

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI

Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Strukturalne uwarunkowania przetwórstwa i zastosowania elastomerów^{*)}

STRUCTURAL CONDITIONS OF PROCESSING AND APPLICATION OF ELASTOMERS

Summary — The main structural conditions affecting processing and application properties of elastomers are discussed. It is shown that there are some antagonisms between the structural requirements for the processing and application of rubber. Firstly the great antagonism exists between the structural requirements needed for high elasticity and low temperature properties of polar elastomers and their resistance to non-polar media. There is also the antinomy concerning the crystallization of rubber, if the strength and mechanical properties of elastomers are analyzed contrary to their elasticity and properties at low temperature. The high average molecular weight required for good dispersion of reinforcing fillers and high strength and mechanical properties of cured elastomers are antagonistic from the point of view of the incorporation of fillers into the rubber and the processing of rubber mixes, *i.e.*, for low elasticity and viscosity of rubber mixes, low energy consumption during processing, low calender effect and die swell of extrudate. The basic structural antinomy concerns the existing high chemical reactivity of unsaturated general purpose rubbers needed for their vulcanization on the one hand and low chemical activity required for safe manufacturing and processing of rubber mixes and for the high ageing resistance of rubber goods on the other hand. Also various functional properties of elastomers depend on their crosslinking degree and kind of crosslinking bonds (Fig. 1). These antagonistic effects of structural parameters on the processing and properties of elastomers mean that the rule of technological and technical moderation and the rule of technical adequacy in the rubber technology are of great importance.

Key words: rubbers, elasticity, chemical structure, crystallinity, molecular weight, viscosity, chemical reactivity, crosslinking degree, properties, processing.

Elastyczność definiowana jako zdolność do dużych, odwracalnych odkształceń pod działaniem niewielkich naprężeń jest cechą wyróżniającą elastomery spośród innych materiałów. Właściwość ta oraz dobra wytrzymałość mechaniczna, odporność na rozdzieranie i ścieranie, trwałość w warunkach obciążeń statycznych i dynamicznych, odporność na działanie mediów technicznych, takich jak paliwa, oleje, ciecze hydrauliczne itp., a także mała przepuszczalność par i gazów, zdolność pochłaniania i rozpraszania energii, łatwość kształtowa-

nia oraz łączenia z innymi tworzywami — wszystkie te cechy pozwalają na szerokie stosowanie elastomerów jako materiałów konstrukcyjnych.

Niezależnie od istniejących ograniczeń materiałowych i technicznych, wyroby na podstawie elastomerów, np. opony, musi cechować niezawodność funkcjonowania i bezpieczeństwo użytkowania w określonym czasie. W niniejszym artykule przedstawiono wybrane powiązania właściwości, przetwórstwa i zastosowania elastomerów rozpatrywane z punktu widzenia fizycznej i chemicznej struktury tworzących je kauczuków; podkreślono przy tym występujące w tej dziedzinie sprzeczności i paradoksy, których istnienie — w zasadzie znane — jest często bagatelizowane lub wręcz ignorowane.

^{*)} Tekst opracowany na podstawie referatów wygłoszonych podczas IV i V Profesorskich Warsztatów Naukowych "Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych" w Kazimierzu Dolnym (15—18.06.1999 r.) oraz w Toruniu (6—9.06.2000 r.).

CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA WŁAŚCIWOŚCI USIECIOWANYCH ELASTOMERÓW

Z analizy bogatego dorobku w dziedzinie badań kauczuków i produktów ich usieciowania wynika, że zbiór właściwości elastomeru należy zawsze rozpatrywać jako uwikłaną funkcję W_c wielu zmiennych wpływających zarówno na jego przetwórstwo, jak i na właściwości użytkowe uzyskiwanych z niego wyrobów [1—4]. Właściwości wyrobów elastomerowych zależą od czynników o charakterze strukturalno-recepturowym f , czynników związanych z oddziaływaniem środowiska użytkowania i obciążaniem wyrobu g oraz od czynników k , charakteryzujących zależności geometryczne i sposób odkształcania wyrobu:

$$W_c = \phi[f^1(el), f^2(cd), f^3(rf), f^4(pl), f^5(m), g^1(en), g^2(sf), k(gf)] \quad (1)$$

gdzie: $f^1(el)$, $f^2(cd)$, $f^3(rf)$, $f^4(pl)$, $f^5(m)$ — odpowiednio funkcje struktury fizycznej i chemicznej kauczuku, stopnia i sposobu usieciowania, rodzaju i zawartości napełniacza oraz rodzaju i zawartości zmiękczacza lub plastyfikatora; $g^1(en)$, $g^2(sf)$ — odpowiednio funkcje oddziaływania środowiska lub intensywności pola siłowego; $k(gf)$ — funkcja czynnika geometrycznego próbki, która zależy od rodzaju odkształcania i jest stosunkiem powierzchni przekroju obciążanego do powierzchni nieobciążonej (Kimmich, 1942; por. [4—6]).

Gdy optymalizuje się tylko jedną cechę użytkową i uwzględni oddziaływania wyłącznie jednego wybranego czynnika zewnętrznego, to synteza wulkanizatu o możliwie najlepszych właściwościach jest skazana na niepowodzenie [1, 4, 6—9]. Przyczyna tkwi w niejednakowym kierunku i udziale oddziaływania poszczególnych czynników, współdecydujących o zachowaniu się wulkanizatu. Z drugiej jednak strony, istnieje możliwość wytwarzania wyrobów gumowych o zbiorze właściwości istotnych z punktu widzenia konstrukcyjno-eksploatacyjnego, o określonej trwałości i niezawodności funkcjonowania.

W dalszym tekście przedstawiamy tylko najważniejsze czynniki strukturalne wpływające na właściwości elastomerów; omówienie roli czynników geometrycznych, oddziaływania środowiska oraz wpływu napełniaczy i zmiękczaczy na te właściwości przekracza ramy niniejszego artykułu.

ZALEŻNOŚĆ ELASTYCZNOŚCI KAUCZUKÓW OD ICH STRUKTURY FIZYCZNEJ I CHEMICZNEJ

Stosowane obecnie kauczuki, wytwarzane w ilości przekraczającej 17 mln ton rocznie [10], zalicza się do grupy elastomerów wielkotonażowych o powszechnym zastosowaniu albo do elastomerów średnionażowych o specjalnym przeznaczeniu, bądź też do grupy elastomerów małotonażowych o przeznaczeniu specjalistycznym [11—12]. O przynależności do jednej z tych grup decyduje zespół osiągalnych cech wyrobu, co

wiąże się nie tylko z budową chemiczną makrocząsteczki, lecz także z ceną kauczuku.

Kauczuki o przeznaczeniu ogólnym (NR, IR, BR, SBR¹⁾) stanowią ok. 65% mas. wszystkich produkowanych elastomerów, ale tylko ok. 40% w ujęciu wartościowym. Wytwarza się z nich wyroby gumowe o standardowych właściwościach mechanicznych i znacznej elastyczności, ale o jedynie umiarkowanej odporności cieplnej i na starzenie oraz niewielkiej (a często żadnej) odporności na działanie olejów i smarów.

T a b e l a 1. Objaśnienie używanych w tekście symboli literowych kauczuków

T a b l e 1. Letters defining rubbers

Symbol	Nazwa kauczuku
ACM	Kauczuk akrylowy
ANM	Kopolimer akrylanu etylu lub innego akrylanu z akrylonitrylem
AU	Kauczuk estrowo-uretanowy
BR	Kauczuk butadienowy
CM	Chlorowany polietylen
CSM	Chlorosulfonowany polietylen
CR	Kauczuk chloroprenowy
ECO	Kauczuk epichlorohydrynowy
EPM	Kauczuk etylenowo-propylenowy (kopolimer)
EPDM	Kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (terpolimer)
FPM	Kauczuk zawierający fluor, grupy fluoroalkilowe i fluoroalkoksyłowe
HNBR	Uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy
IIR	Kauczuk butylowy
IR	Kauczuk izoprenowy; syntetyczny <i>cis</i> -1,4-poliizopren
MFQ	Kauczuk silikonowy z grupami fluoroalkilowymi
MVQ	Kauczuk silikonowy z grupami winylowymi
NBR	Kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy
NR	Kauczuk naturalny
PE	Polietylen
RSS	<i>Ribbed Smoked Sheets</i> (rodzaj NR)
SBR	Kauczuk butadienowo-styrenowy
XIIR	Kauczuk chloro- lub bromobutylowy
XNBR	Karboksyłowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy
XSBR	Karboksyłowany kauczuk butadienowo-styrenowy

Udział masowy kauczuków specjalnych (CR, NBR, EPDM, IIR) wynosi ok. 30%, lecz przekracza 45% w ujęciu wartościowym. Ich wulkanizaty, poza standardowymi właściwościami mechanicznymi, charakteryzują się jedną lub dwoma cechami specjalnymi, np. odpornością na działanie paliw i olejów (NBR, CR), zwiększoną odpornością na starzenie i działanie ozonu (CR, IIR, EPDM), odpornością termiczną (IIR, EPDM), małą lub bardzo małą przepuszczalnością par i gazów (IIR, EPDM, NBR), albo ograniczoną palnością (CR). Specjalne właściwości tych kauczuków wiążą się z obecnością w makrocząsteczce grupy polarnej (NBR, CR), z nie-

*) Objaśnienia używanych w tekście symboli literowych kauczuków zawiera tabela 1.

wielkim stopniem nienasyconia (IIR, EPDM) lub też z ograniczoną reaktywnością wiązania podwójnego (CR).

Znaczenie elastomerów specjalistycznych, np. MVQ, MFQ, FPM, CM, CSM, ACM, AU, ECO, HNBR, wynika z faktu, że ich wulkanizaty, charakteryzujące się małą przepuszczalnością par i gazów, są jednocześnie zdolne do przenoszenia złożonych obciążeń mechanicznych w wysokiej lub obniżonej temperaturze, w środowisku mediów technicznych, w atmosferze o dużym stężeniu ozonu. Wartość sprzedaży tych elastomerów, wytwarzanych w ilości 4–5% mas., przekroczyła w Europie Zachodniej pod koniec lat 80. 11% i nadal rośnie [10–11].

Cechą wyróżniającą elastomery jest ich zdolność do dużych, odwracalnych odkształceń w szerokim przedziale temperatury. Przyjmuje się, że elastomerem nazywa się polimer o temperaturze zeszklenia $T_g < 273 - 290$ K. Elastyczność wiąże się z dużą ruchliwością segmentalną, wynikającą ze swobody rotacji grup atomów wokół kowalencyjnych wiązań pojedynczych w łańcuchu głównym w temperaturze wyższej od T_g ; ruchliwość ta jest ograniczana przez objętość wyłączoną i czynniki o charakterze geometrycznym, tj. długość wiązań i wartość kątów walencyjnych. Gdy stopień polimeryzacji jest duży, makrocząsteczka kauczuku ma energetycznie uprzywilejowaną postać kłęбка, w którym średniokwadratowa odległość między końcami łańcucha $< r_o^2 >^{1/2}$ jest znacznie mniejsza od długości konturowej łańcucha L . Iloraz $L / < r_o^2 >^{1/2}$ stanowi miarę granicznej odkształcalności λ_{maks} elastomeru. Każde ograniczenie ruchliwości segmentalnej — spowodowane obecnością grup polarnych lub zdolnych do polaryzacji bądź też znacznym udziałem fazy krystalicznej — powoduje zatem wyraźne zmniejszenie elastyczności materiału [13–15]. Bardzo dobrą elastycznością charakteryzują się więc jedynie kauczuki niepolarne i amorficzne lub z niewielką tylko zawartością fazy krystalicznej. To strukturalne uwarunkowanie powoduje, że usieciowane kauczuki polarne, bez wprowadzenia do nich znacznych ilości plastyfikatora, nie mogą być bardzo elastyczne.

Miarę potencjalnej elastyczności elastomerów stanowi ich temperatura zeszklenia T_g ; odpowiednie dane porównawcze zawiera tabela 2 [15]. Analiza wartości T_g i ich odniesienie do znanych różnic elastyczności usieciowanych kauczuków o odmiennej strukturze potwierdzają ten wniosek.

Jak wynika z tabeli 2, potencjalnie dobrą elastycznością, porównywalną z elastycznością *cis*-polibutadienu (*cis*-BR), powinien charakteryzować się amorficzny polietylen (PE). Wykorzystuje się to w praktyce w chlorowanym lub chlorosulfonowanym polietylenie — cennych materiałach przemysłu gumowego, których krystaliczność zmniejszono na drodze chemicznej modyfikacji PE [16].

Temperatura zeszklenia kauczuku jest jednocześnie dolną, graniczną temperaturą stosowania sporządzonych z niego wyrobów. Ze względów strukturalnych

Tabela 2. Temperatura zeszklenia niektórych kauczuków i poliolefin^{*)}

T a b l e 2. Glass transition temperature of selected rubbers and polyolefins

Kauczuk	T_g , K	Kauczuk	T_g , K	Kauczuk	T_g , K
<i>cis</i> -BR	165	SBR (23,5%)	221	HNBR34	249
1,2-BR (40%)	222	CR	232	HNBR38	249
1,2-BR (70%)	233	NBR18	224	MVQ	165
NR/IR	207	NBR33	250	PE	150
EPDM	213	NBR38	264	PP-i	233

^{*)} T_g według [15] oraz na podstawie badań własnych metodą DMTA. Liczby przy 1,2-polibutadienie (1,2-BR) oznaczają zawartość merów o addycji 1,2, przy NBR i HNBR — procentową zawartość związanego akrylonitrylu; 23,5% w przypadku SBR oznacza zawartość związanego styrenu.

wulkanizaty kauczuków polarnych, w porównaniu z niepolarnymi, charakteryzują się zatem nie tylko mniejszą elastycznością, lecz także gorszą odpornością na działanie obniżonej temperatury. Jest to istotna wada wszystkich kauczuków polarnych, przewyższana w praktyce (jednak tylko po części) w wyniku wprowadzenia do nich odpowiedniej ilości wybranego plastyfikatora. Odporność elastomerów polarnych na działanie niepolarnych mediów wiąże się zatem z wyraźnym pogorszeniem ich elastyczności i odporności na działanie obniżonej temperatury. Jest to jedna z strukturalnych antynomii technicznych oraz cena osiągnięcia zdefiniowanego zbioru specjalnych właściwości wyrobu gumowego.

KRYSTALICZNOŚĆ

Podział kauczuków na krystalizujące lub amorficzne ma znaczenie nie tylko poznawcze, lecz także znajduje swoje odbicie w przetwórstwie i technologii [15, 17–19]. Możliwe są trzy przypadki krystalizacji elastomerów:

— pod wpływem obniżonej temperatury, z utworzeniem fazy krystalicznej o temperaturze topnienia (T_i) przekraczającej 300 K, obserwowanej w NR, CR i CSM oraz w ich wulkanizatach;

— jako wynik orientacji wywoływanej przez rozciąganie w warunkach umiarkowanego lub znacznego odkształcenia λ , z utworzeniem krystalitów o $T_i > 300$ K, obserwowanych w NR, CR, IIR, HNBR, CSM;

— w wyniku działania obniżonej temperatury lub powodowanej odkształceniem, z utworzeniem krystalitów o $T_i < 280 - 290$ K, charakterystycznych dla *cis*-polibutadienu.

Istnienie lub powstawanie krystalitów podczas odkształcania wulkanizatu w temp. > 290 K zwiększa jego wytrzymałość na rozciąganie i rozdieranie oraz odporność na zmęczenie statyczne i dynamiczne [17]. Wytrzymałość na rozciąganie usieciowanego do odpowiedniego stopnia, krystalizującego NR dochodzi nawet do 30–35 MPa, podczas gdy w przypadku nienapełnione-

go wulkanizatu amorficznego SBR wynosi ona tylko 2–3 MPa. Wynika to ze wzmacniającego działania krystalitów, zachowujących się jak cząstki napelnacza aktywnego. Z punktu widzenia wytrzymałości stanowi to istotną zaletę kauczuków krystalizujących, ich wulkanizaty nie muszą bowiem zawierać napelnaczy wzmacniających, których obecność jest niezbędna w elastomerach amorficznych. Krystalizacja jest zaletą w przypadku stosowania CR w klejach zapewniających dużą wytrzymałość połączenia [16, 18].

Krystalizacja elastomerów staje się jednak przyczyną zakłóceń procesu przetwórstwa. Ze względu na różną wartość modułu sprężystości E fazy krystalicznej i amorficznej ($E_{kryst.} \gg E_{amorf.} \approx 1$ MPa), pojawienie się fazy krystalicznej podczas przechowywania kauczuków, np. NR w temp. < 283 K, powoduje znaczny wzrost ich sztywności. Krystalizacja standardowych typów NR (RSS, "Crepe"), dostarczanych w balotach o masie 40–115 kg, wyklucza ich bezpośrednie stosowanie do dalszego przetwarzania, grozi bowiem uszkodzeniem maszyn i urządzeń. Muszą być one uprzednio poddane dekrystalizacji w oddzielnym procesie technologicznym, tj. długotrwałemu (do 72 h) ogrzewaniu balotów NR w temperaturze do 335 K w komorach lub znacznie krótszemu ogrzewaniu za pomocą prądów wysokiej częstotliwości; wymaga to jednak zaangażowania dodatkowych urządzeń i nakładów [19].

Z punktu widzenia odporności wulkanizatów na działanie obniżonej temperatury, tj. zachowania w takich warunkach elastyczności, krystalizacja kauczuku jest procesem wysoce niepożądanym. Odnosi się to zwłaszcza do wulkanizatów NR, CR i CSM. Zwiększenie odporności wulkanizatów NR na działanie obniżonej temperatury osiąga się w technice poddając ten kauczuk izomeryzacji (a właściwie amorfizacji) za pomocą tiokwasów, polegającej na przemianie ok. 10% merów 1,4-*cis* w mery 1,4-*trans*. Narusza to regularną budowę łańcucha kauczuku, a produkt izomeryzacji, tzw. kauczuk arktyczny, krystalizuje 1000 razy wolniej niż wyjściowy NR [19]. Zdolność CR do krystalizacji zmniejsza się natomiast na drodze kopolimeryzacji statystycznej chloroprenu z wybranymi monomerami winylowymi [18]. Powstaje jednak pytanie, czy takie produkty można nadal nazywać kauczukiem naturalnym lub chloroprenowym?

Zjawisko krystalizacji jest zatem kolejną antynomią w przetwórstwie i technologii elastomerów.

CIĘŻAR CZĄSTECZKOWY

Równanie Flory'ego [20] wiąże właściwości (mechaniczne i inne) P_M polimeru z jego ciężarem cząsteczkowym M :

$$P_M = P_\infty (1 - b/M) \quad (2)$$

gdzie: P_∞ — rozpatrywana właściwość polimeru o $M = \infty$,
 b — stała.

Z tego punktu widzenia do wytwarzania wyrobów gumowych powinno się stosować kauczuki o dużej wartości M . Ciężar cząsteczkowy należy jednak rozpatrywać także pod względem jego wpływu na lepkość elastomeru oraz sporządzanych i przetwarzanych mieszanek gumowych. W warunkach nieskończonej małej szybkości ścinania w temp. $> T_g$ lepkość kauczuku η_0 jest wykładniczą funkcją wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego M_w [21]:

$$\eta_0 = const \cdot M_w^{3,4} \quad (3)$$

W procesie przetwórstwa, w warunkach niezerowej szybkości ścinania, lepkość pozorną η kauczuku i mieszanek gumowych zależy od M_w w innym stopniu, a wykładnik w równaniu (3) może przybierać wartości od 1 do kilku jednostek, w zależności od budowy kauczuku oraz rodzaju analizowanego ciężaru cząsteczkowego [22]. Ponadto, lepkość pozorną mieszanek gumowych maleje bardzo szybko ze wzrostem szybkości ścinania, a powoli z temperaturą [21, 23].

Lepkość fazy dyspersyjnej jest szczególnie ważna w przypadku mieszanin kauczuku z napelnaczami aktywnymi. Mieszanie napelnacza z kauczukiem przebiega dwuetapowo. Najpierw napelnacz zostaje wchłonięty i zwilżony przez kauczuk. Szybkość tego procesu rośnie w miarę zmniejszania lepkości fazy dyspersyjnej. Jednym z warunków wzmocnienia kauczuku przez napelnacz jest dobre zdyspergowanie cząstek napelnacza w matrycy elastomeru, czego przejawem jest m.in. zmniejszenie w miarę postępu dyspergowania odchylenia standardowego oznaczanej właściwości, np. lepkości lub wytrzymałości, od kilkudziesięciu % do kilku % wartości średniej [23]. Stopień rozproszenia napelnacza w kauczuku jest tym większy, im większe są osiągnięte podczas sporządzania mieszanki naprężenia ścinające τ , proporcjonalne do wartości η . Dyspergowanie napelnacza powinno być zatem prowadzone w kauczuku o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym lub z bardzo małą szybkością ścinania.

Stosowanie małej szybkości ścinania powoduje jednak trudne do zaakceptowania zmniejszenie wydajności maszyn, natomiast mieszanie z dużą szybkością ścinania i w środowisku o znacznej lepkości wywołuje zużycie dużych ilości energii oraz generowanie znacznych ilości ciepła. W połączeniu ze złym przewodnictwem cieplnym mieszanek gumowych może to doprowadzić do przyrostu temperatury, niebezpiecznego z punktu widzenia termooksydacyjnej i termicznej odporności kauczuku oraz ograniczonej tylko odporności mieszanek na podwulkanizację.

Stosowanie kauczuku o zbyt dużym ciężarze cząsteczkowym (tzw. duży nerw mieszanki) również niekorzystnie wpływa na przetwórstwo, zwiększając efekt kalandrowy i pęcznienie przekroju wytłaczanych profili oraz utrudniając uzyskanie gładkiej powierzchni wytłaczanych lub kalandrowanych półfabrykatów. Mniejsza płynność mieszanki o dużej lepkości utrudnia

też wypełnianie przez nią gniazda formy wulkanizacyjnej [24].

Również i ciężar cząsteczkowy kauczuku wywiera więc antynomiczny wpływ na wytwarzanie i przetwarzanie mieszanek gumowych. Zmusza to technologa do znalezienia akceptowalnego technicznie i technologicznie kompromisu polegającego na sporządzaniu mieszanek w wielu krótkich cyklach, a także każdorazowego dostosowywania warunków kalandrowania, wytłaczania i formowania do właściwości reologicznych mieszanki gumowej [23, 24].

REAKTYWNOŚĆ CHEMICZNA

Szerokie zastosowanie kauczuków do wytwarzania artykułów rynkowych stało się możliwe dopiero po odkryciu wulkanizacji NR (Ch. Goodyear, 1839). Efektem wulkanizacji jest usieciowanie kauczuku i utrwalenie stanu elastycznego, eliminujące ruchliwość translacyjną makrocząstek. Produkt wulkanizacji uzyskuje dzięki temu zdolność długotrwałego przenoszenia naprężeń i inne pożądane właściwości.

Do usieciowania kauczuku — wytworzenia pewnej liczby wiązań poprzecznych — niezbędna jest obecność w makrocząsteczkach określonej liczby grup funkcyjnych, reagujących z substancją sieciującą z możliwą do regulowania szybkością. W stosowanych w praktyce kauczukach takimi reaktywnymi miejscami są wiązania podwójne $>C=C<$ i grupy α -metylenowe w przypadku NR, IR, BR, SBR, NBR, IIR i EPDM, grupy $\sim CO-OH$ w XSBR i XNBR, grupy $\sim SO_2Cl$, $\sim Cl$ lub $\sim Br$ w CSM, CR i XIIR, ugrupowania $-CH_2-$ i $>CH-$ w elastomerach nasyconych oraz inne grupy w łańcuchu głównym lub grupy boczne makrocząstek kauczuków o specjalnym zastosowaniu [16, 25]. Idealnym rozwiązaniem byłoby wykorzystanie reaktywności tych grup wyłącznie podczas procesu wulkanizacji i tylko do tworzenia wiązań poprzecznych o różnej budowie, a wykluczenie ich reaktywności na etapie wytwarzania i przetwarzania mieszanek gumowych, jak również podczas użytkowania wyrobów.

Dotychczas nie znamy jednak kauczuku charakteryzującego się tak specyficzną i selektywną reaktywnością chemiczną. Powstawaniu wiązań poprzecznych towarzyszą reakcje uboczne i następcze. Konwencjonalnemu sieciowaniu kauczuków dienowych zawsze towarzyszy nieefektywne wiązanie się znacznej części wprowadzonej do mieszanki siarki (nawet w ilości przekraczającej 40%) z utworzeniem ugrupowań heterocyklicznych; występują też procesy degradacji, odwodornienia i izomeryzacji łańcucha węglowodorowego oraz wiązanie się reszt przyspieszacza z kauczukiem [25, 26]. Wszystko to nie wpływa korzystnie na większość właściwości wulkanizatu, w tym na jego odporność na starzenie [26].

Podczas wulkanizacji kauczuku dienowego wykorzystuje się nie więcej niż 10% pierwotnych wiązań pod-

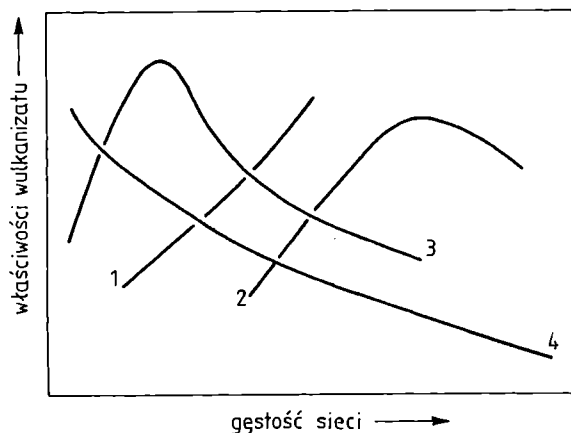
wójnych i grup α -metylenowych. Pozostałe zachowują reaktywność w wulkanizacji i uczestniczą w wielu reakcjach chemicznych podczas użytkowania wyrobu, w tym w procesach starzenia termooksydacyjnego i ozonowego, skracających czas efektywnego stosowania wyrobu gumowego. Próbą rozwiązania tego zjawiska jest synteza kauczuków z regulowaną, wystarczającą do usieciowania zawartością grup funkcyjnych, realizowana w kauczukach specjalnych, takich jak np. IIR, XIIR, EPDM, HNBR, MVQ, ACM lub ACN. W większości przypadków polepsza to trwałość eksploatacyjną, odporność termiczną i odporność na starzenie wulkanizatów, ale często w istotny sposób utrudnia lub ogranicza regulowanie szybkości i stopnia usieciowania, wymusza stosowanie drogich substancji sieciujących oraz bywa też przyczyną dodatkowych problemów podczas przetwórstwa [11, 15, 16, 18].

Temperatura przejścia większości kauczuków i sporządzonych z nich mieszanek w korzystny z punktu widzenia przetwórstwa stan lepkopłynny wynosi 420—450 K [27], natomiast wytwarzanie i przetwarzanie mieszanek gumowych musi być prowadzone w warunkach wykluczających przedwczesną wulkanizację, zwykle w temp. $<360-390$ K [24, 27]. W tej temperaturze kauczuki i mieszanki gumowe charakteryzują się jednak znaczną elastycznością, która jest przyczyną znanych efektów: kalandrowego i pęcznienia przekroju poprzecznego wytłoczyny, kłopotliwych dla przetwórstwa i akceptowanych w praktyce tylko z konieczności [19, 23, 24].

Przetwarzanie mieszanek gumowych w stosunkowo niskiej temperaturze powoduje, że ich lepkość pozorną jest rzędu 10^8-10^2 Pa \cdot s w warunkach szybkości ścinania ok. 10^0 s⁻¹ podczas prasowania, ok. 10^2 s⁻¹ podczas wytłaczania i kalandrowania, aż do przekraczającej 10^4 s⁻¹ podczas wtryskiwania [27—29]. Wartości te są znacznie większe niż podczas przetwórstwa plastomerów [27]. Stanowi to przyczynę znanych [23], jakkolwiek nie zawsze artykułowanych różnic w konstrukcji maszyn do przetwórstwa elastomerów i plastomerów.

STOPIEŃ I RODZAJ WIĄZAŃ SIECIUJĄCYCH

Cechą charakterystyczną elastomerów, niezależnie od budowy chemicznej ich łańcucha, jest silna zależność właściwości ultymatywnych (tj. związanych ze zniszczeniem badanej próbki) i nieultymatywnych od stopnia usieciowania, co tylko jakościowo, w celu podkreślenia charakteru zmian właściwości, pokazuje rys. 1 [25]. Wytrzymałość na rozciąganie i rozdieranie oraz odporność na zmęczenie rosną więc w miarę zwiększania stopnia usieciowania osiągając maksimum, a następnie maleją (krzywe 2 i 3). Wartości maksymalne tych właściwości występują jednak wobec różnej gęstości sieci przestrzennej [25] i zależą od rodzaju wiązań poprzecznych [25, 30—32]. Mimo prób wyjaśnienia takiego charakteru zależności [17], w tym wiązania



Rys. 1. Wpływ gęstości sieci przestrzennej wulkanizatu na jego właściwości wg [25]: 1 — elastyczność, twardość, moduł; 2 — wytrzymałość na rozciąganie; 3 — wytrzymałość na rozdieranie, odporność dynamiczna, odporność na zmęczenie; 4 — straty histerezy, odkształcenie trwałe, współczynnik tarcia, pęcznienie w rozpuszczalniku

Fig. 1. Effect of crosslinks density on the vulcanizate properties, from [25]: 1 — elasticity, hardness, modulus; 2 — tensile strength; 3 — tear strength, toughness, fatigue life; 4 — hysteresis, permanent set, friction, swelling in solvent

właściwości z homogenicznym lub mikroheterogenicznym charakterem sieci przestrzennej oraz z odmiennym rozkładem długości łańcuchów w sieci o różnej budowie węzłów [31, 32], stan wiedzy w tej dziedzinie trudno uznać za zadowalającą.

Właściwości nieultymatywne, takie jak straty histerezy, odkształcenie trwałe, współczynnik tarcia, opory toczenia i inne pochodne resztkowej plastyczności kauczuku, maleją w miarę wzrostu gęstości sieci (krzywa 4), natomiast odbojność, moduł statyczny i dynamiczny, twardość oraz dalsze pochodne cech elastycznych sieciowanego kauczuku zwiększają się ze stopniem usieciowania (krzywa 1). Budowa wiązań poprzecznych (C-C, C-S-C, C-S₂-C lub C-S_{x(z3)}-C) nie wpływa w istotny sposób na właściwości nieultymatywne wulkanizatów [6, 25, 31–34]. Taka zależność właściwości nieultymatywnych elastomeru od stopnia usieciowania jest spowodowana zmniejszaniem się liczby defektów sieci przestrzennej — wolnych końców łańcuchów i niewiązanych węzłów splątania — względem rosnącej w miarę postępu sieciowania liczby elastycznie aktywnych elementów sieci [6, 33, 34].

Zatem analizowane właściwości elastomeru, ważne z punktu widzenia jego przydatności jako materiału konstrukcyjnego, w odmienny sposób zależą od stopnia i sposobu usieciowania. Oznacza to, że nie jest możliwa synteza wulkanizatu, który jednocześnie charakteryzowałby się np. znakomitą wytrzymałością na rozciąganie i rozdieranie, bardzo dobrą odpornością na zmęczenie i ścieranie, dużą twardością i elastycznością, a ponadto bardzo małym odkształceniem trwałym i małymi stratami histerezy. Jednakże zawsze lub prawie zawsze można dobrać taki stopień usieciowania kauczuku i rodzaj

wiązań sieciujących, aby wulkanizat spełniał większość lub wszystkie wymagania, istotne z punktu widzenia trwałości i niezawodności użytkowej wyrobu, w technicznie akceptowalnym okresie jego eksploatacji.

UWAGI KOŃCOWE

Dostępne obecnie na rynku kauczuki i inne składniki mieszanek gumowych umożliwiają syntezę wulkanizatów o różnorodnych właściwościach. Taka różnorodność właściwości to z jednej strony wykorzystanie uwarunkowań związanych ze strukturą kauczuków i ich wulkanizatów, z drugiej zaś wynik konieczności dopasowania się do rosnących i ciągle zmieniających się wymagań stawianych współczesnym wyrobom gumowym. Poznane już, jakkolwiek nie zawsze w stopniu w pełni zadowalającym, zależności wykazują wzajemnie sprzeczny i antagonistyczny wpływ czynników strukturalnych elastomeru na jego właściwości, analizowane z punktu widzenia wybranego tylko zjawiska lub procesu. Oznacza to, że zasada umiaru technicznego i technologicznego oraz zasada odpowiedniości "poziom właściwości — cena wyrobu" mają niezwykle istotne znaczenie i powinny być uwzględniane zarówno podczas przetwarzania elastomerów, jak i w toku projektowania, wytwarzania oraz stosowania wyrobów gumowych.

Praca przygotowana po części w ramach projektu badawczego nr 7 T08E 030 16 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. Barbin W. W., Rodgers M. B.: "The Science of Rubber Compounding" rozdz. 9. w pracy zbiorowej "Science and Technology of Rubber" (red. Mark J. E., Erman B., Eirich F. R.), wyd. 2., Academic Press, Nowy Jork 1994.
2. Mullins L.: "Mechanical Behaviour of Polymers — Accomplishments and Problems" rozdz. 1. w pracy zbiorowej "Elastomers: Criteria for Engineering Design" (red. Hepburn C., Reynolds R. J. W.), Applied Science Publishers, Londyn 1979.
3. Turner D. M., Moore M. D., Smith R. A.: "Mechanical Properties of Rubbers Relevant to the Engineering of Their Processes", rozdz. 3. w [2].
4. Baterman W., Köhler R.: "Elastomere Federung, elastische Lagerung: Grundlagen für ingenieurmäßige Berechnung und Konstruktion", W. Ernst & Sohn, Berlin 1982, str. 37–62.
5. Clamroth R.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1980, 33, 829.
6. Rzymiski W. M.: "Dynamische Eigenschaften und Netzwerkstruktur von Vulkanisaten", rozprawa habilitacyjna, Technische Universität

- Karl-Marx-Stadt, Karl-Marx-Stadt 1989; *Polimery* 1991, **36**, 409.
7. Kovac F. J., Rodgers M. B.: "Tire Engineering", rozdz. 14. w [1].
 8. Jentsch J., Michael H., Peinelt W.: *Plaste Kautschuk* 1991, **38**, 87.
 9. Urbanik I. D.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1998, **51**, 164.
 10. Lauhus W. P.: *Kunststoffe* 1999, **89**, nr 10, 184.
 11. Casper R., Rohde E.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1987, **41**, 541.
 12. Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Elastomery* 1996, **1**, nr 1, 11.
 13. Ziabicki A.: "Makrocząsteczka w roztworze i w stanie stałym", rozdz. 3. w pracy zbiorowej "Chemia polimerów" (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), tom. 1., Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995.
 14. Galina H.: "Fizykochemia polimerów", rozdz. 7.—10., Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998.
 15. Praca zbiorowa: "Sinteticheskij kauchuk" (red. Garmonov I. V.), rozdz. 1.—5., wyd. Khimiya, Moskwa 1983.
 16. Hertz D. L. jr.: "Halogen-Containing Elastomers", rozdz. 13. w "Handbook of Elastomers. New Development and Technology", Marcel Dekkert, Inc., Nowy Jork — Bazylea 1988.
 17. Gent A. N.: "Strength of Elastomers", rozdz. 10. w [1].
 18. Zakharov N. D.: "Khloroprenovye kauchuki i reziny na ikh osnove", rozdz. 1, 3 i 4, wyd. Khimiya, Moskwa 1978.
 19. Semgen S. T.: "Natural Rubber", rozdz. 6. w pracy zbiorowej "Rubber Technology" (red. Morton M.), 2. wyd., Van Nostrand Reinhold Company, Nowy Jork 1973.
 20. Flory P. J.: *Ind. Eng. Chem.* 1944, **38**, 417.
 21. Fox T. G., Flory P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1948, **70**, 2384; *J. Appl. Polym. Sci.* 1950, **21**, 581; *J. Polym. Sci.* 1954, **14**, 315.
 22. Rzymiski W. M., Srogosz A., Kustosz K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2000, **53**, 352.
 23. Jurkowski B., Jurkowska B.: "Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki", rozdz. 3., 4. i 14., WNT, Warszawa 1995.
 24. Schnetger L.: "Kautschukverarbeitung", rozdz. 4.—7., Vogel Buchverlag, Würzburg 1998.
 25. Coran A. Y.: *Rubber Chem. Technol.* 1995, **68**, 351.
 26. Rzymiski W. M.: "Badanie zależności pomiędzy strukturą a starzeniem się wulkanizatów cis-1,4-poliizoprenu", praca doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź 1975; Rzymiski W. M., Ruciński J.: *Proc. Intern. Rubber. Conf.*, Kijów 1978, A22.
 27. Vostroknutov E. G., Novikov M. I., Novikov V. I., Prozorovskaya N. V.: "Pererabotka kauchukov i rezinovykh smesei", rozdz. 1—3, wyd. Khimiya, Moskwa 1980.
 28. Wise R. W.: "Processing and Vulcanization Tests", rozdz. 4. w [19].
 29. White J. L.: "Rubber Processing. Technology, Materials and Principles", rozdz. 4., Hanser Publishers, Monachium 1995.
 30. Studebaker M. L.: *Rubber Chem. Technol.* 1966, **39**, 1359.
 31. Grobler J. H. A., McGill W. J.: *J. Polym. Sci. Part C* 1994, **32**, 287.
 32. Doncov A. A.: "Processy strukturirivaniya elastomerov", rozdz. 1., wyd. Khimiya, Moskwa 1978.
 33. Rzymiski W. M., Jentsch J.: *Acta Polymerica* 1989, **40**, 659 i 663.
 34. Rzymiski W. M., Krause K.-H., Jentsch J.: *Plaste Kautschuk* 1991, **38**, 193.