

Mieszaniiny karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego i maleinowanego kopolimeru etylenu – sieciowanie i wybrane właściwości

Magdalena Kmiotek*,
Władysław M. Rzymiski*

Obecność w karboksylowanym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym (XNBR) i w maleinowanym kopolimerze etylenu (mPE) reaktywnych grup kwasowych stwarza możliwość ich jednoczesnego sieciowania za pomocą związków metali, z utworzeniem interelastomerowych wiązań poprzecznych. Z oznaczeń wulkametrycznych, pęcznienia równowagowego oraz stałych elastyczności wynika, że ogrzewanie amorficznego mPE z tlenkiem magnezu w obecności kwasu stearynowego (technicznej stearyny) prowadzi do produktów o bardzo małym stopniu usieciowania i niezadawalających właściwościach. W przeciwieństwie do tego ogrzewanie mieszanin mPE/XNBR zawierających MgO prowadzi do produktów o dużym stopniu usieciowania i znacznej (>15 MPa) wytrzymałości mechanicznej.

Najlepsze właściwości mechaniczne posiadają usieciowane mieszaniiny zawierające do 15% mas. mPE. Z punktu widzenia stopnia usieciowania oraz właściwości produktów korzystne wyniki daje zastosowanie MgO, Mg(OH)₂, ZnO, CaO lub zasadowego węglanu cynku, użytego w ilości odpowiadającej molowo co najmniej 12 cz. wag. MgO/100 cz. wag. polimerów. Analiza widm w podczerwieni oraz innych właściwości usieciowanych mieszanin XNBR/mPE upoważniają do konkluzji, że ogrzewanie badanych mieszanin z wybranym związkiem metalu prowadzi do sieci przestrzennych zawierających, przynajmniej w części, jonowe, interelastomerowe wiązania poprzeczne o budowie $XNBR-R-CO-O^{(-)(+)}Me^{(+)(-)}O-CO-R^{mPE}$.

Słowa kluczowe: mieszaniiny elastomerów, sieciowanie, karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, maleinowany kopolimer etylenu, związki metali

Blends of carboxylated butadiene-acrylonitrile rubber and maleated ethylene copolymer – study on curing and properties

Carboxyl groups in carboxylated butadiene-acrylonitrile rubber (XNBR) and maleic groups in elastomeric maleated ethylene copolymer (mPE) can be used to cure these elastomers with selected metal compounds. From vulcanometric, equilibrium swelling and Mooney-Rivlin elasticity constants determinations it follows that mPE alone cannot be cured to acceptable extent with MgO in the presence of stearic acid. However, the mPE/XNBR blends can be cured to high degree resulting products of high (>15 MPa) tensile strength. The best results were obtained for the blends containing up to 15 wt % mPE cured with MgO, Mg(OH)₂, ZnO, CaO or zinc basic carbonate used in amount corresponding to 12 or more phr MgO. From FT-IR and other analysis it follows that the heating of the mPE/XNBR blend with selected metal compound leads to neutralisation of maleic and carboxyl groups and to the products containing, at least in part, ionic interelastomer crosslinks of the structure $XNBR-R-CO-O^{(-)(+)}Me^{(+)(-)}O-CO-R^{mPE}$.

* Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Łódź

Key words: *elastomer blends, curing, carboxylated acrylonitrile-butadiene-rubber, maleated ethylene copolymer, metal compounds*

1. Wprowadzenie

Współczesna technologia poszukuje nowych metod wytwarzania materiałów elastomerowych o z góry zadanych właściwościach. Jedną z metod umożliwiających osiągnięcie tego celu jest stosowanie mieszanin elastomerowych. Wiąże się to jednak z problemami technologicznymi wynikającymi z braku termodynamicznej mieszalności większości elastomerów [1, 2]. W celu zwiększenia adhezji na granicy faz polimerów termodynamicznie niemieszalnych do mieszaniny można wprowadzać kompatybilizatory, najczęściej kopolimery blokowe, które dzięki swojej budowie segmentalnej zwiększają częściową mieszalność polimerów o odmiennej strukturze i właściwościach chemicznych [3, 4]. Innym rozwiązaniem jest wprowadzenie do mieszaniny elastomerów selektywnie działających substancji sieciujących, zdolnych do selektywnej reakcji z jednakową lub zbliżoną szybkością z grupami funkcyjnymi wielkocząsteczkowych niemieszalnych składników mieszaniny. Specyficzną odmianą tej drugiej metody jest zobojętnianie kwasowych grup bocznych elastomerów funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi. Może to być realizowane za pomocą tlenków, wodorotlenków lub innych związków metali [5, 6]. Z wstępnych badań wynika [7], że wytworzone w ten sposób usieciowane kompozycje elastomerowe charakteryzują się interesującymi właściwościami, w tym znaczną (>15 MPa) wytrzymałością na rozciąganie. Stąd celem pracy były badania mieszanin karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (XNBR) z amorficznym, elastomerycznym, maleinowanym kopolimerem etylenu (mPE), z uwzględnieniem wpływu proporcji elastomerów w mieszaninie oraz rodzaju i zawartości związku metalu na badane właściwości.

2. Materiały i surowce

Do badań zastosowaliśmy karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy marki Krynac X7.50 (oznaczany dalej symbolem XNBR), zawierający 27,5% mas. związanego akrylonitrylu i 7% mas. związanego kwasu (tj. ~100 mmol grup karboksylowych ~CO-OH/100 g), produkt firmy Bayer-Lanxess, oraz elastomeryczny, amorficzny, maleinowany kopolimer etylenu marki Exxelor VA 1803 (oznaczany dalej symbolem mPE), zawierający wg producenta, firmy ExxonMobil Chemical, od 0,5 do 1,0% mas. związanego bezwodnika maleinowego, tj. 5–15 mmol grup bezwodnikowych/100 g. Polimer ten charakteryzuje się małą lepkością i znacznym wskaźnikiem szybkości płynięcia (3 g/10 min w $T = 503$ K przy obciążeniu 21,6 N) i jest polecany zazwyczaj jako składnik poprawiający udarność poliamidów w niskiej temperaturze lub ja-

ko kompatybilizator mieszanin poliolefin z polimerami funkcjonalizowanymi, por. www.exxonmobil.com/-21k. Do sieciowania mieszanin mPE i XNBR zastosowaliśmy: MgO, Mg(OH)₂, zasadowy węgiel magnezu (MBC), CaO, CaCO₃, ZnO lub zasadowy węgiel cynku (ZBC) – standardowe produkty dostarczone przez dystrybutorów odczynników chemicznych, w obecności technicznej stearyny – mieszaniny kwasu stearynowego (>80% mas.) i innych kwasów tłuszczowych.

3. Metodyka badań

Mieszanki kauczukowe sporządzone zostały za pomocą walcarki laboratoryjnej. Kinetykę sieciowania zbadano za pomocą wulkametru WG-02 z oscylującym rotorem, zgodnie z normą PN-ISO 3417: 1994 w temperaturze 433 K. Mieszaniny elastomerowe sieciowano ogrzewając je po sprasowaniu w stalowych formach, w czasie wyznaczonym na podstawie oznaczeń wulkametrycznych. Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu oznaczono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435 wg PN-ISO 37: 1998.

Do badań spektroskopowych w IR zastosowaliśmy błonki o grubości 40–50 μm sporządzone metodą prasowania pod ciśnieniem. Widma wykonano za pomocą spektrofotometru typu Bio-Rad 175 C z przystawką transmisyjną.

Zdjęcia metodą AFM wykonano za pomocą mikroskopu sił atomowych (Atomic Force Microscopy; Model: Metrology Series 2000, producent: Molecular Imaging, USA), w trybie oscylacyjnym z wykorzystaniem końcówki pomiarowej model NSC16 (Mikro Masch., Estonia) przy częstotliwości rezonansowej 170 kHz, stałej sprężystości 40 N/m i częstotliwości skanowania 4 Hz.

Oznaczenia pęcznienia równowagowego, stałych elastyczności Mooney'a-Rivlina oraz inne pomiary wykonano w sposób stosowany w naszych wcześniejszych publikacjach [8-11], poświęconych badaniom struktury i topologii sieci przestrzennych elastomerów.

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Wpływ stosunku wagowego XNBR/mPE w mieszaninie na sieciowanie i właściwości

Badane w tym etapie pracy mieszaniny zawierały od 0 do 100% mas. mPE, a do ich sieciowania zastosowano tlenek magnezu (8 cz. wag.) w obecności 2,5 cz. wag. stearyny (tab. 1). Oczekiwaliśmy, że ze względu

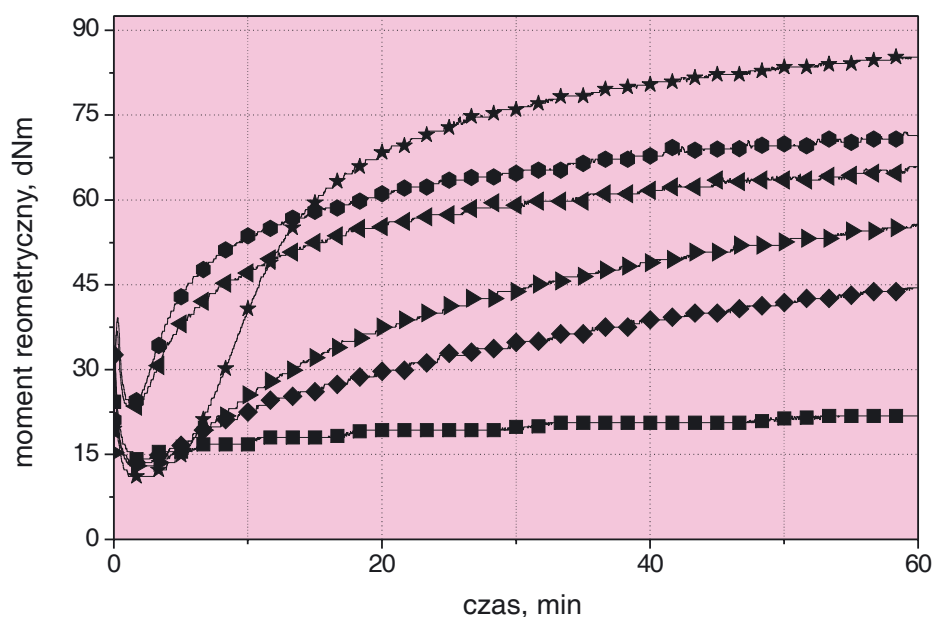
Tabela 1. Wpływ składu mieszanki mPE/XNBR na jej sieciowanie oraz na wybrane właściwości usieciowanych mieszanin, sieciowanie: $t = 433\text{ K}$, $t = 30\text{ min}$

Table 1. Effect of mPE/XNBR blend composition on curing and on the selected properties of blends cured at $T = 433\text{ K}$ for 30 min

Składnik	Zawartość składnika, cz. wag.								
	—	5	10	15	20	30	40	50	100
MPE	—	5	10	15	20	30	40	50	100
XNBR	100	95	90	85	80	70	60	50	—
MgO	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Stearyna	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Wyniki oznaczeń wulkametrycznych, $T = 433\text{ K}$									
T_{02} , s	238	225	262	236	245	269	221	172	—
ΔM_{30} , dNm	64,9	41,1	31	35	20,4	15,2	15,9	15,6	5,8
Równowagowe pęcznienie objętościowe Q_v, ml/ml									
Heksan	0,80	0,82	1,11	1,54	1,81	2,482	3,06	3,80	12,9
Toluen	3,44	3,89	3,85	4,88	6,61	7,17	7,14	7,01	12,9
Toluen/ NH_3	5,04	5,56	5,66	7,77	7,22	6,87	7,25	7,93	—
S_{rz} , uł. mas.	0,012		0,011		0,018	0,034	0,044	0,058	0,113
S_t , uł. mas.	0,034		0,041		0,051	0,060	0,069	0,069	0,113
$[mPE]_z$, %	—		73		65	43	36	25	—
Właściwości mechaniczne									
TS_b , MPa	39,2±4,2	32,0±6,7	32,5±3,7	29,4±2,6	19,9±2,3	14,9±1,6	10,9±0,4	8,5±1,0	1,3±0,1
E_b , %	643±30	612±43	582±25	658±16	661±22	668±17	715±13	705±18	517±50

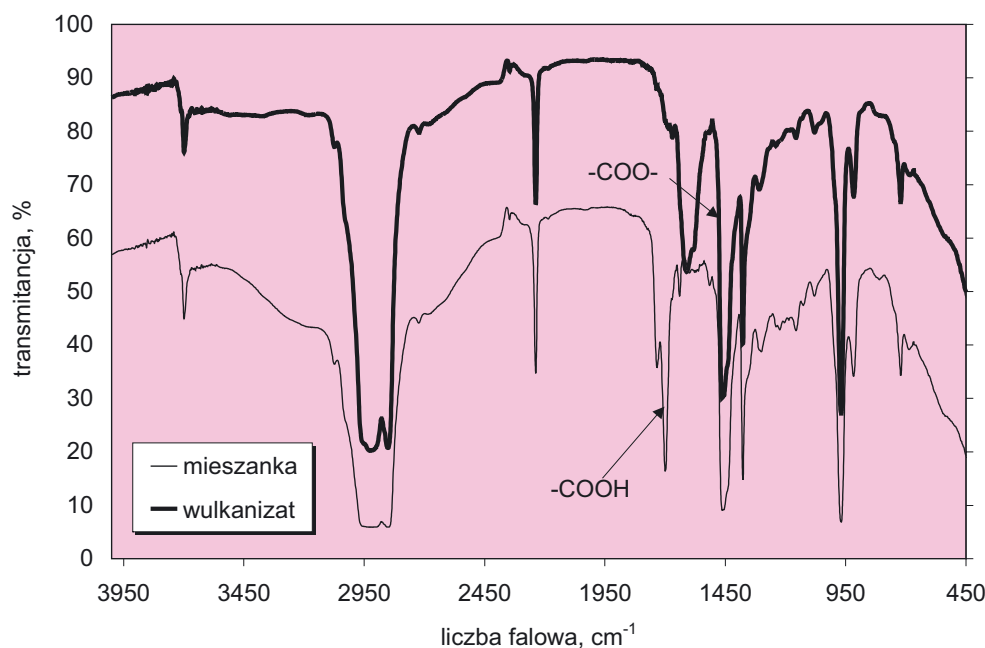
t_{02} – czas podwulkanizacji; ΔL_{30} – przyrost momentu wulkametrycznego po 30 min ogrzewania; S_{rz} – udział substancji wymywanych z usieciowanej próbki przez wrzący heksan; S_t – teoretyczny udział substancji wymywanych przez wrzący heksan, obliczony na podstawie oznaczeń substancji wymywanej przez wrzący heksan z usieciowanej próbki 100XNBR/0mPE oraz 0XNBR/100 mPA; $[mPE]_z$ – udział mPE związanego z siecią względem ilości mPE wprowadzonej do mieszanki; TS_b i E_b – wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu.

t_{02} – scorch time; ΔL_{30} – increase of vulcanometric torque after heating for 30 min; S_{rz} – determined content of fraction soluble in boiling hexane; S_t – theoretical (calculated) content of fraction soluble in boiling hexane; $[mPE]_z$ – fraction of mPE bound with the network; TS_b i E_b – tensile strength and elongation at break.



Rys. 1. Kinetyka sieciowania mieszanki mPE/XNBR za pomocą 8 cz. wag. MgO w obecności 2,5 cz. wag. stearyny w $T = 433\text{ K}$; mPE/XNBR: 100/0 (■), 20/80 (◆), 15/85 (▶), 10/90 (◀), 5/95 (●), 0/100 (★)

Fig. 1. Vulcanometric curves of mPE/XNBR blends cured at $T = 433\text{ K}$ with 8 phr MgO in the presence of stearic acid (2,5 phr); mPE/XNBR: 100/0 (■), 20/80 (◆), 15/85 (▶), 10/90 (◀), 5/95 (●), 0/100 (★)



Rys. 2. Widmo w IR mieszanki mPE/XNBR (50/50 wag.) przed i po usieciowaniu w $T = 433\text{ K}$ za pomocą 8 cz. wag. MgO w obecności 2,5 cz. wag. stearyny

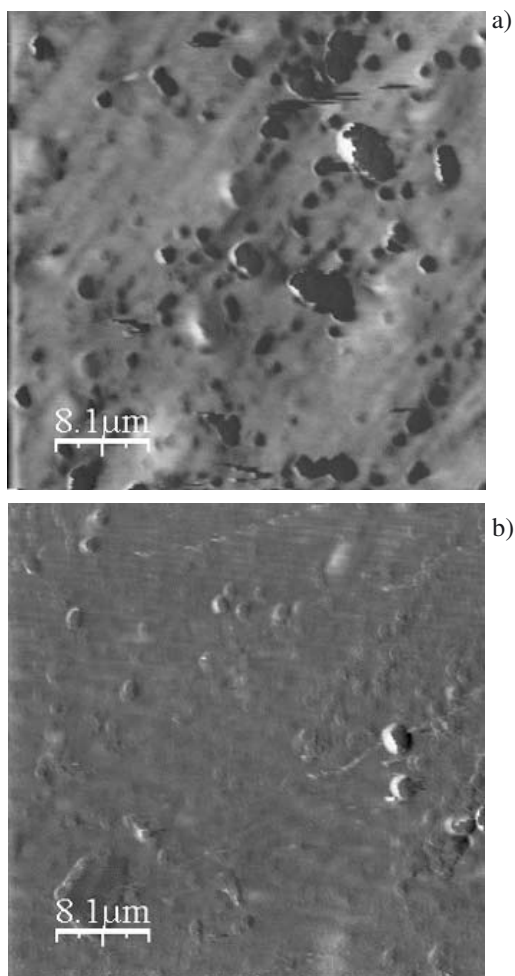
Fig. 2. IR spectra of mPE/XNBR blend (50/50 by wt) before (—) and after (---) curing at $T = 433\text{ K}$ for 30 min with MgO (8 phr) in the presence of stearic acid (2,5 phr)

na niewielką tylko ilość grup maleinowych zawartych w mPE (średnio ok. 1% mas. związanego bezwodnika maleinowego) polimer ten nie będzie podatny na sieciowanie w zastosowanych warunkach. Potwierdzają to wyniki oznaczeń wulkametrycznych, bowiem po 30 min ogrzewania w $T = 433\text{ K}$ mieszanki zawierającej wyłącznie mPE oraz MgO i stearynę przyrost momentu wulkametrycznego wynosi zaledwie $\Delta M_{30} = 5,8\text{ dNm}$, rys.1. Próbkę mieszanki ogrzewanej w ciągu 30 min w tej temperaturze charakteryzują się ponadto bardzo dużym pęcznieniem zarówno w heksanie, jak i w toluenie oraz bardzo małą wytrzymałością na rozciąganie (tab. 1), typową dla amorficznych elastomerów o niewielkim stopniu usieciowania. Zgodnie z oczekiwaniami oraz wynikami naszych wcześniejszych badań [12] ogrzewanie XNBR z MgO prowadzi do produktów o dużym stopniu usieciowania oraz znacznej wytrzymałości mechanicznej ($TS_b = 39\text{ MPa}$). Wprowadzenie mPE do XNBR powoduje wprawdzie obniżenie stopnia usieciowania poniżej wartości oczekiwanej na podstawie udziału XNBR i mPE w mieszaninie, jednak wytworzone z takich mieszanin produkty, przy zawartości mPE w mieszaninie do 15% mas., charakteryzują się nadal znaczną wytrzymałością na rozciąganie ($>29\text{ MPa}$) oraz niewielkim pęcznieniem w niepolarnym rozpuszczalniku.

Z oznaczeń zawartości frakcji rozpuszczalnej we wrzącym heksanie rozpuszczającym nieusieciowany mPE wynika, że podczas ogrzewania mieszanin mPE/XNBR następuje wiązanie się mPE z siecią przestrzenną, a udział związanego w ten sposób mPE, przy zawartości tego elastomeru w mieszaninie do 20%, wynosi $>60\%$ jego ilości wprowadzonej do mieszaniny z XNBR, tab. 1.

W mieszaninach karboksylowanych elastomerów, ogrzewanych ze związkami metali, sieciowanie jest m.in. następstwem zobojętniania grup kwasowych przez związek metalu, z utworzeniem jonowych wiązań poprzecznych $E-CO-O^{(-)(+)}Me^{(+)(-)}OCO-E$. Obok tego powstają produkty niepełnego zobojętnienia grup karboksylowych o budowie $E-CO-O^{(-)(+)}Me-OH$ oraz mostki o budowie bezwodnikowej $E-CO-O-CO-E$ (Me – atom metalu, E – łańcuch elastomeru) [12]. W usieciowanych za pomocą MgO mieszaninach mPE/XNBR udział poprzecznych wiązań jonowych oszacowano na podstawie zwiększenia pęcznienia w toluenie spowodowanego działaniem par amoniaku, rozkładającego wiązania poprzeczne o budowie jonowej. Udział ten, przy zawartości mPE w mieszaninie do 15%, wynosi do 60%. W usieciowanych mieszaninach zawierających większą ilość mPE udział wiązań jonowych nie przekracza 20%. Można na tej podstawie wnioskować, że wzrost zawartości mPE w mieszaninach sprzyja powstawaniu wiązań o budowie bezwodnikowej, w tym o strukturze mieszanego bezwodnika $^{XNBR}E-CO-O-CO-E^{mPE}$, w drodze szczepienia mPE na łańcuchach XNBR bez powstawania wiązań poprzecznych (stąd obniżony stopień usieciowania mieszanin mPE/XNBR) oraz produktów niepełnego zobojętnienia grup karboksylowych przez MgO, tj. $^{XNBR}E-CO-O^{(-)(+)}Mg-OH$ oraz $^{mPE}E-CO-O^{(-)(+)}Mg-OH$.

Z analizy widma w IR wynika (rys. 2), że ogrzewanie mieszanin mPE/XNBR z MgO prowadzi do wyraźnego zmniejszenia intensywności pochłaniania pasma przy $3700\text{ i }1700\text{ cm}^{-1}$ (pasma charakteryzujące wolne, niezasocjowane grupy hydroksylowe $-OH$ oraz grupy karbonylowe w grupach karboksylowych $-CO-OH$), rośnie natomiast intensywność pochłaniania pasm przy



Rys. 3. Morfologia mieszanin mPE/XNBR (50/50 wag.) przed (a) i po usieciowaniu (b) w $T = 433\text{ K}$ za pomocą 8 cz. wag MgO w obecności 2, 5 cz. wag. stearyny; zdjęcia wykonane techniką AFM

Fig. 3. Morphology of mPE/XNBR blend (50/50 by wt) before (A) and after (B) curing at $T = 433\text{ K}$ for 30 min with MgO (8 phr) in the presence of stearic acid (2,5 phr); AFM technique

1600 i 1400 cm^{-1} , charakteryzujących drgania w jonach karboksylowych $-\text{CO}-\text{O}^{-}$. Wyniki te potwierdzają powstawanie jonowych wiązań poprzecznych podczas ogrzewania badanych mieszanin.

Ogrzewanie mieszanin mPE/XNBR z MgO prowadzi do zmian ich morfologii, rys. 3. W nieusieciowanej mieszaninie o stosunku wagowym składników mPE/XNBR = 50/50 obecne są ziarna MgO o średnicy do kilku μm rozproszone w matrycy elastomerowej, utworzonej przez dwie, zapewne współciągłe fazy XNBR i mPE, por. jaśniejsze i ciemniejsze pola na rys. 3a. W usieciowanej mieszaninie nie obserwuje się ziaren MgO (rys. 3b), co świadczy o reakcji MgO z grupami karboksylowymi, z utworzeniem odpowiednich soli XNBR i mPA, w tym zapewne o budowie interelastomerowej. Powstające interelastomerowe wiązania poprzeczne są czynnikiem kompatybilizującym XNBR z mPA, co przejawia się brakiem wyraźnych różnic barwy tła zdjęcia wykonanego metodą AFM. Obecnie

kontynuujemy badania morfologii nieusieciowanych i usieciowanych mieszanin mPE/XNBR, w tym za pomocą SEM.

Analiza wyników badań metodą IR, pęcznienia równowagowego w toluenie przed i po działaniu par amoniaku, zawartości frakcji rozpuszczalnej we wrzącym heksanie, badań metodą AFM oraz analiza doniesień literatury, por. [12], upoważniają do zaproponowania reakcji (1) i (2) prowadzących do usieciowania mieszanin mPE/XNBR, z utworzeniem kowalencyjnych i jonowych wiązań poprzecznych, przebiegającego z pośrednim etapem hydrolizy grupy bezwodnikowej mPE pod wpływem obecnej w mieszaninie wilgoci oraz kwasu stearynowego.

4.2. Wpływ ilości i rodzaju zastosowanej substancji sieciującej

Z doniesień literatury [5, 6, 12] oraz badań własnych [11] wynika, że stopień usieciowania oraz właściwości usieciowanego XNBR w istotny sposób zależą od rodzaju i ilości związku metalu zastosowanego jako substancja sieciująca. Podobnego efektu oczekiwaliśmy w przypadku mieszanin mPE/XNBR. Na podstawie

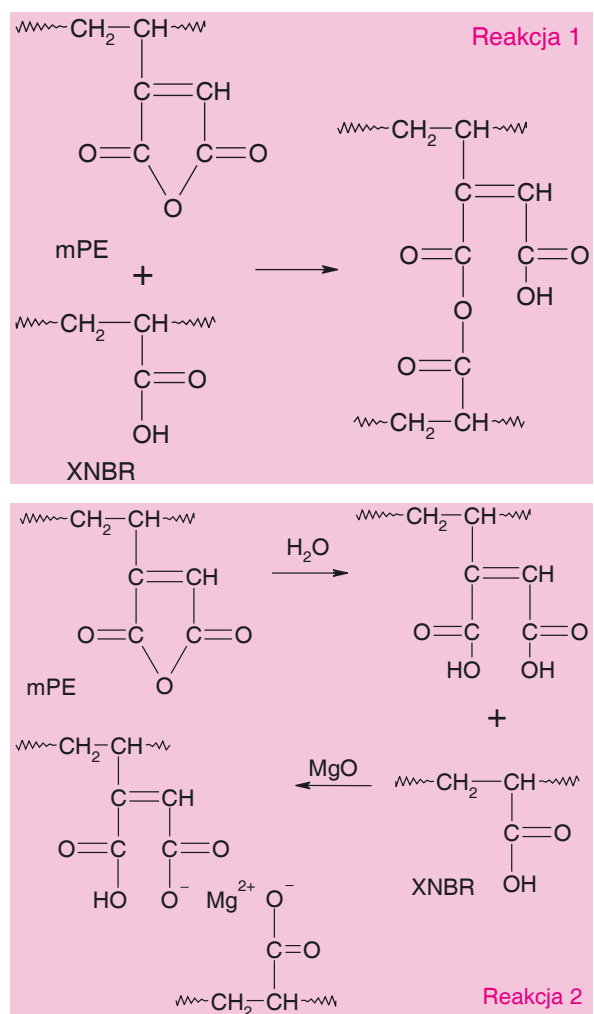


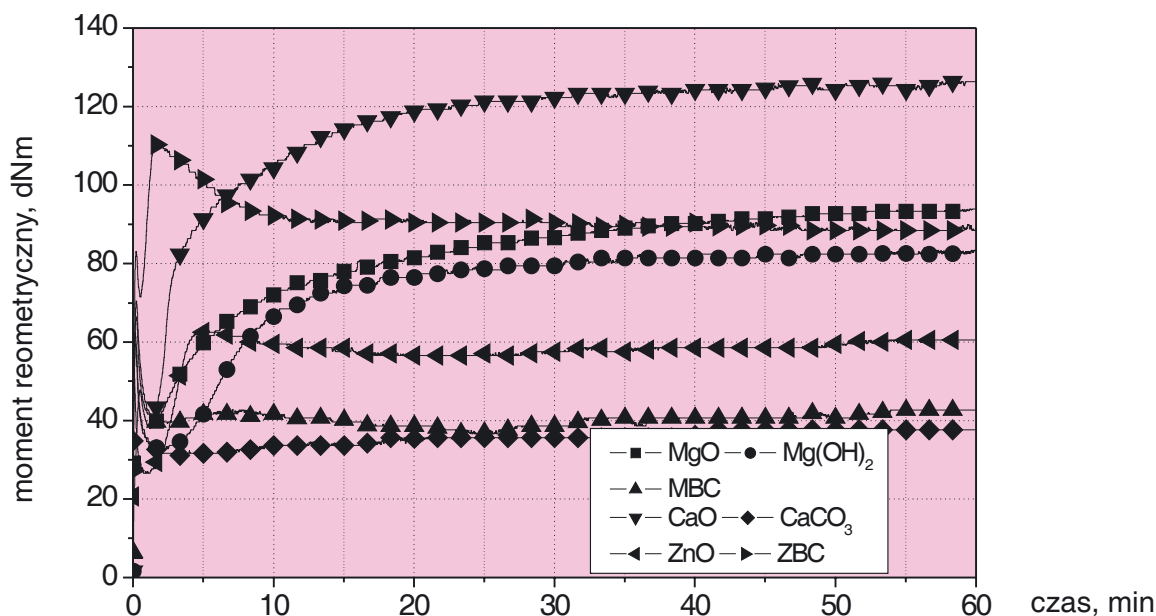
Tabela 2. Wpływ ilości MgO jako substancji sieciującej na wybrane właściwości mieszanki mPE/XNBR; sieciowanie w $T = 433\text{ K}$, $t = 30\text{ min}$

Table 2. Effect of curing agent (MgO) amount on selected properties of cured blend; curing at $T = 433\text{ K}$ for 30 min

Nazwa składnika	Zawartość składnika, cz. wag.				
MPE	15	15	15	15	15
XNBR	85	85	85	85	85
MgO	6	12	18	24	30
Stearyna	2	2	2	2	2
Wyniki oznaczeń wulkametrycznych, $T = 433\text{ K}$					
τ_{02} , s	255	166	118	114	21
ΔM_{30} , dNm	25,5	38,9	47,3	47,9	50
Równowagowe pęcznienie objętościowe Q_v, ml/ml					
MEK	8,37	7,10	5,23	3,43	2,89
THF	28,7	13,0	10,6	8,79	4,96
Heksan	0,785	0,643	0,604	0,523	0,507
Toluen	5,11	3,77	3,28	2,66	2,32
Toluen/ NH_3	6,20	5,84	5,27	4,52	4,17
Właściwości mechaniczne					
TS_b , MPa	$23,2 \pm 1,2$	$22,3 \pm 3,4$	$21,9 \pm 1,5$	$18,7 \pm 0,9$	$20,5 \pm 1,4$
E_b , %	680 ± 17	630 ± 11	610 ± 18	570 ± 13	540 ± 22

THF – tetrahydrofuran; MEK – butanon-2; toluen/ NH_3 – w toluenie po działaniu par amoniaku w ciągu 48 h; inne symbole – patrz tab.1

THF – tetrahydrofurane; MEK – butanone-2; toluen/ NH_3 – in toluene after treatment with NH_3 vapour for 48 h; other symbols – see Tab. 1



Rys. 4. Wpływ rodzaju związku metalu (600 mmol/100 g polimeru) na sieciowanie mieszanki mPE/XNBR (15/85 wagowo) w $T = 433\text{ K}$

Fig. 4. Effect of different metal compounds (600 mmol/100 g rubber) on curing of the mPE/XNBR blend (15/85 by wt); curing at $T = 433\text{ K}$

wyników badań omówionych poprzednio, do tego etapu pracy wybraliśmy mieszaninę o stosunku wagowym polimerów równym 15/85 (tab. 2). Z oznaczeń wulka-

metrycznych wynika, że stopień usieciowania mieszanki rośnie z ilością MgO, osiągając praktycznie stałą wartość (stała wartość przyrostu momentu wulka-

Tabela 3. Wpływ wybranych związków metali na sieciowanie i niektóre właściwości usieciowanych mieszanin mPE/XNBR; zawartość związku metalu równoważna 600 mmol MgO/100 g elastomerów, sieciowanie w $T = 433$, $t = 30$ min

Table 3. Effect of selected metal compounds on curing and selected properties of mPE/XNBR blend (15/85 by wt) cured at $T = 433$ K for 30 min; metal compound used in the amount corresponding to 600 mmol MgO/100 g rubber

Związek	MgO	Mg(OH) ₂	MBC	ZnO	ZBC	CaO	CaCO ₃
Równowagowe pęcznienie objętościowe Q_v, ml/ml							
THF	3,43	17,8	Rozp.	24,0	16,1	32,5	Rozp.
MEK	8,8	7,1	Rozp.	5,62	4,53	8,2	Rozp.
Toluen	2,66	4,32	5,81	6,41	5,04	4,53	Rozp.
Heksan	0,520	0,615	1,31	1,02	1,22	0,623	1,42
Stała elastyczności Mooney'a-Rivlina $2C_1$							
$2C_1^T$, Kg/cm ²	2,02	3,46	—	—	—	3,46	—
Właściwości mechaniczne							
TS _b , MPa	18,7±0,9	21,4±0,7	5,2±0,2	20,9±2,0	—	22,2±2,4	1,80±0,28
E _b , %	570±13	606±42	648±28	526±16	—	476±17	1.130±305

Rozp. – próbka rozpuszcza się; inne symbole – por. tab. 1

Rozp. – soluble; other symbols – see Table 1

trycznego $\Delta M_{30} \approx 50$ dNm) przy zawartości MgO wynoszącej 18 i więcej cz. wag./100 cz. wag. elastomerów lub przy proporcji molowej co najmniej 4 mole MgO/mol grup karboksylowych zawartych w XNBR. Oznaczenia pęcznienia równowagowego wskazują natomiast, że stopień usieciowania mieszanin rośnie z ilością MgO wprowadzonego do mieszaniny. Nie można wykluczyć, że obserwowane obniżenie pęcznienia usieciowanych mieszanin mPE/XNBR związane jest z tymi samymi czynnikami, które powodują obniżenie pęcznienia elastomerów usieciowanych w obecności aktywnych napełniaczy, a także z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi polarnych grup nitrylowych XNBR z zasadową powierzchnią MgO. Niezależnie od ilości zastosowanego MgO usieciowane mieszaniny mPE/XNBR charakteryzują się bardzo dobrą wytrzymałością na rozciąganie, wynoszącą ~ 20 MPa, tab. 2.

Z praktycznego punktu widzenia istotne jest, że osiągnięcie odpowiednio wysokiego stopnia usieciowania oraz znacznej wytrzymałości na rozciąganie badanej mieszaniny wymaga zastosowania do sieciowania przynajmniej 12 cz. wag. MgO/100 cz. wag. elastomerów lub co najmniej 3,6 mola MgO/mol grup karboksylowych XNBR. Analiza zmian pęcznienia spowodowanego działaniem par NH₃ prowadzi do wniosku, że udział jonowych wiązań poprzecznych w mieszaninach mPE/XNBR sieciowanych 6-30 cz. wag. MgO wynosi od 35 do 70%.

Do sieciowania karboksylowanych elastomerów zaleca się w literaturze [5, 6, 12] stosowanie tlenków, wodorotlenków i innych związków metali, korzystnie dwuwartościowych. Stąd za celowe uznaliśmy zbadanie wpływu wybranych związków metali dwuwartościowych na sieciowanie i niektóre właściwości mieszanin mPE/XNBR (15/85 wagowo). Z przeprowadzo-

nych oznaczeń wulkametrycznych (rys. 4), pęcznienia równowagowego, stałych elastyczności oraz właściwości mechanicznych przy rozciąganiu (tab. 3) wynika, że do sieciowania mieszanin mPE/XNBR najlepiej jest stosować MgO, Mg(OH)₂, CaO, ZnO lub zasadowy węgiel cynku (ZBC), natomiast zastosowanie CaCO₃ lub zasadowego węgla magnezu prowadzi do produktów o nieakceptowalnych właściwościach, zatem podobnie jak w przypadku sieciowania XNBR tymi związkami [12]. Spowodowane jest to zapewne odmienną zasadowością tych substancji, ich zróżnicowanym stopniem rozdrobnienia oraz zróżnicowaną zdolnością do dyspergowania i aglomerowania w polarnym środowisku mieszaniny mPE/XNBR.

5. Wnioski

Jakkolwiek sam mPE nie jest podatny na sieciowanie za pomocą MgO w obecności stearyny, to wyniki badań wulkametrycznych, rozpuszczalności oraz pęcznienia równowagowego w wybranych rozpuszczalnikach, a także właściwości mechanicznych przy rozciąganiu wskazują, że możliwe jest sieciowanie mieszanin mPE z XNBR za pomocą wybranych związków metali, podczas którego dochodzi do wiązania się mPE z siecią przestrzenną oraz powstawania interelastomerowych wiązań poprzecznych. Sieciowanie jest wynikiem reakcji grup karboksylowych mPE i XNBR ze związkiem metalu, z utworzeniem zarówno kowalencyjnych, jak i jonowych wiązań poprzecznych. Obecność tych ostatnich powoduje, że usieciowane mieszaniny zawierające do 15% wag. mPE charakteryzuje znaczna wytrzymałość na rozciąganie, sięgająca >20 MPa. Najlepsze właściwości i największy stopień usieciowania osiąga

się stosując mieszaniny mPE/XNBR zawierające do 15 cz. wag. mPE, sieciowane za pomocą MgO w ilości nie mniejszej niż 12 cz. wag., lub za pomocą Mg(OH)₂, ZnO albo CaO użytych w ilości co najmniej 3 mole związku metalu na 1 mol grup karboksylowych w XNBR.

Literatura

1. Dimitrova T. L., La Mantia F. P., Pilati F., Toselli M., Valenza A., Visco A.: *Polymer* 2000, **41**, 4817
2. Zhong-Zhen Y., Ming Lei, Yuchun Ou, Guisheng Yang: *Polymer* 2002, **43**, 6993
3. Kim C. K., Paul D. R.: *Polymer* 1992, **33**, 2089
4. Jin Kon Kim: *Polymer* 1995, **36**, 124
5. Prince Antony, De S. K., Peiffer D. G.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 449
6. Kurian T., Datta S., Khatsgir D., De P. P., Tripathy D. K., De S. K., Peiffer D. G.: *Polimer* 1996, **37**, 4787
7. Kmiotek M., Rzymki W. M.: „Kosieciowanie mieszanin karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylowego i maleinowanego polietylenu” w: J. Koszkuł, E. Bociąga (red.): „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych”, Wydawnictwo Archidiecezjalne REGINA POLONIAE, Częstochowa 2006, str. 122, ISBN 83-87830-52-6
8. Rzymki W. M., Srogosz A.: *Elastomery* 1996, **1**(1), 11
9. Rzymki W.M.: *Polimery* 1991, **36**, 409
10. Rzymki W. M., Wolska B.: *Polimery* 2003, **48**, 246
11. Koziół M., Rzymki W. M., Maćkowska A.: *e-Polymers* 2006, P_011[2006], 1-6
12. Brown H. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1963, **36**, 931

Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

oferuje pośrednictwo w organizowaniu:

- konferencji,
- sympozjów,
- spotkań: producentów surowców i maszyn stosowanych w przetwórstwie kauczuków i gumy; firm handlowych i dystrybutorów.

Instytut posiada odpowiednie bazy danych.

Dysponuje salą konferencyjną z wyposażeniem. Ceny do negocjacji.

Kontakt: Krystyna Karwat – tel. [0 22] 723 60 25 wew. 204
k.karwat@ipgum.pl, ipg@ipgum.pl