

Jacek Magryta*

Podstawy wulkanizacji nadtlenkowej kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego i etylenowo-propylenowego

Wulkanizacja nadtlenkami kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) i etylenowo-propylenowego (EPM) jest bardziej złożona, niż to się często uważa. W artykule tym przedstawiono podstawowe informacje dotyczące doboru najważniejszych składników mieszanki kauczukowej, tj.: kauczuków, nadtlenków i koagentów. Podano właściwości nadtlenków zalecanych do wulkanizacji EP(D)M oraz stosowane do tej wulkanizacji koagenty. Przedstawiono zalety i wady proponowanych nadtlenków i ich wpływ na cechy użytkowe i właściwości wulkanizatów.

Scharakteryzowano koagenty używane w wulkanizacji nadtlenkowej i podzielono na dwa typy ze względu na ich wpływ na przebieg wulkanizacji. Przedstawiono schematycznie mechanizmy reakcji sieciowania nadtlenkami bez stosowania koagenta oraz z koagentem w składzie mieszanki kauczukowej. W artykule zwrócono uwagę na czynniki, które obniżają efektywność sieciowania oraz mogą prowadzić do degradacji kauczuku zamiast jego sieciowania.

W artykule tym nie zajmowano się wpływem pozostałych składników mieszanek kauczukowych (np. środków przeciwstarzeniowych, antydegradantów, napętniaczy, zmiękczaczy) na przebieg wulkanizacji i właściwości wulkanizatów.

Słowa kluczowe: kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy, kauczuk etylenowo-propylenowy, wulkanizacja nadtlenkowa, nadtlenek, koagent

Fundamentals of curing ethylene-propylene-diene and ethylene-propylene rubber with peroxides

Curing ethylene-propylene-diene (EPDM) and ethylene-propylene rubber (EPM) is more complicated than is usually regarded. In this paper the basic information concerning the development of the main components of rubber compounds (that is: rubbers, peroxides and coagents) is presented. The characteristics of recommended peroxides and the coagents used in curing of EP(D)M are reported. The paper also describes the advantages and the disadvantages of proposed peroxides and their influence on functional quality and properties of vulcanizates.

The coagents are described by dividing them into two groups based on their contributions to cure. The reactions involved in peroxide crosslinking are schematically shown, without and with the coagents in rubber compounds. The paper pays attention to many of the processes (reactions) that lead to the reduction of efficiency of curing and which may also lead to degradation of rubber instead of crosslinking.

The influence of other components of rubber compounds (such as stabilizers, antidegradants, fillers and softeners etc.) on curing and properties of vulcanizates are omitted in this paper.

Key words: ethylene-propylene-diene rubber, ethylene-propylene rubber, curing with peroxides, peroxide, co-agent

* Instytut IMPiB, Oddział Zamiejskowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piasztowie

1. Wstęp

Wulkanizacja (sieciowanie) kauczuków za pomocą nadtlenków organicznych jest znana i stosowana

w przemyśle gumowym od ponad 50 lat. Początkiem okresu większego zainteresowania tego rodzaju wulkanizacją były lata 50. ubiegłego stulecia, gdy do komercyjnego użytku wprowadzono nadtlenek dikumylu (DCP) [1-3]. Wiele typów kauczuków można wulkani-

zować za pomocą nadtlentów organicznych, dla niektórych z nich, np. kauczuku fluorowego (FKM), kauczuku silikonowego (Q), uwodornionego kauczuku nitylowego (HNBR) czy kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM), jest to praktycznie jedyny sposób ich wulkanizacji. Sieciowanie nadtlentkami organicznymi przebiega według mechanizmu rodnikowego. W wyniku rozpadu nadtlentu powstają rodniki, zwykle o wysokiej energii, które w wyniku reakcji ze składnikami mieszanki kauczukowej tworzą dalsze rodniki i makro-rodniki. Mieszanka kauczukowa zazwyczaj złożona jest z kauczuków, substancji sieciujących, koagentów, oleju, napełniaczy, środków przeciwstarzeniowych i innych dodatków. Każdy z tych składników ma specyficzne właściwości chemiczne, które wpływają na przebieg reakcji sieciowania i na finalne właściwości wulkanizatu.

W artykule niniejszym przedstawiono podstawowe informacje dotyczące wulkanizacji nadtlenkowej kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) oraz kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM); gdy rozważania odnoszą się do obydwu typów kauczuku, użyto skrótu EP(D)M. Wulkanizacja nadtlenkowa EP(D)M stosowana jest przede wszystkim ze względu na korzystne (niewielkie) odkształcenie trwałe przy ścisaniu w wysokich temperaturach [4-7]. Przy odpowiednim doborze składu mieszanki można zapewnić także inne wymagane właściwości wyrobów, w tym znaczną odporność na starzenie cieplne i ozonowe. Ze względu na różnorodność oddziaływań oraz wielość składników mieszanki kauczukowej należy wziąć pod uwagę możliwość występowania w procesie sieciowania wielu reakcji, z których nie wszystkie prowadzą do korzystnych właściwości wulkanizatu [6].

Właściwy dobór poszczególnych składników mieszanki kauczukowej jest znacznie ważniejszy, niż się to często uważa. W tej pracy przedstawiono wpływ rodzaju kauczuku, nadtlentu i koagenta na właściwości mieszanek kauczukowych EP(D)M i ich wulkanizatów.

2. Polimery

Dobór kauczuku użytego w mieszance kauczukowej zwykle wynika z warunków eksploatacji wyrobów (np. wymagana odporność na oleje, odporność w określonej temperaturze lub na promieniowanie UV). Większość kauczuków można wulkanizować nadtlentkami, chociaż efektywność sieciowania jest bardzo różna. Przyjmuje się że efektywność sieciowania kauczuków nadtlentkami zmienia się następująco [6]:

BR>NR & SBR>NBR>CR>EPDM>EPM>CPE

Efektywność sieciowania kauczuków etylenowo-propylenowych jest więc stosunkowo niska, stąd staranny dobór składników mieszanek kauczukowych w tym przypadku jest szczególnie istotny. Zarówno w przypadku EPDM, jak i EPM (choć w różnym stopniu), oprócz reakcji sieciowania nadtlentkami występują reakcje konkurencyjne, które prowadzą do przerywania łańcucha polimeru (scission reaction) i zmniejszenia

masy cząsteczkowej kauczuku [6]. Mimo stosunkowo niskiej efektywności sieciowania EP(D)M nadtlentkami organicznymi i wspomnianego zagrożenia, ze względu na korzystne właściwości wulkanizatów zainteresowanie tymi kauczukami rośnie [3, 6]. W stosunku do wulkanizacji siarkowej EPDM oprócz mniejszego odkształcenia trwałego uzyskać można lepszą odporność na starzenie w warunkach atmosferycznych, szczególnie mieszanek napełnionych sadzą, która dobrze chroni wulkanizaty EPDM przed działaniem UV [3, 8].

W wielu przypadkach, ze względu na wymagane małe odkształcenie trwałe przy ścisaniu w podwyższonej temperaturze, zastosowanie siarkowego zespołu wulkanizującego w ogóle nie może być brane pod uwagę. Pozostaje zatem tak dobrać skład mieszanki, aby zagrożenie reakcjami prowadzącymi do destrukcji i/lub degradacji kauczuku było małe.

Podczas wyboru rodzaju kauczuku etylenowo-propylenowego należy zwrócić uwagę na następujące jego cechy: rodzaj i ilość dienu, zawartość (lub proporcję) etylenu i propylenu w kauczuku, rozmieszczenie monomerów, masę cząsteczkową i jej polidispersję.

Najważniejszym zagadnieniem przy wyborze kauczuku jest zdecydowanie: EPM czy EPDM. W przypadku wybrania EPDM otrzymamy większą efektywność sieciowania, szczególnie bez używania koagentów [6]. Sieciowaniu towarzyszą jednak konkurencyjne procesy, w tym prowadzące do rozrywania łańcucha polimeru (scission). Zaobserwowano, że prawdopodobieństwo rozrywania łańcucha jest mniejsze w przypadku EPDM niż EPM [9], może to jednak być związane z prowadzeniem eksperymentu w beztlenowym otoczeniu. W przypadku obecności dostatecznie dużej ilości tlenu zamiast sieciowania może następować degradacja łańcuch polimeru.

Możliwe są różne rodzaje trzeciego monomeru (dienu) w cząsteczce EPDM [2, 4, 6], jednak praktyczne znaczenie mają jedynie etylidenononbornen (ENB) i dicyklopentadien (DCPD). Wybór rodzaju kauczuku EP(D)M jest uzależniony od składu i przeznaczenia mieszanki, przede wszystkim czy ma to być mieszanka z sadzą, czy z napełniaczami mineralnymi i jaki ma mieć stopień napełnienia. W przypadku wyrobów jasnych stosowanych na zewnątrz istotnym zagadnieniem jest ich odporność na UV. Poprawa tej odporności w przypadku wyrobów z EP(D)M jest trudniejsza niż w przypadku poliolefin [8]. Wykazano, że ze wzrostem zawartości trzeciego monomeru (dienu) maleje odporność EPDM na UV [10]. W tej samej pracy wykazano, że ENB jest mniej wrażliwy na działanie UV niż DCPD. Badania dotyczyły kauczuków o zawartości etylenu od 48 do 64%. Stwierdzono również prawdopodobny wpływ stosunku etylen/propylen na odporność EPDM na UV. Wiadomo bowiem, że polipropylen jest bardzo wrażliwy na działanie UV [6,13].

W przypadku, gdy ważne jest, aby wulkanizaty EP(D)M miały dobre właściwości (np. odkształcenie trwałe) w niskiej temperaturze, zawartość etylenu w kauczuku powinna być mała, będzie to jednak powodować np. obniżenie wytrzymałości na rozciąganie [4].

Dobór typu kauczuku musi być więc kompromisem zależnym od zestawu wymagań stawianych wyrobowi do konkretnej aplikacji.

3. Nadtlenki organiczne

Obszerny opis nadtlenków, możliwych mechanizmów ich rozpadu i dalszych reakcji z kauczukami i innymi składnikami mieszanek kauczukowych podano w [6].

Rozpad nadtlenku na rodniki przebiega podobnie jak materiałów promieniotwórczych i opisany jest równaniem wykładniczym oraz charakteryzowany za pomocą czasu połowicznego rozpadu (reakcja 1 rzędu). Czas połowicznego rozpadu ($t_{1/2}$) jest to czas (w danej stałej temperaturze), po którym połowa cząstek nadtlenku ulega rozpadowi. Oznacza to, że nawet po bar-

szanki kauczukowej z nadtlenkiem, natomiast w [12] podano wyłącznie temperaturę wulkanizacji i maksymalną temperaturę przetwórstwa.

W tabeli 1 podano temperaturę, w której połowa nadtlenku ulega rozkładowi w ciągu 1 h oraz zakres proponowanej temperatury wulkanizacji i maksymalną temperaturę mieszanki kauczukowej w trakcie jej sporządzania.

W wyniku rozkładu nadtlenków (tabela 1) powstają rodniki zdolne do odszczepiania wodoru i addycji. Niektóre z tych rodników ulegają jednak rozpadowi termicznemu, a powstałe w jej wyniku rodniki wtórne są z reguły zbyt mało energetyczne, aby wziąć udział w sieciowaniu kauczuku. Część z nich może pozostać w wyrobie po jego wulkanizacji, rodniki takie w sprzyjających warunkach (temperatura, promieniowanie UV, środki utleniające itp.) mogą przyspieszać procesy starzenia lub prowadzić do degradacji kauczuku.

Tabela 1. *Nadtlenki polecane do wulkanizacji EP(D)M, wybór na podstawie [2, 3, 10, 11, 12]*
Table 1. *Peroxides recommended for EP(D)M, selection on basis [2, 3, 10, 11, 12]*

Nazwa nadtlenku	Temperatura, w której połowa nadtlenku ulegnie rozkładowi w ciągu 1 h, °C	Proponowana temperatura wulkanizacji, °C	Maksymalna temperatura przetwórstwa, °C
nadtlenek dikumylu	137	170-180	130
di-(2-tert-butylonadtlenoizopropylu)benzen	139	175-180	135
2,5-dimetylo-2,5-di-(tert-butylonadtleno)heksan	140	175-180	135
2,5-dimetylo-2,5-di-(tert-butylonadtleno)heksyn-3	152	175-180	150
4,4-di-(tert-butylu)nadwalerianian <i>n</i> -butylu	129	160-170	125
1,1-di-(tert-butylonadtleno)-3,3,5-trimetylocykloheksan	115	160	115
nadbenzoesan tert-butylu	125	160-170	110

dzo długim czasie pozostaje niewielka ilość nadtlenku, który nie uległ rozpadowi. Po czasie równym pięciokrotnemu $t_{1/2}$ w danej temperaturze dekompozycji ulegnie około 97% nadtlenku, a po 7 $t_{1/2}$ około 99% nadtlenku.

Wyroby z EP(D)M wulkanizowane są zazwyczaj w temperaturze 160–180°C. Czas wulkanizacji powinien być równy co najmniej 3 czasom połowicznego rozpadu w temperaturze wulkanizacji. Maksymalna temperatura przetwórstwa silnie zależy od długości cyklu sporządzania mieszanki kauczukowej liczonego do chwili jej schłodzenia. Jeżeli jest krótszy od 10 min, to temperaturę przetwórstwa można dobrać tak, aby czas połowicznego rozpadu użytego nadtlenku wynosił ponad 1 h (takie założenie zostało przyjęte w tabeli 1).

W literaturze, niestety, informacje o szybkości rozpadu podawane są w różny sposób. W [6] podana jest temperatura, w której $t_{1/2}$ wynosi 10 h, w [2] temperatura, w której $t_{1/2}$ wynosi 6 min. W [11] podano bardziej obszerne dane: temperaturę dla $t_{1/2}$ wynoszącą 1 min, 10 min i 1 h, ponadto sugerowaną temperaturę wulkanizacji i maksymalną temperaturę przetwarzania mie-

Do wulkanizacji EP(D)M są najczęściej stosowane cztery pierwsze nadtlenki z podanych w tabeli 1.

Sieciowanie nadtlenkiem dikumylu w typowych dla niego temperaturach przebiega bardzo szybko, ale stosowanie go związane jest z ryzykiem podwulkanizacji. Przeciwnieństwem do nadtlenku dikumylu jest 2,5-dimetylo-2,5-di-(tert-butylonadtleno)heksyn-3. Niebezpieczeństwo podwulkanizacji w jego obecności jest małe, zatem może być używany w mieszankach kauczukowych przetwarzanych w temperaturze powyżej 140 °C. Wadą tego nadtlenku jest jednak stosunkowo długi czas wulkanizacji.

Kolejnym problemem jest skłonność nadtlenku do reakcji ubocznych nieprowadzących do efektywnego usieciowania kauczuku. Jeden z mechanizmów prowadzących do nieefektywnego rozkładu nadtlenku jest spowodowany przez kwaśne napełniacze lub inne kwaśne składniki mieszanki kauczukowej (rozkład heterolityczny). Z nadtlenków podanych w tabeli 1, trzy ostatnie (tj. 4,4-di-(tert-butylu) nadwalerianian *n*-butylu, 1,1-di-(tert-butylonadtleno)-3,3,5-trimetylocykloheksan i nadbenzoesan tert-butylu) są mało odporne na nieefektywny rozkład w kwaśnym środowisku [3, 6].

Zawartość nadtlenku w mieszance jest sprawą zasadniczą dla właściwości wulkanizatów. Zwiększenie ilości nadtlenku powoduje wzrost gęstości usieciowania wulkanizatu, a przez to także zwiększenie modułu i twardości i zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu. Przy obliczaniu zawartości nadtlenku należy wziąć pod uwagę tylko substancję aktywną, bowiem ze względów bezpieczeństwa i łatwości przetworstwa wszystkie nadtlenki stosowane w przemyśle gumowym mają znaczną ilość dodatków. Jednak powyżej 2 phr nadtlenku czystego (ok. 5 phr w przypadku najczęściej stosowanych nadtlenków 40 proc.) zwiększanie ilości nadtlenku powoduje coraz mniejszy przyrost momentu reometrycznego [6].

Ilość użytego nadtlenku nie wpływa w sposób istotny na starzenie wulkanizatów EP(D)M [8]. W przypadku EP(D)M o dużej zawartości polipropylenu duża ilość nadtlenku może zwiększyć przewagę reakcji sieciowania w stosunku do reakcji prowadzących do przerwania łańcucha głównego kauczuku.

Zapach wulkanizatów nadtlenku dikumylu jest nieprzyjemny (produktem rozkładu nadtlenku jest acetoftenon) i utrzymuje się stosunkowo długo [15]. Do wielu aplikacji, szczególnie w przypadku wyrobów EP(D)M, z którymi bezpośrednio stykają się ludzie (np. wyroby stosowane w budownictwie lub przeznaczone na nawierzchnie placów zabaw i boisk), ten nadtlenek nie jest polecany. W takich przypadkach lepiej jest stosować np. di-(2-tert-butylonadtlenoizopropyl)benzen, w którego obecności przebieg wulkanizacji jest tylko nieznacznie wolniejszy. Niestety, powstałe w wyniku jego rozkładu produkty uboczne migrują na powierzchnię wyrobów i powodują „krystaliczne” wykwyty [15]. Wykwity te są nieakceptowalne w niektórych wyrobach gumowych, dotyczy to np. uszczelnień stosowanych w motoryzacji. Zatem dwa nadtlenki o najwyższej efektywności nie mogą być używane do produkcji wyrobów, dla których niedopuszczalny jest intensywny zapach i wykwyty. Do tej grupy wyrobów stosować można 2,5-dimetylo-2,5-di-(tert-butylonadtleno)heksan, wówczas przy zbliżonym dozowaniu nadtlenku uzyskuje się podobne przyrosty momentu

reometrycznego, jednak czas wulkanizacji musi być dłuższy.

Podobnie jak w przypadku kauczuku, również wybór nadtlenku jest najczęściej kompromisem między efektywnością sieciowania, bezpieczeństwem przerobu mieszanki kauczukowej a właściwościami wulkanizatu. Zawsze należy jednak zwracać uwagę także na to, czy produkty rozkładu nadtlenku nie będą przeszkadzać podczas aplikacji wyrobu.

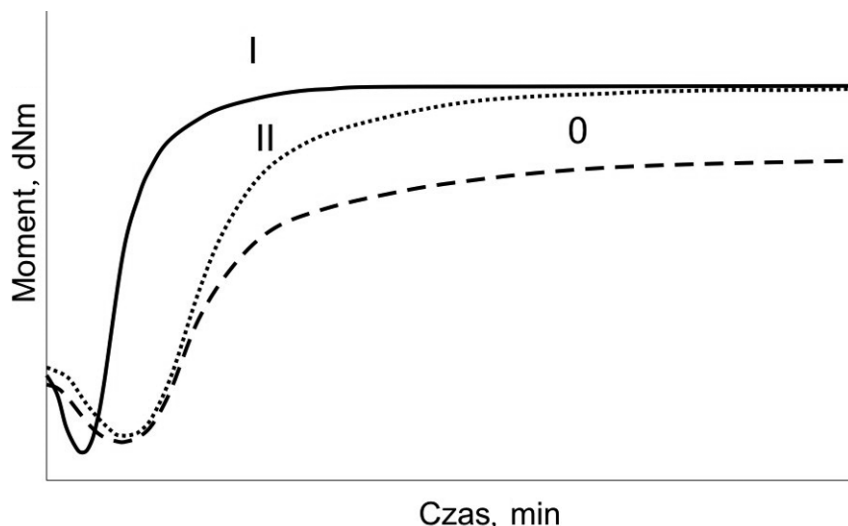
4. Koagenty wulkanizacji

Wszystkie reakcje prowadzące do sieciowania kauczuku mają wiele reakcji konkurencyjnych powodujących albo nieefektywne wykorzystanie nadtlenku, albo wręcz degradację kauczuku. Część tych niepożądanych reakcji zachodzi z większym prawdopodobieństwem – zależnym od rodzaju kauczuku i składu mieszanki kauczukowej – niż reakcje sieciowania. Koagenty stosuje się głównie po to, aby tę równowagę między reakcjami sieciowania a reakcjami konkurencyjnymi przesunąć w kierunku reakcji sieciowania [5-7]. Koagenty powodują także modyfikację właściwości wulkanizatu, bowiem część węzłów sieci przestrzennej wulkanizatu (zależna głównie od ilości i rodzaju koagenta) ma fragment koagenta wmontowany między atomy węgla dwóch cząsteczek kauczuku [5-7].

Koagentami są zwykle wielofunkcyjne monomery winylowe o dużej reaktywności w stosunku do rodników. Koagenty dzielą się na dwa rodzaje (typ I i typ II). Koagenty typu I powodują zwiększenie stopnia usieciowania oraz skrócenie czasu podwulkanizacji, co najczęściej jest efektem niepożądanym. Koagenty typu II powodują zwiększenie stopnia usieciowania bez istotnego wpływu na czas podwulkanizacji (rys. 1).

Koagenty używane powszechnie w przemyśle gumowym do wulkanizacji nadtlenkowej przedstawiono w tabeli 2.

Koagenty powodują, że rodniki powstałe z rozkładu nadtlenku działają bardziej efektywnie. Mechanizm



Rys. 1. Różnice w przebiegu wulkanizacji nadtlenkowej mieszanek kauczukowych EP(D)M, 0 – wulkanizacja bez koagenta, I – wulkanizacja z koagentem typu I, II – wulkanizacja z koagentem typu II

Fig.1. Difference in peroxides cure profiles of EP(D)M compounds, 0 – without coagent, I – with coagent type I, II – with coagent type II

Tabela 2. Koagenty stosowane powszechnie do wulkanizacji nadtlenkowej

Table 2. Commonly used Type I and Type II coagents for peroxides cure

Nazwa koagenta	Stosowany skrót nazwy
Typ I	
Triakrylan trimetylenopropanu	TMPTA
Trimetakrylan trimetylenopropanu	TMPTMA
Dimetakrylan glikolu etylenowego	EGDMA
Diakrylan glikolu etylenowego	EGDA
Dimelamid N,N'-m-fenylenu	PDM, HVA-2
Diakrylan cynku	ZDA
Dimetakrylan cynku	ZDMA, ZnDMA
Typ II	
Cyjanuran triallilu	TAC
Isocyjanuran triallilu	TAIC
Ftalan diallilu	DAP
Wysokowinylowy polibutadien	HVPBd, PB
Wysokowinylowy kopolimer styren-butadien	HVSR

sieciowania w przypadku koagentów typu I i typu II jest nieco inny. Większość koagentów typu I ma łatwo dos-

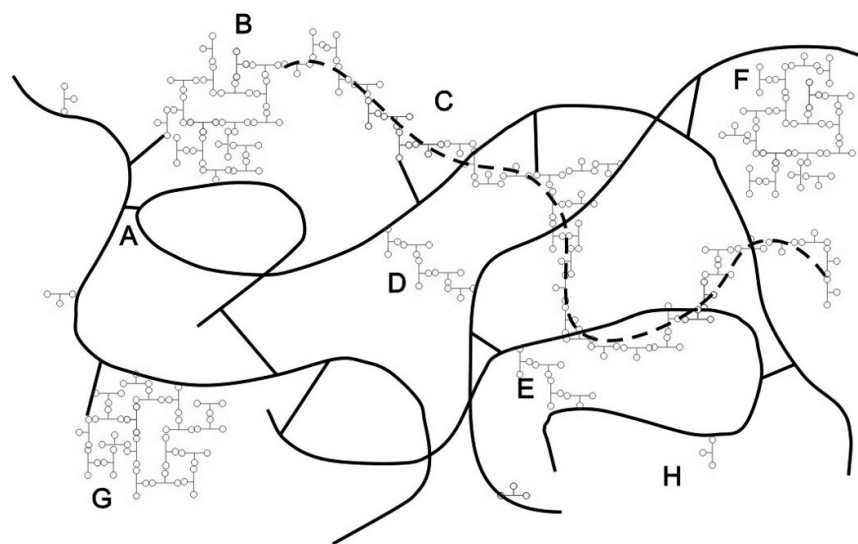
stępne wiązanie podwójne między atomami węgla i w związku z tym łatwo ulega homopolimeryzacji (w wyniku addycji), a także szczepieniu z łańcuchem (lub łańcuchami) kauczuku.

Koagenty typu II tworzą rodniki o mniejszej aktywności. W odróżnieniu od koagentów typu I mają łatwo dostępne zarówno wiązania podwójne między atomami węgla, jak i i łatwe do oderwania atomy wodoru, co umożliwia tworzenie makrorodników biorących udział w sieciowaniu [6,14]. Może to jednak prowadzić również do cyklizacji koagentów prowadzącej do zmniejszenia efektywnego sieciowania [7].

Przykładowe możliwe konfiguracje sieci przestrzennej powstające w wyniku wulkanizacji nadtlenkowej EP(D)M, opracowane na podstawie [5-7], przedstawiono w sposób uproszczony na rys. 2.

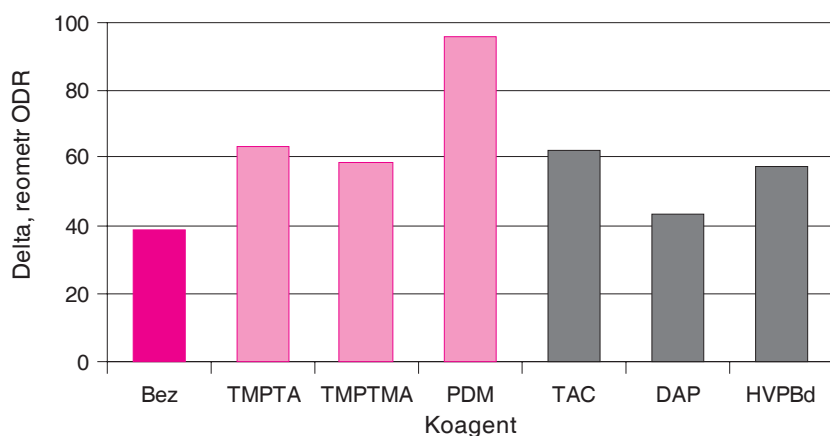
Spora część koagenta pozostaje w domenach [5, 7], które mogą być połączone z łańcuchami kauczuku na wiele sposobów. Domeny te oprócz wiązań chemicznych z łańcuchami kauczuku i/lub z homopolimerem (powstałym w wyniku addycji koagenta) – oznaczonym na rys. 2 linią kreskową – są związane z kauczukiem licznymi oddziaływaniami fizycznymi, podobnie jak napelniacze.

Na rysunkach 3-5 (opracowanych na podstawie danych z [6], przy 6 phr koagenta) przedstawiono wpływ koagentów na wybrane właściwości mieszanek kauczukowych i wulkanizatów, tj. przyrost momentu zmierzony na reometrze ODR (różnica maksymalnego i minimalnego momentu reometrycznego), czas pod-



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie możliwych elementów sieci wulkanizatu nadtlenkowego EPDM: A – połączenia węzłami C-C, B – domena powstała z połączeń koagenta, z której wychodzi łańcuch homopolimeru, C – homopolimer powstały w wyniku addycji cząsteczek koagenta, D – dwa łańcuchach kauczuku szczepione koagencem, E – szczepienie koagencem segmentów tego samego łańcucha, F – domena powstała z połączenia cząsteczek koagenta niezwiązana chemicznie z siecią przestrzenną, G – domena koagenta połączona wiązaniami chemicznymi z łańcuchem kauczuku, H – koagent przyłączony do łańcucha kauczuku tworzący rozgałęzienie niepowodujące efektywnego usieciowania

Fig. 2. Idealized representation of possible elements of network of peroxides EP(D)M vulcanizates: A – „C – C” bound, B- coagent domain with coagent homopolymer, C – homopolymerized coagent, D – coagent grafted between rubber chains, E – coagent grafted between segments of the same rubber chain, F – coagent domain not grafted to network, G – coagent domain grafted to network, H – pendant coagent graft forming non effective crosslinking

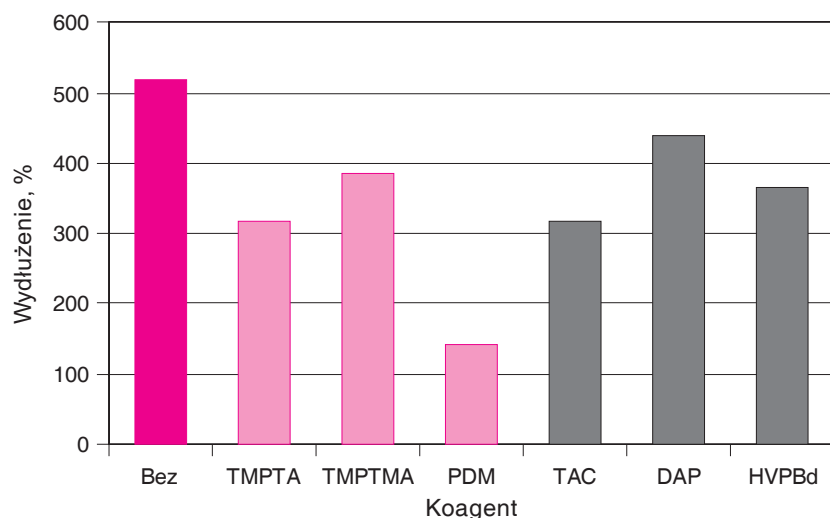
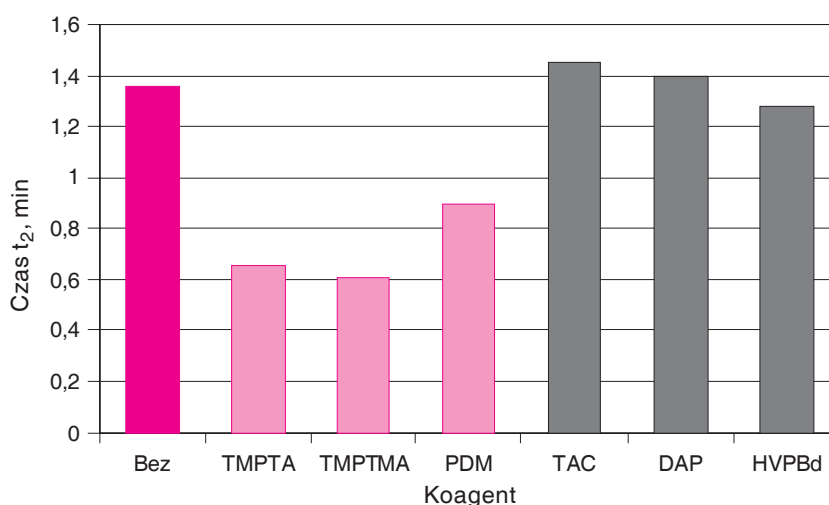


Rys. 3. Przyrost momentu reometrycznego (reometr ODR, 171°C, 3°, 100 cykli/min) mieszanek kauczukowych z wybranymi koagentami, symbole wg tabeli 2

Fig. 3. Delta torque (rheometer ODR, 171°C, 3°, 100 cpm) of compounds with selected coagents, denote as in Table 2

Rys. 4. Czas podwulkanizacji t_2 (reometr ODR 171C, 3, 100 cykli/min) mieszanek kauczukowych zawierających wybrane koagenty wg tabeli 2

Fig. 4. Scorch time (rheometer ODR, 171°C, 3°, 100 cpm) of compounds with selected coagents, denote as in Table 2)



Rys. 5. Wydłużenie względne przy zerwaniu wulkanizatów zawierających wybrane koagenty, symbole wg tabeli 2

Fig. 5. Elongation at break of vulcanizates with selected coagents, denote as in Table 2

wulkanizacji t_2 oraz wydłużenie względne przy zerwaniu. Dane te uzyskano dla mieszanki kauczukowej, której głównymi składnikami były: olejowany (50 phr oleju) EPDM zawierający ok. 4% ENB, 50 phr sadzy N330 i 6,4 phr 40 proc. nadtlenu dikumylu.

Przyrosty momentów reometrycznych we wszystkich przypadkach stosowania koagentów są większe niż bez koagenta (rys. 3). Największy przyrost momentu uzyskano dla PDM (koagent typu I), a najmniejszy dla DAP (koagent typu II). Prawdopodobnie jest to wy-

nikiem wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji a nie polimeryzacji tego koagenta. Koagenty typu I dają średnio większe przyrosty momentu reometrycznego niż koagenty typu II.

Zgodnie z przyjętym kryterium podziału na typy, koagenty typu I powodują znaczne skrócenie czasu podwulkanizacji t_2 (rys. 4). Najsilniej czas podwulkanizacji skraca TMPTMA, ale TMPTA tylko niewiele mniej. Jest to znaczne skrócenie czasu podwulkanizacji, bo ok. 2-krotne. Koagenty typu II nie powodują

istotnych zmian czasu podwulkanizacji, a w przypadku TAC czas ten nawet nieco się wydłuża.

Dodatek koagenta do mieszanki kauczukowej (bez zmiany ilości nadtlenu) powoduje zmniejszenie się wydłużenia przy zerwaniu. Jest oczywiste, że przy wzroście gęstości usieciowania, do której proporcjonalny jest przyrost momentu reometrycznego, nastąpi spadek wydłużenia przy zerwaniu. Gęściejsza sieć przestrzenna nie ma dużej możliwości zmiany konformacji łańcuchów (tym krótszych, im sieć przestrzenna jest gęściejsza). Zatem, chcąc zachować korzyści wynikające z wprowadzenia koagentów do składu mieszanki, zazwyczaj należy zmniejszyć ilość nadtlenu, aby gęstość usieciowania była na niezmiennym poziomie.

Koagenty poprawiają odporność wulkanizatów na rozdzieranie, wielokrotne odkształcenia i odkształcenie trwale. W przypadku wulkanizacji nadtlenu bez koagenta tworzące się węzły sieci przestrzennej to stosunkowo „szybkie” wiązanie C-C, natomiast w przypadku zastosowania koagenta, w miarę wzrostu jego ilości, będzie się pojawiać coraz więcej labilnych wiązań „C-koagent-C” dających możliwość rozpraszania (dysypacji) energii mechanicznej [4-7,15].

Koagenty ZDA i ZDMA poprawiają adhezję mieszanki kauczukowej do metali i tkanin. Adhezja ta jest kilkakrotnie wyższa niż wulkanizatów nadtlenkowych niezawierających koagenta i o około 30-40% lepsza niż mieszanek kauczukowych wulkanizowanych siarką (bez dodatku środków poprawiających adhezję) [5, 7, 14, 15].

5. Reakcje chemiczne zachodzące podczas wulkanizacji nadtlenkowej

5.1. Rozkład nadtlenu

Rozkład nadtlenu następuje w każdej temperaturze, a szybkość tego rozkładu rośnie wykładniczo wraz z jej podwyższeniem. W związku z tym w temperaturze otoczenia proces ten zachodzi bardzo wolno. Temperatura jest najważniejszym (praktycznie jedynym) parametrem w wulkanizacji nadtlenkowej decydującym o szybkości sieciowania. Do celów technologicznych przyjęć można, że podwyższenie temperatury o 6 °C zwiększa dwukrotnie szybkość sieciowania [6].

Pożądanym ze względu na efektywne sieciowanie jest rozkład homolityczny, w którym nadtlenek dzieli się pomiędzy dwoma atomami tlenu. Można to zapisać następująco [3, 6, 14]:



Konkurencyjnym do powyższego, nieprowadzącym do sieciowania, jest rozkład heterolityczny, w którym obydwa atomy tlenu pozostają w jednej części (jone ujemnym) powstałej z rozkładu nadtlenu, jak pokazano poniżej:



W środowisku kwaśnym jest większe prawdopodobieństwo rozkładu heterolitycznego, należy na to zwrócić uwagę przy opracowywaniu składu mieszanki kauczukowej. Szczególnie należy zwrócić uwagę na dobór napełniaczy. Rozpad heterolityczny nadtlenu prowadzi do obniżenia stopnia usieciowania wulkanizatu, powstają bowiem jony niebiorące udziału w sieciowaniu, a nie rodniki.

5.2. Tworzenie makrorodników

Następną reakcją prowadzącą do sieciowania nadtlenu jest oderwanie atomu wodoru od makrocząsteczki kauczuku i przyłączenie go do rodnika powstałego z rozpadu nadtlenu. Reakcja ta wygląda następująco:



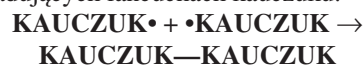
Niestety, w mieszanekach kauczukowych jest sporo innych możliwości przyłączenia wodoru. Rodniki powstałe z nadtlenu mogą przyłączać wodór z jakiegokolwiek źródła. Szczególnie często występują reakcje addycji z różnymi węglowodorami nienasyconymi znajdującymi się w wielu składnikach mieszanek. Najbardziej prawdopodobnym źródłem wodorów, oprócz kauczuku, są koagenty, środki przeciwstarzeniowe i zmiękczacze. O ile reakcje z koagentem są pożądane i prowadzą do powstania usieciowania, o tyle pozostałe reakcje powodują dalszą redukcję stopnia usieciowania wulkanizatu.

Rodniki o dużej energii powstałe z rozkładu homolitycznego nadtlenu niekiedy ulegają transformacji (rozpad β) i przekształcają się w rodnik o aktywności zbyt małej, aby przyłączyć wodór z makrocząsteczki kauczuku i doprowadzić do sieciowania. Prowadzi to do dalszego zmniejszenia stopnia usieciowania.

Szczególnie niebezpieczna jest obecność większych ilości tlenu (np. podczas wulkanizacji bezciśnieniowej w ciągach z gorącym powietrzem), bowiem rodnik łączy się z tlenem tworząc rodnik wodoronadtlenkowy, który powoduje podział łańcucha kauczuku na dwie części. Prowadzi to do zmniejszenia sumarycznej masy cząsteczkowej kauczuku i pogorszenia właściwości wulkanizatu.

5.3. Sieciowanie bez udziału koagenta

Końcowym etapem sieciowania jest połączenie makrorodników i powstanie węzła sieci. W tym wypadku jest to wiązanie łączące dwa atomy węgla znajdujące się w sąsiadujących łańcuchach kauczuku:



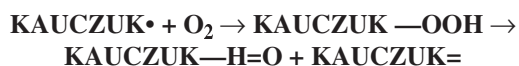
Oczywiście, aktywne centrum makrorodnika znajduje się nie na końcu łańcucha, a gdzieś w jego środku. Nadto, poszczególne łańcuchy kauczuku mają wiele takich aktywnych centrów i prawdopodobnie wiele z nich łączy się z wieloma sąsiednimi łańcuchami za pośrednictwem węzłów „węgiel – węgiel” w wielu miej-

scach na całą długość makrocząsteczki. Ponieważ łańcuchy kauczuku są splecione, możliwe są także zapętlenia, czyli połączenie się atomów węgla tego samego łańcucha kauczuku.

Nadtlenek ani jego części po rozpadzie nie stanowią części węzła sieci przestrzennej: produkty powstałe z rozpadu nadtlenu w zależności od swojej budowy i powinowactwa do kauczuku albo migrują na powierzchnię wulkanizatu (wykwity), migrują i parują (zapach) lub pozostają wewnątrz matrycy kauczukowej.

Niestety, reakcja łączenia się w sieć przestrzenną ma kilka reakcji konkurencyjnych nieprowadzących do sieciowania, a niekiedy wręcz do degradacji kauczuku. Najgroźniejsze ze względów na procesy degradacji są: podział łańcucha na dwa krótsze (scission) i/lub przyłączanie tlenu do makrorodnika [6]. Mechanizm pierwszej z tych reakcji, prowadzącej do podziału cząsteczki kauczuku, polega na przekształceniu się makrorodnika w ten sposób, iż jedna część powstałego łańcucha zakończona będzie wiązaniem podwójnym między dwoma ostatnimi w łańcuchu atomami węgla, a druga będzie nowym makrorodnikiem o mniejszej masie cząsteczkowej.

Reakcję utleniania prowadząca do rozerwania łańcuchach makrorodnika utworzonego z cząsteczki kauczuku można przedstawić schematycznie:



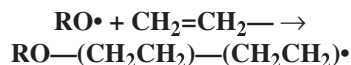
Łańcuch kauczuku może ulec rozerwaniu (scission) przy węglu, z którego nadtlenuk oderwał atom wodoru, utworzy się wówczas krótszy makrorodnik, a druga część oderwanego łańcucha zakończona będzie wiązaniem podwójnym między dwoma ostatnimi atomami węgla. Proces ten wymaga czasu, zatem przy powolnej wulkanizacji jest on bardziej prawdopodobny. Obydwa te zjawiska są bardzo groźne dla właściwości i stabilności wulkanizatów, bowiem mogą pojawiać się również po zakończeniu wulkanizacji [10, 13].

5.4. Reakcje z koagentem

Koagenty mają wysoką reaktywność w stosunku do rodników powstałych z rozpadu nadtlenuk. W związku z tym wprowadzenie koagenta do mieszanki kauczukowej zmniejsza prawdopodobieństwo nieefektywnego przebiegu dalszych reakcji po jego rozkładzie, ponieważ wiele z reakcji konkurencyjnych jest mniej prawdopodobnych. Koagenty mogą uczestniczyć w reakcji z nadtlenukiem w mieszankach kauczukowych według dwóch mechanizmów.

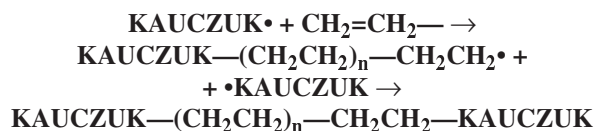
Większość koagentów ma wiązania nienasycone w grupie końcowej, zatem najbardziej prawdopodobna jest reakcja addycji/polimeryzacji [6]. Cząsteczki koagentów również zawierają wodory, które łatwo mogą być oderwane przez rodniki powstałe z rozpadu nadtlenuk.

Addycja/homopolimeryzacja koagenta (koagent zachowuje się jak monomer) przebiega w sposób pokazany schematycznie poniżej:



Do tak powstałego makrorodnika, według tego samego mechanizmu, przyłączać się będą następne cząsteczki koagenta, co może prowadzić do powstania polimeru o masie cząsteczkowej porównywalnej z masą cząsteczkową kauczuku [6].

Addycja może prowadzić również do tworzenia sieci poprzez szczepianie koagenta z kauczukiem według następującego schematu:



W przypadku wprowadzenia koagenta do mieszanki kauczukowej prawdopodobnie będą powstawać usieciowania według mechanizmu bez koagenta, czyli węzły sieci przestrzennej (typu C—C). Powstaną również węzły typu C—KOAGENT_n—C w wyniku szczepiania koagenta na cząsteczce kauczuku oraz węzły fizyczne (spłątania) wynikające z tworzonego polimeru poprzez addycję koagenta. Ilość powstających węzłów sieci określonego typu zależna jest od rodzaju kauczuku EP(D)M, ilości i rodzaju nadtlenuk, ilości i rodzaju koagenta, a także od innych składników mieszanki, głównie zmiękczaczy, środków przeciwstarzeniowych i napelniaczy.

6. Podsumowanie

Wulkanizacja nadtlenukami, ze względu na dużą liczbę reakcji konkurencyjnych do sieciowania, jest jednak bardzo skomplikowana. Co więcej, przeciwnie niż w przypadku wulkanizacji siarkowej, wiele składników mieszanki wpływa bardzo wyraźnie także na jej przebieg, a nie tylko na modyfikację właściwości wulkanizatu. Ustalenie właściwej receptury mieszanki kauczukowej do wulkanizacji nadtlenukowej jest w związku z tym trudniejsze i wymaga dużej staranności w doborze wszystkich składników mieszanki, a nie tylko nadtlenuk i koagenta.

W treści artykułu przedstawiono w zarysie najważniejsze zalecenia dotyczące doboru składu mieszanki kauczukowej tylko dla 3 głównych składników. Do każdego typu aplikacji konieczne jest odrębne ustalenie składu mieszanki kauczukowej, uwzględniające wpływ wszystkich składników na przebieg procesu sieciowania i prawdopodobieństwo reakcji konkurencyjnych w stosunku do efektywnego sieciowania.

Literatura

1. „Guma Poradnik Inżyniera i Technika”, ISBN 83-204-0201-8, WNT Warszawa 1981
2. „Poradnik Technologa Gumi”, tłumaczenie z j. angielskiego „Rubber Technologist's Handbook” (edytor Sadhan K. De i Jim R. White) 2001 Rapra Technology Limited – wydanie polskie ISBN

- 83-917671-0-8, Instytut Przemysłu Gumowego STOMIL, Piastów 2003
- Class J. B., „A review of the fundamentals of cross-linking with peroxides”, *Rubber World*, 1999, **220**, No 8, 35-39
 - Clayfield T. E., Tang S. H. K., Billouard C., „Highly filled compounds for building profiles and pipe seals – part 1/part 2”, *Rubber World* 2008, **239**, No 10, 46-54, No 11, 34-40
 - „Coagent Selection for Peroxide-Cured Elastomers”, biuletyn techniczny nr 5520 03/005 firmy SARTOMER COMPANY, Inc. Exton, USA
 - Dluzynski P. R., „Peroxide Vulcanization of Elastomers”, *Rubb. Chem. Technol.* 2001, **74**, 451-492
 - Henning S. K., Costin R., „Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents”, *Rubber World* 2006, **237**, nr 2, 28-34
 - Snijders E. A., van Baarle B., Gijsman P., „Efficacy of dicumyl peroxide crosslinking on the UV stability of ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomers containing 5-ethylene-2-norbornene (ENB)”, *Polymer Degradation and Stability* 2005, **89**, 484-491
 - Ogunniyi D. S., „Peroxide vulcanization of rubber” *Prog. Rubber Plast. Technol.* 1999, **15**, nr 2, 95-112
 - Snijders E. A., van Baarle B., Noordermeer J., „Effect of third monomer type and content on the UV stability of EPDM”, *Polymer Degradation and Stability* 2005, **89**, 200-207
 - Vanderbilt Brochur „Varox® crosslinking agent Peroxides for the Rubber and Plastic Industries” (www.rtvanderbily.com)
 - Strona internetowa AkzoNobel Polymer Chemicals: www.akzonobel.com/polymer/our_products/product_search/
 - Camara S., Gilbert B. C., Meier R. J., van Duin M., Whitwood A. C., „EPR studies of peroxide decomposition, radical formation and reactions relevant to cross-linking and grafting in polyolefins”, *Polymer* 2006, **47**, 4683-4693
 - Henning S.K., Costin R., „Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I: Coagent Structure-Properties Relationship”, prezentowana na konferencji Spring 167th Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, San Antonio, TX, 16-18 Maj 2005
 - Palys L. H., Callais P. A., „Understanding organic peroxides to obtain optimal crosslinking performance”, *Rubber World* 2003, **229(3)**, 35-41

The screenshot shows the website www.impib.pl in Mozilla Firefox. The page is titled "Elastomery 3, maj - czerwiec 2009". The left sidebar contains a menu with categories like "STRONA GŁÓWNA", "ELASTOMERY", "CZASOPISMO", "REDAKCJA", "RADA PROGRAMOWA", "ARTYKUŁY", "CENNIK", "DLA AUTORÓW", "PRZETWÓRSTWO TWORZYW", "BARWNIKI, ŚRODKI POMOCCNICZE", "FARBY I LAKIERY", "AKTUALNOŚCI", "ZAMÓW PRENUMERATĘ", "KONTAKT", and "Nasze wydawnictwa". The main content area features a cover image of the magazine "Elastomery" (Volume 13, Issue 5) and a "Spis treści" (Table of Contents) section listing articles by Roland Milker, Zbigniew Czech, Agnieszka Butwin, Teresa Kleps, Małgorzata Piaskiewicz, Teresa Parys, Jan Mężyński, Michał Lewandowski, Marek Tulik, and Jacek Magryła.