

Cezary Dębek*, Magdalena Lipińska**, Marian Zaborski**

Metoda poprawy właściwości mechanicznych wulkanizatów mieszanin kauczuku naturalnego z kauczukiem nitrylowym

Właściwości mechaniczne, morfologia wulkanizatów mieszanin kauczuków polarnych z niepolarnymi zależą od wielu czynników. W niniejszej pracy zbadano wpływ małowcząsteczkowego modyfikatora – maleinianu dodecyłowego na właściwości wulkanizatów mieszanin NR/NBR o zawartości NBR 25, 50 i 75% wag. w 100 cz.wag kauczuków, sieciowanych siarkowym zespołem sieciującym, napełnianych sadzą N220. Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanin, szczególnie zawierających 50 cz.wag. NBR, są wyraźnie słabsze niż wynikałoby to z zasady addytywności. W wyniku dodania do mieszaniny kauczuków niewielkiej ilości – 3 cz. wag. – maleinianu dodecyłowego oraz 0,2 cz. wag nadtlenu organicznego uzyskano poprawę właściwości mechanicznych wulkanizatów mieszanin oraz korzystne zmiany morfologii obserwowane na zdjęciach SEM. Około 30% maleinianu uległo trwałemu związaniu w wulkanizacie. Prawdopodobnie podczas wulkanizacji zaszły reakcje szczepienia maleinianu na makrocząsteczkach kauczuku. Na granicy faz pojawiły się silne oddziaływania dipolowe, wiązania wodorowe i klastry jonowe (z jonami cynku), odpowiedzialne za poprawę właściwości wulkanizatów.

Słowa kluczowe: mieszaniny NR/NBR, właściwości mechaniczne, morfologia, monoestry kwasu maleinowego, maleinian dodecyłowy, kompatybilizacja, szczepienie

The method of improving mechanical properties of natural rubber blends with nitrile rubber

Many factors influence the mechanical properties, morphology of polar/nonpolar rubber blends. This work describes the influence of low-molecular modifier – maleic acid dodecyl ester on mechanical properties of NR/NBR blends containing 25, 50, 75% of NBR, which were vulcanized by a sulphur system and filled by carbon black N220. The mechanical properties of these vulcanizates are worse than resulting from additivity law. As result of adding 3 phr of the maleic acid dodecyl ester and 0,2 phr of a peroxide the increase of mechanical properties of NR/NBR vulcanizates was observed also morphology of vulcanizates changed to fine dispersion. During the vulcanization process the graft reaction of maleic acid ester on macromolecules can take place which results in increase of the adhesion between rubber phases – better morphology observed, which arise from dipole interactions, hydrogen bonds, and clusters formation (with zinc ions).

Key words: NR/NBR blend, mechanical properties, morphology, maleic acid monoesters, maleic acid dodecyl ester, compatibilization, grafting

I. Wprowadzenie

Pomimo szerokiego asortymentu dostępnych komercyjnie elastomerów przemysł gumowy często stosuje mieszaniny kauczuków. Mieszanie dwu lub więcej elastomerów ma na celu uzyskanie nowych właściwości, poprawę właściwości przerobowych lub obniżenie kosztu wytwarzania mieszanek gumowych [1].

Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanin elastomerów w dużej mierze zależą od struktury faz polimerów. Zasadniczo im mniejsze rozmiary domen fazy

rozproszonej, tym lepsze właściwości wytrzymałościowe wulkanizatu. Zależność ta wypływa z większej adhezji na granicy faz polimerów (większa powierzchnia międzyfazowa). Na rozmiar domen fazy rozproszonej w układzie polimerów, w szczególności elastomerów, istotny wpływ ma wiele czynników. Obok typu kauczuków, ich zawartości, rodzaju i ilości napełniaczy, sposobu i warunków mieszania zasadnicze znaczenie ma zastosowanie tzw. kompatybilizatorów – związków zwiększających adhezję między fazami kauczuków. Często są nimi różnego typu kopolimery blokowe lub szczepione mające zdolność, dzięki ich częściowej lub całkowitej mieszalności ze składnikami kauczukowymi mieszaniny, do lokowania się na granicy faz elastomerów, a tym poprawy adhezji międzyfazowej. Wprowadzenie nawet niewielkiej ich ilości do mieszaniny kauczuków wyraźnie poprawia właściwości mechaniczne wulkanizatów [2].

* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, O.Z. Elastomerów i Technologii Gummy w Piastowie, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

** Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Analogicznym rozwiązaniem jest uprzednia modyfikacja kauczuków mieszaniny związkami małowczątkowymi zawierającymi reaktywne grupy (kwasowe, zasadowe), a następnie dodanie ich do właściwej mieszaniny elastomerów. Podczas wulkanizacji zmodyfikowane łańcuchy elastomerów mogą reagować między sobą z wytworzeniem kopolimerów szczepionych spełniających rolę kompatybilizatorów. Takie rozwiązanie znane jest z patentów [3, 4] dotyczących mieszanin kauczuków dienowych z nasyconymi.

Nieco odmiennym, uproszczonym rozwiązaniem jest zastosowanie tylko jednego polimeru modyfikowanego reaktywnymi grupami, np. kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) szczepionego bezwodnikiem maleinowym, w mieszaninie z kauczukiem nitylowym lub kauczukiem chloroprenowym [5]. Z opisu patentowego [6] znane jest również stosowanie EPDM modyfikowanego bezwodnikiem maleinowym w mieszaninach EPDM z polarnymi termoplastami, np. poliestrami i poliamidami.

Mieszaniny kauczuku naturalnego (NR) z kauczukiem nitylowym (NBR) są zazwyczaj stosowane wtedy, kiedy od wyrobów gumowych wymaga się zadowalających właściwości mechanicznych w połączeniu z dużą odpornością na działanie olejów węglowodorowych. Kauczuk nitylowy zawierający w łańcuchu monomery z grupami polarnymi (nitylowymi) w ilości 20-50% wag. jest odporny na działanie olejów, smarów i paliw. Jednak obecność grup nitylowych czyni go silnie niekompatybilnym z kauczukami niepolarnymi, np. naturalnym. Jest to przyczyną znacznej niejednorodności mieszanin NR/NBR, która to w zasadniczy sposób wpływa na ostateczną charakterystykę mechaniczną i odporność na działanie olejów, smarów i paliw ich wulkanizatów [7, 8]. Właściwości tych i innych mieszanin można poprawiać przez kompatybilizację, wprowadzając do mieszaniny kopolimery blokowe lub szczepione, dodając modyfikowane grupami polarnymi kauczuki niepolarne (np. epoksydowane, szczepione bezwodnikiem maleinowym) [3-6, 9,10].

2. Cel pracy

W przedstawionej pracy zbadano możliwość poprawy właściwości mechanicznych mieszanin NR/NBR poprzez dodanie do mieszaniny kauczukowej niewielkiej ilości związku nienasyconego z reaktywną grupą polarną (monoestru dodecyłowego kwasu maleinowego) oraz rodnikowego inicjatora reakcji szczepienia. Zbadano wpływ tych dodatków na właściwości mechaniczne mieszanin o różnej zawartości kauczuków i sadzy N220.

3. Część doświadczalna

Materiały

Zastosowano następujące kauczuki i surowce pomocnicze: kauczuk nitylowy KER N33 (33% merów

akrylonitrylowych, Dwory SA, Polska); kauczuk naturalny RSS1 (TORIMEX, Polska); disiarczek tetrametylotiuramu Vulkafil TMTD (Bayer, Niemcy); N-cykloheksylo-2-benzotiazolilosulfenamid (CBS) Vulkacit CZ/EG (Bayer, Niemcy); sadzę ISAF N220 (Degussa, Niemcy); siarkę (Siarkopol, Polska); naftolen; stearynę techniczną (Brentag, Polska); tlenek cynku (Huta Oława, Polska); monoester dodecyłowy kwasu maleinowego (synteza własna); nadtlenuk bis(2,4-dichlorobenzoilu) (pasta 50%, Silikony Polskie, Nowa Sarzyna).

Mieszanki kauczukowe

Mieszanki kauczukowe NR, NBR, NR/NBR (o zawartości NBR 25, 50 i 75% wag. w 100 cz.wag. mieszaniny kauczuków) zawierające 0, 30, 50 cz. wag. sadzy N220 sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej o temperaturze walców 30-50 °C. Składniki dodawano w następującej kolejności: wstępnie przez 5 minut uplastyczniony kauczuk naturalny, kauczuk nitylowy, tlenek cynku, stearyna, sadza, monoester dodecyłowy kwasu maleinowego, nadtlenuk, plastyfikator, przyśpieszacze (CBS, TMTD), siarka. Mieszaniny homogenizowano przez około 20 min.

Wulkanizaty

Płytki do badań mechanicznych o grubości 2 mm wulkanizowano w prasie laboratoryjnej w temperaturze 150°C, w czasie t_{90} przemnożonym przez współczynnik 1,1. Z płytek wycinano próbki do pomiarów w kształcie wiosełek (typ I) zgodnie z normą ISO 37:98.

Metody badań

Przebieg procesu wulkanizacji mieszanin badano stosując reometr rotorowy (Monsanto Rheometer 750), w temperaturze 150 °C, przez 45-60 min, przy kącie oscylacji 3°, zgodnie z normą ISO 3417:98.

Właściwości mechaniczne: wytrzymałość na rozciąganie (TS_b), naprężenie przy określonym wydłużeniu (S_e 100%, S_e 200%, S_e 300%), wydłużenie przy zerwaniu (E_b) badano zgodnie z normą ISO 37:98 (Zwick 1445); twardość Shore'a A oznaczano według PN-80/C-04 238 (Zwick 7201).

Badania morfologiczne wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, Gemini LEO 1530), przy natężeniu prądu przyśpieszającego wiązkę elektronów 2 kV, w powiększeniach od 5 000 do 50 000 razy. Próbki do pomiaru łamano po zmrozeniu w ciekłym azocie. Ze względu na obecność znacznej ilości sadzy, umożliwiającej odprowadzenie ładunku, próbki nie napyłano medium przewodzącym.

Badania spektrofotometryczne powierzchni próbek wykonano metodą FTIR z zastosowaniem techniki całkowitego wewnętrznego odbicia ATR o głębokości penetracji promieniowania 1,66 mikronów. Widma zarejestrowano w zakresie 4000-550 cm^{-1} . W celu ilościowego oszacowania przebiegu reakcji szczepienia monoestru na kauczukach opracowano zależności: znana zawartość monoestru – stosunek absorpcji grupy $>C=O$ (1770-1670 cm^{-1}) do $\sim C-H$ (3050-2750 cm^{-1}). Próbki

modyfikowanych mieszanin przed badaniem FTIR ekstrahowano w acetonie przez 24 h.

Temperaturę zeszklenia wulkanizatów oznaczano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC, Perkin Elmer Pyrris 1). Pomiar prowadzono w atmosferze azotu, w temperaturze od -150 do 200 °C, przy szybkości ogrzewania 20°/min. Jako temperaturę zeszklenia przyjmowano temperaturę odpowiadającą połowie zakresu wzrostu pojemności cieplnej następującego w obszarze przemiany zeszklenia.

4. Wyniki badań i ich omówienie

Wulkanizacja

Charakterystykę procesu wulkanizacji NR, NBR i ich mieszanin przedstawiono w tabelach 1 i 2. Pomimo że lepkość mieszanek NBR jest niższa niż lepkość miesza-

Zależność czasów wulkanizacji od zawartości NBR w mieszaninie kauczuków ma charakter addytywny. Przyrost momentu obrotowego rotora podczas pomiaru reometrycznego następuje w krótkim czasie i szybko osiąga plateau.

Dodatek maleinianu dodecyłu (tabela 3) do mieszanek NR/NBR wydłuża czas podwulkanizacji i optymalnej wulkanizacji. Znacznie zwiększa się różnica między momentem początkowym a końcowym, co wskazuje na wzrost usieciowania kauczuków w mieszaninach.

Właściwości mechaniczne

Charakterystykę mechaniczną wulkanizatów NR i NBR przedstawiono w tabeli 4. Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie – TS_b , wykazują wulkanizaty NR z 30 cz. wag. sadzy. Próbkę o zawartości 50 cz. wag. napelniacza mają słabsze właściwości wytrzymałościowe. Wytrzyma-

Tabela 1. Charakterystyka przebiegu wulkanizacji mieszanek NR i NBR w 150°C

Table 1. Vulcanometric measurements of NR and NBR mixes at 150°C

Kauczuk	NR			NBR		
	Cecha/sadza, cz. wag.	0	30	50	0	30
M_{min} , dNm	5,70	6,80	9,00	0,40	1,10	2,10
M_{max} , dNm	28,30	40,70	52,00	6,90	15,50	21,20
t_2 , min	5,50	3,75	2,83	2,46	2,34	2,06
t_{90} , min	6,50	4,50	3,75	10,04	24,57	18,08

Tabela 2. Charakterystyka przebiegu wulkanizacji mieszanin NR/NBR w 150°C

Table 2. Vulcanometric measurements of NR/NBR mixes at 150°C

NBR, % wag.	25			50			75		
	Cecha/sadza, cz. wag.	0	30	50	0	30	50	0	30
M_{min} , dNm	6,2	8,3	10,2	5,7	9,0	13,6	4,5	7,9	11,3
M_{max} , dNm	29,3	44,7	56,4	30,5	50,9	64,4	35,0	53,1	65,5
t_2 , min	5,4	3,7	2,5	5,3	3,5	3,3	6,3	4,0	3,0
t_{90} , min	6,2	5,3	5,5	8,0	5,8	5,3	9,0	6,8	6,3

Tabela 3. Charakterystyka przebiegu wulkanizacji mieszanin NR/NBR w 150°C zawierających 3 cz. wag. maleinianu dodecyłowego i 0,2 cz. wag. nadtlenu 2,4-dichlorobenzoylu

Table 3. Vulcanometric measurements of NR/NBR mixes at 150°C with 3 phr of maleic acid dodecyl ester and 0,2 phr 2,4-dichlorobenzoyl peroxide

NBR, % wag.	25			50			75		
	Cecha/sadza, cz. wag.	0	30	50	0	30	50	0	30
M_{min} , dNm	3,4	5,5	8,1	0	2	7	4,3	8,2	12,1
M_{max} , dNm	32	56,3	68	36	62	73	33,1	55,2	66,5
t_2 , min	6	4,2	2,9	9,5	5	5	7,2	5,4	4,8
t_{90} , min	10,2	9,6	8,3	15	8	8	14,5	9,2	8,7

nek NR, minimalne i maksymalne momenty obrotowe mieszanek NR/NBR zarejestrowane na reometrze są wyższe niż mieszanek NR.

łość na rozciąganie wulkanizatów NBR o zawartości sadzy do 50 cz. wag. jest wyraźnie niższa niż wulkanizatów NR. Natomiast wydłużenie przy zerwaniu – E_b i napręże-

nie przy wydłużeniu 100% – S_e 100% osiągają wartości zbliżone do właściwości wulkanizatów NR.

Tabela 4. Właściwości mechaniczne wulkanizatów NR i NBR

Table 4. The mechanical properties of NR and NBR vulcanisates

Kauczuk	NR			NBR			
	Cecha/sadza, cz. wag.	0	30	50	0	30	50
Twardość, °ShA		42	60	70	49	64	74
E_b , %		524	460	362	400	439	367
TS_b , MPa		18,0	29,2	26,6	3,7	20,5	23,6
S_e 100%, MPa		1,0	2,3	3,9	1,2	2,5	4,0
S_e 200%, MPa		1,7	6,3	11,4	1,7	5,9	10,5
E_t , %		5	20	20	0	5	10

Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów NR/NBR o zawartości 50% wag. NBR praktycznie jest niezależna od ilości napełniacza (tabela 5). TS_b w całym zakresie napełnień osiąga wysokie wartości, przekraczające 10 MPa. Jednak, szczególnie w przypadku zawartości 50 cz. wag. sadzy, TS_b wulkanizatów NR/NBR jest znacznie niższe niż próbek NR i NBR. Również wydłużenie przy zerwaniu osiąga mniejsze wartości niż wulkanizatów NR i NBR.

Wyraźnie lepsze właściwości wytrzymałościowe wykazują wulkanizaty mieszanin NR/NBR o zawar-

tości 25 i 75% wag. NBR (tabela 5). Wartości TS_b i E_b przy napełnieniu 30-50 cz. wag. sadzy zbliżone są do wyników otrzymanych dla wulkanizatów NBR. Próbki NR/NBR nienapełnione zawierające 75% wag. NBR mają lepsze właściwości wytrzymałościowe niż wulkanizaty NBR i niewiele gorsze niż NR. Nieduża zawartość NR krystalizującego podczas rozciągania wpływa wzmacniająco na NBR. Twardości wulkanizatów z 25 i 75% wag. NBR są zbliżone do uzyskanych dla próbek NR i NBR. Wartości S_e 100% wulkanizatów z 25 i 75% wag. NBR są porównywalne z uzyskanymi dla wulkanizatów NR i NBR. Wytrzymałość na rozciąganie wraz ze zwiększaniem zawartości sadzy w mieszkankach rośnie, natomiast E_b maleje.

W tabeli 6 podano właściwości mechaniczne wulkanizatów zawierających 3 cz. wag. monoestru dodecyloвого kwasu maleinowego oraz 0,2 cz. wag. nadtlenu bis-2,4-dichlorobenzoiłu jako inicjatora reakcji szpewienia monoestru na makrocząsteczkach. Praktycznie wszystkie mieszaniny zawierających 25, 50 i 75%-wag. NBR wykazują wzrost wytrzymałości na rozciąganie nawet o 40%.

W przypadku wulkanizatów z 50% wag. NBR przyrost TS_b jest największy. Próbki zawierające 30 cz. wag. sadzy modyfikowane estrem mają TS_b wyższe o 40%, a z 50 cz. wag. napełniacza wyższe o 20%. E_b tych próbek jest odpowiednio o 41 i 44% wyższe. Pomimo większych przyrostów momentu podczas wulkanizacji układów zawierających monoester (tabela 3) moduły S_e 100% wulkanizatów mieszanin modyfikowanych (podane w tabeli

Tabela 5. Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanin NR/NBR

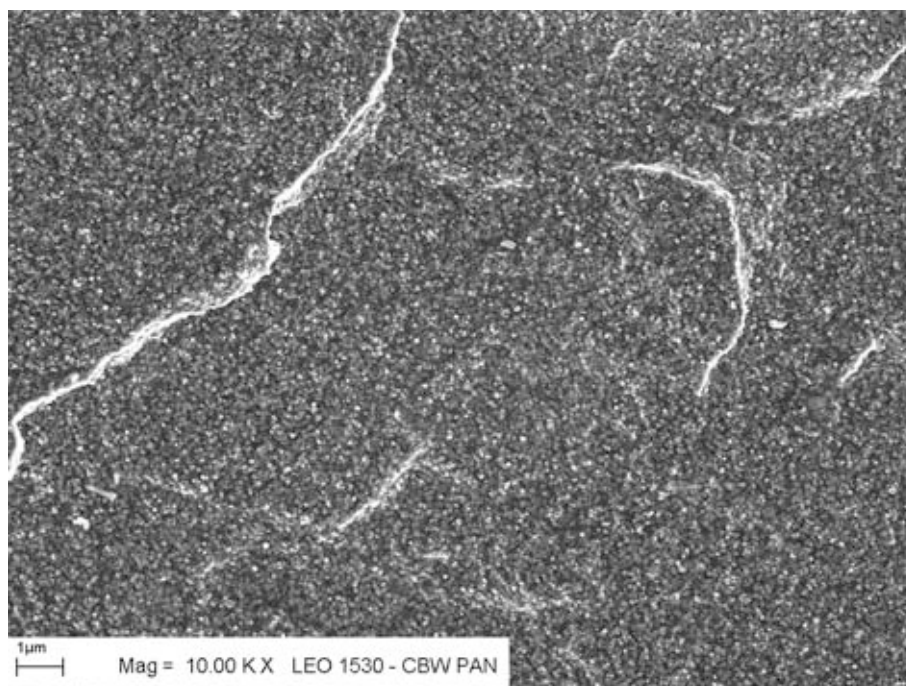
Table 5. The mechanical properties of vulcanisates of NR/NBR blends

NBR, % wag.	25			50			75			
	Cecha/sadza, cz. wag.	0	30	50	0	30	50	0	30	50
Twardość, °ShA		47	63	71	43	62,0	76,0	47	63	76,0
E_b , %		492	417	380	296	300	263,0	492	417	319,0
TS_b , MPa		14,1	18,8	21,2	12,8	12,3	16,5	14,1	18,8	19,1
S_e 100%, MPa		1,1	2,9	4,6	0,9	2,9	4,9	1,1	2,9	4,9
S_e 200%, MPa		1,7	6,1	12,3	2,4	6,7	11,7	1,7	6,1	11,2
E_t , %		10	15	10	5	10	10	10	15	15

Tabela 6. Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanin NR/NBR modyfikowanych dodatkiem 3 cz.wag. monoestru dodecylowego kwasu maleinowego

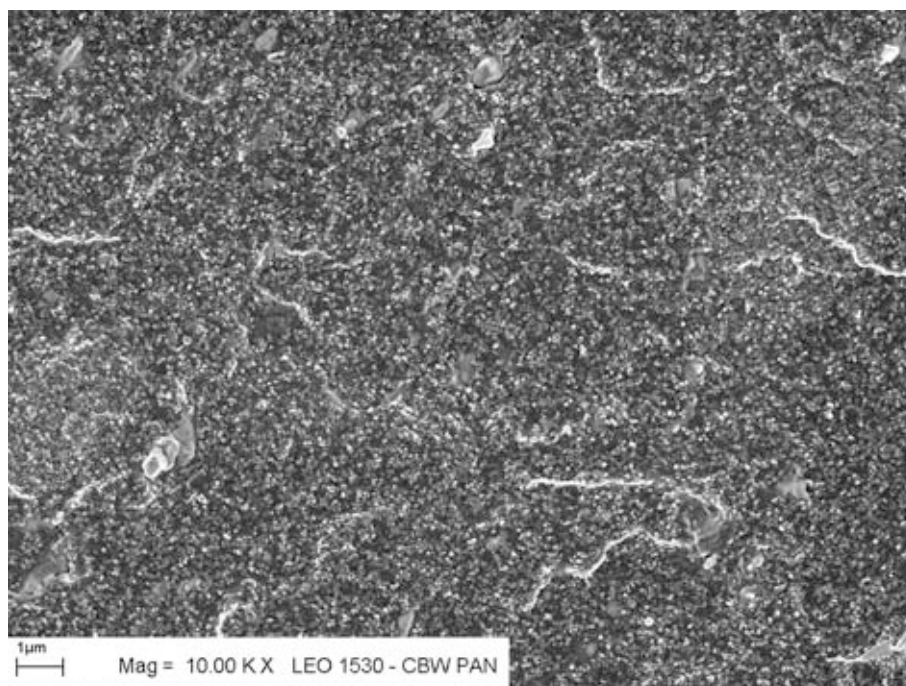
Table 6. The mechanical properties of vulcanisates of NR/NBR blends with add of 3phr of the maleic dodecyl ester

NBR, % wag.	25			50			75			
	Cecha/sadza, cz. wag.	0	30	50	0	30	50	0	30	50
Twardość, °ShA		46	61	68	40	61	72	46	61	75
E_b , %		460	480	350	484	422	380	460	410	330
TS_b , MPa		13,5	22,2	22,7	11,4	17,4	19,8	13,5	22,2	22,4
S_e 100%, MPa		1,2	3,4	2,5	0,9	2,4	3,7	1,2	2,8	4,6
S_e 200%, MPa		2,1	6,8	8,3	1,4	5,1	9	2,1	6,2	10,1
E_t , %		12	15	15	15	20	20	12	15	15



Rysunek 1. Zdjęcie SEM wulkanizatu NR z 50 cz. wag. sadzy

Figure 1. The SEM picture of the NR vulcanisate filled with 50 phr of the carbon black



Rysunek 2. Zdjęcie SEM wulkanizatu NBR z 50 cz. wag. sadzy

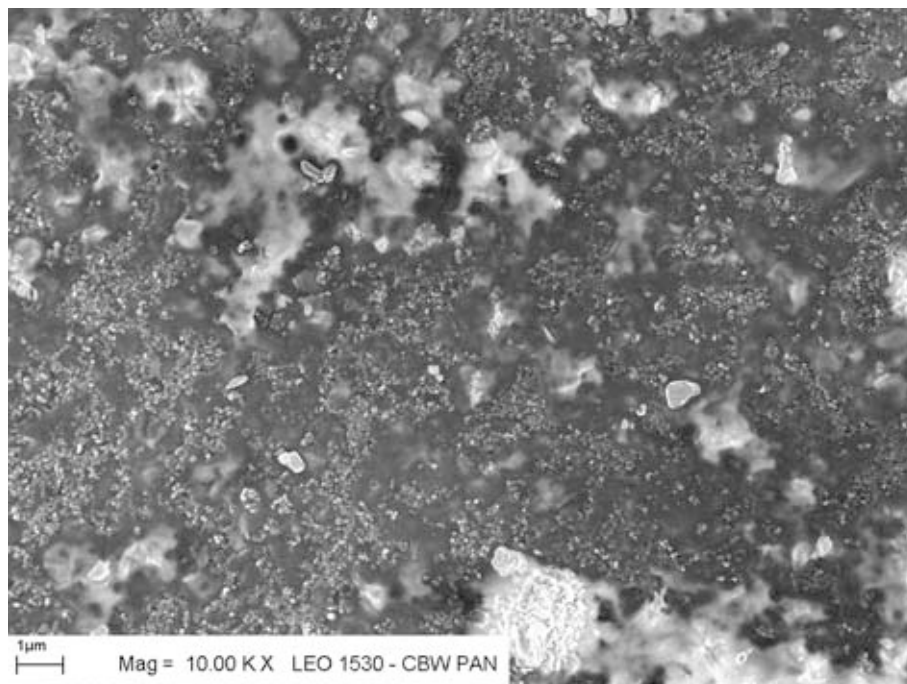
Figure 2. The SEM picture of the NBR vulcanisate filled with 50 phr of the carbon black

6) są niższe niż wulkanizatów niemodyfikowanych. Być może maleinian działa plastyfikująco.

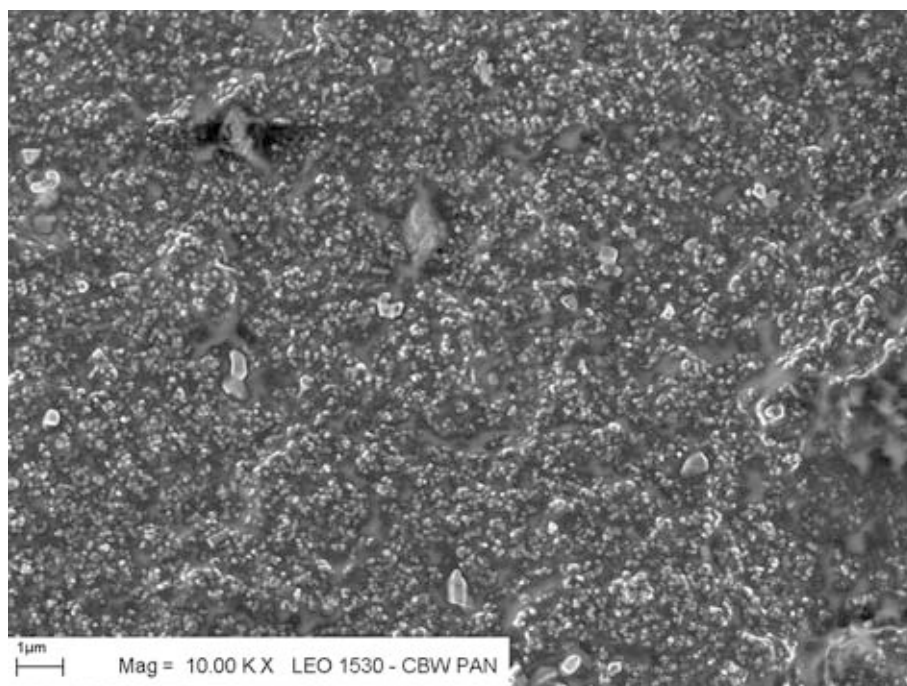
Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanin NR/NBR o zawartości 25 i 75% wag. NBR, modyfikowanych maleinianem dodecyłowym, są również lepsze niż odpowiednich wulkanizatów niemodyfikowanych. Obserwuje się wyższe wartości zarówno TS_b ,

jak i E_b . Naprężenia przy wydłużeniu 100% są dość zbliżone

Badania FTIR ekstrahowanych w acetonie wulkanizatów modyfikowanych mieszanin wykazały obecność około 30% związanego maleinianu dodecyłu. Można przyjąć, że podczas wulkanizacji zachodzą reakcje szczylenia monoestru na łańcuchach kauczuków. Nas-



Rysunek 3. Zdjęcie SEM wulkanizatu NR/NBR z 50% wag. NBR i 50 cz. wag. sadzy
 Figure 3. The SEM picture of the NR/NBR vulcanisate with 50% wt. of NBR, filled with 50 phr of the carbon black



Rysunek 4. Zdjęcie SEM wulkanizatu NR/NBR z 50% wag. NBR i 50 cz. wag. sadzy, zawierającego 3 cz.wag. maleianu dodecylowego
 Figure 4. The SEM picture of the NR/NBR vulcanisate with 50% wt. of NBR and 50 phr of carbon black with an addition of 3 phr of maleic acid dodecyl ester

tępstwem tego jest poprawa oddziaływań na granicy faz kauczuków poprzez oddziaływania dipolowe, mostki wodorowe czy klastery jonowe (z jonami cynku). Dzięki temu następuje poprawa właściwości mechanicznych wulkanizatów mieszanin NR/NBR.

Morfologia wulkanizatów

Zdjęcia SEM przekrojów wulkanizatów NR (rysunek 1) i NBR (rysunek 2) wskazują na dobrą dyspersję

sadzy w matrycy kauczukowej. Natomiast w przypadku wulkanizatów NR/NBR z 50% wag. NBR, napełnionych 50 cz. wag. sadzy (rysunek 3), obserwuje się nierównomierne rozmieszczenie napełniacza. Jak wiadomo, sadza lepiej miesza się z NR [2], więc obszary uboższe w nią będą w przybliżeniu przedstawiały domeny NBR (na zdjęciach widoczne są jako miejsca jaśniejsze, rozmyte). Dwufazowa struktura z niesymetrycznym rozkładem napełniacza jest prawdopodobnie jedną z przyczyn sporo słabszych właściwości mechanicznych mieszanin, niż wynikałoby to z zasady addytywności.

Dwufazową strukturę mieszaniny elastomerów potwierdzają badania DSC. Na termogramach DSC zarejestrowano dwa przejścia zeszklenia. W przypadku próbek zawierających 50% wag. NBR i 50 cz. wag. sadzy w temperaturze około -65°C zachodzi zeszklenie fazy NR, a w -18°C fazy NBR.

Na rysunku 4 przedstawiono zdjęcie SEM wulkanizatu mieszaniny NR/NBR z 50% wag. NBR, napełnionej 50 cz. wag. sadzy, zawierającej 3 cz. wag. maleinianu dodocylogowego. W porównaniu z obrazem przełomu wulkanizatu niemodyfikowanego (rysunek 3) wyraźnie widać zmniejszenie domen fazy rozproszonej. Lepsze właściwości mechaniczne wulkanizatów kompatybilizowanych monoestrem znajdują potwierdzenie w poprawie morfologii fazowej wulkanizatów.

5. Podsumowanie

Wulkanizaty mieszanin NR/NBR są dwufazowe, a zawartość sadzy w poszczególnych fazach kauczuków jest różna, stąd właściwości mechaniczne tych układów są sporo słabsze niż wynikałoby z zasady addytywności.

W wyniku dodania do mieszaniny kauczuków niewielkiej ilości maleinianu dodocylogowego oraz minimalnej nadtlenu zaobserwowano poprawę właściwości mechanicznych wulkanizatów mieszanin oraz korzystne zmiany morfologii. Około 30% maleinianu uległo trwa-temu związaniu w wulkanizacie. Prawdopodobnie podczas wulkanizacji zaszły reakcje szczipienia maleinianu

na makrocząsteczkach. Na granicy faz pojawiły się silne oddziaływania dipolowe, wiązania wodorowe lub klaster-ry jonowe (z jonami cynku), dzięki czemu nastąpiło polepszenie właściwości mechanicznych i poprawa morfo-logii obserwowana na zdjęciach SEM.

Badania były finansowane w ramach grantu MniSzW w latach 2007-2010.

Literatura

1. Pod red. Tinker A. J., Jones K. P., „Blends of Natural Rubber”, Chapman & Hall Ltd, London, 1998
2. Changwoon Nah, Seung-Cheol Han, Byung Wook Jo, Wan Doo Kim, Young-Wook Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 86, 125
3. PL 201924, 2004, Dębek C., Parasiewicz W., Pyskło L. „Sposób kompatybilizacji mieszaniny kauczuku dienowego z kauczukiem etylenowo-propylenowo-dienowym”
4. PL201925, 2004, Dębek C., Parasiewicz W., Pyskło L. „Sposób kompatybilizacji trójskładnikowych mieszanin kauczuku naturalnego z niepolarnym kauczukiem dienowym i z kauczukiem etylenowo-propylenowo-dienowym”
5. WO 9502011 Arjunan P.; Kuszniar R. B.; White D. A. „Compatibilization of polar and nonpolar elastomer blends using functionalized ethylene/propylene copolymers or ethylene/propylene/diene terpolymers”
6. US 6383439 Schauder J-R. „Chemically modified elastomers and blends thereof”
7. Dębek C., Magryta J., Dębek D., „Właściwości mechaniczne wulkanizatów mieszanin NR/NBR spęcznionych olejem silnikowym”, *Polimery* 2006, 55, 1, 58
8. Dębek C., Magryta J., „Wpływ absorpcji oleju silnikowego na właściwości dynamiczne wulkanizatów mieszanin kauczuku naturalnego z butadienowo-akrylonitrylowym”, *Polimery* 2010, 55, 3, 201
9. JP 2004262997, Ymamoto Yasuo, Senda Koji „Rubber composition for fuel hose and fuel hose made therefrom”
10. US 5227428 (A) Lavengood R.E., Padwa A. R., Harris A. F. „Rubber modified nylon composition”