

Wpływ środowiska zasadowego na wydajność reakcji Hecka stosowanej do sieciowania kauczuku chloroprenowego

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu trietanolaminy (TEOA) na wydajność reakcji Hecka stosowanej do sieciowania kauczuku chloroprenowego (CR). Zaproponowany układ sieciujący jest nowym przykładem zastosowania, doskonale znanej w syntezie organicznej, reakcji Hecka [1]. Reakcja ta jest jedną z głównych metod tworzenia wiązań podwójnych węgiel-węgiel (C=C) w syntezie organicznej. Nie odnotowano jak dotąd żadnego wykorzystania reakcji Hecka w technologii elastomerów.

Sporządzono mieszanki kauczukowe zawierające acetyloacetonian żelaza(II) ($\text{Fe}(\text{acac})_2$) jako nowy środek sieciujący z różną zawartością TEOA (1–5 cz. mas.). Dodatkowo mieszanki napełniono krzemionką (SiO_2) pirogeniczną Aerosil 380 lub sadzą (CB) N550. Uzyskane wyniki wykazały, że zarówno ilość TEOA, jak i rodzaj napełniacza miały istotny wpływ na właściwości otrzymanych elastomerów. W przypadku kompozytów napełnionych CB aktywność $\text{Fe}(\text{acac})_2$ w procesie sieciowania wzrastała wraz z ilością TEOA. Potwierdziły to wysokie wartości przyrostu momentu obrotowego i stopnia usieciowania CR oraz krótsze czasy wulkanizacji. W przypadku mieszanek napełnionych SiO_2 wpływ ilości TEOA na wydajność procesu sieciowania nie był tak jednoznaczny. Jednak biorąc pod uwagę przyrost momentu obrotowego, stopień usieciowania oraz optymalny czas wulkanizacji można stwierdzić, że użycie 3 cz. mas. TEOA skutkowało największą aktywnością $\text{Fe}(\text{acac})_2$.

Słowa kluczowe reakcja Hecka, trietanolamina, sieciowanie, kauczuk chloroprenowy, układ sieciujący przyjazny dla środowiska.

The influence of basic environment on the efficiency of Heck reaction applied for crosslinking chloroprene rubber

The aim of the study was to determine the effect of triethanolamine (TEOA) on the efficiency of Heck's reaction used for the crosslinking of chloroprene rubber (CR). The proposed crosslinking system is a new example of the application of the Heck reaction, well known in organic synthesis [1]. This reaction is one of the main methods of creating carbon-carbon double bonds (C=C) in organic synthesis. So far, no use of Heck's reaction in elastomer technology has been reported.

Rubber blends containing iron(II) acetylacetonate ($\text{Fe}(\text{acac})_2$) as a new crosslinking agent with different TEOA content (1–5 phr) were prepared. Additionally, the blends were filled with pyrogenic silica (SiO_2) Aerosil 380 or carbon black (CB) N 550. The obtained results showed that both the amount of TEOA and the type of filler had a significant effect on the properties of the elastomers obtained. In case of composites filled with CB, the activity of $\text{Fe}(\text{acac})_2$ in the crosslinking process increased with the amount of TEOA. This was confirmed by high values of torque increment and degree of crosslinking of CR and shorter vulcanization times. In case of rubber compounds filled with SiO_2 , the effect of TEOA on the efficiency of crosslinking process was not so unambiguous. However, considering the increase in torque, the degree of crosslinking and the optimum vulcanization time, it can be stated that the use of 3 phr. TEOA resulted in the highest $\text{Fe}(\text{acac})_2$ activity.

Keywords Heck reaction, triethanolamine, crosslinking, chloroprene rubber, environmentally friendly crosslinking system.

Instytut Technologii Polimerów
i Barwników, Politechnika Łódzka
Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź
*e-mail: anna.dziemidkiewicz@edu.p.lodz.pl

Mgr inż. Anna Dziemidkiewicz w 2014 roku ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej – kierunek: Technologia Chemiczna, specjalność: Technologia Barwników i Chemii Gospodarczej. Następnie w 2015 ukończyła studia II stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej – kierunek: Nanotechnologia. Obecnie jest doktorantką w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej. Obszary zainteresowań naukowych: kauczuk chloroprenowy oraz kauczuki halogenobutyłowe, sieciowanie polimerów, zastosowanie reakcji Hecka w technologii polimerów



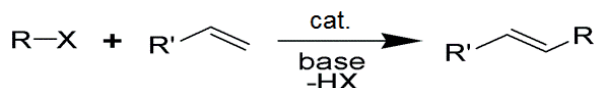
1. Wprowadzenie

Sieciowanie jest jednym z ważniejszych procesów technologii elastomerów polegającym na tworzeniu się wiązań poprzecznych pomiędzy łańcuchami kauczuku. Proces ten prowadzi do otrzymania wyrobów o pożądanych właściwościach fizycznych, chemicznych oraz mechanicznych. Istotne jest zaprojektowanie układu sieciującego pozwalającego otrzymać wulkanizaty o dobrych właściwościach użytkowych przy jednoczesnym zachowaniu krótkiego czasu wulkanizacji mieszanek elastomerowych oraz składu przyjaznego dla środowiska [2].

Sieciowanie CR różni się od konwencjonalnie stosowanych metod sieciowania kauczuków zawierających wiązania nienasycone. Elektroujemny atom chloru, znajdujący się w strukturze CR, dezaktywuje zarówno wiązania podwójne, jak i grupę α -metylenową. Z tego powodu sieciowanie CR za pomocą standardowego układu siarkowego jest ograniczone, ponieważ układ ten może okazać się nieskuteczny i/lub zbyt wolny [3–6]. Najczęściej stosowaną metodą sieciowania CR jest zastosowanie układu tlenku cynku i tlenku magnezu (5 cz. mas. ZnO / 4 cz. mas. MgO) w obecności etylenotiomocznika (ETU) [3, 4, 7]. Układ ten pozwala na uzyskanie wulkanizatów o dobrych właściwościach mechanicznych, jednak na ograniczenie zastosowania tej metody wpływają właściwości rakotwórcze ETU [4].

TEOA w przemyśle gumowym znajduje zastosowanie raczej jako środek dyspergujący [8], ale także jako aktywator środków porotwórczych [9, 10] lub niektórych przyspieszaczy organicznych [11]. W przedstawionych badaniach TEOA pełni zupełnie nową funkcję, zapewnia zasadowe środowisko reakcji sieciowania CR za pomocą nowego, bardziej przyjaznego dla środowiska układu sieciującego opartego na reakcji Hecka.

Reakcja Hecka jest doskonale znaną metodą tworzenia wiązań podwójnych węgiel–węgiel w syntezie organicznej [12–14]. Reakcja ta polega na przyłączeniu związku zawierającego w swojej strukturze atom halogenowca do związku nienasyconego w obecności katalizatora oraz zasady (Schemat) [12].



Schemat. Ogólny schemat reakcji Hecka [12]

W przedstawionych badaniach rolę związku nienasyconego, a jednocześnie zawierającego w swojej strukturze atom halogenowca odgrywa CR. Jako katalizator zastosowano $\text{Fe}(\text{acac})_2$, w obecności TEOA, która zapewnia zasadowe środowisko reakcji oraz wiąże chlorowodór wydzielający się podczas reakcji.

Największą zaletą zaproponowanego układu sieciującego jest jego wysoka aktywność przy niskiej zawartości środka sieciującego. Porównując do standardowo stosowanej dla CR metody sieciowania z użyciem tlenków metali, zastosowanie opracowanego układu sieciującego pozwala na eliminację tlenku cynku (ZnO),

1. Introduction

Crosslinking is one of the most important processes in elastomer technology that involves the formation of crosslinks between rubber chains. This process leads to products with the desired physical, chemical and mechanical properties. It is important to design a crosslinking system allowing to obtain vulcanizates with good functional properties while maintaining short vulcanization time of elastomeric blends and environmentally friendly composition [2].

CR crosslinking is different from conventional crosslinking methods for rubbers containing unsaturated bonds. Electro-negative chlorine atom in the CR structure deactivates both double bonds and α -methylene group. For this reason, the crosslinking of CR with a standard sulfuric system is limited because this system may prove ineffective and/or too slow [3–6]. The most frequently used method of CR crosslinking is the use of zinc oxide and magnesium oxide (5 phr ZnO / 4 phr MgO) system in the presence of ethylenethiourea (ETU) [3, 4, 7]. This system allows to obtain vulcanizates with good mechanical properties, however, the use of this method is limited by the carcinogenic properties of ETU [4].

TEOA is used in the rubber industry rather as a dispersant [8], but also as an activator of blowing agents [9, 10] or some organic accelerators [11]. In the presented studies, TEOA performs a completely new function, provides an alkaline environment for the CR crosslinking reaction by means of a new, more environmentally friendly crosslinking system based on the Heck reaction.

The Heck reaction is a well-known method for the formation of carbon-carbon double bonds in organic synthesis [12–14]. This reaction consists in attaching a compound containing a halogen atom in its structure to an unsaturated compound in the presence of a catalyst and a base (Figure) [12].

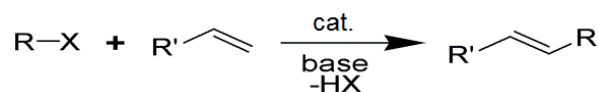


Figure. General schematic diagram of the Heck's reaction [12]

In the presented studies, the role of an unsaturated compound, and at the same time containing a halogenated atom in its structure, is played by CR. $\text{Fe}(\text{acac})_2$ was used as a catalyst, in the presence of TEOA, which provides an alkaline reaction environment and binds the hydrogen chloride emitted during the reaction.

The biggest advantage of the proposed crosslinking system is its high activity at low crosslinking agent content. Compared to the standard method of crosslinking with metal oxides used for CR, the application of the developed crosslinking system eliminates zinc oxide (ZnO), which at such high content is toxic for aquatic organisms, and ethylenethiourea (ETU), which was found to be carcinogenic. This makes the

który przy tak wysokiej zawartości wykazuje działanie toksyczne dla organizmów wodnych, oraz etylenotiomocznika (ETU), który został uznany za rakotwórczy. Powoduje to, że zaproponowany układ sieciujący jest bardziej przyjazny dla środowiska niż konwencjonalny układ tlenków metali. Dodatkową zaletą jest to, że stosunkowo niska cena zarówno $\text{Fe}(\text{acac})_2$, jak i TEOA w połączeniu z niską zawartością konieczną do uzyskania gotowych wyrobów sprawia, że układ ten charakteryzuje się przystępną ceną.

2. Część eksperymentalna

2.1. Materiały

Jako matrycę polimerową zastosowano CR modyfikowany ksantogenianami 'Baypren', którego producentem jest LANXESS (Kolonja). $\text{Fe}(\text{acac})_2$ o czystości 97% (Sigma Aldrich, Poznań), został użyty jako nowy środek sieciujący, natomiast TEOA o czystości 98% (Chempur, Piekary Śląskie) zapewniała zasadowe środowisko reakcji. Jako napełniacze zastosowano SiO_2 (Aerosil 380) oraz CB (N-550) dostarczone odpowiednio przez Degussa A.G. (Essen) oraz Konimpex (Konin).

2.2. Przygotowanie oraz charakterystyka mieszanek kauczukowych

Mieszanki kauczukowe sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej firmy Bridge o wymiarach walców $D = 200$ mm oraz $L = 450$ mm, w temperaturze nieprzekraczającej 30°C oraz frykcji równej 1,15. Pierwszym etapem sporządzania mieszanek było uplastycznienie kauczuku przez 4 minuty oraz wprowadzenie części napełniacza. Na drugim etapie, w ciągu 6 minut, dodawano układ sieciujący z pozostałym napełniaczem. Czas sporządzania mieszanek kauczukowych wynosił 10 minut. W Tabeli 1 przedstawiono składy wszystkich sporządzonych mieszanek.

Optymalne czasy wulkanizacji wyznaczono z badań właściwości reologicznych za pomocą reometru MonTech D-RPA 3000 jako czas, po którym obserwowano 90% przyrostu momentu obrotowego w stosunku do wartości minimalnej. Czas podwulkanizacji z kolei wyznaczono jako czas, po którym obserwowane było 2% przyrostu momentu obrotowego. Wulkanizację kompozytów CR przeprowadzono w temperaturze 160°C pod ciśnieniem 15 MPa w prasach hydraulicznych z płytami ogrzewanymi elektrycznie (ZUP Nysa). Otrzymane wulkanizaty miały postać płytek o grubości ok 1 mm.

Stopień usieciowania wulkanizatów obliczono na podstawie pęcznienia równowagowego w toluenie lub toluenie w oparach chloroformu zgodnie z normą PN-ISO 817:2001/ap1:2002.

proposed crosslinking system more environmentally friendly than the conventional metal oxide system. An additional advantage is that the relatively low price of both $\text{Fe}(\text{acac})_2$ and TEOA, combined with the low content necessary to obtain finished products, makes this system affordable.

2. Experimental part

2.1. Materials

As a polymeric matrix, CR modified with xanthogenates 'Baypren', produced by LANXESS (Cologne), was used. $\text{Fe}(\text{acac})_2$ of 97% purity (Sigma Aldrich, Poznań) was used as a new crosslinking agent, while TEOA of 98% purity (Chempur, Piekary Śląskie) ensured alkaline reaction environment. SiO_2 (Aerosil 380) and CB (N-550) supplied by respectively Degussa A.G. (Essen) and Konimpex (Konin) were used as fillers.

2.2. Preparation and characteristics of rubber compounds

The rubber blends were prepared using Bridge's laboratory rolling mill with roll dimensions $D = 200$ mm and $L = 450$ mm at a temperature not exceeding 30°C and a friction of 1.15. The first step in the blending process was to plasticize the rubber for 4 minutes and to introduce a filler part. In the second stage, a crosslinking system with the remaining filler was added within 6 minutes. The time of rubber blends preparation was 10 minutes. Table 1 presents the compositions of all the blends prepared.

Optimal vulcanization times were determined from rheological studies with the MonTech D-RPA 3000 rheometer as the time after which 90% of the torque increase in relation to the minimum value was observed. The scorch time, in turn, was determined as the time after which a 2% increase in torque was observed. Vulcanization of CR composites was carried out at 160°C under 15 MPa pressure in hydraulic presses with electrically heated plates (ZUP Nysa). The vulcanizates obtained were in the form of plates with a thickness of about 1 mm.

The degree of crosslinking of vulcanizates was calculated based on equilibrium swelling in toluene or toluene in chloroform vapours according to PN-ISO 817:2001/ap1:2002.

The tensile strength of vulcanizates was tested using a universal testing machine Zwick 1435 according to PN-ISO 37:1998. The test specimens were shaped

Tabela 1. Skład mieszanek kauczukowych, cz. mas.
Table 1. The formulations of rubber composites, phr

Symbol	CR	CB	SiO ₂	TEOA	Fe(acac) ₂	ZnO / MgO
ZnO / MgO+CB	100	30	–	–	–	5ZnO/4MgO
1 TEOA+CB	100	30	–	1	0,1	–
2 TEOA+CB	100	30	–	2	0,1	–
3 TEOA+CB	100	30	–	3	0,1	–
4 TEOA+CB	100	30	–	4	0,1	–
5 TEOA+CB	100	30	–	5	0,1	–
ZnO / MgO+SiO ₂	100	–	30	–	–	5ZnO/4MgO
1 TEOA+SiO ₂	100	–	30	1	0,1	–
2 TEOA+SiO ₂	100	–	30	2	0,1	–
3 TEOA+SiO ₂	100	–	30	3	0,1	–
4 TEOA+SiO ₂	100	–	30	4	0,1	–
5 TEOA+SiO ₂	100	–	30	5	0,1	–

Badanie wytrzymałości wulkanizatów na rozciąganie wykonano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435 zgodnie z normą PN-ISO 37:1998. Próbkę do badań miały kształt wiosełek typu w-2, a szybkość rozciągania wynosiła 500 mm/min.

Odporność na starzenie termooksydacyjne wyznaczono zgodnie z normą PN-88/C-04207. Wulkanizaty poddano działaniu temperatury (70°C) przez 7 dni w suszarce umożliwiającej swobodny przepływ powietrza. Po przeprowadzeniu procedury starzenia termooksydacyjnego ponownie zbadano wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu. Współczynnik starzenia obliczono z poniższego równania:

$$A_f = \frac{(TS \cdot E_B)_{\text{po starzeniu}}}{(TS \cdot E_B)_{\text{przed starzeniem}}} \quad (1)$$

gdzie:

A_f – współczynnik starzenia,
 TS – wytrzymałość na rozciąganie [MPa],
 EB – wydłużenie przy zerwaniu [%].

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Kinetyka wulkanizacji oraz stopień usieciowania wulkanizatów

Wyniki badań dotyczące wpływu ilości TEOA na efektywność wulkanizacji przedstawiono w Tabeli 2.

like w-2-type dumbbell and the tensile speed was 500 mm/min.

Resistance to thermo-oxidative ageing was determined according to PN-88/C-04207 standard. Vulcanizates were subjected to temperature (70°C) for 7 days in a dryer allowing free air flow. After the thermo-oxidative ageing procedure, the tensile strength and elongation at break of the vulcanizates were tested again. The ageing factor is calculated from the following equation

$$A_f = \frac{(TS \cdot E_B)_{\text{after ageing}}}{(TS \cdot E_B)_{\text{before ageing}}} \quad (1)$$

Where:

A_f – ageing factor,
 TS – tensile strength [MPa],
 E_B – elongation at break [%].

3. Results and discussion

3.1. Vulcanization kinetics and degree of cross-linking of vulcanizates

The results of studies on the influence of TEOA on vulcanization efficiency are presented in Table 2. Since the minimum torque during the vulcanization of a rubber compound (M_L) is related to its viscosity at measurement temperature and the maximum torque (M_H) is closely related to the Young's modulus (stiffness)

Ponieważ minimalny moment obrotowy w trakcie wulkanizacji mieszanki (M_L) jest związany z jej lepkością w temperaturze pomiaru, a maksymalny moment obrotowy (M_H) jest ściśle związany z modułem Younga (sztywnością) wulkanizatów, to różnica pomiędzy M_H i M_L (przyrost momentu obrotowego) może być wykorzystywana jako pośredni wskaźnik stopnia usieciowania elastomeru [15].

Zgodnie z wynikami przedstawionymi w Tabeli 2 można stwierdzić, że lepkość sporządzonych mieszanek w znacznym stopniu zależy od użytego napełniacza. Zastosowanie nowego układu sieciującego w obecności CB spowodowało zwiększenie lepkości mieszanek w zakresie 43–79%. Mniejszy wpływ można zaobserwować w przypadku mieszanek CR zawierających SiO_2 , w przypadku których zmiana ta wynosi maksymalnie 48% wartości referencyjnej. Mieszanki z SiO_2 zawierające układ sieciujący $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ charakteryzują się mniejszą lepkością w porównaniu z mieszankami ze standardowym układem tlenków metali. Dodatkowo lepkość nieusieciowanych mieszanek CR zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości TEOA.

Porównując maksymalny moment obrotowy w trakcie wulkanizacji mieszanek zawierających CB, wyraźnie widać wzrost jego wartości wraz z zawartością TEOA. Dodatkowo już 2 cz. mas. TEOA pozwalają osiągnąć wartość M_H wyższą od napełnionej CB mieszanki referencyjnej sieciowanej tlenkami.

of vulcanizates, the difference between M_H and M_L (torque increment) can be used as an indirect indicator of the degree of crosslinking of an elastomer [15].

According to the results presented in Table 2, it can be concluded that the viscosity of the rubber compounds depends to a large extent on the filler used. The application of a new crosslinking system in the presence of CB increased the viscosity of the blends in the range of 43–79%. A lesser effect can be observed in the case of CR blends containing SiO_2 , for which the change is maximum 48% of the reference value. Rubber compounds with SiO_2 containing crosslinking system $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ are characterized by lower viscosity in comparison with rubber compounds with standard system of metal oxides. Additionally, the viscosity of non-crosslinked CR blends decreases with the increase in the amount of TEOA.

Comparing the maximum torque during the vulcanization of CB blends, the increase of its value with the TEOA content is clearly visible. Additionally, even 2 phr TEOA allows to achieve M_H value higher than filled with CB reference compound cross-linked with metal oxides. In the case of rubber compounds containing SiO_2 , the M_H values increase with the TEOA content to 3 phr. The M_H value closest to the SiO_2 -filled reference compound was obtained for 4 phr TEOA.

Comparing the effect of TEOA on the crosslinking efficiency of CR blends filled with CB, it can be

Tabela 2 Charakterystyka wulkanizacji mieszanek CR oraz stopień usieciowania wulkanizatów.

Table 2 Cure characteristics of CR composites and crosslinking degree of vulcanizates.

Symbol	M_L [dNm]	M_H [dNm]	ΔM [dNm]	T_{S_2} [min]	T_{90} [min]	$\alpha_{(T)}$ [-]	$\alpha_{(T+\text{CHCl}_3)}$ [-]
ZnO / MgO+CB	1,4	14,7	13,3	0,8	75	0,43	0,38
1 TEOA+CB	2,1	11,8	9,7	0,5	100	0,36	0,33
2 TEOA+CB	2,0	15,2	13,2	0,4	72	0,47	0,41
3 TEOA+CB	2,5	21,3	18,8	0,4	50	0,59	0,52
4 TEOA+CB	2,2	25,1	22,9	0,4	8	0,64	0,59
5 TEOA+CB	2,1	28,4	26,2	0,4	16	0,68	0,65
ZnO / MgO+ SiO_2	7,6	31,3	23,7	0,4	97	0,53	0,47
1 TEOA+ SiO_2	6,1	25,7	19,6	1,2	100	0,40	0,32
2 TEOA+ SiO_2	5,9	30,2	24,4	0,6	98	0,41	0,28
3 TEOA+ SiO_2	5,6	31,8	26,2	0,7	87	0,45	0,34
4 TEOA+ SiO_2	5,4	30,5	25,1	0,7	93	0,44	0,36
5 TEOA+ SiO_2	3,9	23,2	19,3	0,7	80	0,45	0,40

M_L – minimalny moment obrotowy, M_H – maksymalny moment obrotowy, ΔM – przyrost momentu obrotowego podczas wulkanizacji, T_{S_2} – czas podwulkanizacji (2%), T_{90} – optymalny czas wulkanizacji, $\alpha_{(T)}$ – stopień usieciowania obliczony na podstawie pęcznienia równowagowego w toluenie lub $\alpha_{(T+\text{CHCl}_3)}$ toluenie w oparach chloroformu

M_L – minimum torque, M_H – maximum torque, ΔM – torque increment during vulcanization, T_{S_2} – scorch time (2%), T_{90} – optimum vulcanization time, $\alpha_{(T)}$ – degree of crosslinking calculated from equilibrium swelling in toluene or $\alpha_{(T+\text{CHCl}_3)}$ toluene in chloroform vapor

W przypadku mieszanek zawierających SiO_2 wartości M_H zwiększają się z zawartością TEOA do 3 cz. mas. Wartość M_H najbliższą napełnionej SiO_2 mieszanke referencyjnej uzyskano dla 4 cz. mas. TEOA.

Porównując wpływ TEOA na wydajność sieciowania mieszanek CR napełnionych CB można zauważyć, że zwiększenie zawartości TEOA skutkuje większymi wartościami przyrostu momentu reometrycznego, a tym samym większą aktywnością zaproponowanego układu sieciującego. Z kolei porównując aktywność układu $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ ze standardowym układem tlenkowym dla mieszanek napełnionych CB, zastosowanie TEOA w ilości większej niż 2 cz. mas. pozwala uzyskać większy przyrost momentu reometrycznego niż dla mieszanki referencyjnej, a tym samym większą aktywność układu $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ w porównaniu z układem dwóch tlenków. W przypadku mieszanek napełnionych SiO_2 przyrost momentu obrotowego zwiększa się wraz z zawartością TEOA do 3 cz. mas., następnie ulega zmniejszeniu, co świadczy o zmniejszeniu aktywności zaproponowanego układu sieciującego. Może to być spowodowane tym, że ze względu na polarny charakter SiO_2 część $\text{Fe}(\text{acac})_2$ zostaje zaadsorbowana na jej powierzchni i zbyt wysoka zawartość TEOA nie tylko nie poprawia aktywności $\text{Fe}(\text{acac})_2$, lecz także ze względu na niską lepkość TEOA może skutkować zmniejszeniem oporów stawianych rotorom przez mieszankę w trakcie pomiaru. Można zatem stwierdzić, że optymalną zawartością TEOA są 2–3 cz. mas.

Kolejnym parametrem wyznaczonym na podstawie badań właściwości reologicznych mieszanek jest czas podwulkanizacji (TS_2). Dłuższe czasy podwulkanizacji są pożądane ze względu na bezpieczeństwo przetwórstwa mieszanek kauczukowych. Co ciekawe, zdecydowanie większy wpływ na czas podwulkanizacji miał rodzaj zastosowanego układu sieciującego lub napełniacza, niż zawartość TEOA. Wpływ TEOA był raczej nieznaczny, jedynie dla mieszanki z SiO_2 zawierającej 1 cz. mas. TEOA można było zaobserwować wydłużenie czasu podwulkanizacji zarówno w porównaniu do pozostałych mieszanek sieciowanych $\text{Fe}(\text{acac})_2$, jak i mieszanki referencyjnej z układem tlenków. Mogło to być spowodowane zarówno adsorpcją $\text{Fe}(\text{acac})_2$ na powierzchni SiO_2 , jak i najmniejszą aktywnością układu, ze względu na niewystarczającą ilość TEOA, która zapewnia zasadowy charakter środowiska, w którym zachodzą reakcje sieciowania.

Porównując wartości TS_2 dla mieszanek napełnionych CB, można zaobserwować, że najdłuższym czasem podwulkanizacji charakteryzowała się mieszanka referencyjna. Wyższa aktywność układu $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ w stosunku do układu dwóch tlenków skutkowało krótszymi czasami podwulkanizacji. W przypadku mieszanek napełnionych SiO_2 dłuższe czasy podwulkanizacji wykazują mieszanki z nowym układem sieciującym, co może być związane z adsorpcją $\text{Fe}(\text{acac})_2$ na powierzchni SiO_2 .

observed that the increase in TEOA content results in higher values of torque increment and thus in higher activity of the proposed crosslinking system. Comparing the activity of $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system with the standard metal oxide system for CB filled blends, the application of TEOA in the amount higher than 2 phr allows to obtain a higher torque increment than for the reference compound, and thus higher activity of $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system in comparison with the system of metal oxides. In case of filled SiO_2 blends, the increase of torque increment with the TEOA content to 3 phr, then it decreases, which indicates a decrease in the activity of the proposed curing system. It may be caused by the fact that due to the polar character of SiO_2 , part of $\text{Fe}(\text{acac})_2$ is adsorbed on its surface and too high content of TEOA not only does not improve the activity of $\text{Fe}(\text{acac})_2$, but also due to low viscosity of TEOA it may result in a decrease in friction between the rubber compound and rotors during the measurement. Therefore, it can be stated that the optimal TEOA content is 2–3 phr.

Another parameter determined based on studies of rheological properties of rubber compounds is scorch time (TS_2). Longer scorch times are desirable for the safety of rubber compound processing. Interestingly, the type of crosslinking system or filler used had a much greater influence on the scorch time than the TEOA content. The influence of TEOA was rather insignificant, only for the SiO_2 compound containing 1 phr TEOA prolongation of under-vulcanization time could be observed both in comparison to other crosslinked $\text{Fe}(\text{acac})_2$ compounds as well as to the reference compound with the metal oxide system. This may have been caused by both the adsorption of $\text{Fe}(\text{acac})_2$ on the surface of SiO_2 and the lowest activity of the system, due to insufficient amount of TEOA, which provides alkaline character of the environment in which crosslinking reactions take place.

Comparing TS_2 values for CB-filled blends, we can observe that the longest scorch time was characteristic of the reference compound. Higher activity of $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system in relation to the system of scorch times were shown for rubber compounds with a new crosslinking system, which may be related to $\text{Fe}(\text{acac})_2$ adsorption on the surface of SiO_2 .

Application of the $\text{Fe}(\text{acac})_2$ system containing 2–5 phr TEOA in the presence of CB allows to obtain shorter vulcanization times of the blends in comparison to the reference metal oxide system. With the increase in TEOA content, a shortening of the optimal vulcanization time (T_{90}) can be observed. The use of 3–5 phr TEOA results in significantly lower T_{90} values than in the case of using the metal oxide system. These rubber compounds are characterized by optimal vulcanization time shorter by 25–67 minutes compared to the reference one. In the case of SiO_2 blends, the differences are much smaller, however, the application of 3–5 phr TEOA allows to achieve T_{90} shorter by

Zastosowanie układu $\text{Fe}(\text{acac})_2$ zawierającego 2–5 cz. mas. TEOA w obecności CB pozwala uzyskać krótsze czasy wulkanizacji mieszanek w porównaniu do referencyjnego układu tlenkowego. Wraz ze wzrostem zawartości TEOA można zaobserwować skrócenie optymalnego czasu wulkanizacji (T_{90}). Użycie 3–5 cz. mas. TEOA skutkuje zdecydowanie mniejszymi wartościami T_{90} niż w przypadku użycia układu tlenkowego. Mieszanki te charakteryzują się optymalnym czasem wulkanizacji krótszym o 25–67 minut w porównaniu do referencyjnej. W przypadku mieszanek z SiO_2 różnice te są zdecydowanie mniejsze, jednak zastosowanie 3–5 cz. mas. TEOA pozwala osiągnąć T_{90} krótsze o 4–17 minut w porównaniu do mieszanki sieciowanej układem tlenkowym. Uzyskane czasy wulkanizacji mieszanek CR potwierdzają większą aktywność układu $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ w porównaniu do standardowo stosowanego dla tego kauczuku układu tlenków metali. Krótsze czasy wulkanizacji są szczególnie istotne z ekonomicznego punktu widzenia, ponieważ mogą znacznie wpłynąć na obniżenie kosztów produkcji wyrobów gumowych.

Porównując wpływ napełniaczy na parametry wulkanizacji, można zaobserwować większą aktywność układu sieciującego w obecności CB. Potwierdzeniem są krótsze czasy wulkanizacji dla tych mieszanek. Dłuższe czasy wulkanizacji, a tym samym niższa aktywność układu sieciującego, przy tej samej zawartości $\text{Fe}(\text{acac})_2$ i TEOA w przypadku mieszanek zawierających SiO_2 mogą wskazywać na częściową adsorpcję katalizatora na powierzchni krzemionki. Dodatkowym potwierdzeniem mogą być doniesienia w literaturze postulujące adsorpcję układu sieciującego na powierzchni krzemionki, co prowadzi do zmniejszenia wydajności reakcji sieciowania [15].

Zbadano również wpływ układu sieciującego $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ na stopień usieciowania CR, wyznaczony na podstawie pęcznienia równowagowego wulkanizatów w toluenie oraz toluenie w oparach chloroformu. Otrzymane wyniki potwierdziły, że stopień usieciowania wulkanizatów napełnionych CB zwiększa się wraz z zawartością TEOA. Dla wulkanizatów napełnionych SiO_2 stopień usieciowania zwiększa się wraz z zawartością TEOA do 3 cz. mas., natomiast dalszy wzrost ilości TEOA nie ma znaczącego wpływu na stopień usieciowania. Porównując stopień usieciowania mieszanek sieciowanych układem $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ z układem referencyjnym ZnO/MgO widać wyraźny wpływ rodzaju zastosowanego napełniacza. Dla wulkanizatów z CB, zastosowanie 2 lub więcej cz. mas. TEOA skutkowało większym stopniem usieciowania w stosunku do wulkanizatu referencyjnego. W przypadku SiO_2 wszystkie wulkanizaty z nowym układem sieciującym charakteryzują się mniejszym stopniem usieciowania niż wulkanizat referencyjny, co wynika z adsorpcji $\text{Fe}(\text{acac})_2$ na powierzchni SiO_2 . Potwierdza to fakt, że wulkanizaty te charakteryzują się również mniejszym stopniem usieciowania niż wulkanizaty

4–17 minutes in comparison to the rubber compound cross-linked with the metal oxide system. The obtained vulcanization times of CR blends confirm higher activity of $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system in comparison to standard metal oxide system used for this rubber. Shorter vulcanization times are particularly important from the economic point of view, as they can significantly reduce the production costs of rubber products.

Comparing the effect of fillers on vulcanization parameters, a higher activity of the crosslinking system in the presence of CB can be observed. Shorter vulcanization times for these blends is a confirmation. Longer vulcanization times and thus lower curing system activity at the same $\text{Fe}(\text{acac})_2$ and TEOA content for SiO_2 containing blends may indicate partial catalyst adsorption on the silica surface. Additional confirmation can be found in the literature reports postulating adsorption of the curing system on the silica surface, which leads to a decrease in the curing reaction efficiency [15].

The effect of $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ crosslinking system on the degree of CR crosslinking, determined based on equilibrium swelling of vulcanizates in toluene and toluene in chloroform vapors, was also investigated. The obtained results confirmed that the degree of crosslinking of vulcanizates filled with CB increases with the content of TEOA. For vulcanizates filled with SiO_2 , the degree of crosslinking increased with the content of TEOA to 3 phr, whereas further increase in the amount of TEOA did not have a significant effect on the degree of crosslinking. Comparing the degree of crosslinking of blends crosslinked with $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system with ZnO/MgO reference system, a clear influence of the type of filler used is visible. For CB vulcanizates, 2 phr TEOA or more resulted in a higher degree of crosslinking in comparison to the reference vulcanizate. In case of SiO_2 all vulcanizates with new crosslinking system are characterized by a lower degree of crosslinking than the reference vulcanizate, which results from adsorption of $\text{Fe}(\text{acac})_2$ on the surface of SiO_2 . This is confirmed by the fact that these vulcanizates are also characterized by a lower degree of crosslinking than carbon black-filled vulcanizates. Additionally, it is worth noting that the differences between the degree of crosslinking calculated on the basis of equilibrium swelling in toluene and in toluene in chloroform vapors may indicate the occurrence of non-covalent network nodes in the structure of vulcanizates, which may lead to an improvement in the mechanical properties of CR composites.

To sum up, the results obtained from rheometric measurements and the degree of crosslinking of vulcanizates calculated based on equilibrium swelling showed that both the type of crosslinking system and the type of filler have a significant influence on the effectiveness of CR vulcanization. The application of new, more environmentally friendly crosslinking system allows to achieve higher values of torque

napełnione sadzą. Dodatkowo warto zauważyć, że różnice pomiędzy stopniem usieciowania obliczonym na podstawie pęcznienia równowagowego w toluenie oraz w toluenie w oparach chloroformu mogą wskazywać na występowanie niekowalencyjnych węzłów sieci w strukturze wulkanizatów, co może prowadzić do poprawy właściwości mechanicznych kompozytów CR.

Podsumowując, wyniki uzyskane z pomiarów reometrycznych oraz stopień usieciowania wulkanizatów obliczony na podstawie pęcznienia równowagowego wykazały, że zarówno rodzaj układu sieciującego, jak i rodzaj napełniacza mają istotny wpływ na efektywność wulkanizacji CR. Zastosowanie nowego, bardziej przyjaznego dla środowiska układu sieciującego pozwala na osiągnięcie większych wartości przyrostu momentu reometrycznego, krótszych czasów wulkanizacji mieszanek oraz większego stopnia usieciowania wulkanizatów. Świadczy to o większej aktywności układu $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ w porównaniu do tlenków metali. Dodatkowo przedstawione wyniki wykazały istotny wpływ napełniacza na aktywność nowego układu $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$. W przypadku zastosowania CB można było zaobserwować wyraźne zwiększenie efektywności układu sieciującego wraz z zawartością TEOA. W przypadku mieszanek z SiO_2 optymalną zawartością TEOA są 3–4 cz. mas.

Największą zaletą zaproponowanego układu jest możliwość skrócenia optymalnego czasu wulkanizacji CR. W przypadku mieszanek z CB, zastosowanie odpowiedniej proporcji $\text{Fe}(\text{acac})_2$ i TEOA pozwala na skrócenie T_{90} z 75 min uzyskanych dla mieszanki referencyjnej do 8 min.

3.2. Właściwości mechaniczne wulkanizatów

Wyniki przedstawione w Tabeli 3 wykazują, że wulkanizaty z kauczuku CR sieciowane za pomocą układu $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ charakteryzują się zadowalającą wytrzymałością na rozciąganie (TS) w zakresie 11–18 MPa dla wulkanizatów napełnionych CB oraz 8–12 MPa dla wulkanizatów zawierających SiO_2 . Największe wydłużenie przy zerwaniu (EB) można zaobserwować dla wulkanizatów usieciowanych w obecności 1 cz. mas. TEOA, co jest związane z najmniejszą efektywnością sieciowania, a tym samym najmniejszym stopniem usieciowania wulkanizatów.

Wszystkie wulkanizaty zawierające układ sieciujący $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ wykazują mniejszą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do wulkanizatów zawierających tlenki metali. Zastosowanie standardowego układu sieciującego pozwala osiągnąć wytrzymałość na rozciąganie równą 22 MPa dla wulkanizatu z CB oraz 13 MPa dla wulkanizatu zawierającego SiO_2 . Rozważając właściwości mechaniczne wulkanizatów sieciowanych układem $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$, największą

increment, shorter optimal vulcanization times and higher degree of vulcanization crosslinking. This indicates that the $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system is more active than metal oxides. Additionally, the presented results showed significant influence of the filler on the activity of the new $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system. In the case of CB application, a significant increase in the efficiency of the crosslinking system with TEOA content could be observed. In the case of rubber compounds with SiO_2 the optimal TEOA content is 3–4 phr.

The biggest advantage of the proposed system is the possibility of shortening the optimal vulcanization time of CR. In the case of rubber compounds with CB, the application of the appropriate proportions of $\text{Fe}(\text{acac})_2$ and TEOA allows to shorten T_{90} from 75 min obtained for the reference rubber compound to 8 min.

3.2. Mechanical properties of vulcanizates

The results presented in Table 3 show that CR rubber vulcanizates cross-linked with $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system have satisfactory tensile strength (TS) in the range of 11–18 MPa for CB filled vulcanizates and 8–12 MPa for SiO_2 filled vulcanizates. The highest elongation at break (E_B) can be observed for crosslinked vulcanizates in the presence of 1 phr TEOA, which is associated with the lowest crosslinking efficiency and thus the lowest degree of crosslinking of vulcanizates.

All vulcanizates containing $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ crosslinking system have a lower tensile strength compared to vulcanizates containing metal oxides. The standard cross-linking system achieves a tensile strength of 22 MPa for CB vulcanizates and 13 MPa for SiO_2 containing vulcanizates. Considering the mechanical properties of vulcanizates crosslinked with $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system, the highest tensile strength was found for vulcanizates containing 4 phr TEOA and it is 18 MPa for CB filled vulcanizate and 12 MPa for SiO_2 vulcanizate.

The elongation at break of vulcanizates decreases with increasing TEOA content, which indicates their lower elasticity. This is due to the higher degree of crosslinking of these vulcanizates. The type of filler has a significant influence on the elongation at break of the vulcanizates. For vulcanizates filled with CB, the highest elongation at break is characteristic for vulcanizates cross-linked with standard metal oxides. In case of vulcanizates filled with SiO_2 , an opposite relationship can be observed, as higher E_B values are observed for vulcanizates crosslinked with $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{TEOA}$ system. These results fully correlate with the degree of crosslinking of the vulcanizates.

Additionally, it is worth noting that the influence of the used crosslinking system on the stress at 100% relative elongation (SE_{100}) strongly depends on the type of filler and the degree of crosslinking of vulcanizates. In

wytrzymałością na rozciąganie charakteryzują się wulkanizaty zawierające 4 cz. mas. TEOA i wynosi ona 18 MPa dla wulkanizatu napełnionego CB i 12 MPa dla wulkanizatu z SiO₂.

Wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów maleje wraz ze wzrostem zawartości TEOA, co wskazuje na ich mniejszą elastyczność. Jest to spowodowane większym stopniem usieciowania tych wulkanizatów. Istotny wpływ na wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów ma rodzaj napełniacza. Dla wulkanizatów napełnionych CB największym wydłużeniem przy zerwaniu charakteryzuje się wulkanizat sieciowany standardowo tlenkami metali. W przypadku wulkanizatów napełnionych SiO₂ można zaobserwować odwrotną zależność, ponieważ większymi wartościami EB charakteryzują się wulkanizaty sieciowane układem Fe(acac)₂/TEOA. Wyniki te w pełni korelują ze stopniem usieciowania wulkanizatów.

Dodatkowo warto zauważyć, że wpływ użytego układu sieciującego na naprężenie przy wydłużeniu względnym 100% (SE_{100}) silnie zależy od rodzaju napełniacza oraz stopnia usieciowania wulkanizatów. W przypadku wulkanizatów napełnionych CB większe wartości SE_{100} uzyskano dla wulkanizatów sieciowanych układem Fe(acac)₂/TEOA. Jedynie wulkanizat z 1 cz. mas. TEOA wykazuje mniejszą wartość SE_{100} niż wulkanizat sieciowany tlenkami metali. W przypadku wulkanizatów napełnionych SiO₂ największą wartością SE_{100} charakteryzuje się wulkanizat referencyjny.

Biorąc pod uwagę, iż proponowany układ sieciujący oparty na reakcji Hecka nie był jak dotąd stosowany do sieciowania kauczuków, zasadne jest zbadanie jego wpływu na odporność CR na starzenie termooksydacyjne. Liczbową miarą tej odporności jest współczynnik starzenia A_f , który przedstawiono w Tabeli 3. Wartość współczynnika starzenia zbliżona do 1 wskazuje na doskonałą odporność materiału na starzenie termooksydacyjne, wynika bowiem z braku wpływu procesu starzenia na wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów. Wulkanizaty sieciowane układem Fe(acac)₂/TEOA są wrażliwe na starzenie termooksydacyjne, o czym świadczą wartości A_f w zakresie 0,4–0,8. Dodatkowo wyraźnie widać znaczący wpływ użytego napełniacza na odporność wulkanizatów na proces starzenia. W przypadku CB użycie standardowego układu sieciującego pozwala uzyskać wulkanizat odporny na proces starzenia termooksydacyjnego, dla którego A_f wynosi 1. W przypadku wulkanizatów sieciowanych układem Fe(acac)₂/TEOA obserwuje się pogorszenie odporności na proces starzenia, na co wskazuje współczynnik starzenia mniejszy od 1. Zastosowanie SiO₂ jako napełniacza powoduje znaczne zmniejszenie odporności na starzenie termooksydacyjne wulkanizatów, w stosunku do próbek z CB, zarówno sieciowanych tlenkami metali, jak i układem Fe(acac)₂/TEOA. Co zaskakujące, użycie nowego układu sieciującego pozwala na uzyskanie wulkanizatów o lepszej odporności na

case of vulcanizates filled with CB, higher SE_{100} values were obtained for vulcanizates crosslinked with Fe(acac)₂/TEOA system. Only the vulcanizate of 1 phr TEOA shows lower value of SE_{100} than vulcanizate cross-linked with metal oxides. In the case of vulcanizates filled with SiO₂ the highest value of SE_{100} was found for reference vulcanizate.

Given that the proposed Heck reaction-based curing system has not yet been used for the curing of rubbers, it is appropriate to investigate its effects on the resistance of CR to thermo-oxidative ageing. The numerical measure of this resistance is the ageing factor A_f , which is presented in Table 3. The value of the ageing factor close to 1 indicates excellent resistance of the material to thermo-oxidative ageing, because it results from the lack of influence of the ageing process on the tensile strength and elongation at break of vulcanizates. Vulcanizates crosslinked with Fe(acac)₂/TEOA system are sensitive to thermo-oxidative ageing, which is confirmed by A_f values in the range of 0.4–0.8. Additionally, a significant effect of the filler used on the vulcanizates' resistance to ageing is clearly visible. In the case of CB, the use of a standard curing system allows to obtain vulcanizate resistant to thermo-oxidative ageing process, for which A_f is 1. In the case of vulcanizates cured with Fe(acac)₂/TEOA system, a deterioration of resistance to ageing process is observed, which is indicated by the ageing factor lower than 1. The use of SiO₂ as a filler causes a significant decrease of resistance to thermo-oxidative ageing of vulcanizates, in comparison to the samples with CB, both cured with metal oxides and with Fe(acac)₂/TEOA system. Surprisingly, the use of a new crosslinking system allows to obtain vulcanizates with better resistance to thermo-oxidative ageing in comparison to vulcanizates crosslinked with metal oxides.

Table 3 also shows the influence of ageing on the tensile strength and elongation at break of vulcanizates. Lower values of tensile strength and increase of elongation at break of vulcanizates after ageing may indicate both degradation processes and further crosslinking under the influence of prolonged action of elevated temperature.

4. Summary

The proposed crosslinking system consisting of Fe(acac)₂ in the presence of TEOA effectively crosslinks CR rubber. High activity of the new system has been confirmed by high values of torque increment during vulcanization, short vulcanization times and high degree of vulcanization crosslinking. The application of Fe(acac)₂/TEOA system also allows to obtain vulcanizates with satisfactory mechanical properties and

Tabela 3 Właściwości mechaniczne oraz odporność na starzenie termooksydacyjne wulkanizatów CR
Table 3 Mechanical properties and aging factor of CR vulcanizates

Symbol	SE_{100} [MPa] $\pm 0,7$	TS [MPa] $\pm 0,9$	EB [%] $\pm 18,1$	$SE_{100 a}$ [MPa] $\pm 0,7$	TS_a [MPa] $\pm 1,2$	E_{Ba} [%] $\pm 16,8$	A_f [-]
ZnO / MgO+CB	5,1	22	289	5,1	22	276	1,0
1 TEOA+CB	3,3	17	283	2,5	14	265	0,8
2 TEOA+CB	5,7	17	195	4,8	13	178	0,7
3 TEOA+CB	8,5	11	115	7,0	8	110	0,7
4 TEOA+CB	9,5	18	143	10,3	13	112	0,6
5 TEOA+CB	10,8	15	121	12,0	13	105	0,7
ZnO / MgO+SiO₂	–	13	90	–	5	20	0,2
1 TEOA+SiO₂	6,3	10	189	5,3	6	120	0,4
2 TEOA+SiO₂	7,3	9	140	6,9	7	108	0,6
3 TEOA+SiO₂	6,2	8	145	–	7	94	0,5
4 TEOA+SiO₂	9,0	12	136	–	6	99	0,4
5 TEOA+SiO₂	8,1	10	137	–	6	95	0,4

SE_{100} – naprężenie przy wydłużeniu względnym 100%, TS – wytrzymałość na rozciąganie, E_B – wydłużenie przy zerwaniu, $SE_{100 a}$ – naprężenie przy wydłużeniu względnym 100% po procesach starzenia, TS_a – wytrzymałość na rozciąganie po procesach starzenia, E_{Ba} – wydłużenie przy zerwaniu po procesach starzenia, A_f – współczynnik starzenia

SE_{100} – stress at 100% relative elongation, TS – tensile strength, E_B – elongation at break, $SE_{100 a}$ – stress at 100% relative elongation after ageing, TS_a – tensile strength after ageing, E_{Ba} – elongation at break after ageing, A_f – ageing factor

starzenie termooksydacyjne w porównaniu z wulkanizatem sieciowanym układem tlenków metali.

W Tabeli 3 przedstawiono także wpływ procesu starzenia na wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów. Mniejsze wartości wytrzymałości na rozciąganie i wzrost wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów po starzeniu mogą wskazywać zarówno na procesy degradacji, jak i dalszego sieciowania pod wpływem długotrwałego działania podwyższonej temperatury.

4. Podsumowanie

Zaproponowany układ sieciujący składający się z $Fe(acac)_2$ w obecności TEOA efektywnie sieciuje kauczuk CR. Wysoka aktywność nowego układu została potwierdzona dużymi wartościami przyrostu momentu obrotowego w trakcie wulkanizacji, krótkimi czasami wulkanizacji oraz wysokim stopniem usieciowania wulkanizatów. Zastosowanie układu $Fe(acac)_2$ /TEOA pozwala także uzyskać wulkanizaty o zadowalających właściwościach mechanicznych oraz dobrej odporności na proces starzenia termooksydacyjnego, szczególnie w przypadku użycia CB jako napełniacza.

good resistance to thermo-oxidative ageing process, especially in the case of CB as a filler.

The biggest advantage of the proposed crosslinking system is the elimination of ZnO, which has been found to be harmful to the aquatic environment and other harmful accelerators or activators of vulcanization. Additionally, its undoubted advantage is the low content of the crosslinking agent necessary to obtain vulcanizates with satisfactory functional properties. In combination with relatively low price of both $Fe(acac)_2$ and TEOA and high activity, resulting in shortening the vulcanization time, a crosslinking system was obtained, which allows to reduce the production costs of finished products in comparison with standard metal oxides.

The presented results showed a significant influence of the filler type not only on the mechanical properties of vulcanizates, but also on the activity of the crosslinking system.

In the case of CB filled composites, the increase in TEOA content resulted in increased activity of the proposed curing system. It is confirmed by higher values of vulcanizates crosslinking degree and shorter vulcanization times of elastomer blends. Use of 2 phr TEOA or more allows to obtain a curing system with higher activity in comparison with metal oxides. Particularly important here is a significant shortening of the optimal time of vulcanization of CR. This is

Największą zaletą proponowanego układu sieciującego jest eliminacja ZnO, który został uznany za szkodliwy dla środowiska wodnego oraz innych szkodliwych przyspieszaczy lub aktywatorów wulkanizacji. Dodatkowo jego niewątpliwą zaletą jest niska zawartość środka sieciującego konieczna do uzyskania wulkanizatów o zadowalających właściwościach użytkowych. W połączeniu ze stosunkowo niską ceną zarówno Fe(acac)₂, jak i TEOA oraz wysoką aktywnością, skutkującą skróceniem czasu wulkanizacji otrzymano układ sieciujący powalający na obniżenie kosztów produkcji gotowych wyrobów w porównaniu ze standardowo stosowanymi tlenkami metali.

Przedstawione wyniki wykazały znaczny wpływ rodzaju napełniacza nie tylko na właściwości mechaniczne wulkanizatów, lecz także na aktywność układu sieciującego.

W przypadku kompozytów napełnionych CB zwiększenie zawartości TEOA skutkowało zwiększeniem aktywności zaproponowanego układu sieciującego. Potwierdzają to większe wartości stopnia usieciowania wulkanizatów, a także krótsze czasy wulkanizacji mieszanek elastomerowych. Użycie 2 lub więcej cz. mas. TEOA pozwala uzyskać układ sieciujący o większej aktywności w porównaniu z tlenkami metali. Szczególnie istotne jest tutaj znaczne skrócenie optymalnego czasu wulkanizacji CR. Jest to szczególnie korzystne z ekonomicznego punktu widzenia, ponieważ skrócenie czasu wulkanizacji może znacznie obniżyć koszty procesu. W przypadku mieszanek napełnionych SiO₂ efektywność sieciowania zwiększa się z zawartością TEOA w zakresie 1–3 cz. mas. Dalsze zwiększanie ilości TEOA ma negatywny wpływ na efektywność proponowanego układu. Może to być spowodowane adsorpcją części Fe(acac)₂ na powierzchni SiO₂, a tym samym jego częściową dezaktywacją. Mniejsza aktywność układu Fe(acac)₂/TEOA ma jednak swoją zaletę, pozwala osiągnąć dłuższe czasy podwulkanizacji w porównaniu z mieszanką zawierającą tlenki metali.

Finansowanie: Fundusz Młodych Naukowców, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Grant W-3D/FMN/34G/2016.

particularly beneficial from an economic point of view, as shortening the vulcanization time can significantly reduce process costs. In the case of rubber compounds filled with SiO₂, the crosslinking efficiency increases with TEOA content in the range of 1–3 phr. Further increase of TEOA quantity has a negative impact on the efficiency of the proposed system. It may be caused by adsorption of Fe(acac)₂ part on the surface of SiO₂ and thus its partial inactivation. The lower activity of Fe(acac)₂/TEOA system has its advantage, however, it allows to achieve longer under-vulcanization times in comparison with the rubber compound containing metal oxides.

Funding: Young Scientists' Fund, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Grant W-3D/FMN/34G/2016.

Bibliografia / Literature

1. Dziemidkiewicz A., Pingot M., Maciejewska M., Metal complexes as new pro-ecological crosslinking agents for chloroprene rubber based on Heck coupling reaction, *Rubber Chem. Technol.*, 2019, In-Press. <https://doi.org/10.5254/rct.19.81465>.
2. Todeschini R., Consonni V., Ballabio D., Mauri A., Cassotti M., Lee S., West A., Carlidge D., *Rubber Chem. Technol.*, 2014, **87**, 219.
3. Johnson P.R., *Rubber Chem. Technol.*, 1976, **49**, 675.
4. Chokanandsombat Y., Sirisinha C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **128**, 2533.
5. Pacheco-Torgal F., Jalali S., Fucic A. (Eds.), *Toxicity of Building Materials*, Woodhead Publishing, Sawston, UK, 2012, 55–75.
6. Siriwong C., Sae-Oui P., Sirisinha C., *Rubber Chem. Technol.*, 2017, **90**, 146.
7. Akiba M., Hashim A.S., *Prog. Polym. Sci.*, 1997, **22**, 475.
8. Wang M.J., *Rubber Chem. Technol.*, 1997, **71**, 521.
9. Rowland D.G., *Rubber Chem. Technol.*, 1993, **66**, 464.
10. Dick J.S. (Ed.), *Rubber Technology Compounding and testing for performance*, Hanser Publishers, Munich, 2009, 477–484.
11. Breckley J., *India Rubber World*, 1945, **114**, 663.
12. Oestreich M., (Ed.) *The Mizoroki-Heck Reaction*, John Wiley & Sons, Chichester, 2009, 1–50.
13. Jagtap S., *Catalysts*, 2017, **7**, 267.
14. Wang S., Yang G., *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 2862.
15. Sae-oui P., Sirisinha C., Thepsuwan U., Hatthapanit K., *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 185.