

MARIAN ZABORSKI¹⁾, MAGDALENA OWCZAREK¹⁾,
TADEUSZ PARYJCZAK²⁾, ANNA KAŻMIERCZAK²⁾

Właściwości karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego usieciowanego za pomocą układu ZnO/SiO₂

PROPERTIES OF ZnO/SiO₂ CROSS-LINKED BUTADIENE-ACRYLONITRILE RUBBER

Summary — Properties of novel core-shell elastomer filler were investigated. The filler comprised precipitated silica with zinc oxide surface modification (ZnO/SiO₂) and was characterized by different surface properties, rheological properties on suspending in paraffin oil and oil number (dibutyl phthalate adsorption) as compared with unmodified silica. The ZnO/SiO₂ systems (containing up to 20% ZnO) were used to fill and cross-link a carboxylated butadiene-acrylonitrile rubber (XNBR). Zinc oxide alone proved to be a less effective crosslinking agent as compared with ZnO modified silica. Vulcanizates received using the ZnO/SiO₂ systems contained unconventional cross-link nodes disintegrating under ethylenediamine, chloroform and acetic acid treatment. IR spectra confirmed presence of interactions between rubber carboxyl groups and the crosslinking/filler systems investigated. Physical relaxation at ambient temperature confirmed influence of non-covalent cross-links on stress dissipation in the vulcanizate. DMTA showed existence of a second maximum related with presence of ion cross-links in vulcanizates containing the modified silica. Elastomers cross-linked with the ZnO/SiO₂ system had better mechanical properties than those cross-linked with dicumyl peroxide (Table 5).

Key words: core-shell fillers, zinc oxide modified silica, butadiene-acrylonitrile rubber, unconventional cross-link nodes, mechanical properties, stress relaxation.

Tlenek cynku jest jednym z podstawowych składników mieszanek elastomerowych, pełniącym przede wszystkim rolę aktywatora przyspieszaczy wchodzących w skład siarkowych zespołów sieciujących [1, 2]. ZnO, z udziałem kwasu stearynowego, tworzy mianowicie z substancjami sieciującymi połączenia koordynacyjne, które katalizują różne reakcje chemiczne; dzięki temu zwiększa się ilość związanej siarki oraz wydajność usieciowania elastomerów [3, 4].

Tlenek cynku może też być stosowany jako substancja sieciująca kauczuki syntetyczne zawierające grupy funkcyjne reaktywne wobec tlenku metalu, czyli kauczuki takie jak np. polichloropren lub chlorosulfonowany polietylen. Przykładem może być także karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (XNBR) — występujące w nim grupy funkcyjne reagują z tlenka-

mi metali, co prowadzi do utworzenia soli [5]. Tlenek cynku może być również substancją zobojętniającą grupy karboksylowe w kauczuku etylenowo-propylenowym, zmodyfikowanym na przykład maleinianem monoallilowym [6]. Powstające tu wiązania poprzeczne nie mają charakteru wiązań kowalencyjnych, lecz są jonowymi węzłami sieci, odpowiedzialnymi za rozpraszanie naprężeń krytycznych i polepszenie właściwości mechanicznych wulkanizatów [7–9].

Tlenek cynku jest napełniaczem dobrze przewodzącym ciepło, ale niezbyt chętnie stosowanym w mieszanekach gumowych ze względu na dużą gęstość, złą dyspergowalność w kauczuku i trudności technologiczne występujące podczas sporządzania kompozycji polimerowych; wadę stanowi też jego wysoka cena.

ZnO charakteryzuje się dużym współczynnikiem załamania światła i dlatego stosuje się go m.in. do gumy jako biały pigment [1].

Ze względu na różnorodność możliwości zastosowania tlenku cynku oraz tendencje do częściowego zastępowania sadzy napełniaczami mineralnymi [10], podjęliśmy

¹⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Polimerów, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź.

²⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź.

próby zbadania wpływu, jaki na właściwości wulkanizatów wywiera nowy rodzaj otrzymanego przez nas jasnego napelnacza o budowie „jądro-powłoka”, czyli układu ZnO/SiO₂, który mógłby być jednocześnie substancją sieciującą wybrane polimery [11, 12].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Stosowaliśmy karboksylowany kauczuk butadieno-akrylonitrylowy XNBR („Krynac X7,5”) produkcji firmy Bayer, zawierający 6,6 części masowych grup karboksylowych i 27,9 części masowych merów akrylonitrylu. Jego lepkość wg Mooney’a ML(1+4) wynosiła 50, a gęstość 0,99 g/cm³. Używaliśmy krzemionki strącanej „Zeosil 175 MP” firmy Rhone Poulenc de Decines oraz tejże krzemionki modyfikowanej tlenkiem cynku, osadzoną na jej powierzchni z roztworu azotanu cynku (ZnO/SiO₂). Otrzymany w ten sposób produkt poddawaliśmy w ciągu 4–4,5 h kalcynacji w temp. 450°C. Metodę opisano dokładnie w artykule [11]. Producentem bieli cynkowej była Huta Będzin.

Badane mieszanki gumowe zawierały następujące ilości składników: XNBR — 100 cz. mas., DCP (nadtlenek dikumylu) — 0,7 cz. mas., ZnO — od 0 do 6 cz. mas., SiO₂ — od 0 do 30 cz. mas., ZnO/SiO₂ — od 0 do 30 cz. mas.

Przygotowanie próbek

Mieszanki sporządzaliśmy za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców $D = 200$ mm i $L = 450$ mm. Temperatura walców mieściła się w przedziale 300–310 K (27–37°C). Prędkość obrotowa przedniego walca wynosiła 20 obr./min (frykcja 1,1). Wstępne uplastycznianie kauczuku trwało 4 minuty, po czym dodawaliśmy pozostałe składniki. Z mieszanek uzyskiwaliśmy arkusze grubości 6–8 mm, które przechowywano w temp. 275–279 K (2–6°C). Wulkanizację mieszanek gumowych prowadziliśmy w ciągu 30 minut w temp. 433 K w stalowych formach umieszczonych między półkami prasy elektrycznej.

Metodyka badań

Właściwości powierzchniowe stosowanych napelnaczy określiliśmy za pomocą inwersyjnej chromatografii gazowej w warunkach nieskończonego małego stężenia sond (aparatury firmy Perkin—Elmer wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny bardzo dużej czułości). Metoda postępowania oraz sposób obliczania energii powierzchniowej były zgodne z procedurą opisaną w literaturze [13].

Oznaczaliśmy adsorpcję ftalanu dibutyloвого na powierzchni stosowanych napelnaczy, czyli ich liczbę olejową. Metoda ta opiera się na pomiarach zmian momen-

tu obrotowego podczas mieszania badanego napelnacza z ftalanem dibutylowym (DIN ISO 787/5). Wykorzystywaliśmy do tego celu aparat „Plasti-Corder” zaostrzony w biurę automatyczną.

Lepkość dynamiczną zawieszin napelnaczy w oleju parafinowym mierzyliśmy za pomocą wiskozymetru rotacyjnego „Rheotest RV”.

Zdjęcia mikroskopowe przełamów w ciekłym azocie wybranych wulkanizatów wykonaliśmy za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL typ 35C.

Gęstość usieciowania wulkanizatów obliczaliśmy na podstawie pomiarów ich pęcznienia równowagowego w toluenie, toluenie z dodatkiem etylenodiaminy, chloroformie i chloroformie z dodatkiem kwasu octowego. Z równania wg [14]:

$$\mu = \mu_0 + \beta V_r \quad (1)$$

gdzie: V_r — odwrotność pęcznienia równowagowego, μ_0 — parametr oddziaływania elastomer-rozpuszczalnik gdy $V_r = 0$, β — współczynnik kierunkowy prostej opisującej zależność $\mu = f(V_r)$

wyznaczyliśmy wartości parametrów oddziaływań elastomer-rozpuszczalnik, μ (toluene $\beta = 0,4341$, $\mu_0 = 0,4132$; toluen z dodatkiem etylenodiaminy $\beta = 0,5216$, $\mu_0 = 0,3537$; chloroform $\beta = 1,671$, $\mu_0 = 0,0707$ oraz chloroform z dodatkiem kwasu octowego $\beta = 1,9354$, $\mu_0 = 0,0298$). W tym celu obliczyliśmy gęstość usieciowania wulkanizatów nadtlenkowych metodą pomiaru modułu równowagowego (XNBR — 100 cz. mas., DCP — od 0,35 do 2,1 cz. mas.), a następnie zmierzaliśmy pęcznienie równowagowe wulkanizatów w różnych rozpuszczalnikach i ze wzoru Flory’ego—Rehnera [14] obliczaliśmy wartości parametru μ .

Właściwości mechaniczne wulkanizatów określiliśmy za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick, model 1435, połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem, stosując próbki wiósełkowe typu 3 (zgodnie z normą PN-ISO 37:1998).

Aparaturę tę posłużył także do zbadania procesu relaksacji mechanicznej wulkanizatów. W trakcie pomiarów rejestrowaliśmy w ciągu 30 minut zmiany naprężenia próbek o 300-proc. wydłużeniu wstępnym. Szybkość relaksacji (n) obliczaliśmy na podstawie zależności empirycznej [15]:

$$\sigma = K \cdot t^{-n} \quad (2)$$

gdzie: σ — naprężenie, t — czas pomiaru, K — stała.

Do termicznej analizy dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) wykorzystaliśmy aparat typu DMA 2980 firmy TA Instruments w warunkach podwójnego zginania (częstotliwość 3 Hz, szybkość ogrzewania 2°C/min).

Zarejestrowaliśmy również widma IR elastomerów oraz krzemionek za pomocą spektrometru „BIO RAD FTS 175 C”, stosując metody całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR) lub spektroskopii fotoakustycznej (PAS).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zbadaliśmy właściwości powierzchniowe krzemionki „Zeosil 175 MP” oraz wybranych układów ZnO/SiO₂; uzyskane wyniki zawiera tabela 1. Zmodyfikowanie powierzchni napełniacza krzemionkowego tlenkiem cynku spowodowało wyraźne zmniejszenie powierzchni właściwej krzemionek oraz składowej dyspersyjnej w porównaniu z krzemionką niemodyfikowaną. W miarę wzrostu zawartości ZnO powierzchnia krzemionki staje się bardziej nierównomierna, czego dowodem są większe wartości indeksu morfologicznego napełniacza ZnO/SiO₂ niż odpowiednie wartości niemodyfikowanego „Zeosilu”. Tlenek cynku tworzy skupiska na powierzchni krzemionki [11]. W przypadku krzemionek zawierających 1% i 8% ZnO, wartości *Im* zwiększały się ze wzrostem stężenia tlenku metalu na powierzchni krzemionki. Mniejsze wartości tego indeksu krzemionki zawierającej 20% mas. ZnO wskazują natomiast, że modyfikator prawdopodobnie utworzył w tym przypadku bardziej jednorodną warstwę na powierzchni „Zeosilu”.

Tabela 1. Właściwości powierzchniowe w temp. 373 K (100°C) krzemionki wyjściowej i różniących się zawartością tlenku cynku układów ZnO/SiO₂

Tabela 1. Surface properties of initial silica and modified ZnO/SiO₂ systems with different ZnO contents at 373 K (100°C)

Napełniacz	Powierzchnia właściwa m ² /g [11]	Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej, mJ/m ²	<i>Im</i> ¹⁾	<i>Im</i> ²⁾
„Zeosil 175 MP”	142,8	56,60	1,31	1,38
1% ZnO/SiO ₂	105,5	33,98	1,50	1,60
8% ZnO/SiO ₂	118,9	38,87	1,54	1,53
20% ZnO/SiO ₂	69,3	38,20	1,36	1,40

¹⁾ *Im* — indeks morfologiczny zdefiniowany jako stosunek objętości retencyjnej alkanu liniowego (oktanu) do rozgałęzionego [2,3,4-trimetylopentanu lub ²⁾ 2,5-dimetyloheksanu]

Tabela 2. Wartość adsorpcji ftalanu dibutyłowego (DBP) na powierzchni napełniaczy w temperaturze pokojowej

Tabela 2. Dibutyl phthalate (DBP) adsorption on filler surface at room temperature

Napełniacz	Adsorpcja DBP g/100 g napełniacza
„Zeosil 175 MP”	200
1% ZnO/SiO ₂	194
4% ZnO/SiO ₂	205
8% ZnO/SiO ₂	209
12% ZnO/SiO ₂	164

Wyniki badania adsorpcji ftalanu dibutyłowego na powierzchni stosowanych napełniaczy zawiera tabela 2. Osadzenie ZnO na powierzchni krzemionki w ilości zaledwie 1% zmniejszyło adsorpcję DBP, jednak wzrost stężenia tlenku metalu do 8% przyczynił się do jej

zwiększenia. Po przekroczeniu tej zawartości następuje spadek adsorpcji DBA. Wartość ta oczywiście zależy bezpośrednio od struktury napełniacza, stopnia jego porowatości oraz powierzchni właściwej. Ze wzrostem ilości ZnO zmniejszyła się, jak wspomniano, powierzchnia właściwa napełniacza, ale wzrosła chropowatość powierzchni, której maksymalna wartość odpowiada zawartości ZnO wynoszącej 8%. Z tego powodu również krzemionka zawierająca tę ilość ZnO ma największą liczbę olejową spośród badanych napełniaczy.

Tabela 3. Parametry reologiczne¹⁾ zawiesin napełniaczy w oleju parafinowym w temperaturze pokojowej

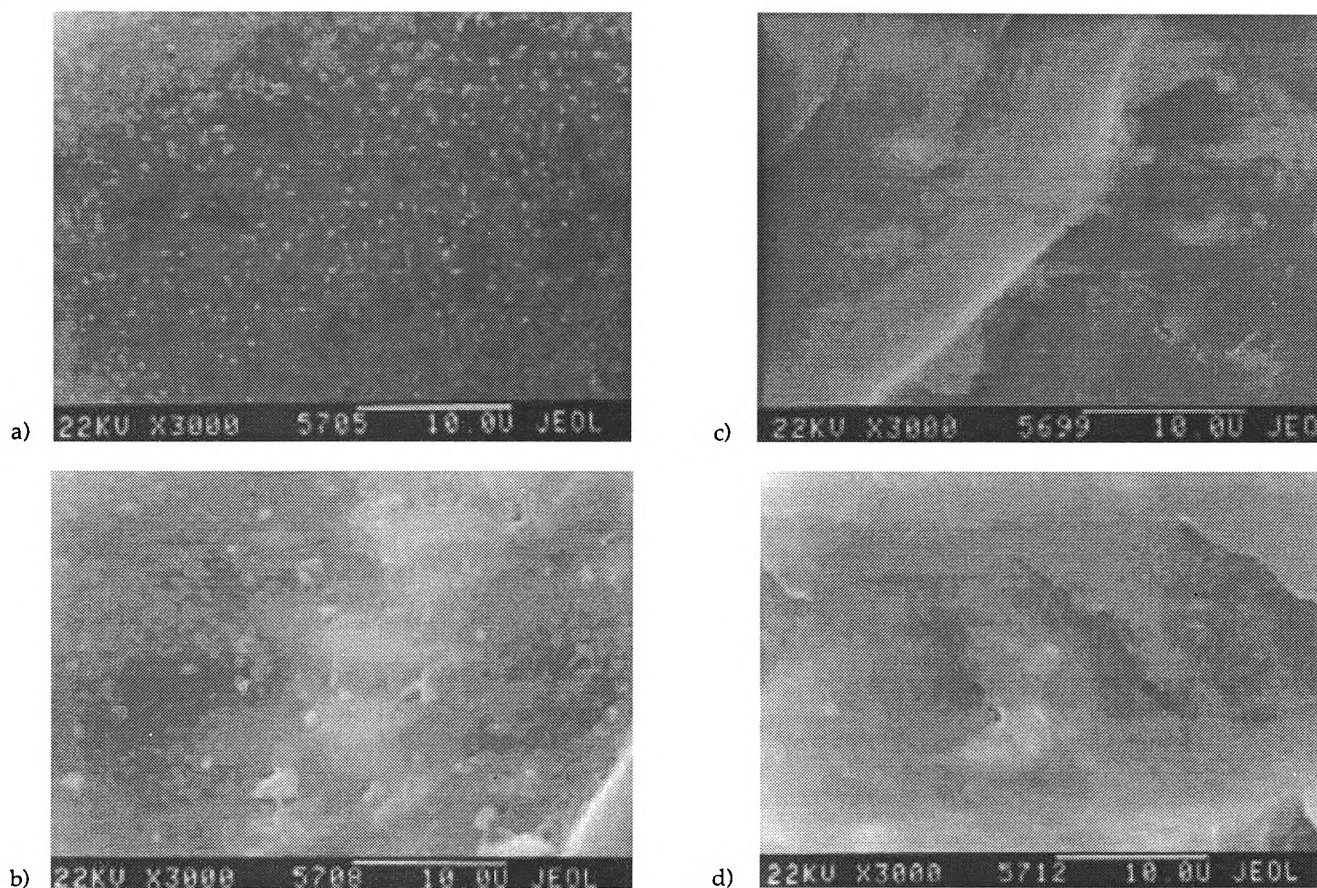
Tabela 3. Rheological properties of filler suspensions in paraffin oil at room temperature

Napełniacz	ϕ_{ef}	ϕ_{ef}/ϕ_{rzecz}	<i>m</i>	<i>k</i> , Pa · s
SiO ₂	0,295	8,43	0,420	129,3
1% ZnO/SiO ₂	0,173	4,92	0,617	29,0
4% ZnO/SiO ₂	0,226	6,65	0,638	27,9
8% ZnO/SiO ₂	0,185	5,61	0,930	9,9
12% ZnO/SiO ₂	0,196	6,12	0,840	8,2
20% ZnO/SiO ₂	0,173	5,41	0,930	7,5
ZnO	0,040	2,86	0,833	4,9

¹⁾ ϕ_{ef}/ϕ_{rzecz} — stosunek efektywnego udziału objętościowego napełniacza do jego udziału rzeczywistego w badanym układzie; *m*, *k* — parametry równania Ostwalda de Waele [13].

W tabeli 3 przedstawiliśmy dane dotyczące charakterystyki reologicznej zawiesin omawianego rodzaju napełniaczy w oleju parafinowym w temperaturze pokojowej. Rzeczywisty udział objętościowy napełniacza w badanych układach wynosił 3,5% w przypadku krzemionki i 1,4% w przypadku ZnO. Efektywny udział objętościowy napełniacza ϕ_{ef} jest najmniejszy w przypadku samego tlenku cynku, a największy — w przypadku krzemionki wyjściowej. Modyfikacja krzemionki tlenkiem metalu powodowała więc zmniejszenie wartości tego parametru. Lepkość zawiesin w warunkach szybkości ścinania równej 1 s⁻¹, czyli wartość parametru *k*, malała ze wzrostem ilości modyfikatora osadzonego na krzemionce. Jest to przejaw wpływu ZnO na powierzchnię właściwą krzemionki i zmniejszenia tendencji napełniacza o budowie „jądro-powłoka” do tworzenia własnej struktury w ośrodku elastomerowym. Żadna z badanych zawiesin nie zachowywała się jak ciecz newtonowska, o czym świadczą wartości parametru *m*. Wszystkie omawiane układy były rozrzedzane ścinaniem (*m* < 1).

Wyniki badania wulkanizatów za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wskazują, że ze wzrostem zawartości tlenku cynku na powierzchni modyfikowanej krzemionki pogarszało się zdyspergowanie napełniacza w ośrodku elastomerowym. W matrycy polimerowej są widoczne aglomeraty cząstek napełniacza (rys. 1); wymiary tych aglomeratów zmieniają się od 0,6 μm, gdy stężenie tlenku wynosi 1%, przez 0,9 μm w przypadku elastomeru zawierającego 8% ZnO i 1,1 μm



Rys. 1. Zdjęcia mikroskopowe SEM przelomów w ciekłym azocie wulkanizatów XNBR zawierających modyfikowaną krzemionkę: a) 1% ZnO/SiO₂, b) 8% ZnO/SiO₂, c) 12% ZnO/SiO₂, d) 20% ZnO/SiO₂

Fig. 1. SEM images of modified silica containing XNBR vulcanizate fractures in liquid nitrogen: a) 1% ZnO/SiO₂ b) 8% ZnO/SiO₂, c) 12% ZnO/SiO₂, d) 20% ZnO/SiO₂

w przypadku 12% ZnO do 1,2 μm w odniesieniu do krzemionki zmodyfikowanej 20% tlenku metalu.

Gęstość usieciowania wulkanizatów oraz stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem działania roztworu etylenodiaminy w toluenie i chloroformu określaliśmy na podstawie ich pęcznienia równowagowe-

go w różnych rozpuszczalnikach (tabela 4). Różnice gęstości usieciowania nadtlakiem organicznym (DCP) obliczone na podstawie pęcznienia równowagowego w toluenie i chloroformie były nieznaczne. Także etylenodiamina nie powodowała dużych zmian gęstości usieciowania. Pod jej wpływem nie zmieniło się również pęcz-

Tabela 4. Gęstość usieciowania wulkanizatów XNBR^{*)}
Table 4. Crosslink density of XNBR vulcanizates

Substancja sieciująca	V_{tol} mol/cm ³ · 10 ⁵	V_{chlor} mol/cm ³ · 10 ⁵	ΔV_{am} mol/cm ³ · 10 ⁵	$\Delta V_{am}/V_{tol}$ %	ΔV_{chlor} mol/cm ³ · 10 ⁵	$\Delta V_{am}/V_{tol}$ %	Wydajność usieciowania
DCP	7,703	7,202	0,332	4,3	0,501	6,5	2,96
DCP + SiO ₂	13,067	13,109	2,550	19,5	-0,042	0,3	5,03
ZnO	3,914	2,989	0,407	10,4	0,925	23,6	5,29 · 10 ⁻²
ZnO + SiO ₂	5,108	4,761	1,262	24,7	0,347	6,8	6,90 · 10 ⁻²
1% ZnO/SiO ₂	3,547	2,454	1,061	29,9	0,404	9,9	9,57 · 10 ⁻²
4% ZnO/SiO ₂	3,776	3,269	1,209	32,0	0,507	13,4	25,49 · 10 ⁻²
8% ZnO/SiO ₂	4,080	3,676	1,549	38,0	1,093	30,8	13,77 · 10 ⁻²
12% ZnO/SiO ₂	5,682	3,236	2,233	39,3	2,446	43,0	12,80 · 10 ⁻²
20% ZnO/SiO ₂	7,209	3,169	3,323	46,1	4,040	56,0	9,73 · 10 ⁻²

^{*)} V_{tol} , V_{chlor} — gęstość usieciowania obliczona z pęcznienia równowagowego, odpowiednio, w toluenie lub chloroformie; ΔV_{am} , ΔV_{chlor} — stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem działania, odpowiednio, etylenodiaminy lub chloroformu; $\Delta V_{am}/V_{tol}$, $\Delta V_{chlor}/V_{tol}$ — procentowe stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem działania, odpowiednio, etylenodiaminy lub chloroformu; wydajność usieciowania — obliczona jako stosunek stężenia węzłów sieci elastomeru do zawartości molowej substancji sieciującej.

nienie równowagowe wulkanizatów nadtlenkowych. Gęstość usieciowania wulkanizatów zawierających krzemionkę lub tlenek cynku obliczona na podstawie pęcznienia równowagowego w toluenie była większa niż obliczona z pęcznienia w toluenie z dodatkiem etylenodiaminy lub w chloroformie. Można zatem przypuszczać, że chloroform, który wykazuje charakter akceptorowy (liczba donorowa $DN = 0$, liczba akceptorowa $AN = 27,1$ [16]) powoduje rozkład agregacyjnych lub adsorpcyjnych węzłów sieci, nie zmienia natomiast gęstości usieciowania wulkanizatów nadtlenkowych.

Krzemionka powodowała wzrost gęstości usieciowania elastomerów usieciowanych za pomocą DCP, gdyż prawdopodobnie zapobiega ona jonowemu rozkładowi nadtlenu dikumylu pod wpływem grup karboksylowych elastomeru; jej obecność prowadziła również do wzrostu gęstości usieciowania wulkanizatów zawierających ZnO.

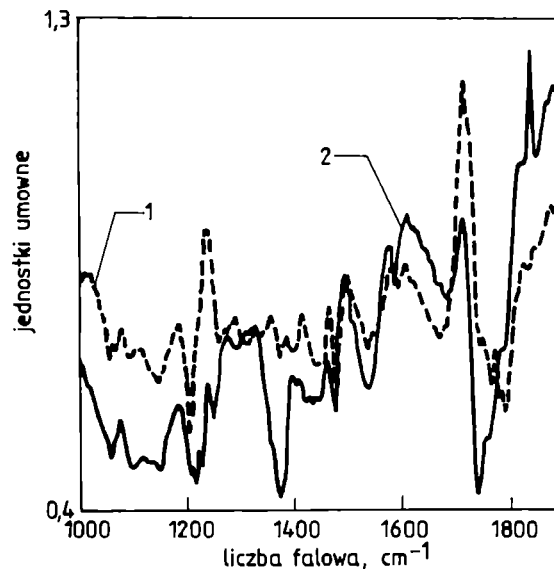
Tlenek cynku stanowi substancję sieciującą karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, w miarę więc wzrostu zawartości ZnO na powierzchni krzemionki zwiększała się gęstość sieci przestrzennej wulkanizatów. Można zauważyć, że ZnO osadzony na krzemionce jest bardziej efektywną substancją sieciującą niż tlenek cynku bezpośrednio dodany do elastomeru, o czym świadczą obliczone wydajności usieciowania. W miarę wzrostu zawartości ZnO na powierzchni SiO_2 zwiększała się wydajność usieciowania elastomeru, osiągając maksymalną wartość gdy stężenie ZnO wyniosło 4%. Prawdopodobnie w warunkach mniejszego stężenia ZnO na powierzchni krzemionki tworzy się monowarstwa tlenku metalu, a dodawany w większym stężeniu (8, 12 i 20%) ulega on krystalizacji na powierzchni napełniacza [11] i dlatego maleje wydajność usieciowania.

Tlenek cynku użyty jako substancja sieciująca powodował powstawanie w sieci przestrzennej wulkanizatu wiązań niekowalencyjnych, które rozpadały się w środowisku roztworu etylenodiaminy lub chloroformu. Etylenodiamina wpływa nie tylko na rozpad jonowych węzłów sieci, ale także zmniejsza oddziaływania elastomer—napełniacz. Przyjmuje się, że zmniejszenie gęstości usieciowania elastomerów napełnionych krzemionką pod wpływem aminy jest miarą oddziaływań kauczuk—krzemionka [17].

W miarę wzrostu zawartości ZnO na powierzchni krzemionki zwiększało się stężenie węzłów sieci wulkanizatu ulegających rozpadowi pod wpływem etylenodiaminy lub chloroformu.

Interesujący okazał się wpływ chloroformu z dodatkiem kwasu octowego na pęcznienie próbek. Niemożliwe było tu dokładne wyznaczenie gęstości usieciowania, ponieważ wulkanizaty rozpuszczały się w tym środowisku. Można zatem przypuszczać, że w strukturze wulkanizatów zawierających tlenek cynku lub modyfikowaną krzemionkę występują głównie jonowe węzły sieci.

Zarejestrowaliśmy widma IR dwóch układów modelowych: kwas propionowy + krzemionka strącana oraz kwas propionowy + modyfikowany napełniacz (rys. 2).

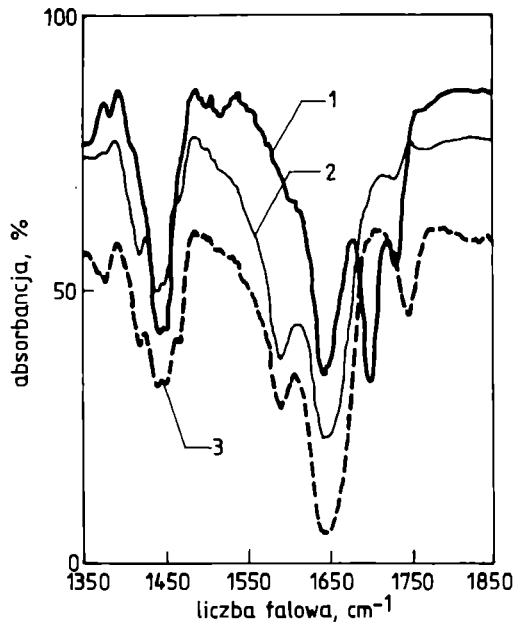


Rys. 2. Zarejestrowane metodą PAS widma IR kwasu propionowego osadzonego na krzemionce: 1 — 20% ZnO/SiO₂, 2 — SiO₂

Fig. 2. PAS IR spectra of propionic acid incorporated on silica: 1 — 20% ZnO/SiO₂, 2 — SiO₂

Zakładaliśmy, że kwas propionowy tworzy wiązania jonowe z tlenkiem cynku. Zauważyliśmy, że brak wiązań jonowych można potwierdzić występowaniem średnio intensywnego pasma przy 1370 cm^{-1} w widmie układu kwas + SiO₂ (krzywa 2), charakteryzuje ono bowiem drgania deformacyjne grup C-O-H występujących w kwasach karboksylowych. W widmie kwasu z dodatkiem krzemionki modyfikowanej tlenkiem cynku (krzywa 1) intensywność tego sygnału znacznie maleje. Właściwe dla oddziaływań jonowych jest też przekształcenie bardzo intensywnego singletu związanego z drganiami grupy karbonylowej dimerów (1740 cm^{-1}) w rozszczepiony sygnał przy 1764 cm^{-1} i 1791 cm^{-1} . Ten dublet w widmie układu zawierającego ZnO/SiO₂ pochodzi od symetrycznych drgań rozciągających w anionach karboksylowych. Świadczy to o występowaniu oddziaływań jonowych między ZnO a grupami -COOH kwasu propionowego.

Zarejestrowaliśmy także widma IR wulkanizatu nadtlenkowego oraz elastomerów usieciowanych tlenkiem cynku lub za pomocą modyfikowanej krzemionki (rys. 3, krzywe, odpowiednio, 1, 2 i 3). Użycie nadtlenu dikumylu, jako środka sieciującego nie prowadziło do rozszczepienia pasma 1698 cm^{-1} , charakteryzującego drgania grup karbonylowych dimerów. Dopiero w widmach wulkanizatów zawierających ZnO pojawił się dodatkowy pik (1589 cm^{-1}) związany z drganiami rozciągający-



Rys. 3. Zarejestrowane metodą ATR widma IR wulkanizatów XNBR: 1 — XBR + DCP, 2 — XBR + ZnO + SiO₂, 3 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂

Fig. 3. ATR IR spectra of XNBR vulcanizates: 1 — XNBR + DCP, 2 — XBR + ZnO + SiO₂, 3 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂

mi w anionach -COO; nie stwierdziliśmy w nich również obecności sygnału przy 1417 cm⁻¹ przypisywanego drganiom deformacyjnym grup C-O-H w wulkanizacie nadtlentowym. Świadczy to o występowaniu oddziaływań jonowych w elastomerach usieciowanych ZnO lub krzemionką modyfikowaną tym tlenkiem.

Tabela 5. Właściwości mechaniczne wulkanizatów XNBR¹⁾
Table 5. Mechanical properties of XNBR vulcanizates¹⁾

Substancja sieciująca	σ_{100} MPa	σ_{300} MPa	$\sigma_{200}-\sigma_{100}$ MPa	ϵ_r %	R_r MPa	n
DCP	0,99	1,39	0,24	647	3,48	0,0147
DCP + SiO ₂	2,55	5,76	1,31	573	16,75	0,0564
ZnO	2,33	4,71	0,97	559	27,56	0,0464
ZnO + SiO ₂	5,51	14,44	2,85	529	30,72	0,0969
1% ZnO/SiO ₂	1,24	1,16	-0,06	1516	1,75	0,0792
8% ZnO/SiO ₂	1,66	2,34	0,31	1541	8,94	0,0745
12% ZnO/SiO ₂	2,69	5,70	1,31	600	15,46	0,0758
20% ZnO/SiO ₂	2,92	6,45	1,53	654	23,14	0,0545

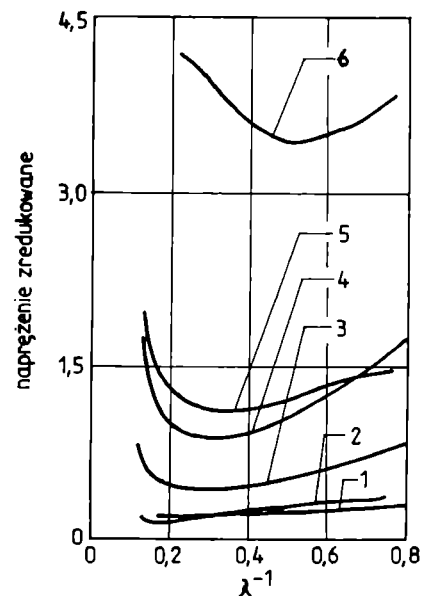
¹⁾ σ_{100} , σ_{200} — moduł przy wydłużaniu, odpowiednio, 100% i 300%; ϵ_r — wydłużenie w chwili zerwania; R_r — wytrzymałość na rozciąganie; n — szybkość procesu relaksacji.

W tabeli 5 przedstawiliśmy właściwości mechaniczne wulkanizatów. Nachylenie krzywej naprężenie—odkształcenie odpowiadającej wartości naprężenia równego różnicy modułów 200 i 100% ($\sigma_{200} - \sigma_{100}$) jest miarą aktywności napełniaczy w wulkanizatach [18]. W wulkanizacie nadtlentowym dużą aktywność oszacowaną

tą metodą wykazała krzemionka. Krzemionka w tym wulkanizacie spowodowała również wyraźny wzrost wytrzymałości na rozciąganie i modułu przy wydłużeniu 100 i 300%. Doskonałą wytrzymałością mechaniczną charakteryzował się wulkanizat zawierający tlenek cynku i krzemionkę; było to przejawem wpływu węzłów jonowych w sieci elastomeru, sprzyjających rozpraszaniu naprężeń krytycznych.

Okazało się, że wzrost zawartości modyfikującego ZnO naniesionego na powierzchnię krzemionki prowadził do zwiększenia wartości σ_{100} oraz σ_{300} wulkanizatów i zmniejszenia ich wydłużenia w chwili zerwania, co może świadczyć o wzroście stopnia usieciowania elastomeru. Naszym zdaniem, większa wytrzymałość wulkanizatów otrzymanych z udziałem ZnO niż nadtlentowych jest skutkiem obecności węzłów jonowych o charakterze ślizgowym, zdolnych do rozpraszania naprężeń krytycznych.

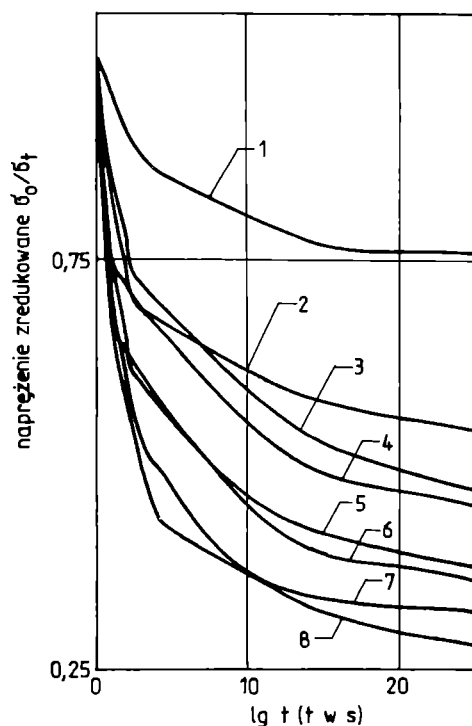
Kolejnym potwierdzeniem występowania jonowych węzłów sieci w wulkanizatach usieciowanych za pomocą ZnO/SiO₂ są wyniki oznaczania wpływu szybkości odkształcania na właściwości mechaniczne elastomerów (rys. 4). W wulkanizatach nadtlentowych zawierających węzły kowalencyjne węgiel-węgiel położenie krzywych obrazujących naprężenie zredukowane w funkcji odwrotności wydłużenia (krzywe 1 i 2) nie zależało od



Rys. 4. Naprężenie zredukowane $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ w funkcji odwrotności wydłużenia (λ^{-1}) wulkanizatów XNBR rozciąganych z prędkością $A = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (krzywe: 1, 3, 4) i $B = 0,83 \cdot \text{s}^{-1}$ (krzywe: 2, 5, 6); wulkanizaty: 1, 2 — XNBR + DCP; 3, 5 — XNBR + SiO₂ + ZnO; 4, 6 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂

Fig. 4. Reduced stress ($\sigma/\lambda - \lambda^{-2}$) versus inversed elongation (λ^{-1}) for XNBR vulcanizates at deformation speed $A = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (curves 1, 3, 4) and $B = 0,83 \cdot \text{s}^{-1}$ (curves 2, 5, 6): 1, 2 — XNBR + DCP, 3, 5 — XNBR + ZnO + SiO₂, 4, 6 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂

szybkości odkształcania próbek. Inaczej zachowywały się elastomery zawierające niekonwencjonalne węzły sieci (otrzymane z udziałem modyfikowanej krzemionki). Wulkanizaty te charakteryzowały się większym naprężeniem zredukowanym (krzywe 4 i 6) niż wulkanizat nadtlenkowy. Przejawia się w ten sposób niewątpliwie efekt hydrodynamiczny napelniaczy. Podczas rozciągania próbek z małą prędkością ($1,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ — krzywa 4) łańcuchy polimeru prawdopodobnie „ślizgają się” po powierzchni napelniacza i węzły jonowe nie przejawiają swojego działania. Pięćsetkrotne zwiększenie szybkości odkształcania powoduje, że węzły jonowe wykazują znaczną sztywność i dlatego naprężenie zredukowane wulkanizatów jest znacznie większe. W przypadku wulkanizatów XNBR z układem 20% ZnO/SiO₂ zwiększenie szybkości odkształcania prowadziło do prawie dwukrotnego wzrostu modułu zredukowanego. Przesuwało się również położenie minimum naprężenia zredukowanego w stronę mniejszych wydłużeń, co wskazywałoby na fakt, że multifunkcyjne klastry jonowe zachowują się jak napelniacze aktywne.

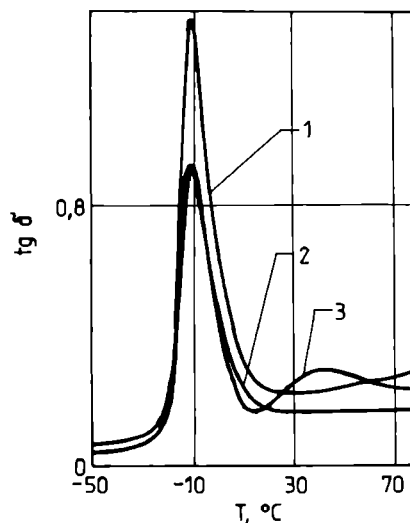


Rys. 5. Relaksacja fizyczna wulkanizatów w temperaturze pokojowej; wulkanizaty: 1 — XNBR + DCP, 2 — XNBR + DCP + SiO₂, 3 — XNBR + ZnO, 4 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂, 5 — XNBR + 12% ZnO/SiO₂, 6 — XNBR + ZnO + SiO₂, 7 — XNBR + 8% ZnO/SiO₂, 8 — XNBR + 1% ZnO/SiO₂

Fig. 5. Physical relaxation process of vulcanizates at room temperature: 1 — XNBR + DCP, 2 — XNBR + DCP + SiO₂, 3 — XNBR + ZnO, 4 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂, 5 — XNBR + 12% ZnO/SiO₂, 6 — XNBR + ZnO + SiO₂, 7 — XNBR + 8% ZnO/SiO₂, 8 — XNBR + 1% ZnO/SiO₂

Pomiary szybkości relaksacji mechanicznej wulkanizatów (wartości n w tabeli 5) potwierdziły, że w małym stopniu ulegają jej wulkanizaty nadtlenkowe. Zastosowanie ZnO jako substancji sieciującej spowodowało zwiększenie szybkości tego procesu. Odpowiedzialne są za to jonowe i agregacyjne węzły sieci między tlenkiem metalu a karboksylowymi grupami funkcyjnymi kauczuku. Stwierdziliśmy, że wulkanizaty napelnione krzemionką były jeszcze bardziej podatne na rozpraszanie naprężeń krytycznych, o czym świadczy znaczny wzrost szybkości relaksacji n w porównaniu z wulkanizatami nienapelnionymi. Efekt ten obserwowaliśmy zarówno w przypadku krzemionki niemodyfikowanej (rys. 5, krzywe 1 i 2), jak i układów ZnO/SiO₂. W miarę wzrostu stężenia tlenku cynku na powierzchni SiO₂ maleje szybkość relaksacji wulkanizatów (krzywe 3—8); jest to przejaw wzrostu gęstości usieciowania.

Okazało się, że krzemionka tylko w niewielkim stopniu zmienia temperaturę zeszklenia karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (tabela 6); dotyczy to zarówno wulkanizatów nadtlenkowych, jak i uzyskanych z udziałem ZnO. W miarę wzrostu stężenia ZnO na powierzchni modyfikowanej krzemionki zwiększała się szerokość przedziału temperatury, w którym następuje przemiana wulkanizatu w stan szklisty (rys. 6, tabela 6). Występowanie drugiego maksimum wartości $\text{tg } \delta$ w zakresie temperatury 20—75°C (rys. 6, krzywa 3) może wskazywać na obecność wiązań jonowych w sieci elastomerowej wulkanizatów. Pasma takie nie występują w wulkanizatach nadtlenkowych. Zaobserwowaliśmy także, że w temperaturze pokojowej moduł zachowawczy wulkanizatu nadtlenkowego (rys. 7, krzywa 1) jest mniejszy niż wulkanizatów napelnionych (krzywe 2 i 3).



Rys. 6. Tangens kąta stratności ($\text{tg } \delta$) wulkanizatów XNBR w funkcji temperatury (T): 1 — XNBR + DCP, 2 — XNBR + DCP + SiO₂, 3 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂

Fig. 6. Loss angle tangent ($\tan \delta$) of XNBR vulcanizates versus temperature (T): 1 — XNBR + DCP, 2 — XNBR + DCP + SiO₂, 3 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂

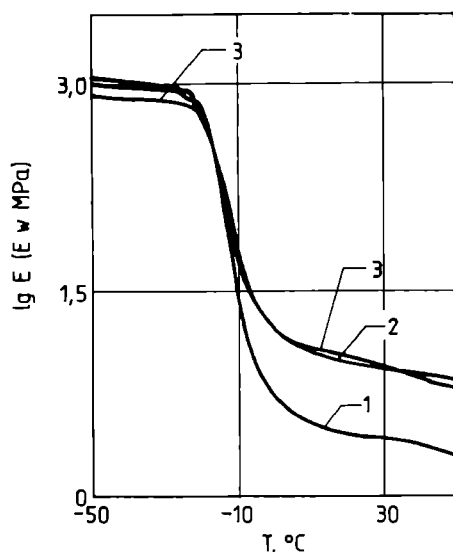
T a b e l a 6. Temperatura zeszklenia (T_g) oraz $\tan \delta$ wulkanizatów XNBR

T a b l e 6. Glass temperature (T_g) and $\tan \delta$ of XNBR vulcanizates

Substancja sieciująca	T_g , °C	$\Delta T^*)$, °C	$\tan \delta$ w $T_g^{**})$
DCP	-9,9	40	1,37
DCP + SiO ₂	-9,3	41	0,92
ZnO	-5,8	45	0,80
ZnO + SiO ₂	-3,26	42	0,78
1% ZnO/SiO ₂	-2,3	25	0,86
8% ZnO/SiO ₂	-2,82	28	1,00
20% ZnO/SiO ₂	-9,3	41	0,92

* ΔT — zakres temperatury przemiany fazowej.

** $\tan \delta$ w T_g — maksymalna wartość tangensa kąta stratności mechanicznej.



Rys. 7. Moduł zachowawczy (E) wulkanizatów XNBR w funkcji temperatury (T): 1 — XNBR + DCP, 2 — XNBR + DCP + SiO₂, 3 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂

Fig. 7. Storage modulus (E) of XNBR vulcanizates versus temperature (T): 1 — XNBR + DCP, 2 — XNBR + DCP + SiO₂, 3 — XNBR + 20% ZnO/SiO₂

WNIOSKI

— Naniesienie tlenku cynku na powierzchnię krzemionki strącanej prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej, a także składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej tego napełniacza. Liczba olejowa osiąga wartość maksymalną w układzie 8% ZnO/SiO₂, ponieważ powierzchnia takiego układu jest porowata i najmniej jednorodna, o czym świadczą wartości indeksów morfologicznych. W miarę wzrostu zawartości ZnO na powierzchni SiO₂ maleje tendencja układów ZnO/SiO₂ do tworzenia własnej „struktury” w elastomerze, co znajduje odbicie w charakterystyce reologicznej zawieszin tych napełniaczy w oleju parafinowym. Okazało się również, że wzrost ten pogarsza zdyspergowanie napełniaczy w karboksylowanym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym, o czym świadczą zdjęcia mikroskopowe przełamów wulkanizatów w ciekłym azocie.

— Tlenek cynku osadzony na krzemionce jest bardziej aktywną substancją sieciującą karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy niż ZnO dodany bezpośrednio do elastomeru. Wydajność usieciowania jest największa w przypadku zastosowania układu 4% ZnO/SiO₂; po przekroczeniu tej zawartości ZnO maleje wydajność usieciowania, co prawdopodobnie wynika z morfologii ZnO osadzonego na powierzchni krzemionki [11]. W strukturze wulkanizatów występują agregacyjne, jonowe węzły sieci, rozpadające się w środowiskach agresywnych, takich jak etylenodiamina, chloroform lub chloroform + kwas octowy. Widma IR wulkanizatów potwierdzają występowanie oddziaływań grup karboksylowych z ZnO.

— Obecność jonowych węzłów sieci w strukturze elastomeru przejawia się pojawieniem nowego przejścia fazowego w temperaturze 20—75°C. Wulkanizaty sieciowane układami ZnO/SiO₂ charakteryzują się znacznie większą szybkością relaksacji fizycznej niż wulkanizaty nadtlenkowe; wulkanizaty utworzone z udziałem ZnO wykazują też większą wytrzymałość na rozciąganie.

Praca została wykonana w ramach Grantu KBN 3T09B07214.

Składamy podziękowania firmie Bayer Sp. z o.o. za bezpłatne przekazanie karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego „Krynac X7,5” niezbędnego do wykonania omówionych tu badań.

LITERATURA

- Koszelew F. F., Korniew A. E., Klimow N. S.: „Ogólna technologia gumy”, WNT, Warszawa 1972.
- Brydson J. A.: „The Chemistry of Rubber”, Applied Science, Londyn 1978.
- Luyt A. S., McGill W. J., Shillington D.: *Br. Polym. J.* 1990, **23**, 135.
- Luyt A. S.: *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 1991, **48**, 449.
- Ibarra L., Alzoriz M.: *Polym. Int.* 1999, **48**, 580.
- Zaborski M., Ślusarski L.: *Composite Interfaces* 1995, **3**, 9.
- Ibarra L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 927.
- Ślusarski L., Zaborski M., Donnet J.-B.: *Kautsch. Gum. Kunstst.* 1997, **50**, 91.
- Zaborski M., Owczarek M., Leo J.: *Polimery* 2001, **46**, 678.
- Kornetka Z. W.: *Polimery* 1987, **32**, 104.
- Zaborski M., Paryjczak T., Kaźmierczak A., Albińska J.: *Polimery* 2002, **47**, nr 2.
- Zaborski M., Paryjczak T., Kaźmierczak A., Albińska J.: *Polimery* 2002, **47**, nr 3.
- Zaborski M., Lipińska M., Kosmalska A., Ślusarski L.: *Chem. Anal.* 1999, **44**, 505.
- Flory P. J., Rehner J.: *J. Chem. Phys.* 1943, **11**, 521.
- van Krevelen D. W.: „Properties of Polymers”, Elsevier, Amsterdam—Oxford—Nowy Jork—Tokio 1990, str. 287.
- Gutmann V.: *Electrochimica Acta* 1976, **21**, 661.
- Vondracek P., Pouchaleon A.: *Rubb. Chem. Technol.* 1990, **63**, 202.
- Ayala J. A., Hess W. H., Datsony A. O., Jayce G. A.: *Rubb. Chem. Technol.* 1990, **63**, 747.

Otrzymano 5 III 2001 r.