koagentem sieciowania HNBR nadtlaniem. Ponadto zdyspergowana submikronowo sól Zn-AMA, powstająca *in situ* podczas ogrzewania mieszanin HNBR/AMA/ZWC i również działająca jako koagent sieciowania kauczuku nadtlaniem, stanowi napełniacz wzmacniający HNBR.

#### Sieciowanie HNBR za pomocą kwasu Lewisa generowanego *in situ*

Elastomery zawierające grupy elektronodonorowe można usieciować kwasami Lewisa [60]. W NBR usieciowanym  $\text{ZnCl}_2$  są obecne poprzeczne wiązania kompleksowe z  $\text{ZnCl}_2$  jako rdzeniem i grupami  $-\text{CN}$  jako ligandami [39]. Praktyczne wykorzystanie takiego sposobu sieciowania jest kłopotliwe, co wynika z dużej reaktywności kwasów Lewisa w temperaturze sporządzania i przetwarzania mieszanek kauczukowych oraz trudności z ich dyspergowaniem w kauczuku.

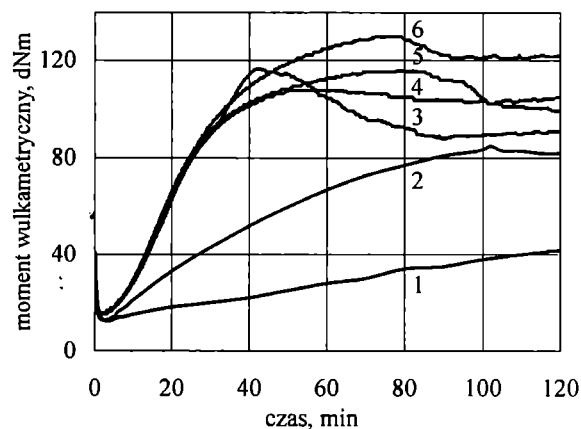
Omawiany, oryginalny sposób sieciowania HNBR polega na wykorzystaniu kwasu Lewisa generowanego *in situ*, w warunkach wykluczających jego powstawanie na etapie sporządzania i przetwarzania mieszanek [61, 62]. Jako prekursorzy kwasu Lewisa zastosowaliśmy CSM oraz wybrane tlenki metali.

Z badań wulkametrycznych wynika, że ogrzewaniu mieszaniny HNBR (34% mas. związanego AN, nazywany dalej HNBR34) z CSM (43% mas. związanego Cl, dalej okreśłany jako CSM43) w obecności ZnO towarzyszy sieciowanie. W układach zawierających 5 cz. ZnO na 100 cz. CSM43 przyrost momentu wulkametrycznego (stopnia usieciowania) oraz szybkość sieciowania HNBR rosną z zawartością CSM43 w układzie (rys. 3). Z punktu widzenia szybkości i stopnia usieciowania oraz braku wyraźnej rewersji (zmniejszenia stopnia wulkanizacji), optymalny stosunek HNBR34/CSM43 wynosi 90/10 — 85/15. W przypadku większej zawartości CSM43 obserwuje się rewersję. Badając mieszaninę HNBR34/CSM43 = 90/10, maksymalny przyrost momentu wulkametrycznego, akceptowalny czas i szerokie *plateau* wulkanizacji zaobserwowaliśmy wówczas, gdy stosunek



Rys. 3. Wpływ składu mieszaniny HNBR34/CSM43 na kinetykę jej sieciowania w temp. 443 K w obecności 5 cz. ZnO/100 cz. CSM; HNBR/CSM = 97,5/2,5 (1); 95/5 (2); 94/6 (3); 92,5/7,5 (4); 92/8 (5); 90/10 (6)

Fig. 3. Effect of the composition of HNBR34/CSM43 blends on the kinetics of crosslinking at temp. 443K, in the presence of 5 phr ZnO/100 phr CSM.; HNBR/CSM = 97.5/2.5 (1), 95/5 (2), 94/6 (3), 92.5/7.5 (4), 92/8 (5), 90/10 (6)

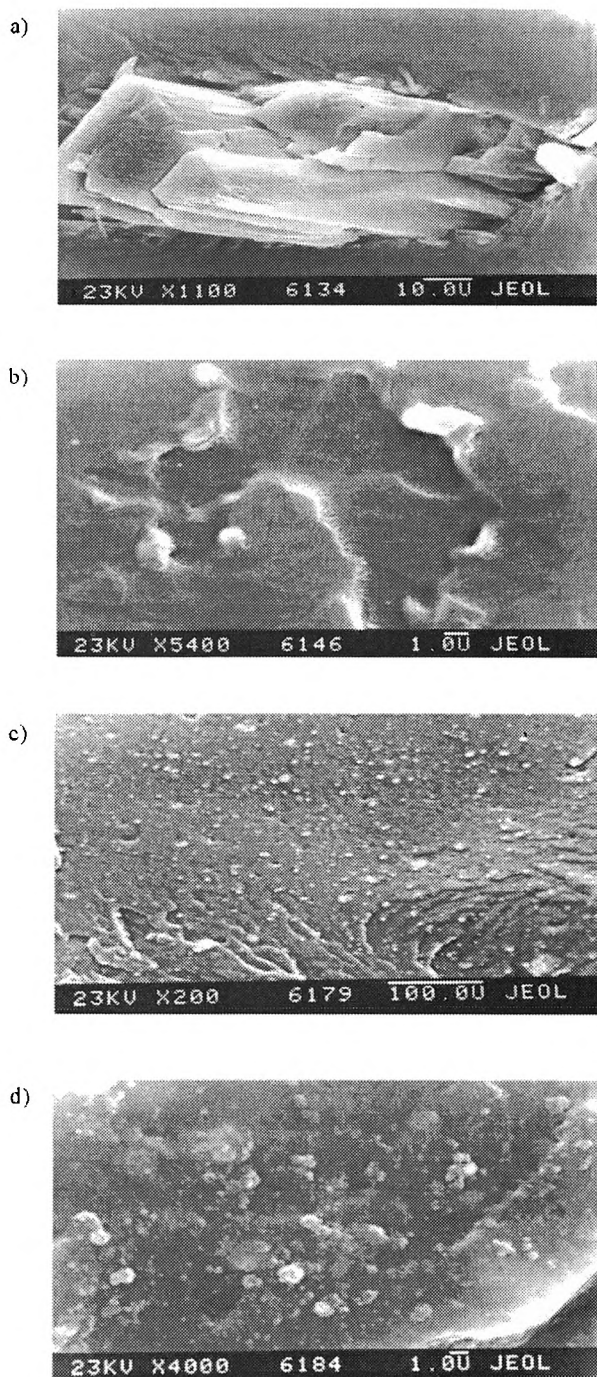


Rys. 4. Wpływ stosunku molowego  $[\text{ZnO}]/[-\text{SO}_2\text{Cl}]$  na kinetykę sieciowania mieszaniny HNBR34/CSM43 (90/10) w temp. 443 K; stosunek molowy  $[\text{ZnO}]/[-\text{SO}_2\text{Cl}]$ : 0 (1); 0,89 (2); 2,68 (3); 3,57 (3); 7,17 (6) i 14,34 (4)

Fig. 4. Effect of the molar ratio  $[\text{ZnO}]/[-\text{SO}_2\text{Cl}]$  on the crosslinking kinetics of HNBR34/CSM43 blend (90/10) at temp. 443K. Molar ratio  $[\text{ZnO}]/[-\text{SO}_2\text{Cl}]$ : 0 (1), 0.89 (2), 2.68 (5), 3.57 (3), 7.17 (6) and 14.34 (4)

$[\text{ZnO}]/[-\text{SO}_2\text{Cl}]$  mieścił się w przedziale 3,5—14,3 (por. rys. 4). Wyniki oznaczeń gęstości sieci (na podstawie wartości  $2C_1$  oraz pęcznienia w toluenie) korelują z pomiarami wulkametrycznymi (tabela 2).

Ogrzewanie mieszaniny HNBR34/CSM43 w obecności ZnO powoduje zmiany jej widma IR (rys. 5). W widmie IR mieszaniny HNBR34/CSM43 = 90/10, usieciowanej w warunkach stosunku  $[\text{ZnO}]/[-\text{SO}_2\text{Cl}] > 3,5$  (stosunek 7, 11 na rys. 5) pojawia się dodatkowe pasmo absorpcji przy  $2288 \text{ cm}^{-1}$ , które wg [39] jest związane z obecnością grup  $-\text{CN}$  (ligandów) kompleksowanych



Rys. 2. Fraktogramy SEM HNBR zawierającego 3 cz. AMA i 1,8 DCP przed (a) i po ogrzewaniu w ciągu 60 min w temp. 433 K (b) oraz HNBR zawierającego 6 cz. AMA, 1,8 cz. DCP i 34 cz. ZWC przed (c) i po ogrzewaniu w ciągu 60 min w temp. 433 K (d)

Fig. 2. SEM fractograms of HNBR containing 3 phr of AMA and 1.8 phr of DCP before (a) and after heating for 60 min at 433K (b), and HNBR containing 6 phr of AMA, 1.8 phr of DCP and 34 phr of ZWC before (c) and after heating for 60 min at 433K (d)

sób taki jest jednak kłopotliwy do stosowania w praktyce. Stwierdziliśmy, że do syntezy *in situ* soli metali nie-

nasyconych kwasów organicznych zamiast lotnego kwasu (met)akrylowego można z powodzeniem wykorzystać wspomniany już monoalliloamid kwasu maleinowego zawierający grupę karboksylową (AMA;  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ) [57—59].

Z pomiarów wulkametrycznych i innych oznaczeń (tabela 1) wynika, że AMA stosowany samodzielnie lub w połączeniu z ZWC i w obecności DCP powoduje następujące zjawiska:

— Zmniejsza lepkość mieszanek kauczukowych  $L_{\text{min}}$ , co świadczy o jego plastyfikującym działaniu w stosunku do HNBR, związanym z obecnością reszty allilowej.

— Zwiększa stopień usieciowania HNBR, co przejawia się większym przyrostem momentu wulkametrycznego  $\Delta L_{\text{max}}$  oraz mniejszymi wartościami pęcznienia w polarnym ketonie metyloctoetylowym ( $Q_v^{\text{MEK}}$ ).

— Zwiększa wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ), zmniejszając jednocześnie odkształcenie trwałe przy ściskaniu ( $\epsilon_r$ ) usieciowanego HNBR.

Korzystny efekt działania AMA i ZWC można zaobserwować także z zastosowaniem innych niż podane w tabeli 1 zawartości i wzajemnych udziałów składników mieszanki kauczukowej.

W widmach IR kauczuku usieciowanego za pomocą DCP w obecności AMA lub układu AMA/ZWC i oczyszczonego w wyniku ekstrakcji, pojawiają się nowe pasma absorpcji przy  $1540\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  ( $>\text{CO}$ ) i ok.  $3350\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}^{(-)}$ ) (rys. 1). AMA i utworzona sól Zn-AMA są zatem chemicznie związane z HNBR.

Wniosek ten potwierdzają przedstawione na rys. 2 badania morfologii mieszanek i wulkanizatów. AMA w nieusieciowanym HNBR jest zdyspergowany w postaci igieł średnicy ok.  $20\text{ }\mu\text{m}$  i długości kilkuset  $\mu\text{m}$ , o umiarkowanej tylko adhezji do kauczuku (widoczne wakuole na granicy faz HNBR z AMA, rys. 2a). Ogrzewanie mieszaniny HNBR/AMA/DCP przekształca igły AMA w formy globularne o wymiarach  $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ , o dobrej adhezji do polimeru (rys. 2b).

Podobne zmiany morfologii stwierdziliśmy w mieszaninach HNBR/AMA/ZWC/DCP. Obecne w mieszaninie ziarna ZWC o wymiarach  $5\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$  i o umiarkowanej adhezji do polimeru (wakuole na granicy faz) przekształcają się w wyniku ogrzewania i sieciowania mieszaniny nadtlaniem w kuliste cząstki o wymiarach submikronowych ( $<0,5\text{ }\mu\text{m}$  — na granicy rozdrobnienia nanoskopowego), o bardzo dobrej adhezji do polimeru (rys. 2c, 2d), natomiast ogrzewanie mieszanin HNBR/ZWC/DCP (bez AMA) nie zmienia wymiarów i kształtu ziaren ZWC. Oznacza to, że podczas ogrzewania mieszanin HNBR/ZWC/AMA powstają *in situ* cząstki Zn-AMA, działające jako koagent sieciowania i napelniając wzmacniający.

Z ilości substancji ekstrahowanych metanolem z usieciowanych za pomocą DCP mieszanin HNBR/AMA i HNBR/ZWC/AMA wynika, że  $>70\%$  AMA wiąże się chemicznie z HNBR. Powstające cząstki Zn-AMA mają

T a b e l a 2. Wpływ stosunku molowego [ZnO]/[-SO<sub>2</sub>Cl] w mieszaninie HNBR34/CSM43/ZnO na przyrost momentu wulkanometrycznego ( $\Delta L_{90}$ ), stałą elastyczności ( $2C_1$ ) oraz gęstość sieci  $n$  kauczuku usieciowanego w temp. 443 K; HNBR/CSM = 90/10

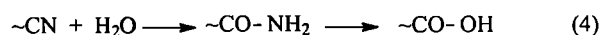
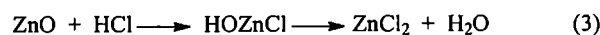
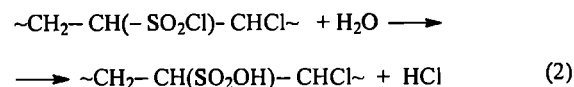
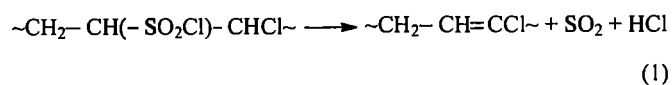
T a b l e 2. Effect of molar ratio of [ZnO]/[-SO<sub>2</sub>Cl] in HNBR34/CSM43/ZnO blends on the increase in vulcanometric torque ( $\Delta L_{90}$ ), elasticity constant ( $2C_1$ ) and network density ( $n$ ) of the rubber crosslinked at 443K; HNBR:CSM = 90:10

[ZnO]/[-SO <sub>2</sub> Cl] mol/mol	$\Delta L_{90}$ dNm	$2C_1$ MPa	$n^*)$ mol/kg	$n^{**})$ mol/kg
14,34	87	0,31	0,126	0,127
7,17	92	0,39	0,159	0,158
5,35	92	0,30	0,122	0,155
3,57	103	0,29	0,120	0,133
2,68	84	0,25	0,101	0,121
0,89	63	0,18	0,074	0,088

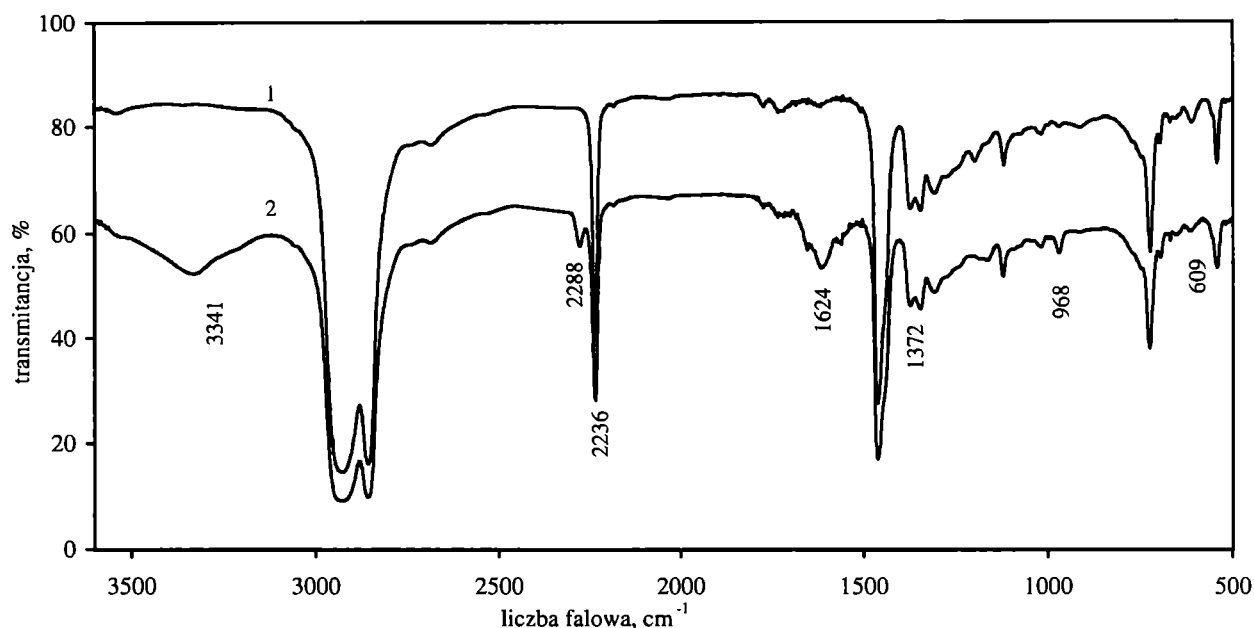
<sup>\*)</sup> Na podstawie stałej  $2C_1$ .

<sup>\*\*)</sup> Na podstawie pęcznienia równowagowego.

HCl (wynik dehydrohalogenacji CSM [64]), hydroliza grup -SO<sub>2</sub>Cl, powstawanie ZnCl<sub>2</sub> oraz katalizowana przez HCl hydroliza grup nitylowych:



Utworzone grupy amidowe (pasmo 3341 cm<sup>-1</sup>), a nawet karboksylowe (pasmo 1620—1654 cm<sup>-1</sup>), są zdolne do reakcji z grupą -SO<sub>2</sub>Cl, z utworzeniem mostków poprzecznych o budowie - $\dot{\text{C}}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{OC}-\dot{\text{C}}$ -. Nowe pasmo



Rys. 5. Widmo IR mieszaniny HNBR34/CSM43 (90/10) ogrzewanej w temp. 443K bez ZnO (1) lub w obecności 7,17 mola ZnO na mol -SO<sub>2</sub>Cl w CSM (2)

Fig. 5. IR spectrum of HNBR34/CSM43 blend (90/10) heated at temp. 443K without ZnO (1) or in the presence of 7.17 [ZnO]/[-SO<sub>2</sub>Cl] (mol/mol) in CSM (2)

przez ZnCl<sub>2</sub> (rdzeń). Pasma to nie występuje w widmie HNBR oraz w próbkach HNBR/CSM usieciowanych w warunkach mniejszej ilości ZnO względem grup -SO<sub>2</sub>Cl. Ponadto, w przypadku [ZnO]/[-SO<sub>2</sub>Cl] > 3,5 w widmach IR usieciowanych mieszanin HNBR/CSM/ZnO pojawiają się pasma absorpcji przy 3341, 1654, 1624 i 1561 cm<sup>-1</sup> (odpowiadające grupom >NH, >C=O i -OH), maleje natomiast intensywność pasm przy 1372 i 1172 cm<sup>-1</sup> (drżania walencyjne S-Cl w -SO<sub>2</sub>Cl) [63]. Grupy chlorosulfonowe CSM biorą zatem udział w sieciowaniu HNBR.

Sięciowanie HNBR w mieszaninach jest skomplikowanym procesem, a jego etapy stanowi powstawanie

przy 1624 cm<sup>-1</sup> o intensywności rosnącej ze wzrostem ilości ZnO w mieszaninie potwierdza taki schemat reakcji. Reakcjom tym towarzyszy zapewne addycja HCl do grupy -CN z utworzeniem chlorowodoru iminy, o czym świadczy słabe pasmo przy 1776 cm<sup>-1</sup>, przypisywane w [63] takim właśnie chlorowodorom.

Powstający ZnCl<sub>2</sub>, w wyniku kompleksowania grup -CN, tworzy ponadto wiązania poprzeczne. Rolę ZnCl<sub>2</sub> w sieciowaniu HNBR potwierdza też fakt, że wprowadzenie do mieszaniny HNBR/CSM/ZnO niewielkich ilości MgO (2—3 cz. mas. na 100 cz. mas. CSM), przekształcającego ZnCl<sub>2</sub> w MgCl<sub>2</sub> [64], wyraźnie zmniejsza stopień usieciowania.

Zaobserwowaliśmy również, że stopień usieciowania HNBR za pomocą układu CSM/ZnO zależy od rodzaju HNBR i CSM tworzących mieszaninę, zatem od zawartości ruchliwych atomów chloru grup  $-SO_2Cl$  w CSM i od zawartości grup nitrylowych w HNBR. W powstałej w taki sposób sieci przestrzennej występują wiązania poprzeczne o zróżnicowanej budowie, w tym kowalencyjne i kompleksowe. Istnienie tych ostatnich potwierdza zmniejszenie stopnia usieciowania próbek poddanych działaniu mieszaniny toluen/pirydyna, rozkładającej kompleksy o postulowanej budowie. Natomiast w sieciowaniu raczej nie biorą udziału obecne w niewielkiej ilości w HNBR wiązania  $>C=C<$ , czego jest dowodem brak zmiany intensywności pasma przy  $968\text{ cm}^{-1}$ .

#### PODSUMOWANIE

Wyniki naszych badań świadczą o możliwości niekonwencjonalnego sieciowania HNBR kwasem Lewisa generowanym *in situ* w reakcji odpowiednio dobranych prekursorów lub przy użyciu generowanej *in situ* soli cynkowej monoalliloamidu kwasu maleinowego (Zn-AMA). Sól ta, o submikronowym rozdrobnieniu, powstaje podczas ogrzewania mieszaniny HNBR/AMA/ZWC i działa jako wielofunkcyjny składnik mieszanki kauczukowej, w tym jako koagencja sieciowania kauczuku nadtlakiem. Usieciowany w niekonwencjonalny sposób HNBR charakteryzuje się siecią przestrzenną o nietypowych wiązaniach poprzecznych. Dostępność i prosta synteza substancji wyjściowych jest dodatkową zaletą zaproponowanych nowych metod sieciowania HNBR. Wyniki badań wstępnych wskazują na możliwość wykorzystania tych metod do sieciowania również innych elastomerów.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego 4 TO8E 051 22, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

#### LITERATURA

- [1] Lüpfer S.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, 42, 16. [2] Seeberger D., Raabe G.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, 42, 27. [3] Streit G.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, 42, 289. [4] Liekefeld R., Schuster R. H., Wunsch G.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1991, 44, 514. [5] Chasar D. W., Matheny P. D.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1993, 46, 462. [6] Graf H. -J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1993, 46, 486. [7] Herrmann J., Schuster R. H.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1993, 46, 563. [8] Loadman M. J. R.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1994, 47, 207. [9] Czech-Scharif-Afschar K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1996, 49, 375. [10] Saville B., Watson A. A.: *Rubber Chem. Technol.* 1967, 40, 100. [11] Moore C. G., Trego B. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1961, 5, 299; 1964, 8, 581. [12] 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, San Diego 1994; *Rubber Chem. Technol.* 1995, 68, 351. [13] Campbell D. S.: *Rubber Chem. Technol.* 1971, 44, 771. [14] Parks C. R., Lorenz O.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 1963, 2, 279. [15] Barnard D., Cain M. F., Cunneen J. I., Hauseman T. H.: *Rubber Chem. Technol.* 1972, 45, 381. [16] Rzymiski W. M., Ruciński J.: *Proc. Intern. Rubber Conf. Kiev* 1978, A22. [17] Byron H.: „Sulfur Cure Systems”, rozdz. 15. w pracy zbiorowej: „Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance” (red. Dick J. S.), Hanser Publishers, Monachium 2001; por. *Polimery* 2002, 47, 462. [18] Rzymiski W. M.: *Polimery* 2001, 46, 100; *Intern. Polym. Sci. Technol.* 2001, 28, T78. [19] van der Meer S.: *Rev. Gen. Cauch. Plast.* 1943, 20, 230. [20] Dłużeski P. R.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, 74, 451. [21] Rehner J., Flory P. J.: *Rubber Chem. Technol.* 1946, 19, 900. [22] Kovacic P., Hein P. W.: *Rubber Chem. Technol.* 1962, 35, 528. [23] Skinner T. D., Watson A. A.: *Rubber Age* 1967, 99, nr 11, 76 i nr 12, 69. [24] Dunn J. R.: „Carboxylated Rubber”, rozdz. 15. w pracy zbiorowej: „Handbook of Elastomers. New Development and Technology” (red. Bhowmick A. K., Stephens H.), Marcel Dekker, Inc., Nowy Jork 1988. [25] Antony P., De S. K.: *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 2001, C41, 41. [26] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1999, 44, 505. [27] Brown H. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1963, 36, 931. [28] MacKnight W. J., Lundberg R. D.: *Rubber Chem. Technol.* 1984, 57, 652. [29] Antony P., De S. K., Peiffer D. G.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, 72, 449. [30] De S. K.: *Adv. Polym. Blends Alloys Technol.* 1993, 4, 112. [31] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1994, 39, 422. [32] Rzymiski W. M., Srogosz A.: w pracy zbiorowej: „Structure-Physical Properties Relationships of Block Copolymers and Polymer Blends” (red. Rosłaniec Z., El Frey M.), Techn. Univ. Szczecin Press, Szczecin 1997, str. 90—93, 94—97. [33] Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Proc. Intern. Rubber Conf., Kuala Lumpur* 1997, str. 1094—1101. [34] Rzymiski W. M.: *Proc. 7<sup>th</sup> Intern. Symp., Zlin* 1998, str. 51—57. [35] Endstra W. C.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1990, 43, 790. [36] Dikland H. G., Ruardy T., van der Does L., Banties A.: *Rubber Chem. Technol.* 1993, 66, 93. [37] Nagata N., Sato T., Fuji T., Saito Y.: *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 1994, 53, 103. [38] Yuan Z., Peng Z., Zhang Yo., Zhang Yi.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 2740. [39] Zaborski M., Ślusarski L.: *Polimery* 1994, 39, 308. [40] Thömer J., Marwede G., Buding H.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1983, 36, 269. [41] Mirza J., Schön N., Thörmer J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1986, 39, 615. [42] Nakagawa T., Oyama M., Yagishita S., Todani Y.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, 42, 395. [43] Mezger M., Eisele U., Rohde E.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1991, 44, 341. [44] Kube O.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1998, 51, 242. [45] Kube O., Sandland N., Nakajima K., Wood M., Aimura Y.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1998, 51, 670. [46] Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Elastomery* 1996, 1, nr 1, 11. [47] Rzymiski W. M., Wolska B.: „HNBR — materiał Hi-Tech. Budowa, właściwości, zastosowanie” w pracy zbiorowej: „Materiały polimerowe i ich

przetwórstwo" (red. Koszkul J.), Wydawnictwo Polit. Częstochowskiej, Częstochowa 2000, str. 41—50. [48] Rzymiski W. M., Jentzsch J.: *Plaste Kautsch.* 1992, 39, 269. [49] Zhao W., Yu L., Zhong X., Zhang Y., Sun J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 54, 1199. [50] Bik J., Głuszewski W., Rzymiski W. M., Zagórski Z. P.: „Radiacyjne sieciowanie uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego” w pracy zbiorowej: „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych” (red. Koszkul J.), Wydawnictwo Polit. Częstochowskiej, Częstochowa 2002, str. 298—306.

[51] Bik J., Głuszewski W., Rzymiski W. M., Zagórski Z. P.: 10<sup>th</sup> „Tihany” Symposium on Radiation Chemistry, Sopron 2002, P54. [52] Recchio J. M., Bradford W. G.: *Rubber World* 1995, 213, nr 2, 29. [53] Bekendam G.: Proc. Intern. Conf. RubberChem’99, Antwerpia 1999, Paper 15. [54] *Pat. europ.* 487 397 (1992); wg CA 1992, 117,

71 487. [55] *Pat. kanadyjski* 2 068 924 (1993); wg CA 1993, 119, 51 154. [56] *Pat. jap.* 437 (1998); wg CA 1998, 130, 268 437. [57] *Polskie zgłosz. pat.* P-344 603 (2000). [58] Rzymiski W. M., Wolska B., Balicki T., Janik A.: Intern. Fachtagung „Polymerwerkstoffe ’2002”, Halle (Saale) 2002, plakat 73—74. [59] Rzymiski W. M., Wolska B., Balicki T.: *Macromol. Symp.* (w druku). [60] Dontsov A. A.: „Processy strukturirovaniya elastomerov”, Khimiya, Moskwa 1978, str. 148—160.

[61] *Polskie zgłosz. pat.* P-331 111 (1999). [62] Rzymiski W. M., Wolska B.: *Prac. Nauk. Inst. Technol. Org. i Tw. Sztucz. Polit. Wrocławskiej, Seria Konferencja 2001*, 23, 178. [63] Szafran M., Dega-Szafran Z.: „Określanie struktury związków organicznych metodami spektroskopowymi”, PWN, Warszawa 1988. [64] Maynard J. T., Johnson P. R.: *Rubber Chem. Technol.* 1963, 36, 882 i 963.