

# Proces sieciowania i właściwości niekonwencjonalnych mieszanin kauczuku chloroprenowego z częściowo uwodornionym kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym

Paulina Dmowska-Jasek<sup>1,\*)</sup>, Władysław M. Rzymowski<sup>1)</sup>, Aleksandra Smejda-Krzewicka<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.189](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.189)

**Streszczenie:** Zbadano właściwości niekonwencjonalnych mieszanin podatnego na krystalizację i termosięciowanie kauczuku chloroprenowego (CR) z częściowo uwodornionym (> 95 % mol) kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym (THNBR). Mieszaniny sporządzano stosując metodę reaktywnego przetwórstwa, połączonego z dynamicznym, selektywnym termosieciowaniem CR, a następnie sieciowania w temperaturze 433 K disiarczkiem tetrametylotiuramu (TMTD), w obecności ZnO. Zbadano kinetykę sieciowania oraz właściwości mechaniczne przy rozciąganiu oraz metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) określono morfologię mieszanin, a na podstawie pęcznienia równowagowego w rozpuszczalnikach stopień ich usieciowania. Stwierdzono, że mieszaniny CR/THNBR, zawierające 25–45 phr uprzednio termousieciowanego CR, a następnie usieciowane za pomocą TMTD/ZnO, charakteryzują się wyższym stopniem usieciowania oraz większą wytrzymałością na rozciąganie niż mieszaniny zawierające tylko termousieciowany CR.

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

## Crosslinking process and properties of unconventional blends of chloroprene rubber and partially hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber

**Abstract:** The properties of unconventional elastomer blends of crystallizable and thermally crosslinkable chloroprene rubber (CR) with partially hydrogenated (> 95 mol %) acrylonitrile-butadiene rubber (THNBR) were investigated. The blends were prepared by reactive processing combined with dynamic, selective thermal curing of CR and subsequent crosslinking with tetramethylthiuram disulfide (TMTD) and zinc oxide at 433 K. The crosslinking kinetics and tensile mechanical properties of the produced blends were studied. The morphology of blends was investigated using atomic force microscopy (AFM) method and the degree of crosslinking was determined by equilibrium swelling in selected solvents. It has been found that CR/THNBR blends containing 25–45 phr thermally cured CR, subsequently crosslinked with TMTD/ZnO system are characterized by higher crosslinking degree and higher tensile strength than CR/THNBR blends with only thermally cured CR.

**Keywords:** chloroprene rubber, partially hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber, elastomer blends, dynamic crosslinking.

Zapotrzebowanie na nowe materiały jest bodźcem dla technologów do poszukiwania nowych tworzyw polimerowych, bądź modyfikowania już istniejących. Jedną z metod modyfikacji jest wytwarzanie niekonwencjonalnych mieszanin elastomerowych metodą reaktywnego przetwórstwa, połączonego z dynamicznym i zwykle selektywnym sieciowaniem jednego ze składników [1, 2].

Sieciowanie dynamiczne po raz pierwszy zostało opisane przez Gesslera w 1962 r. [3], a następnie rozwinięte przez Fishera [4] oraz Corana i współpr. [5]. Reaktywne przetwórstwo połączone z sieciowaniem dynamicznym prowadzi się w sposób analogiczny jak wytwarzanie wulkanizowanych elastomerów termoplastycznych (TPE-V). W wyniku tego procesu następuje zmiana morfologii mieszanin, zazwyczaj polegająca na tym, że jedna z dwóch współciągłych faz polimerowych ulega zdyspergowaniu w matrycy drugiej fazy. Następstwem tego typu modyfikacji są zmiany rozmieszczenia makrocząsteczek, powodujące zmiany właściwości reologicznych i techno-

<sup>1)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [paulina\\_dmowska@wp.pl](mailto:paulina_dmowska@wp.pl)

logicznych materiału. Daje to możliwość sterowania procesem wytwarzania w celu otrzymania produktów charakteryzujących się pożądanymi właściwościami [6]. Projektując taki proces należy dobrać odpowiednią parę elastomerów, tak aby tylko jeden z nich był zdolny do sieciowania w stosowanych warunkach.

W niniejszej pracy opisano dynamiczne sieciowanie mieszanin kauczuku chloroprenowego (CR) z częściowo uwodornionym kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym (THNBR). Mieszaninę tę sieciowano następnie disiarczkiem tetrametylotiuramu (TMTD) w obecności ZnO. Zdecydowano się na połączenie CR, który jest elastomerem specjalnym, charakteryzującym się trudnopalnością oraz skłonnością do krystalizacji i termosieciowania w podwyższonej temperaturze bez układu sieciującego [7, 8], z THNBR, czyli specjalistycznym elastomerem nowej generacji, charakteryzującym się wysoką odpornością na działanie podwyższonej temperatury, na starzenie oraz na działanie organicznych rozpuszczalników niepolarnych [9]. Badania takich mieszanin nie były jak dotąd prowadzone. We wcześniejszych pracach opisaliśmy właściwości konwencjonalnych mieszanin CR/THNBR, wytworzonych w standardowy sposób za pomocą walcarki laboratoryjnej, zarówno niezawierających wstępnie usieciowanego CR, jak i zawierających TMTD/ZnO jako układ sieciujący, lub prasowanych bez układu sieciującego, w temperaturze umożliwiającej termosieciowanie CR [10, 11].

Celem niniejszej pracy było wytworzenie nowych niekonwencjonalnych mieszanin elastomerowych charakteryzujących się interesującymi i sterowalnymi właściwościami, jak również zbadanie możliwości obniżenia kosztów produkcji tego typu mieszanin przez rozcieńczenie droższego elastomeru (THNBR) tańszym (CR).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Kauczuk chloroprenowy (CR) o nazwie handlowej Baypren 216 z zawartością wiązań podwójnych  $[>C=C<]_{trans}$  ok. 80 % mol, dostarczony przez firmę Lanxess (Niemcy).

– Częściowo uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (THNBR) o nazwie handlowej Therban® 3446, firmy Lanxess, charakteryzujący się zawartością związanego akrylonitrylu 34 % mol, stopniem uwodornienia 94,5 % mol i zawartością wiązań podwójnych  $[>C=C<]_{trans}$  0,49 mol/kg kauczuku.

– Disiarczek tetrametylotiuramu (TMTD) dostarczony przez Brenntag (Polska).

– Tlenek cynku (cz.d.a.) zakupiony w POCh (Polska).

– Standardowe rozpuszczalniki (toluen, *n*-heptan i keton metylowo-etylowy o klasie czystości cz. lub cz.d.a.) firmy POCh (Polska).

### Sporządzenie mieszanin elastomerowych

Pierwszym etapem pracy było sporządzenie mieszanin badanych elastomerów w standardowy sposób, z wykorzystaniem walcarki laboratoryjnej z chłodzonymi walcami. Czas sporządzania mieszanek wynosił ok. 6 min. Następnie zastosowano metodę reaktywnego przetwórstwa, połączonego z dynamicznym, selektywnym termosieciowaniem CR, podczas mieszania CR i THNBR w mikromieszarce Brabender Plasti-Corder®. Proces ten prowadzono w temperaturze 433 K w ciągu 15 min. Do części tak przygotowanych mieszanin za pomocą walcarki wprowadzono TMTD i ZnO.

**T a b e l a 1.** Skład i parametry przetwórstwa niekonwencjonalnych mieszanin elastomerów badanych w ramach tej pracy oraz, dla porównania, mieszanin badanych wcześniej [11]

**T a b l e 1.** Composition and processing parameters of unconventional blends studied in this work compared with conventional blends tested previously [11]

Symbol mieszaniny	Temperatura sieciowania, K	Temperatura prasowania, K	Zawartość składnika, phr			
			CR	THNBR	ZnO	TMTD
Seria A – mieszaniny wytworzone metodą reaktywnego przetwórstwa połączonego z dynamicznym sieciowaniem						
ACR60	433	–	60	40	3,0	2,9
ACR45			45	55	3,0	4,0
ACR35			35	65	3,0	4,7
ACR25			25	75	3,0	5,4
Seria B – mieszaniny wytworzone metodą reaktywnego przetwórstwa połączonego z dynamicznym sieciowaniem						
BCR60	433	–	60	40	0	0
BCR45			45	55	0	0
BCR35			35	65	0	0
BCR25			25	75	0	0
Seria C – mieszaniny wytworzone metodą reaktywnego przetwórstwa połączonego z dynamicznym sieciowaniem						
CCR60	–	333	60	40	0	0
CCR45			45	55	0	0
CCR35			35	65	0	0
CCR25			25	75	0	0
Seria D [11] – mieszaniny wytworzone metodą standardową przy użyciu walcarki laboratoryjnej						
DCR100	433	–	100	0	3,0	7,2
DCR60			60	40	3,0	2,9
DCR45			45	55	3,0	4,0
DCR35			35	65	3,0	4,7
DCR25			25	75	3,0	5,4
DCR0			0	100	3,0	7,2

Próbki do badań wykonywano metodą prasowania w formie pod ciśnieniem, w prasie hydraulicznej w ciągu 15 min w temperaturze 433 K, czyli w warunkach umo-

zliwiających dalsze termosieciowanie CR i sieciowanie THNBR za pomocą TMTD i ZnO (seria A), lub w temperaturze 433 K bez dodatku układu sieciującego, a więc w warunkach prowadzących tylko do termousieciowania CR (seria B). Część mieszanek, bez dodatku TMTD i ZnO, prasowano przez 15 min w 333 K uniemożliwiając w ten sposób dalsze termosieciowanie CR (seria C). Skład i warunki przygotowania mieszanek z serii A, B i C zestawiono w tabeli 1 razem z danymi dotyczącymi mieszanek badanych wcześniej [11] (seria D), które uwzględniono w tej pracy w celach porównawczych.

## Metody badań

Kinetykę sieciowania badano za pomocą wulkametry z oscylującym rotorem typu WG-02 według PN-ISO 3417:1994. Stopień usieciowania mieszanin określono na podstawie oznaczeń pęcznienia równowagowego ( $Q_p$ ) w toluenie (T), *n*-heptanie (H) lub ketonie metylowo-etylowym (M).

Właściwości mechaniczne oznaczono podczas rozciągania za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435, zgodnie z PN-ISO 37:2007.

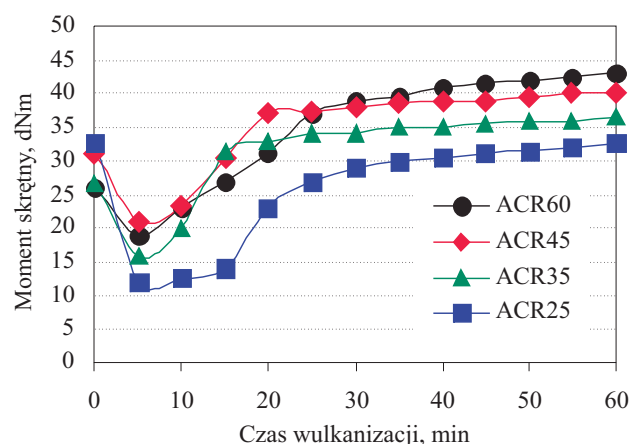
Zbadano również morfologię mieszanin wykorzystując mikroskopię sił atomowych (AFM). Układ pomiarowy pracował w trybie kontaktowym – Cantilever (dźwignia pomiarowa, model CSC 37) lub w wariancie oscylacji – Cantilever (ramię z końcówką pomiarową, model NSC 16), a uzyskane obrazy analizowano za pomocą programu WSxM firmy Nanotec Elektronika S. L. (Hiszpania), pobranego ze stron: <http://www.nanotec.es/> oraz <http://www.nanoscience.com>. Próbkę do badań przygotowano metodą prasowania pod ciśnieniem w odpowiedniej formie stalowej, w warunkach wulkanizacji.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Kinetykę sieciowania mieszanin CR/THNBR wytwarzanych wstępnie metodą reaktywnego przetwórstwa, połączonego z dynamicznym termosieciowaniem CR, badano metodą wulkametryczną. Rezultaty tych badań w postaci zależności momentu skrętnego takich mieszanin zawierających układ sieciujący TMTD/ZnO od czasu wulkanizacji prowadzonej w temperaturze 433 K przedstawiono na rys. 1 i w tabeli 2. Wynika z nich, że ogrzewanie tych mieszanin prowadzi do wzrostu momentu skrętnego o charakterze „maszerującym” (z umiarkowaną szybkością). Na podstawie badań kinetyki sieciowania można stwierdzić, że we wszystkich tych niekonwencjonalnych mieszaninach przyrost momentu skrętnego zależy od proporcji składników i rośnie ze wzrostem zawartości CR w mieszaninie.

Usieciowane mieszaniny elastomerów poddano badaniom właściwości mechanicznych, których wyniki przedstawiono na rys. 2 i w tabeli 2.

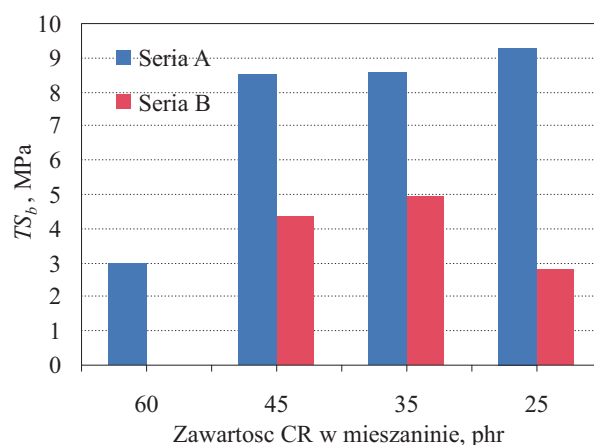
Z oznaczeń wytrzymałości na rozciąganie ( $TS_b$ ) wynika, że charakterystyczną cechą mieszanin z serii A (za-



Rys. 1. Wpływ proporcji składników na moment skrętny niekonwencjonalnych mieszanin CR/THNBR z serii A

Fig. 1. Effect of the proportion of elastomer components on the vulcanometric torque of unconventional CR/THNBR blends from serie A

wierających termosieciowany CR i THNBR, a następnie usieciowanych za pomocą TMTD/ZnO), jest około dwukrotnie większa wartość  $TS_b$ , niż w mieszaninach z serii B (zawierających tylko termosieciowany CR), zwiększająca się ze wzrostem zawartości THNBR w mieszaninie. Warto podkreślić, że badane wulkanizaty niekonwencjonalnych mieszanin CR/THNBR zawierających 25–45 phr kauczuku CR charakteryzują się znacznie większymi wartościami  $TS_b$ , niż konwencjonalne mieszaniny CR/THNBR usieciowane w ten sam sposób (seria D, dane z pracy [11]). Wydłużenie względne przy zerwaniu maleje natomiast wraz ze wzrostem zawartości THNBR w mieszaninie, co związane jest zapewne z rozcieńczaniem CR przez wprowadzony THNBR oraz rosnącym stopniem usieciowania obu kauczuków.



Rys. 2. Wpływ zawartości CR w mieszaninie na wytrzymałość na rozciąganie ( $TS_b$ ) niekonwencjonalnych mieszanin CR/THNBR z serii A i serii B

Fig. 2. Effect of CR content in the blend on the tensile strength ( $TS_b$ ) of unconventional CR/THNBR blends from serie A and serie B

**T a b e l a 2.** Wpływ składu i parametrów przetwórstwa na wybrane właściwości niekonwencjonalnych mieszanin CR/THNBR<sup>\*)</sup>  
**T a b l e 2.** Effect of composition and processing parameters on the selected properties of unconventional CR/THNBR blends

Symbol mieszaniny	$\Delta M_{30}$ , dNm	$S_{e100}$ , MPa	$S_{e200}$ , MPa	$S_{e300}$ , MPa	$TS_b$ , MPa	$E_b$ , %
Seria A						
ACR60	20,8	1,15 ± 0,03	1,75 ± 0,12	2,50 ± 0,16	2,99 ± 0,46	342 ± 55
ACR45	17,2	0,98 ± 0,04	1,19 ± 0,08	1,54 ± 0,12	8,54 ± 0,76	626 ± 17
ACR35	18,0	1,07 ± 0,02	1,41 ± 0,03	1,78 ± 0,03	8,57 ± 0,97	694 ± 37
ACR25	16,6	1,16 ± 0,02	1,43 ± 0,10	1,68 ± 0,14	9,29 ± 4,55	694 ± 25
Seria B						
BCR60	—	S	—	—	S	S
BCR45	—	1,10 ± 0,12	—	—	4,33 ± 0,62	680 ± 54
BCR35	—	1,05 ± 0,12	—	—	4,96 ± 0,38	871 ± 32
BCR25	—	0,82 ± 0,03	—	—	2,80 ± 1,29	866 ± 143
Seria C						
CCR60	—	S	—	—	S	S
CCR45	—	S	—	—	S	S
CCR35	—	1,63 ± 0,26	—	—	2,79 ± 0,20	283 ± 112
CCR25	—	0,53 ± 0,06	—	—	1,55 ± 0,29	761 ± 145
Seria D [11]						
DCR100	45,6	1,26 ± 0,10	1,28 ± 0,09	1,61 ± 0,15	13,4 ± 0,63	300 ± 30
DCR60	24,8	0,72 ± 0,03	0,81 ± 0,03	0,89 ± 0,05	5,21 ± 0,79	731 ± 31
DCR45	24,1	0,75 ± 0,01	0,84 ± 0,01	0,89 ± 0,02	6,09 ± 0,96	778 ± 44
DCR35	23,1	0,82 ± 0,01	0,88 ± 0,01	0,94 ± 0,01	5,52 ± 0,50	740 ± 24
DCR25	27,1	0,82 ± 0,03	0,85 ± 0,03	0,88 ± 0,04	4,07 ± 0,30	726 ± 22
DCR0	26,7	1,08 ± 0,1	1,18 ± 0,1	1,36 ± 0,1	9,29 ± 1,5	614 ± 35

<sup>\*)</sup>  $\Delta M_{30}$  — przyrost momentu wulkametrycznego po 30 min ogrzewania w temperaturze 433 K.  $S_{e100}$ ,  $S_{e200}$ ,  $S_{e300}$  — napężenie przy wydłużeniu względnym wynoszącym, odpowiednio, 100, 200 lub 300 %.  $TS_b$  — wytrzymałość na rozciąganie.  $E_b$  — wydłużenie względne przy zerwaniu. S — skurcz przetwórczy uniemożliwiający wykonanie pomiaru.

<sup>\*)</sup>  $\Delta M_{30}$  — increase in vulcametric torque after 30 minutes of heating at 433 K.  $S_{e100}$ ,  $S_{e200}$ ,  $S_{e300}$  — stress at elongation of respectively 100, 200 or 300 %.  $TS_b$  — tensile strength.  $E_b$  — elongation at break. S — shrinkage making the measurement impossible.

Prasowaniu w 333 K mieszanin CR/THNBR z serii B (zawierających układ sieciujący), zatem w warunkach uniemożliwiających termosieciowanie CR, oraz mieszanin z serii C (bez układu sieciującego) sieciowanych dynamicznie, zawierających zdyspergowany, termousieciowany CR oraz nieusieciowany THNBR, towarzyszy bardzo silny skurcz przetwórczy. Uniemożliwiło to wykonanie części standardowych oznaczeń, zwłaszcza w mieszaninach zawierających więcej niż 45 phr kauczuku CR. Skurcz ten spowodowany jest prawdopodobnie skłonnością CR do krystalizacji. Usieciowanie fazy ciągłej THNBR za pomocą układu TMTD/ZnO (seria A) wyeliminowało ten problem.

Z wykonanych badań wynika, że działanie układu sieciującego ma bardzo istotny wpływ na poprawę właściwości mechanicznych badanych mieszanin (rys. 2). Wartości  $TS_b$  mieszanin z serii A są znacznie większe niż mieszanin zawierających tylko termousieciowany CR (serie B i C) lub usieciowanych, konwencjonalnych mieszanin tych kauczuków (seria D, wg [11]). Miara stopnia usieciowania mieszanin jest wartość objętościowego pęcznienia równowagowego ( $Q_V$ ). Wartości pęcznienia

równowagowego w ketonie metylo-etylowym, toluenie i *n*-heptanie (odpowiednio  $Q_V^M$ ,  $Q_V^T$  i  $Q_V^H$ ) zestawiono w tabeli 3. Z oznaczeń  $Q_V$  wynika, że cząstki termousieciowanego CR w mieszaninach wytwarzanych metodą reaktywnego przetwórstwa, prasowane w temperaturze 333 K, zawierające poniżej 35 phr termousieciowanego CR, zdyspergowanego w matrycy HNBR, rozpraszają się w rozpuszczalnikach aromatycznych i polarnych, tj. w toluenie i ketonie metylo-etylowym, tworząc koloidalną zawiesinę. Wytworzenie koloidalnej zawiesiny polarnych elastomerów w aromatycznych i polarnych rozpuszczalnikach świadczy o tym, że w badanych mieszaninach termousieciowany CR nie tworzy fazy ciągłej, lecz jest kropelkowo zdyspergowany w matrycy nieusieciowanego i rozpuszczającego się THNBR. Ograniczone pęcznienie próbek w *n*-heptanie wynika z odmiennego charakteru pary: polarne elastomery/niepolarny rozpuszczalnik. Mieszaniny prasowane w temperaturze 433 K w obecności układu sieciującego (zatem w warunkach umożliwiających dalsze sieciowanie obu elastomerów) nie rozpuszczają się w aromatycznych i polarnych rozpuszczalnikach, a tylko pęczniają, i to w ograniczo-

nym stopniu. Świadczy to o tym, że oba obecne w nich elastomery są usieciowane. Z oznaczeń  $Q_V^M$  wynika, że jest on ściśle zależny zarówno od zawartości CR w mieszaninie, jak i obecności układu sieciującego (TMTD/ZnO). Im większa zawartość CR w mieszaninie tym mniejszy stopień pęcznienia, czyli większy stopień usieciowania.

**T a b e l a 3.** Wpływ składu i parametrów przetwórstwa na pęcznienie niekonwencjonalnych mieszanin CR/THNBR<sup>\*)</sup>

**T a b l e 3.** Effect of composition and processing parameters on the swelling behaviour of unconventional CR/THNBR

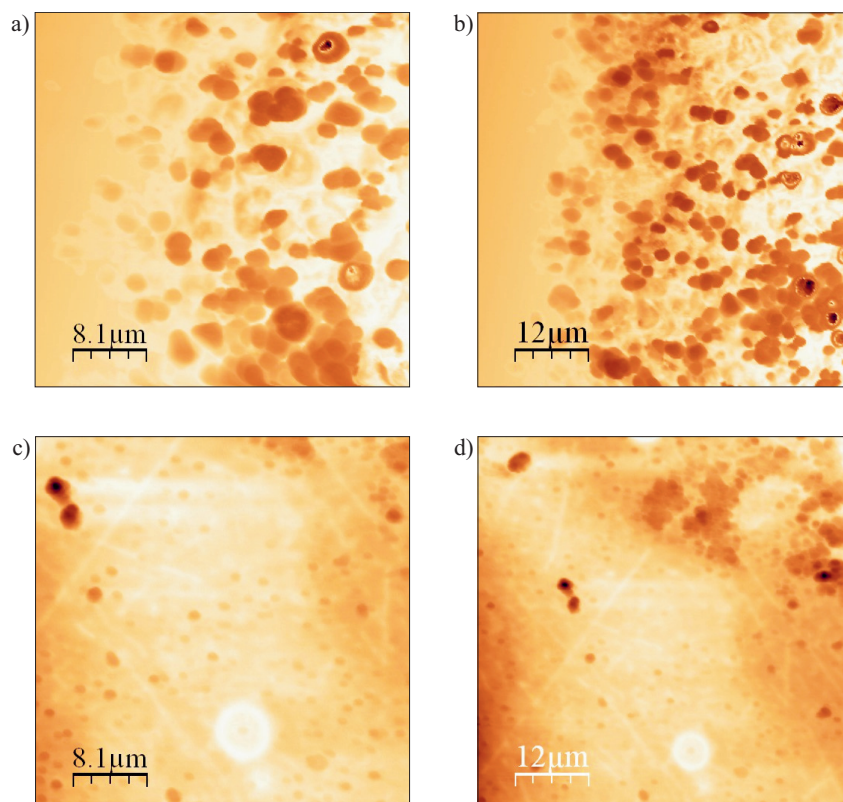
Symbol mieszaniny	$Q_V^M$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	$Q_V^T$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	$-Q_w^T$ g/g	$Q_V^H$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
Seria A				
ACR60	4,83 ± 0,64	4,71 ± 0,03	0,15 ± 0,01	0,35 ± 0,04
ACR45	6,51 ± 0,22	4,68 ± 0,19	0,14 ± 0,01	0,24 ± 0,02
ACR35	8,39 ± 0,10	4,74 ± 0,18	0,14 ± 0,01	0,31 ± 0,05
ACR25	11,60 ± 0,15	4,71 ± 0,04	0,15 ± 0,01	0,27 ± 0,04
Seria B				
BCR60	6,57 ± 0,11	6,08 ± 0,27	—	0,34 ± 0,01
BCR45	11,15 ± 0,24	9,20 ± 0,14	—	0,25 ± 0,01
BCR35	13,14 ± 0,25	8,70 ± 0,30	—	0,26 ± 0,02
BCR25	R	R	—	0,27 ± 0,03
Seria C				
CCR60	R	R	—	0,48 ± 0,01

CCR45	R	R	—	0,34 ± 0,04
CCR35	R	R	—	0,31 ± 0,01
CCR25	R	R	—	0,31 ± 0,01
Seria D [11]				
DCR60	6,20 ± 0,29	—	0,15 ± 0,01	0,41 ± 0,08
DCR45	7,77 ± 0,05	—	0,16 ± 0,01	0,43 ± 0,01
DCR35	10,7 ± 0,30	—	0,17 ± 0,01	0,42 ± 0,06
DCR25	19,2 ± 1,00	—	0,16 ± 0,01	0,36 ± 0,04

<sup>\*)</sup>  $Q_V^M, Q_V^T, Q_V^H$  — objętościowe pęcznienie równowagowe, odpowiednio, w ketonie metylowo-etylowym, toluenie lub *n*-heptanie.  $-Q_w^T$  — ułamek masowy frakcji rozpuszczonej podczas pęcznienia w toluenie. R — próbka rozpuszcza się.

<sup>\*)</sup>  $Q_V^M, Q_V^T, Q_V^H$  — equilibrium volume swelling, respectively, in methyl-ethyl ketone, toluene or heptane.  $-Q_w^T$  — mass fraction of toluene-soluble material during the swelling experiment. R — sample dissolves.

W zależności od zawartości poszczególnych kauczków w mieszaninie, CR może tworzyć fazę ciągłą, a THNBR fazę rozproszoną lub odwrotnie. Na podstawie wykonanych oznaczeń pęcznienia równowagowego przypuszczać można, że w usieciowanych niekonwencjonalnych mieszaninach zawierających nie mniej niż 45 phr kauczuku CR, THNBR jest zdyspergowany w fazie ciągłej, którą jest CR, natomiast w mieszaninach zawierających mniejsze ilości CR, to THNBR stanowi fazę ciągłą.



**Rys. 3.** Zdjęcia AFM niekonwencjonalnych mieszanin ACR35 (a, b) oraz BCR35 (c, d) wykonane w różnych powiększeniach  
**Fig. 3.** AFM images of unconventional blends ACR35 (a, b) and BCR35 (c, d) taken at different magnifications

Za takim wnioskiem przemawiają wyniki oznaczeń pęcznienia równowagowego mieszanin w toluenie i ketonie metylowo-etylowym oraz ograniczone pęcznienie w *n*-heptanie.

Morfologie otrzymanych mieszanin badano metodą AFM, a wybrane fotografie przedstawiono na rys. 3. Zdjęcia AFM powierzchni mieszaniny zawierającej 35 phr kauczuku CR potwierdzają tezę o kropelkowej dyspersji CR w matrycy THNBR. Widoczną na zdjęciach AFM jaśniejszą fazę ciągłą stanowi THNBR, a ciemniejszą zdyspergowany kropelkowo CR. Zdjęcia pokazują również wyraźną różnicę dyspersji jednego elastomeru w matrycy drugiego zależnie od metody otrzymywania mieszanin. Na rys. 3a i 3b pokazano mieszaniny poddane sieciowaniu za pomocą TMTD i ZnO, w których oba elastomery są usieciowane, a na rys. 3c i 3d mieszaniny sieciowane dynamicznie bez dodatku TMTD/ZnO, w których tylko CR jest termousieciowany.

#### PODSUMOWANIE

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że niekonwencjonalne mieszaniny CR z THNBR wytworzone metodą reaktywnego przetwórstwa, połączonego z selektywnym, dynamicznym termousieciowaniem CR, ogrzewane następnie z układem sieciującym (TMTD/ZnO) jak i wytwarzane w jego nieobecności charakteryzują się znaczną wytrzymałością na rozciąganie, rosnącą z udziałem CR ( $TS_b = 3,0-9,3$  MPa). Wytrzymałość ta wynika z podatności CR do krystalizacji oraz dobrej dyspersji cząstek termousieciowanego CR w elastycznej matrycy. Niekonwencjonalne mieszaniny poddane dodatkowemu sieciowaniu za pomocą TMTD i ZnO, w których CR został wcześniej termousieciowany, a THNBR został usieciowany za pomocą TMTD, charakteryzują się lepszymi właściwościami niż mieszaniny wytwarzane bez dodatku układu sieciującego, zawierające tylko termousieciowany CR oraz lepszymi niż konwencjonalne mieszaniny CR/THNBR usieciowane układem

TMTD/ZnO. Różnice te można wiązać z lepszą dyspersją cząstek usieciowanego CR w mieszaninach niekonwencjonalnych. Stopień usieciowania (oceniany na podstawie obserwacji pęcznienia równowagowego) oraz właściwości mechaniczne mieszanin w istotnym stopniu zależą zarówno od zawartości CR, jak i dodatkowego usieciowania THNBR za pomocą układu TMTD/ZnO. Ten układ sieciujący powoduje usieciowanie THNBR oraz znacząco poprawia dyspersję CR w matrycy THNBR. Pozwala to na wyeliminowanie znacznego skurczu przetwórczego spowodowanego podatnością CR do krystalizacji. Przedstawione wyniki są podstawą do prowadzenia dalszych badań niekonwencjonalnego sieciowania mieszanin elastomerowych, w tym termosieciowania CR podczas jego dyspergowania w matrycy innego elastomeru, a tym samym do wytwarzania kompozycji elastomerowych o interesujących właściwościach.

#### LITERATURA

- [1] Dmowska P., Rzymski W.M.: *Elastomery* **2013**, 17, Nr 3, 39.
- [2] Jurkowski B., Jurkowska B.: „Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki”, WNT, Warszawa 1995, str. 88–90.
- [3] *Pat. USA* 3 037 954 (1962).
- [4] *Pat. USA* 3 758 643 (1973).
- [5] *Pat. USA* 3 130 535 (1978).
- [6] Włodarski G.: *Polimery* **1974**, 19, 29.
- [7] Ismail H., Leong H.C.: *Polymer Testing* **2001**, 20, 509.
- [8] Pilipovic A., Sercer M., Kodvanji J.: *Transaction of Famena* **2010**, 34, Nr 3, 57.
- [9] Bik J., Rzymski W.M., Chruściel J.: *Elastomery* **2003**, 7, Nr 6, 9.
- [10] Dmowska P., Rzymski W.M., Bociog K.: *Przetwórstwo Tworzyw* **2012**, Nr 5, 418.
- [11] Dmowska P., Rzymski W.M., Bociog K.: *Przemysł Chemiczny* **2013**, 92, 1983. <http://dx.doi.org/10.12916/przemchem.2014>

Otrzymano 9 I 2015 r.

## Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że publikujemy artykuły typu **Rapid Communications**. **Prace oryginalne wyłącznie w języku angielskim** o objętości 3–4 stron maszynopisu z podwójną interlinią (plus ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele), którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4–5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez Redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.