

Paulina Dmowska^{1*}, Władysław M. Rzymki¹

Sieciowanie dynamiczne i właściwości mieszanin kauczuku chloroprenowego i uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego

Zbadano właściwości mieszanin kauczuku chloroprenowego (CR) i częściowo uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) wytworzonych na drodze dynamicznego sieciowania termicznego (termosieciowania) CR podczas reaktywnego przetwórstwa. Zbadano właściwości mechaniczne przy rozciąganiu, morfologię mieszanin metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz stopień usieciowania na podstawie pęcznienia równowagowego w różnych rozpuszczalnikach. Mieszaniny CR/HNBR charakteryzują się znaczną wytrzymałością na rozciąganie, rosnącą wraz ze wzrostem zawartości CR. Zdjęcia AFM potwierdziły kropelkową dyspersję CR w fazie ciągłej HNBR, w mieszaninach zawierających powyżej 65 cz. wag. HNBR. Stopień usieciowania CR ściśle zależy od jego zawartości w mieszaninie; im większa zawartość CR tym wyższy stopień usieciowania. Mieszaniny zawierające powyżej 45 cz. wag. CR charakteryzowały się bardzo znacznym skurczem przetwórczym, spowodowanym podatnością CR na krystalizację, utrudniającym wykonanie niektórych oznaczeń.

Słowa kluczowe: kauczuk chloroprenowy, częściowo uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, mieszaniny elastomerowe, sieciowanie dynamiczne

Dynamic crosslinking and properties of chloroprene and hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber blends

Properties of blends containing special chloroprene rubber (CR) with specialty, partially hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber (HNBR) were studied. Blends were prepared by reactive processing combined with dynamic, selective thermocuring of CR. Mechanical properties, blends morphology by AFM method and crosslinking degree based on equilibrium swelling in selected solvents were studied. CR/HNBR blends are characterized by significant tensile strength, increasing with CR content in the blends. AFM images confirmed droplet dispersion of CR in the matrix of HNBR in blends contain more than 65 phr of HNBR. Crosslinking degree of blends depends on amount of CR in the blends. The higher CR content caused the higher crosslinking degree. Blends containing more than 45 phr of CR are characterized by significantly processing shrinkage, due to crystallisation of CR.

Key words: chloroprene rubber, partially hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber, elastomer blends, dynamic crosslinking

I. Wprowadzenie

Problemem cieszącym się coraz większym zainteresowaniem technologów jest poszukiwanie alternatywnych sposobów wytwarzania nowych materiałów elastomerowych lub modyfikowania już istniejących. Jednym z nich jest wytwarzanie niekonwencjonalnych mieszanin elastomer-elastomer na drodze reaktywnego przetwórstwa połączonego z dynamicznym sieciowaniem, oparte na idei wytwarzania termoplastycznych wulkanizatów (TPE-V). W mieszaninach TPE-V plastomer tworzy fazę ciągłą, w której zdyspergowane są cząstki selektywnie usieciowanego elastomeru [1-4]. Właściwości TPE-V zależą od właściwości i stopnia usieciowania elastome-

ru, jak również od stopnia krystaliczności plastomeru oraz obecności innych standardowych składników mieszanek kauczukowych (napelniacze, zmiękczacze) [3, 5-7]. Mieszaniny elastomerowe stanowią interesującą grupę materiałów ze względu na możliwość wytworzenia produktów charakteryzujących się odmiennymi i

Mgr inż. Paulina Dmowska w 2011 roku ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej. Jest doktorantką w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej. Specjalność: Technologia polimerów i elastomerów. Zainteresowania: chemia, fizykochemia, sieciowanie, modyfikacja, właściwości i technologia elastomerów, mieszaniny elastomerowe.



¹ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

* e-mail: paulina_dmowska@wp.pl

sterowalnymi właściwościami, z jednoczesnym zachowaniem właściwości charakterystycznych dla klasycznych wulkanizatów, tj. elastyczności, wysokiej odporności na działanie: niepolarnych cieczy (olejów i paliw), czynników chemicznych i podwyższonej temperatury. Pierwsze mieszaniny elastomerowe wytworzone na drodze reaktywnego przetwórstwa zostały opatentowane w latach 70. XX wieku przez Corana i współpracowników [8, 9]. Specyficznym rodzajem mieszanin elastomerowych są takie, w których w trakcie ich dalszego dyspergowania jeden ze składników ulega selektywnemu usieciowaniu, podczas gdy drugi, stanowiący osnowę, pozostaje nieusieciowany. Wytwarzanie mieszanin kauczukowych wiąże się z wieloma trudnościami, problematyczne jest znalezienie takiej pary elastomerów, w której tylko jeden będzie zdolny do selektywnego sieciowania w warunkach procesu. Celem pracy było zbadanie właściwości mieszanin wytworzonych metodą reaktywnego przetwórstwa, połączonego z dynamicznym sieciowaniem termicznym kauczuku chloroprenowego z częściowo uwodornionym kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym. CR należy do grupy elastomerów specjalnych i charakteryzuje się podatnością na krystalizację oraz zdolnością do sieciowania termicznego w nieobecności zespołu sieciującego [10]. Natomiast HNBR charakteryzuje się wysoką odpornością termiczną, odpornością na starzenie oraz na działanie niepolarnych cieczy organicznych [11]. We wcześniejszej pracy opisano właściwości mieszanin CR/HNBR wytworzonych w standardowy sposób, za pomocą walcarki laboratoryjnej [12].

2. Część doświadczalna

Surowce i materiały

- kauczuk chloroprenowy (CR) o nazwie handlowej Baypren 216, firmy Lanxess;
- częściowo uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (HNBR) o nazwie handlowej Therban C3446, firmy Lanxess, zawartości związanego akrylonitrylu – 34 % wag., stopniu uwodornienia – 94,5 % mol, zawartości wiązań podwójnych $[>C=C<]_{trans}$ – 0,49 mol/kg kauczuku;
- standardowe rozpuszczalniki cz. lub cz. d. a.

Sporządzenie mieszanin elastomerowych

Pierwszym etapem wytwarzania mieszanin elastomerowych było sporządzenie ich w standardowy sposób z wykorzystaniem walcarki laboratoryjnej. Czas mieszanania składników wynosił ok. 6 min. W kolejnym etapie zastosowano metodę reaktywnego przetwórstwa połączonego z dynamicznym, selektywnym sieciowaniem termicznym CR, używając mikromieszarki Brabender Plasti-Corder®, w czasie 15 min w $T = 433$ K. Próbkę do badań wykonano metodą prasowania pod ciśnieniem,

w prasie hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie, w $T = 433$ K lub $T = 333$ K w czasie 15 min.

Metodyka badań

Stopień usieciowania mieszanin określono na podstawie oznaczeń pęcznienia równowagowego (Q_v) w toluenie, n-heptanie lub 2-butanonie (MEK). Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu oznaczono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435, zgodnie PN-ISO 37:2007.

Zbadano również morfologię mieszanin wykorzystując mikroskopię sił atomowych (AFM) przy układzie pomiarowym pracującym w trybie kontaktowym – Cantilever (dźwignia pomiarowa), model CSC 37, lub w wariancie oscylacji – Cantilever (ramię z końcówką pomiarową), model NSC 16, a uzyskane obrazy analizowano za pomocą programu WSxM, Nanotec Elektronika S. L. (Hiszpania), freeware, pobranego ze strony: www.nanotec.es oraz www.nanoscience.com.

Zmierzono także zależność natężenia silnika napędowego mikromieszarki Brabender Plasti-Corder® od czasu wytwarzania mieszanin.

3. Wyniki badań i dyskusja

Przedmiotem pracy było zbadanie właściwości mieszanin podatnego na sieciowanie termiczne kauczuku chloroprenowego z częściowo uwodornionym kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym, wytworzonych na drodze reaktywnego przetwórstwa połączonego z dynamicznym, selektywnym sieciowaniem termicznym CR rozpraszanego w fazie ciągłej HNBR. Mieszaniny wytworzone metodą reaktywnego przetwórstwa prasowano w $T = 433$ K, tj. w warunkach zapewniających dalsze sieciowanie termiczne CR, lub w $T = 333$ K, tj. w temperaturze uniemożliwiającej termosieciowanie CR. W badaniach wstępnych stwierdzono, że właściwości mieszanin zależą od proporcji składników, stopnia usieciowania CR oraz od temperatury prasowania.

Z oznaczeń pęcznienia równowagowego wynika, że sieciowane dynamicznie mieszaniny, prasowane w $T = 333$ K, zawierające poniżej 60 cz. wag. CR, rozpraszają się w rozpuszczalnikach polarnych, tj. w toluenie i 2-butanonie, tworząc koloidalną zawiesinę, natomiast nie rozpuszczają się w niepolarnym n-heptanie (Tab. 1). Wytworzenie koloidalnej zawiesiny polarnych elastomerów w polarnych rozpuszczalnikach świadczy o tym, że w badanych mieszaninach CR jest zdyspergowany w fazie ciągłej nieusieciowanego HNBR, natomiast ograniczone pęcznienie w n-heptanie wynika z odmiennego charakteru pary: polarne elastomery/niepolarny rozpuszczalnik. W przypadku próbek prasowanych w $T = 433$ K koloidalna zawiesina składników w polarnych rozpuszczalnikach tworzyła się tylko w przypadku mieszaniny zawierającej 75 cz. wag. HNBR i 25 cz. wag. CR. Mieszaniny zawierające powyżej 25 cz. wag. CR nie rozpuszczały się w polarnych rozpuszczalnikach, co świadczy o tym,

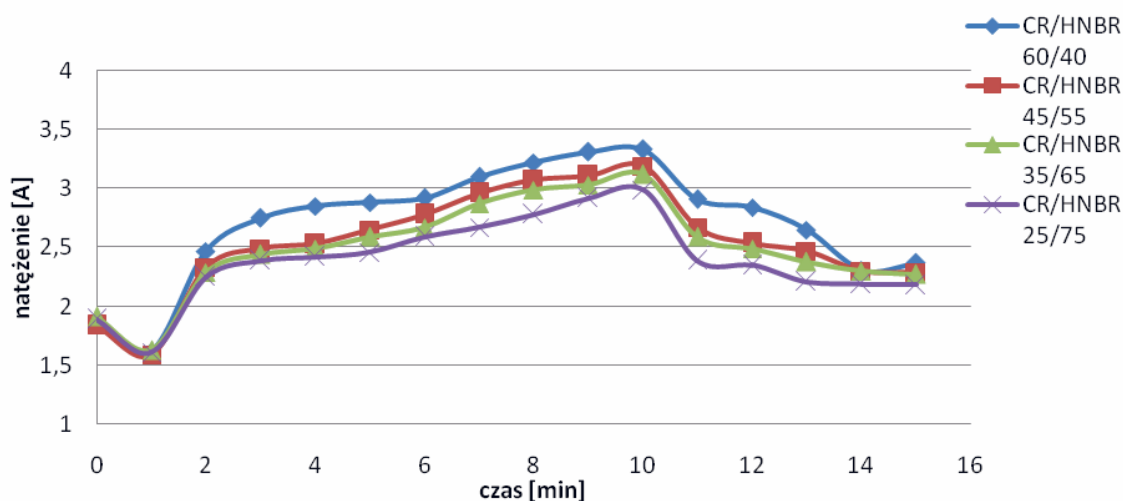
Tabela 1. Wpływ temperatury prasowania ($T = 433\text{ K}$ lub $T = 333\text{ K}$ (*)) na właściwości mieszanin CR/HNBR sieciowanych dynamicznie, podczas mieszania w nieobecności zespołu sieciującegoTable 1. Influence of pressing temperature ($T = 433\text{ K}$ or $T = 333\text{ K}$ (*)) on properties of dynamic crosslinked CR/HNBR blends, during mixing without crosslinking system

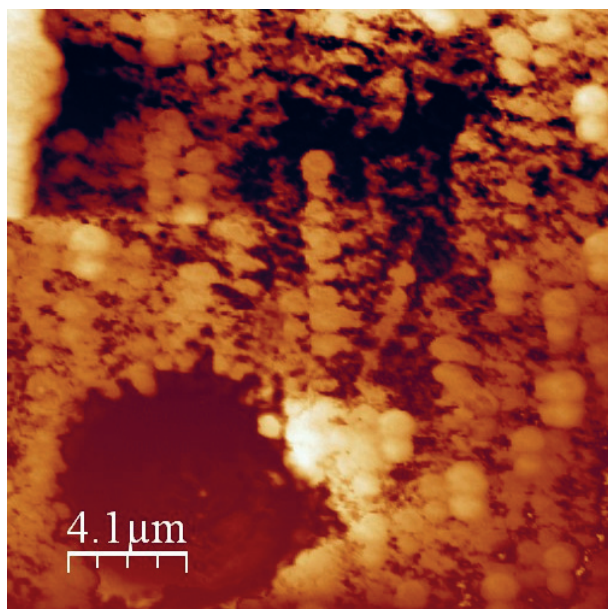
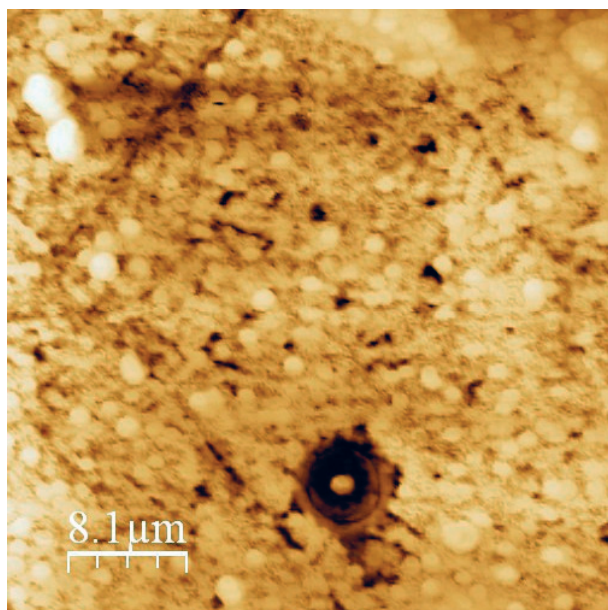
CR HNBR	Zawartość składnika, cz. wag.			
	60 40	45 55	35 65	25 75
Q_v^M ml/ml	6,57±0,33	11,2±0,2	13,1±0,2	R
Q_v^{M*} ml/ml	8,25±0,01	R	R	R
Q_v^T ml/ml	6,08±0,27	9,20±0,14	8,70±0,35	R
Q_v^{T*} ml/ml	8,40±0,01	R	R	R
Q_v^H ml/ml	0,34±0,01	0,25±0,01	0,26±0,02	0,27±0,04
Q_v^{H*} ml/ml	0,49±0,01	0,34±0,04	0,29±0,01	0,28±0,01
S_{100} , MPa	S	1,10±0,12	1,05±0,12	0,82±0,03
S_{100} , MPa*	S	S	1,63±0,26	0,53±0,06
S_{200} , MPa	S	1,40±0,17	1,24±0,20	0,88±0,07
S_{200} , MPa*	S	S	2,40±0,31	0,65±0,09
S_{300} , MPa	S	1,74±0,22	1,46±0,38	0,96±0,11
S_{300} , MPa*	S	S	2,61±0,01	0,76±0,11
TS_b , MPa	S	4,33±0,62	4,96±0,38	2,80±1,29
TS_b , MPa*	S	S	2,79±0,20	1,55±0,29
E_b , %	S	680±54	871±32	866±143
E_b^* , %	S	S	283±112	760±145

Q_v – objętościowe pęcznienie równowagowe (ml/ml) w odpowiednim rozpuszczalniku: Q_v^M – keton etylowo-metylowy, Q_v^T – toluen, Q_v^H – n-heptan; S_{100} , S_{200} , S_{300} – naprężenie przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300 %; TS_b – wytrzymałość na rozciąganie; E_b – wydłużenie względne przy zerwaniu; R – rozproszenie próbkę; S – skurcz przetwórczy

że obecny w nich CR ulega termousieciowaniu z utworzeniem fazy ciągłej. Z oznaczeń stopnia usieciowania na podstawie pęcznienia równowagowego wynika, że stopień usieciowania mieszanin prasowanych w $T = 433\text{ K}$ ściśle zależy od zawartości CR w mieszaninie.

Stwierdzono, że dynamicznie sieciowane mieszaniny CR/HNBR prasowane w $T = 333\text{ K}$, zawierające poniżej 45 cz. wag. CR oraz mieszaniny prasowane w $T = 433\text{ K}$ zawierające poniżej 60 cz. wag. CR charakteryzują się znaczną wytrzymałością na rozciąganie. Mieszaniny

Rys. 1. Zmiany natężenia prądu silnika napędowego mikromieszarki Brabender Plasti-Corder® w funkcji czasu, podczas obróbki mieszanin CR/HNBR w $T = 433\text{ K}$ Fig. 1. Changes of drive motor current intensity of Brabender Plasti-Corder® Micromixer in function of time, during the preparing of CR/HNBR blends at $T = 433\text{ K}$



Rys. 2. Zdjęcia AFM mieszaniny CR/HNBR = 35/65 cz. wag. wytworzonej na drodze reaktywnego przetwórstwa połączonego z dynamicznym termosieciowaniem CR w $T = 433\text{ K}$ w czasie 15 min, wykonane w różnych powiększeniach

Fig. 2. AFM images CR/HNBR = 35/65 phr blend, prepared by reactive processing, combined with the dynamic thermocuring of CR at $T = 433\text{ K}$ in 15 minutes, made in different magnifications

wytwarzane metodą reaktywnego przetwórstwa połączonego z dynamicznym sieciowaniem CR, zawierające powyżej 45 cz. wag. CR odznaczają się bardzo dużym skurczem przetwórczym. Najprawdopodobniej jest to spowodowane podatnością kauczuku chloroprenowego na krystalizację, z utworzeniem sieci przestrzennej, w której krystalicy CR pełnią rolę multifunkcyjnych węzłów sieci. Tak znaczący skurcz przetwórczy uniemożliwił

wykonanie części oznaczeń. Mieszanki CR/HNBR prasowane w $T = 433\text{ K}$ (zawierające termosieciowany CR) charakteryzują się znacznie większym wydłużeniem względnym przy zerwaniu niż mieszanki prasowane w $T = 333\text{ K}$.

Wbrew naszym oczekiwaniom, mieszanki sieciowane dynamicznie prasowane w niższej temperaturze (333 K) charakteryzują się większym naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200, 300 % niż mieszanki prasowane w $T = 433\text{ K}$, tj. w warunkach powodujących termosieciowanie CR. Może to być spowodowane obniżeniem stopnia krystalizacji CR w obecności HNBR. Natomiast, zgodnie z naszymi oczekiwaniami, wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu mieszanin zawierających dodatkowo usieciowany CR są większe, co związane jest ze wzrostem stopnia usieciowania CR mieszanin ogrzewanych w $T = 433\text{ K}$ w czasie 15 min.

Badając zmiany natężenia prądu silnika napędowego mikromieszarki Brabender Plasti-Corder® w funkcji czasu (Rys. 1) stwierdzono, że wzrost natężenia prądu po upływie 1 min spowodowany jest wzrostem lepkości mieszaniny związanym z termosieciowaniem CR. Zwiększenie mocy mieszania powodowane jest wzrostem stopnia usieciowania CR, a zatem i lepkości mieszaniny, która stawia zwiększający się opór obracającym się rotorem, powodując wzrost natężenia prądu silnika napędowego mikromieszarki. Spadek natężenia przed końcem mieszania wynika z dalszego termosieciowania i ciągłego, coraz lepszego dyspergowania CR w fazie ciągłej HNBR.

Na podstawie oznaczeń pęcznienia równowagowego można przypuszczać, że w mieszaninach zawierających 35 cz. wag. CR, tworzy on fazę ciągłą. Zdjęcia wykonane metodą AFM mieszaniny sieciowanej dynamicznie, zawierającej 35 cz. wag. CR i 65 cz. wag. HNBR (Rys. 2), wskazują również na obecność znacznej ilości ziaren CR. Ciemniejsza faza widoczna na zdjęciach jest fazą HNBR, natomiast jaśniejsza – fazą CR.

4. Podsumowanie

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że mieszanki CR/HNBR wytworzone metodą reaktywnego mieszania, połączonego z dynamicznym, selektywnym sieciowaniem termicznym CR charakteryzują się znaczną wytrzymałością na rozciąganie, rosnącą wraz ze wzrostem zawartości CR. Mieszanki zawierające > 45 cz. wag. CR prasowane w $T = 333\text{ K}$ oraz mieszanki zawierające > 60 cz. wag. CR prasowane w $T = 433\text{ K}$ wykazują bardzo duży skurcz przetwórczy uniemożliwiający wykonanie części oznaczeń. Stopień usieciowania rośnie wraz ze wzrostem zawartości CR. Ze względu na właściwości najbardziej optymalny skład ma mieszanina zawierająca 35 cz. wag. CR i 65 cz. wag. HNBR. Mieszanki poddane dodatkowemu ogrzewaniu w $T = 433\text{ K}$, $t = 15\text{ min}$, zawierające termosieciowany CR, charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami i

mniejszym skurczem przetwórczym niż mieszaniny prasowane w warunkach uniemożliwiających dalsze sieciowanie termiczne CR w $T = 333$ K. Opisane wyniki stanowią podstawę do prowadzenia dalszych badań dynamicznego sieciowania mieszanin elastomerowych, a tym samym do wytwarzania produktów charakteryzujących się interesującymi i sterowalnymi właściwościami odmiennymi od właściwości pojedynczych elastomerów.

Literatura

1. Rzymiski W. M., Radusch H. J.: *Polimery* 2005, **50**, 249.
2. Radusch H. J., Rzymiski W. M.: *Elastomery* 2001, **5(2)**, 19.
3. Radusch H. J., Rzymiski W. M.: *Elastomery* 2001, **5(2)**, 3.
4. Coran A. Y.: *Vulcanization, Chapter 7*, in: Mark J. E., Erman B., Eirich F. R. (editors): *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, San Diego 1994, 2nd ed.
5. Coran A. Y.: *Rubber Chem. Technol.* 1995, **68**, 351.
6. De. S. K., Bhowmick A. K. (editors): *Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends*, Ellis Horwood, New York 1990.
7. Holden G.: *Understanding Thermoplastic Elastomers*, Hanser Publ., Munich 2000.
8. Coran A. Y., Patel R. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1980, **53**, 141.
9. Coran A. Y., Patel R. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1980, **53**, 781.
10. Ismail H., Leong H. C.: *Polymer Testing* 2001, **20**, 509-510.
11. Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Elastomery* 1996, **1(1)**, 11-13.
12. Dmowska P., Rzymiski W. M., Bociong K.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2012, **5 (149)**, 424-427.

Pożegnanie

Mieczysław Gęsiak (1934–2013)

Mietek Gęsiak pracował z nami w Instytucie Przemysłu Gumowego „Stomil” 47 lat. Był adiunktem, kierownikiem pracowni, a nade wszystko Przyjacielem.

Odszedł nagle 2 września 2013 r. w Warszawie, w wieku 79 lat.

Mgr inż. Mieczysław Gęsiak stworzył i kierował jedyną w skali krajowej Pracownią Konstrukcji Tkanin i Kordów przeznaczonych do zastosowań w wyrobach technicznych przemysłu gumowego, takich jak opony, taśmy przenośnikowe, paski klinowe i inne.

Był autorem lub współautorem licznych patentów i publikacji z zakresu nowych opracowań technologicznych oraz modernizacji produkcji wyrobów gumowo-tekstylnych. Swą wiedzę pogłębiał na stypendiach naukowych w Wielkiej Brytanii i ZSRR.

Pracownia pod Jego kierownictwem współpracowała z wieloma ośrodkami naukowymi, m.in. z Instytutami Włókiennictwa i Włókien Chemicznych w Łodzi, Politechniką Krakowską, jak również z przemysłem: przede wszystkim z zakładami przemysłu gumowego w Dębicy, Olsztynie, Wolbromiu, Łodzi, Zawierciu i z wieloma innymi ośrodkami, uczestnicząc w rozwijaniu ich produkcji.

Nie stronił też od działalności społecznej; był przewodniczącym Rady Zakładowej. Był dżentelmenem w dającym, dobrym znaczeniu, zawsze przyjacielski, szczerzy i pomocny.

Niewielu jest takich ludzi, których obdarzamy przyjaźnią. On naszą przyjaźń posiadał. Tego nam będzie brakowało. I takim pozostanie w naszej pamięci.

*W imieniu Koleżanek i Kolegów z d. IPGum,
obecnie Oddziału Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
oraz Redakcji czasopisma „Elastomery”
Teresa Jamkowska i Teresa Kleps*

