

Aleksandra Smejda-Krzewicka*¹, Władysław M. Rzymski*, Mateusz Błaszczak*

Tlenek i nanotlenek cynku w sieciowaniu mieszanin kauczuku butadienowo-styrenowego i chlorosulfonowanego polietylenu

Przedstawiono metodę sieciowania mieszanin kauczuku butadienowo-styrenowego i chlorosulfonowanego polietylenu (SBR/CSM). Mieszaniny ogrzewano w temperaturze 433 K w obecności donora jonów metalu (tlenku i nanotlenku cynku). Zbadano i porównano wpływ ilości ZnO i nZnO na kinetykę sieciowania mieszaniny SBR/CSM o stosunku wagowym 78/22 oraz na właściwości uzyskanych wulkanizatów. Stwierdzono, że sieciowanie mieszanin SBR/CSM jest efektem interelastomerowego alkilowania w reakcji Friedela-Craftsa pierścieni fenylowych SBR przez polimeryczny polihalogenek (CSM). Reakcja ta jest katalizowana generowanym in situ kwasem Lewisa ($ZnCl_2$), który powstaje w reakcji CSM z ZnO lub nZnO. Oceniono także wpływ warstwowego bentonitu modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową (nanonapełniacz ZS-1) lub kaolinu na kinetykę sieciowania mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej z nZnO lub ZnO. Stwierdzono, że zastosowanie nanonapełniacza ZS-1 powoduje zmniejszenie palności mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej w obecności nZnO lub ZnO, natomiast dodatek kaolinu jako napełniacza nie wpływa na zmianę palności.

Słowa kluczowe: kauczuk butadienowo-styrenowy, chlorosulfonowany polietylen, sieciowanie, reakcje interelastomerowe, kwasy Lewisa, reakcja Friedela-Craftsa

Zinc oxide and nano-zinc oxide in cross-linking of styrene-butadiene rubber and chlorosulfonated polyethylene blends

Blends of styrene-butadiene rubber and chlorosulfonated polyethylene (SBR/CSM) were studied. The blends were heated in the presence of a metal ion donor (zinc oxide, ZnO, or nano zinc oxide, nZnO). The influence of the ZnO and nZnO amount on the cross-linking of SBR/CSM blends (78/22 by wt.) and on the properties of obtained products were investigated. It was found that the cross-linking proceeds as a result of Friedel-Crafts alkylation of the SBR phenyl rings by chlorosulfonated polyethylene (CSM). This reaction is catalyzed by Lewis acid ($ZnCl_2$), in situ generated in the reaction of CSM as a polymeric polyhalide with a metal oxide (ZnO, nZnO). In situ formed Lewis acid acts as a low molecular weight initiator of SBR alkylation with CSM, and consequently forces the interpolymer reactions between SBR and CSM. It leads to the formation of the interelastomeric network. The influence of layered bentonite modified with quaternary ammonium salt (nanofiller ZS-1) or kaolin on the curing of SBR/CSM blends heated in the presence of ZnO or nZnO was determined too. It was found that the ZS-1 added to blends reduces the flammability of SBR/CSM blends heated in the presence of nZnO or ZnO, while the presence of kaolin as a filler does not change the flammability of obtained products.

Key words: styrene-butadiene rubber, chlorosulfonated polyethylene, cross-linking, interelastomer reactions, Lewis acids, Friedel-Crafts reaction

I. Wstęp

Chlorosulfonowany polietylen (CSM) jest elastomerem specjalnym, wytwarzanym metodą modyfikacji che-

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

¹ Autor do korespondencji; e-mail: aleksandra.smejda-krzewicka@p.lodz.pl, tel.: 42 631 32 03

Aleksandra Smejda-Krzewicka pracuje jako adiunkt w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej. W 2008 roku uzyskała stopień naukowy doktora inż. w zakresie technologii chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest absolwentką Wydziału Chemicznego PŁ oraz Wydziału Organizacji i Zarządzania PŁ.

Zainteresowania: modyfikacja, sieciowanie, właściwości i technologia elastomerów, recykling wyrobów gumowych, nowe kompozyty elastomerowe, transfer technologii, komercjalizacja nauki.



micznej polegającej na działaniu chlorem i ditlenkiem siarki na polietylen w roztworze tetrachloru węgla. Tego rodzaju modyfikacja prowadzi do wbudowania w łańcuch polietylenu atomów chloru oraz grup chlorosulfonowych ($\sim\text{SO}_2\text{Cl}$) [1], zatem w strukturze CSM wyróżnić można mery etylenu, chloroetylenu oraz chlorosulfonowanego etylenu. Właśnie atomy chloru obecne w makrocząsteczce CSM decydują w głównej mierze o jego właściwościach, wpływając na nieregularność budowy elastomeru, a co się z tym wiąże, na zmniejszoną krystaliczność CSM i większą giętkość makrocząsteczek [2]. Właściwości przetwórcze, reologiczne i termiczne CSM zależą od zawartości związanego chloru. Obecność chloru w makrocząsteczce CR decyduje również o niepalności wyrobów z tego kauczuku. Duża reaktywność CSM związana jest z obecnością aktywnych atomów chloru w grupie $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$, która przyczynia się do zwiększenia aktywności chemicznej kauczuku podczas sieciowania. Stąd też CSM można sieciować za pomocą tlenków metali, co prowadzi do powstania sieci przestrzennej o charakterze jonowym, a w konsekwencji do zadowalających właściwości mechanicznych i użytkowych produktów sieciowania. Ponadto, obecność w makrocząsteczce CSM aktywnych chemicznie ugrupowań umożliwia wykorzystanie go jako składnika elastomerowych mieszanin samosieciujących. Do takich mieszanin zaliczyć można mieszaniny CSM z karboksylovanym kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym (CSM/XNBR) lub z kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym (CSM/NBR) [3]. Większość par elastomer-elastomer jest niemieszalna termodynamicznie, ale inicjowanie powstania interelastomerowych wiązań poprzecznych prowadzi do kompatybilizacji takich mieszanin.

Jednym ze składników mieszanin elastomerowych może być również kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR), wytwarzany najczęściej poprzez kopolimeryzację wolnorodnikową butadienu ze styrenem w emulsji wodnej (E-SBR) lub polimeryzację jonową w roztworze (S-SBR) [1, 2]. Obecność nienasyconych wiązań $>\text{C}=\text{C}<$ sprawia, że SBR należy do elastomerów sieciowanych w sposób standardowy, tj. za pomocą siarki, w obecności wybranych przyspieszaczy i aktywatorów. Dodatkowo podczas sieciowania, poza bardzo reaktywnymi wiązaniami podwójnymi, wykorzystywane są również grupy α -metylenowe. Ze względu na mniejszą liczbę wiązań nienasyconych, w porównaniu np. z kauczukiem naturalnym, SBR wykazuje mniejszą szybkość sieciowania, ale i mniejszą podatność na rewersję. Przewagą usieciowanego SBR nad usieciowanym kauczukiem naturalnym jest także większa odporność na ścieranie, pęknięcia i starzenie. Cechy te zadecydowały o wykorzystaniu SBR przede wszystkim w przemyśle oponiarskim do produkcji bieżników opon samochodowych i ciężarowych.

Jednakże zaawansowane technologie wytwarzania materiałów polimerowych sprawiają, że konwencjonalne sieciowanie elastomerów (za pomocą zespołu siarkowego) okazuje się niewystarczające w produkcji wyro-

bów gumowych. Jako wady konwencjonalnego sieciowania wymienia się [4] zmniejszoną odporność produktów usieciowania na starzenie oraz powstawanie wykwitów przyspieszaczy na ich powierzchni, a ponadto wysoką toksyczność lotnych, II-rzędowych N-nitrozoamin będących produktami przemian większości stosowanych przyspieszaczy. Nie bez znaczenia jest również złożoność reakcji konwencjonalnego zespołu sieciującego z elastomerem oraz zróżnicowana skłonność mieszanek do podwulkanizacji i podatność na rewersję, zjawisk niepożądanych w przetwórstwie elastomerów.

Opisane trudności skłaniają do poszukiwań nowych, niekonwencjonalnych metod sieciowania. Do takich metod zaliczyć należy niekonwencjonalne sieciowanie mieszanin kauczuku butadienowo-styrenowego i chlorosulfonowanego polietylenu (SBR/CSM), kauczuku butadienowo-styrenowego i kauczuku chlorobutyloвого (SBR/CIIR) oraz kauczuku butadienowo-styrenowego i kauczuku chloroprenowego (SBR/CR) w reakcji Friedela-Craftsa [5-8]. Reakcja ta jest katalizowana generowanym *in situ* kwasem Lewisa (np. ZnCl_2), który powstaje w wyniku reakcji polimerycznego polihalogenku (CSM, CIIR lub CR) z tlenkiem metalu (np. ZnO). Tworzący się *in situ* kwas Lewisa pełni rolę małej cząsteczki inicjatora reakcji alkilowania SBR za pomocą CSM (CIIR lub CR) i wymusza reakcje interpolimerowe pomiędzy SBR i CSM (CIIR lub CR), z utworzeniem interelastomerowej sieci przestrzennej.

Celem pracy było zbadanie wpływu nano ZnO na mechanizm sieciowania i właściwości mieszanin SBR/CSM, usieciowanych z wykorzystaniem generowanych *in situ* kwasów Lewisa powstałych w reakcji CSM z tlenkiem (ZnO) lub nanotlenkiem cynku ($n\text{ZnO}$) [9]. Badania takie jak dotąd nie były publikowane.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Obiektem badań był kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) marki KER 1502, o zawartości związanego styrenu $23,5 \pm 1,5\%$, produkt Synthos S.A. Jako donora jonów chlorkowych użyto chlorosulfonowanego polietylenu (CSM), o zawartości 29% związanego chloru ogółem, produktu marki Hypalon 20 firmy Du Pont Dow Elastomers.

Do sieciowania mieszanin SBR/CSM użyto:

- tlenku cynku (ZnO), o wymiarach cząstek 0,1-0,9 μm , powierzchni właściwej 5-7 m^2/g , produkcji Huty Oława,
- nanotlenku cynku ($n\text{ZnO}$), o wymiarach cząstek 130-165 nm, powierzchni właściwej 50 m^2/g , firmy Nanostructured & Amorphous Materials Inc.

Jako napełniacze wykorzystano:

- kaolin, firmy POCH, o jakości dla przemysłu gumowego,
- nanonapełniacz ZS-1 – warstwowy bentonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową, firmy ZGM

„Dębiec”, o gęstości $2,01 \text{ g/cm}^3$, wilgotności $\sim 2 \%$, zawartości co najmniej 90% ziaren o wielkości $< 20 \mu\text{m}$.

Wszystkie mieszaniny zawierały kwas stearynowy, firmy Chemical Worldwide Business Sp. z o.o., standardowo stosowany w przemyśle gumowym.

2.2. Metodyka badań

Mieszaniny SBR/CSM sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach: średnica – 200 mm , długość – 400 mm , przy temperaturze walców $293 \div 298 \text{ K}$ i frykcji $1:1,1$. Całkowity czas obróbki wyniósł 15 minut .

Kinetykę sieciowania mieszanin SBR/CSM badano za pomocą wulkametry z oscylującym rotorem typu WG-02, zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994.

Stopień usieciowania mieszanin oceniano na podstawie przyrostu momentu skrętnego (ΔL), wartości równowagowego pęcznienia objętościowego (Q_v) w wybranym rozpuszczalniku oraz stałych elastyczności Mooneya-Rivlina ($2C_1$).

Pęcznienie równowagowe oznaczano w toluenie. Z wulkanizatu wycinano cztery kształtki o masie $40 \div 60 \text{ mg}$, umieszczano je w rozpuszczalniku i zostawiano na 72 h w termostатовanej komorze w temperaturze 293 K . Próbkę spęcznianą przed ważeniem przemywano eterem i osuszano na bibule filtracyjnej.

W celu oznaczenia stałych elastyczności $2C_1$, $2C_2$ równania Mooneya-Rivlina stosowano wiosełka pomiarowe o szerokości 4 mm i o zmierzonej grubości. Następnie odmierzono odcinek pomiarowy o długości 20 mm i po zamocowaniu wiosełka w uchwycie, przy użyciu katetometru mierzono jego długość z dokładnością do $0,01 \text{ mm}$ co 30 min , każdorazowo zwiększając jego obciążenie. Stałe elastyczności obliczono rozwiązując metodą graficzną równanie Mooneya-Rivlina (1):

$$\sigma = \frac{P}{[A_0(\lambda - \lambda^{-2})]} = 2C_1 + 2C_2\lambda^{-1} \quad (1)$$

gdzie:

σ – naprężenie zredukowane,

P – siła przy odkształceniu λ ,

$\lambda = I/I_0$

I – długość odcinka pomiarowego próbki obciążonej siłą P ,

I_0 – długość odcinka pomiarowego próbki bez obciążenia,

A_0 – pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki nieobciążonej.

Sieciowanie mieszanin prowadzono w temperaturze 433 K w formach stalowych, w prasie ogrzewanej elektrycznie.

Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu usieciowanych mieszanin oceniano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435, zgodnie z normą PN-ISO 37:2007.

Próbki poddano wyczerpującej ekstrakcji wrzącym acetonem, w aparacie Soxhleta. Czas ekstrakcji wyniósł

48 h , następnie próbki suszone były w suszarce próżniowej do stałej masy. Celem ekstrakcji było usunięcie substancji niekauczukowych oraz niezwiązanego SBR, aby ocenić, ile SBR tworzy w badanych mieszaninach wiązanie interpolimerowe z CSM.

Widma w podczerwieni wykonano metodą transmisyjną za pomocą spektrofotometru IR Bio-Rad 175 C. Próbkę do oznaczeń w postaci błonek o grubości $0,03 \div 0,05 \text{ mm}$ wykonano za pomocą prasy hydraulicznej w temperaturze 343 K .

Palność usieciowanych mieszanin wyznaczono poprzez ustalenie indeksu tlenowego (OI), tj. granicznej zawartości tlenu w mieszaninie tlenu z azotem, przy której próbka o wymiarach ($5 \times 1 \times 0,4$) cm spala się całkowicie w czasie $180 \pm 10 \text{ s}$, przy stałym przepływie azotu wynoszącym 400 l/h . Badania wykonano wg normy PN-ISO 4589-2, za pomocą aparatu zbudowanego w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej (Patent PRL 129411 z 1987 r.)

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Wpływ ilości nZnO na sieciowanie mieszaniny SBR/CSM

Z danych literaturowych [10-12] wynika, że właściwości usieciowanych mieszanin zawierających SBR oraz polimeryczny polihalogenek zależą od ilości zastosowanego tlenku metalu, w tym tlenku cynku, cyny lub żelaza (III). Z tego powodu w pracy zbadano wpływ ilości nanotlenku cynku (nZnO) na sieciowanie mieszanin SBR/CSM i wybrane właściwości produktów ich usieciowania. W tym celu sporządzono mieszaniny zawierające SBR i CSM o stosunku wagowym $78/22$ (wykazujące najlepsze właściwości mechaniczne we wcześniejszych badaniach) oraz różne ilości nZnO ($0-5 \text{ cz. wag./100 cz. wag. CSM}$).

W celach porównawczych sporządzono także mieszaninę SBR/CSM zawierającą $5 \text{ cz. wag. ZnO/100 cz. wag. CSM}$. Aby lepiej zdyspergować składniki mieszanin, wprowadzono do nich również kwas stearynowy.

Z analizy parametrów wulkametrycznych oraz oznaczeń właściwości mechanicznych i równowagowego pęcznienia objętościowego (Tab. 1) wynika, że stopień usieciowania mieszanin SBR/CSM rośnie wraz ze wzrostem ilości zastosowanego nZnO. Przyrost momentu skrętnego (ΔL_{20}) po 20 minutach ogrzewania zmienia się od wartości 54 dNm dla mieszanin SBR/CSM ogrzewanych w obecności $1 \text{ cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM}$ do 77 dNm dla mieszanin ogrzewanych w obecności $5 \text{ cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM}$. Przyrosty momentu skrętnego po 60 minutach ogrzewania (ΔL_{60}), niezależnie od ilości użytego nZnO, mają zbliżoną wartość. Zgodnie z oczekiwaniami mieszanina niezawierająca nZnO w ogóle nie została usieciowana (minimalny przyrost

momentu skrętnego), co potwierdza fakt, że aby doszło do sieciowania mieszaniny SBR/CSM, konieczne jest wytworzenie *in situ* chlorku cynku, który jest niezbędny do zainicjowania reakcji interelastomerowych pomiędzy SBR a CSM. Mieszanki SBR/CSM ogrzewane w obecności takich samych ilości (5 cz. wag.) nZnO lub ZnO wykazują zbliżone wartości czasu podwulkanizacji oraz ΔL_{60} , jednak moment skrętny mieszaniny SBR/CSM zawierającej ZnO szybciej osiąga wartość stałą. Świadczą o tym zbliżone wartości ΔL_{20} , (89 dNm) i ΔL_{60} (95 dNm).

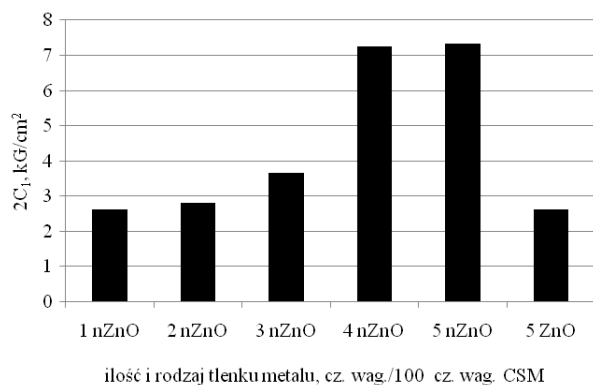
Badania równowagowego pęcznienia objętościowego (Q_v) potwierdziły, że wraz ze wzrostem ilości nZnO rośnie stopień usieciowania. Największą wartość objętościowego pęcznienia równowagowego ($Q_v = 8,38$ ml/ml) zanotowano dla mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej w obecności 1 cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM, czyli mieszaniny o najniższym stopniu usieciowania, natomiast najmniejszą wartość Q_v (2,48 ml/ml) wykazywała próbka zawierająca 5 cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM. Podobne zależności wykazywały oznaczone właściwości mechaniczne. Wartość wytrzymałości na rozciąganie

(TS_b) rośnie od wartości 2,17 MPa dla mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej w obecności 1 cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM, do wartości 8,39 MPa dla mieszaniny usieciowanej w obecności 5 cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM, natomiast wydłużenie względne przy zerwaniu (E_b) maleje, odpowiednio, od 506 do 193 %. Ponadto, wartości pierwszej stałej elastyczności ($2C_1$), która jest wprost proporcjonalna do stopnia usieciowania, również rosną wraz ze wzrostem ilości nZnO (Tab. 1, Rys. 1). Wartość $2C_1$ rośnie od 2,62 kG/cm² dla mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej w obecności 1 cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM do 7,33 kG/cm² dla mieszaniny ogrzewanej w obecności 5 cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM. Istotne przy tym jest, że mieszaniny SBR/CSM ogrzewane w obecności nZnO lub ZnO użytych w tych samych ilościach (5 cz. wag./100 cz. wag. CSM) wyraźnie różnią się stopniem usieciowania wyznaczonym na podstawie stałych elastyczności. Nanotlenek cynku znacznie zwiększa stopień usieciowania: stała $2C_1$ mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej w jego obecności jest równa 7,33 kG/cm², podczas gdy wartość $2C_1$ mieszaniny ogrzewanej w obecności ZnO wynosi tylko 2,63 kG/cm².

Tabela 1. Wpływ ilości nZnO i ZnO na wybrane właściwości usieciowanych mieszanin SBR/CSM
Table 1. Influence of the amount of nZnO and ZnO on selected properties of cured SBR/CSM blends

Skład mieszanin, cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny							
SBR	78	78	78	78	78	78	78
CSM	22	22	22	22	22	22	22
kwasy stearynowe	1	1	1	1	1	1	1
nZnO, cz. wag./100 g CSM	0	1	2	3	4	5	-
ZnO, cz. wag./100 g CSM	-	-	-	-	-	-	5
Parametry wulkametryczne, T = 433 K							
t_{02} , min	24:00	2:49	3:11	4:15	4:24	5:56	4:37
L_{min} , dNm	16,7	13,7	15,6	15,7	14,7	15,7	14,7
ΔL_{20} , dNm	3	54	67	69	76	77	89
ΔL_{60} , dNm	8	90	85	104	90	91	95
Właściwości mieszanin usieciowanych w T = 433 K i t = 20 min							
S_{100} , MPa	-	0,59±0,01	0,97±0,02	1,29±0,02	1,66±0,06	2,34±0,10	1,43±0,04
S_{200} , MPa	-	0,79±0,02	1,56±0,06	2,61±0,20	5,08±0,55	-	3,00±0,11
S_{300} , MPa	-	1,01±0,03	2,78±0,27	-	-	-	-
TS_b , MPa	-	2,17±0,32	2,99±0,66	4,58±1,09	5,70±0,64	8,39±0,80	5,38±1,19
E_b , %	-	506±21	304±30	255±18	208±9	193±8	250±11
$2C_1$, kG/cm ²	-	2,62±0,24	2,80±0,30	3,67±0,14	7,26±0,63	7,33±0,44	2,63±0,11
$2C_2$, kG/cm ²	-	3,61±0,14	3,28±0,19	4,04±0,15	1,90±0,14	1,84±0,09	5,54±0,33
Q_v , ml/ml	-	8,38±0,05	3,95±0,06	3,11±0,07	2,73±0,06	2,48±0,35	2,82±0,03
E_{tz} , mg/mg	-	0,116	0,064	0,042	0,045	0,048	0,053
E_t , mg/mg	0,267	0,267	0,267	0,267	0,267	0,267	0,267

t_{02} – czas podwulkanizacji; L_{min} – minimalny moment skrętny; ΔL_{20} , ΔL_{60} – przyrost momentu po 20 lub 60 minutach ogrzewania; S_{100} , S_{200} , S_{300} – naprężenie przy odkształceniu 100, 200 i 300 %; TS_b – wytrzymałość na rozciąganie; E_b – wydłużenie względne przy zerwaniu; $2C_1$ – pierwsza stała elastyczności; $2C_2$ – druga stała elastyczności; Q_v – objętościowe pęcznienie równowagowe w toluenie; E_{tz} – zawartość substancji ekstrahowanych acetonem; E_t – ekstrakt teoretyczny; $E_t = (U_{SBR} \times E_{SBR}) + (U_{CSM} \times E_{CSM})$; U_{SBR} , U_{CSM} – udział wagowy SBR, CSM w mieszaninie



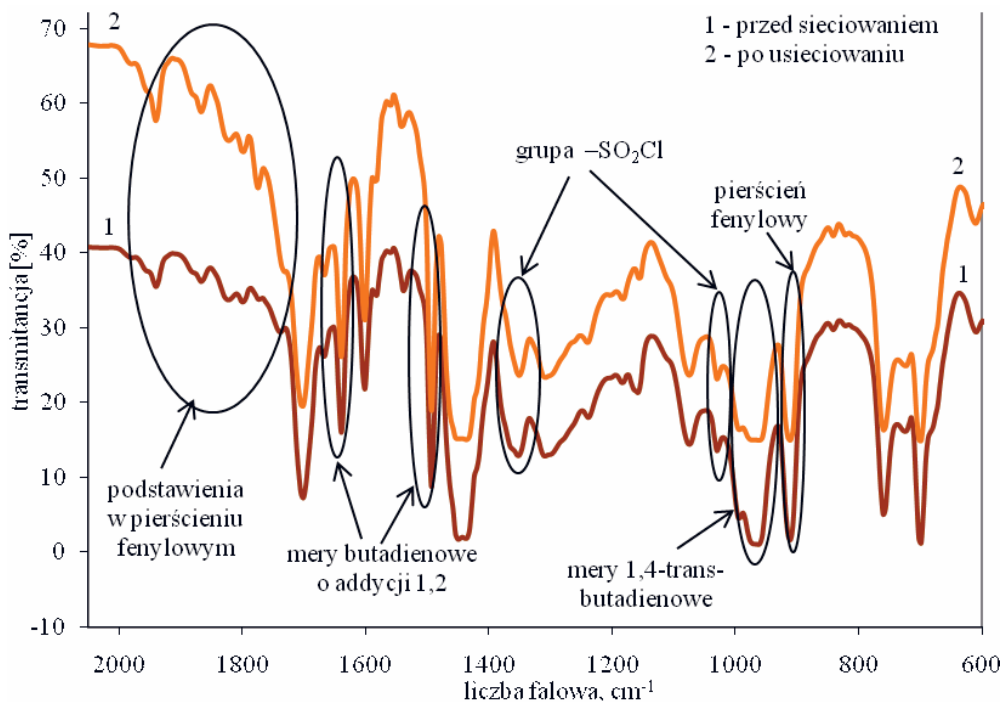
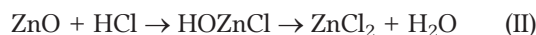
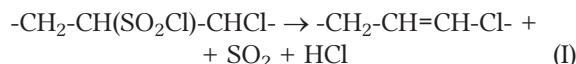
Rys. 1. Wartości pierwszej stałej elastyczności mieszanin SBR/CSM ogrzewanych w obecności nZnO lub ZnO w temperaturze 433 K, w czasie 20 minut

Fig. 1. Mooney-Rivlin elasticity constants of SBR/CSM blends heated in the presence of nZnO or ZnO at 433 K for 20 minutes

Aby potwierdzić, że w badanej mieszaninie następuje interpolimerowe wiązanie SBR i CSM we wspólną sieć przestrzenną, usieciowane próbki poddano wyczerpującej ekstrakcji acetonem, który wymywa niekautuczowe składniki elastomerów (doświadczalnie wyznaczona zawartość substancji wymywanych w SBR wynosi $E_{SBR} = 0,060$ mg/mg), frakcję zolową CSM przy braku wiązania CSM z SBR (stąd teoretyczna wymywalność CSM, E_{CSM} , wynosi 1), kwas stearynowy i powstający *in situ* $ZnCl_2$. Przy braku reakcji CSM z SBR oraz po uwzględ-

nieniu zawartości frakcji wymywanej przez aceton z SBR lub CSM ogrzewanych w obecności nZnO oraz udziału SBR i CSM w mieszaninach, teoretyczna zawartość frakcji wymywanej (E_t) powinna wynosić 0,267. Natomiast wyznaczona wartość ekstraktu rzeczywistego mieszanin SBR/CSM jest znacznie mniejsza i wynosi od 4 do 11 % wag. Ogrzewanie mieszanin SBR/CSM w obecności nZnO prowadzi zatem do związania się CSM z SBR i utworzenia wspólnej, interelastomerowej sieci przestrzennej. Zmniejszająca się zawartość substancji ekstrahowanych przez aceton wraz ze wzrostem ilości nZnO wskazuje, że tworzenie się wiązań pomiędzy dwoma elastomerami w mieszaninie SBR/CSM w dużym stopniu zależy od ilości zastosowanego tlenku metalu. Ekstrakt rzeczywisty (E_{rz}) w przypadku mieszaniny zawierającej 1 cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM wynosi 0,116 mg/mg, natomiast dla mieszaniny zawierającej 5 cz. wag. nZnO/100 cz. wag. CSM jest on równy 0,048 mg/mg. Wartości te potwierdzają tezę, że nanotlenek cynku zwiększa stopień usieciowania SBR/CSM.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że sieciowanie mieszanin SBR/CSM zawierających ZnO lub nZnO jest następstwem alkilowania pierścieni fenylowych SBR przez CSM, katalizowanego przez kwas Lewisa, jakim był generowany *in situ* chlorek cynku ($ZnCl_2$) według następujących reakcji (I, II):



Rys. 2. Widmo w IR mieszaniny SBR/CSM (78/22 wag.) przed (1) i po ogrzewaniu (2) w obecności nZnO (1 cz. wag./100 cz. wag. CSM)

Fig. 2. Spectrum IR of SBR/CSM blends (78/22 by wt.) before (1) and after the heating (2) in the presence of nZnO (1 phr/100 phr CSM)

Przebieg sieciovania mieszaniny SBR/CSM potwierdza analiza widm w podczerwieni, która wykazała, że ogrzewanie mieszaniny zawierającej nZnO prowadzi do zmniejszenia intensywności pasma pochłaniania przy 1164 cm^{-1} oraz 1352 cm^{-1} charakterystycznych dla drgań rozciągających grupy $-\text{SO}_2$ w ugrupowaniu $-\text{SO}_2\text{Cl}$ (Rys. 2). Zmniejszenie intensywności pasm pochłaniania usieciovanej mieszaniny SBR/CSM zaobserwowano również przy 1493 cm^{-1} i 1640 cm^{-1} typowych dla drgań deformacyjnych $-\text{C}-\text{H}$ i rozciągających $>\text{C}=\text{C}<$ w bocznych grupach winylowych (tj. merach butadienowych o addycji 1,2). Istotne są także: wzrost intensywności pasma pochłaniania przy 967 cm^{-1} (mery 1,4-*trans*-butadienowe) oraz zmiany intensywności pasm pochłaniania w zakresie $1750\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ (podstawienia w pierścieniu fenylowym). Wynika z tego, że ogrzewanie tej mieszaniny SBR/CSM w obecności nZnO powoduje zmniejszenie stężenia grup $-\text{SO}_2\text{Cl}$ w CSM oraz bocznych grup winylowych w SBR. Oznacza to, że część grup chlorosulfonowych rozpada się, tworząc HCl (reakcja I), a następnie ZnCl_2 (reakcja II), który pełni rolę katalizatora interelastomerowego alkilowania pierścieni fenylowych SBR.

3.2. Wpływ rodzaju napełniacza na sieciovanie mieszaniny SBR/CSM w obecności ZnO lub nZnO

Zbadano wpływ warstwowego bentonitu modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową (nanonapełniacz ZS-1) oraz kaolinu na sieciovanie mieszaniny SBR/CSM (o proporcjach wagowych 75/25) w obecności nZnO lub ZnO. Skład badanych mieszanin i wybrane właściwości produktów usieciovania przedstawia tabela 2.

Z oznaczeń wulkametrycznych wynika, że mieszanina SBR/CSM ogrzewana w obecności nZnO i zawierająca kaolin jako napełniacz ma krótszy czas sieciovania i osiąga większy stopień usieciovania ($\Delta L_{20} = 50,0$ dNm) niż mieszanina zawierająca jako napełniacz modyfikowany bentonit, ZS-1 ($\Delta L_{20} = 32,0$ dNm). Przebieg kinetyki sieciovania mieszanin SBR/CSM zawierających nZnO oraz kaolin lub ZS-1 jest analogiczny do kinetyki sieciovania mieszanin, w których nanotlenek cynku został zastąpiony tlenkiem cynku.

Tabela 2. Wpływ rodzaju napełniacza na wybrane właściwości mieszanin SBR/CSM ogrzewanych w obecności nZnO lub ZnO

Table 2. Influence of filler type on selected properties of SBR/CSM heated in the presence of nZnO or ZnO

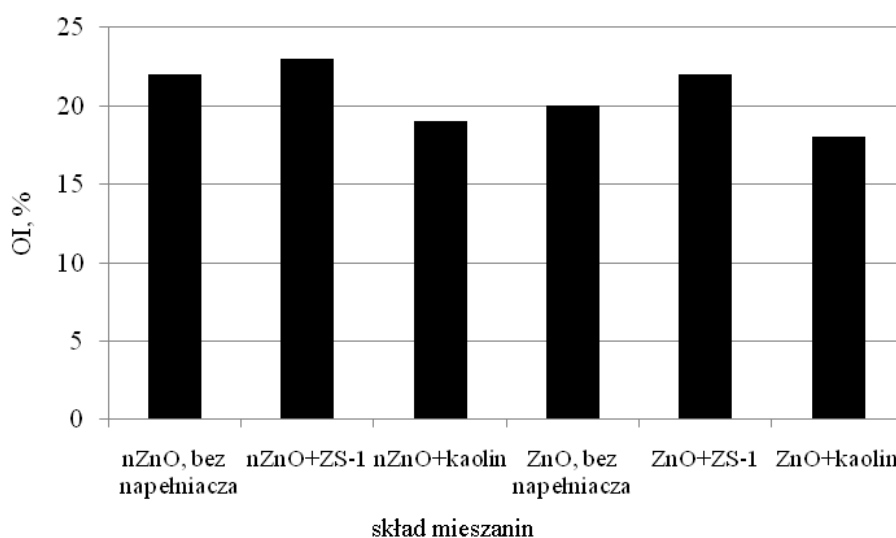
Skład, cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny						
SBR	75	75	75	75	75	75
CSM	25	25	25	25	25	25
kwas stearynowy	1	1	1	1	1	1
nZnO, cz. wag/100 g CSM	4	4	4	-	-	-
ZnO, cz. wag/100 g CSM	-	-	-	4	4	4
ZS-1	-	5	-	-	5	-
kaolin	-	-	25	-	-	25
Parametry wulkametryczne, T = 433 K						
t_{02} , min	3:52	6:43	5:55	4:18	7:07	4:55
L_{\min} , dNm	8,8	10,4	9,9	13,4	9,9	9,9
ΔL_{20} , dNm	51	32	50	79	36	57
ΔL_{60} , dNm	48	53	54	88	48	59
Właściwości usieciovanych mieszanin, T = 433 K, t = 20 min						
S_{100} , MPa	$2,51 \pm 0,14$	$0,89 \pm 0,12$	$2,61 \pm 0,72$	$1,40 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,04$	$2,57 \pm 0,08$
S_{200} , MPa	-	$1,57 \pm 0,28$	$5,23 \pm 1,82$	$2,80 \pm 0,09$	$1,67 \pm 0,16$	$5,70 \pm 0,22$
S_{300} , MPa	-	$2,80 \pm 0,25$	$5,84 \pm 0,49$	-	$2,77 \pm 0,39$	-
TS_b , MPa	$7,10 \pm 0,79$	$4,42 \pm 0,58$	$7,04 \pm 1,00$	$5,17 \pm 1,31$	$5,06 \pm 0,98$	$7,70 \pm 0,79$
E_b , %	176 ± 12	378 ± 39	257 ± 84	283 ± 16	423 ± 51	249 ± 13
$2C_1$, kG/cm^2	$3,81 \pm 0,46$	$3,32 \pm 0,06$	$4,42 \pm 0,57$	$2,54 \pm 0,91$	$2,85 \pm 0,22$	$5,73 \pm 0,95$
$2C_2$, kG/cm^2	$7,58 \pm 0,31$	$0,92 \pm 0,08$	$5,68 \pm 0,78$	$4,18 \pm 1,22$	$1,99 \pm 0,32$	$5,37 \pm 1,17$
$Q_v(\text{Toluen})$, ml/ml	$2,21 \pm 0,04$	$5,34 \pm 0,06$	$2,65 \pm 0,09$	$2,74 \pm 0,05$	$5,38 \pm 0,04$	$2,71 \pm 0,03$
E_{rz} , mg/mg	$0,052 \pm 0,006$	$0,097 \pm 0,004$	$0,060 \pm 0,001$	$0,050 \pm 0,003$	$0,101 \pm 0,005$	$0,054 \pm 0,003$
E_t , mg/mg	0,295	0,295	0,295	0,295	0,295	0,295

Oznaczenia jak w tabeli 1

Krótszy czas podwulkanizacji oraz większy przyrost momentu skrętnego po 20 minutach ogrzewania mieszanin SBR/CSM w obecności nZnO lub ZnO, zawierających kaolin jako napełniacz powodują, że mają one większy stopień usieciowania niż mieszaniny z ZS-1. Zależność tę potwierdzają oznaczenia stałych elastyczności, z których wynika, że stała $2C_1$ mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej w obecności ZnO i zawierającej kaolin wynosi $5,73 \text{ kG/cm}^2$, podczas gdy taka mieszanina zawierająca zamiast kaolinu nanonapełniacz ZS-1 charakteryzuje się stałą $2C_1$ równą $2,85 \text{ kG/cm}^2$. Natomiast usieciowana mieszanina bez napełniacza odznacza się stałą elastyczności wynoszącą $2,54 \text{ kG/cm}^2$. Mniejsza różnica w stopniu usieciowania występuje, jeśli mieszanina SBR/CSM (zawierająca kaolin lub ZS-1) ogrzewana jest

stopnia usieciowania mieszanin SBR/CSM. Wartość E_{rz} mieszaniny ogrzewanej w obecności nZnO i zawierającej ZS-1 wynosi $0,097 \text{ mg/mg}$, zawierającej kaolin: $0,060 \text{ mg/mg}$, zaś bez napełniacza: $0,052 \text{ mg/mg}$, podczas gdy teoretyczna zawartość frakcji wymywanej (E_r) dla takiego układu wynosi $0,295 \text{ mg/mg}$.

Ponieważ mieszaniny elastomerowe, podobnie jak większość elastomerów, są łatwopalne, a tylko nieliczne kauczuki uznaje się za trudnopalne lub niepalne, sprawdzono, czy obecność napełniaczy w mieszaninach SBR/CSM ogrzewanych w obecności nZnO lub ZnO wpływa na palność produktów ich usieciowania. Uzyskane wyniki badań wykazały (Rys. 3), że nanonapełniacz ZS-1 zmniejsza palność mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej w obecności zarówno nanotlenku, jak i tlenu cyn-



Rys. 3. Index tlenowy (OI) mieszanin SBR/CSM ogrzewanych w obecności nZnO lub ZnO ($T = 433 \text{ K}$, $t = 20 \text{ min}$) niezawierających napełniacza lub zawierających ZS-1 (5 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny) lub kaolin (25 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny) jako napełniacze

Fig. 3. The oxygen index (OI) of SBR/CSM blends heated in the presence of nZnO or ZnO ($T = 433 \text{ K}$, $t = 20 \text{ min}$) without a filler and containing ZS-1 (5 phr/100 phr blend) or kaolin (25 phr/100 phr blend) as fillers

w obecności nZnO (Tabela 2). Dodatkowo stwierdzono, iż mieszanina SR/CSM zawierająca kaolin i ogrzewana w obecności nZnO ma wytrzymałość na rozciąganie porównywalną z wytrzymałością na rozciąganie mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej w obecności nZnO, bez napełniacza. Wartość TS_b usieciowanej mieszaniny SBR/CSM bez napełniacza wynosi $7,10 \text{ MPa}$, zaś usieciowanej mieszaniny zawierającej jako napełniacz kaolin wynosi $7,04 \text{ MPa}$. Wydłużenie względne przy zerwaniu tak sporządzonych mieszanin wynosi, odpowiednio, 176% i 257% . Natomiast mieszanina SBR/CSM ogrzewana z nZnO i zawierająca ZS-1 ma mniejszą wytrzymałość na rozciąganie ($4,42 \text{ MPa}$) i większe wydłużenie względne przy zerwaniu (378%) niż mieszanina ogrzewana z nZnO i niezawierająca napełniacza.

Oznaczenia zawartości substancji ekstrahowanych acetonem sugerują, że ZS-1 powoduje zmniejszenie

ku, natomiast kaolin nie wpływa w istotny sposób na palność takich układów.

Wartość wskaźnika tlenowego dla mieszaniny SBR/CSM ogrzewanej w obecności nZnO i zawierającej ZS-1 wynosi $23,5 \%$, natomiast zawierającej kaolin – 19% . Mieszanina SBR/CSM ogrzewana z nZnO, ale niezawierająca napełniacza, ma wskaźnik tlenowy równy 22% . Wykonane badania wykazały ponadto, że wprowadzenie nanotlenku cynku do SBR/CSM wywiera bardziej korzystny wpływ na zmniejszenie palności niż zastosowanie tlenu cynku, o czym świadczą wyższe wartości wskaźnika tlenowego (OI = 22%) nienapełnionych mieszanin SBR/CSM ogrzewanych w obecności nZnO, podczas gdy wskaźnik OI w przypadku takich samych mieszanin ogrzewanych w obecności ZnO osiąga wartość 20% (Rys. 2). Warto podkreślić, iż kauczuk butadienowo-styrenowy znajduje się w grupie poli-

merów łatwopalnych, a jego indeks tlenowy wynosi 18 %. Natomiast indeks tlenowy chlorosulfonowanego polietylenu usieciowanego nadtlutkiem kumylu przekracza 37,5 %.

4. Wnioski

Uzyskane wyniki wskazują, że sieciowanie mieszanin SBR/CSM ogrzewanych w obecności tlenku lub nanotlenku cynku jest następstwem alkilowania pierścieni fenylowych SBR przez CSM, katalizowanego przez kwas Lewisa, jakim jest generowany *in situ* chlorek cynku ($ZnCl_2$). Stwierdzono, że stopień usieciowania mieszanin SBR/CSM zależy od ilości zastosowanego nanotlenku cynku i rośnie wraz z jego zawartością w mieszaninie. Wprowadzenie do mieszanin zarówno kaolinu, jak i warstwowego bentonitu modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową zmniejsza szybkość sieciowania mieszanin. Obecność kaolinu jako napełniacza powoduje poprawę właściwości mechanicznych usieciowanych mieszanin, natomiast zastosowanie modyfikowanego bentonitu jako napełniacza ma tę zaletę, że przy gorszych właściwościach mechanicznych prowadzi do znacznego zmniejszenia palności produktów usieciowania.

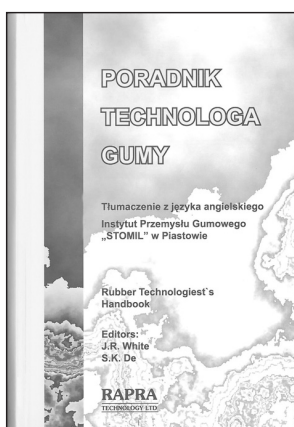
Przedstawione w niniejszej pracy wyniki dotyczące wpływu napełniaczy na sieciowanie i właściwości mieszanin SBR/CSM oraz ich palności stanowią wstęp do rozwinięcia tych zagadnień w postaci dalszych szczegółowych badań i kolejnych publikacji.

Literatura

1. Szlezzyngier W.: *Tworzywa sztuczne*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1998, Tom I, s. 77, 134-138.
2. De S. K., White J. R.: *Poradnik Technologa Gumy*, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów 2003, s. 59-61, 73-74.
3. De S. K.: *Elastomery* 1999, 3(6), 3-11.
4. Rzymiski W. M., Wolska B.: *Nowa metoda sieciowania wybranych elastomerów*, w: Parasiewicz W. i Rzymiski W. M. (red.): *Elastomery i przemysł gumowy*, Piastów-Łódź 2006, s. 130-132, 136.
5. Rzymiski W. M., Wolska B.: *Polimery* 2003, 48, 520.
6. Bociong K., Gietka K., Rzymiski W. M.: *Patent polski nr 208191 (2010)*.
7. Bociong K., Cisowska A., Gietka K., Rzymiski W. M., Syrek B.: *Polimery* 2010, 55, 461-468.
8. Bociong K., Janowska G., Rzymiski W. M.: *Niekonwencjonalne sieciowanie elastomerów w: Steller R. (red.): Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2011*, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wrocław 2011.
9. Janowska G., Rzymiski W. M., Smejda-Krzewicka A., Bociong K., Błaszczak M.: *Zgłoszenie patentowe nr P-395268 z 16.06.2011*.
10. Rzymiski W. M., Wolska B., Wawrzecka A.: *Patent polski nr 198303 (2007)*.
11. Rzymiski W. M., Bociong K., Koścista E., Cisowska E.: *Patent polski nr 210646 (2011)*.
12. Janowska G., Rzymiski W. M., Bociong K., Kucharska-Jastrzębek A.: *Patent polski nr 211924 (2012)*.

Instytut IMPiB, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie oferuje:

„Poradnik Technologa Gumy”



„Poradnik Technologa Gumy” stanowi polski przekład książki „Rubber Technologist's Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 157,50 zł (w tym 5% VAT). Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
 Oddział Elastomerów i Technologii Gumy
 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
 e-mail: t.jedrzejak@impib.pl
 fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew. 289 lub 250