

Sieciowanie kauczuku chloroprenowego tlenkiem cyny

Aleksandra Smejda-Krzewicka^{1), *)}, Władysław M. Rzymki¹⁾, Damian Kowalski¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.186

Streszczenie: Przedstawiono nową metodę sieciowania kauczuku chloroprenowego (CR) za pomocą tlenku cyny (SnO). Najlepsze właściwości mechaniczne wykazały wulkanizaty usieciowane tlenkiem cyny w ilości 1–2 cz. mas./100 cz. mas. CR (phr), tj. zdecydowanie mniejszej niż ilości ZnO i MgO użyte do standardowego sieciowania CR. Stwierdzono, że wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatu CR usieciowanego tlenkiem cyny jest większa niż wulkanizatu CR usieciowanego standardowo. Oznaczone wartości objętościowego pęcznienia równowagowego i stałych elastyczności świadczą o obecności większej liczby wiązań intermolekularnych. Wykazano, że wprowadzenie do mieszanki kauczukowej krzemionki lub sadzy zwiększyło wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatu usieciowanego za pomocą 1 phr SnO, natomiast dodanie kaolinu – nieznacznie pogorszyło właściwości mechaniczne wulkanizatów, jednak wyraźnie zmniejszyło ich palność, o czym świadczy większa wartość wskaźnika tlenowego (OI).

Słowa kluczowe: kauczuk chloroprenowy, sieciowanie, tlenek cyny, palność.

Tin oxide cross-linking of chloroprene rubber

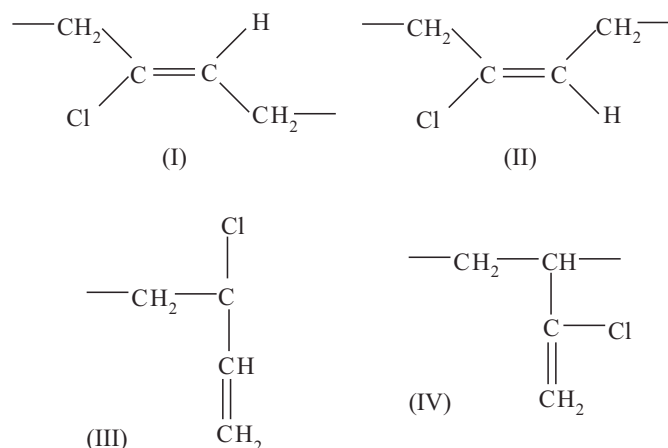
Abstract: A new method of cross-linking chloroprene rubber (CR) with tin oxide (SnO) is presented. From the viewpoint of the mechanical properties, the optimal SnO content is between 1 and 2 phr of CR (Table 1, Fig. 1), *i.e.* definitely less than the amount of ZnO and MgO typically used in CR cross-linking. CR vulcanizate cured with tin oxide demonstrates significantly higher tensile strength than CR cross-linked using a conventional mixture of ZnO and MgO. The determined values of equilibrium volume swelling and Mooney-Rivlin elasticity constants indicate a greater number of intermolecular cross-links. It was found that the incorporation of silica or carbon black into CR leads to an increase in the tensile strength of the vulcanizate crosslinked with 1 phr SnO (Table 2). Although the addition of kaolin to CR cured with SnO results in a slight decrease in the mechanical properties of vulcanizates, it causes a marked reduction of their flammability, as indicated by increase in the oxygen index value (Fig. 2).

Keywords: chloroprene rubber, cross-linking, tin oxide, flammability.

Właściwości chemiczne i fizyczne kauczuku chloroprenowego (CR) wynikają przede wszystkim z obecności elektroujemnych atomów chloru związanych w makrocząsteczkach. Znaczny udział (85 %) merów *trans*-2-chloro-1,4-butadienowych [wzór (I)], a także obecność atomów chloru, przekłada się na dużą regularność budowy CR. W łańcuchach tego kauczuku są obecne również mery o strukturze *cis*-1,4 (~10 %) [wzór (II)], mery o addycji 1,2 (~1,6 %) [wzór (III)] oraz mery o addycji 3,4 (~1 %) [wzór (IV)] [1].

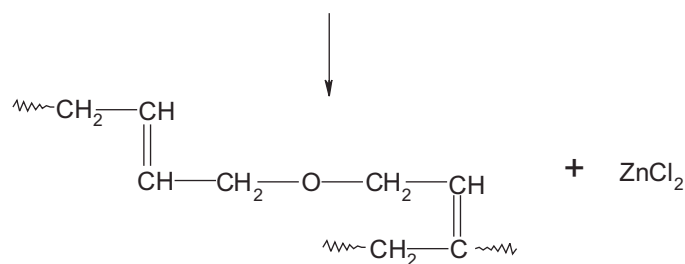
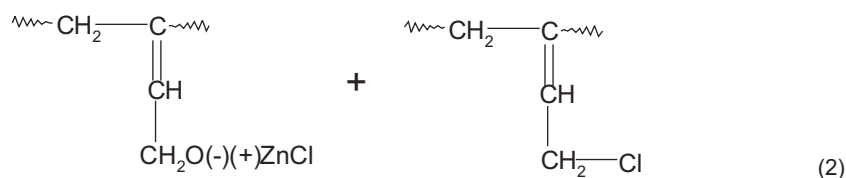
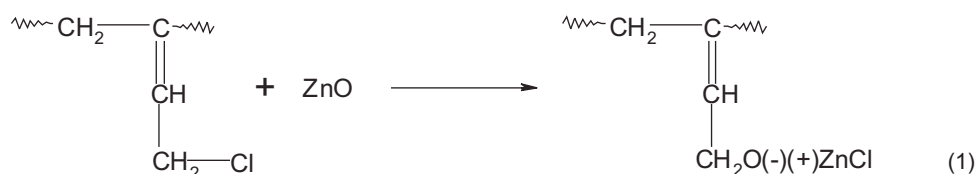
CR wykazuje dobre właściwości technologiczne (np. odpowiednią lepkość), jednak jego przetwórstwo jest utrudnione ze względu na konieczność mocnego chłodzenia aparatury przetwórczej. Istotną cechą CR jest jego bardzo dobra adhezja do innych materiałów, zdolność do klejenia, a ponadto duża odporność na palenie oraz dzia-

łanie ozonu lub tlenu, wynikająca z obecności w makrocząsteczkach związanego chloru dezaktywującego wiązania podwójne >C=C< [2, 3]. Podatność CR do krystalizacji powoduje natomiast, że jego wulkanizaty odznaczają się dużą wytrzymałością na rozciąganie i bardzo dobrą odpornością na wielokrotne zginanie, nawet w przypadku braku dodatku napelnaczy wzmacniających.



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

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: aleksandra.smejda-krzewicka@p.lodz.pl



Schemat A

Na przebieg sieciowania CR wpływa przede wszystkim obecność w łańcuchu merów o strukturze 1,2, w których atom chloru znajduje się w pozycji allilowej i wykazuje dużą reaktywność, dzięki czemu następuje samorzutne sieciowanie polimeru pod wpływem ogrzewania (termosieciowanie). Wpływ silnie elektroujemnego atomu chloru, związanego z nienasyconym atomem węgla, na podwójne wiązania w łańcuchu CR jest tak duży, że nie prowadzi się wulkanizacji za pomocą siarki. W zdecydowanej większości przypadków CR jest sieciowany za pomocą tlenku cynku (ZnO) i tlenku magnezu (MgO), z wykorzystaniem (ewentualnie) odpowiedniego przyspieszacza [2]. Według autorów prac [4, 5], podczas takiego sieciowania ZnO reaguje z atomem chloru związanym w merach o addycji 1,2 z utworzeniem chlorku cynku (ZnCl₂), który – jako silny kwas Lewisa – działa katalizująco na sieciowanie CR, ale jednocześnie może powodować przedwczesną podwulkanizację. Aby jej przeciwdziałać, konieczne jest użycie MgO, który w reakcji z chlorkiem cynku przekształca go w tlenek cynku. Dochodzi wówczas do utworzenia poprzecznych wiązań eterowych, łączących łańcuchy chloroprenowe (schemat A [4, 5]). W takim przypadku jako przyspieszacze organiczne stosuje się pochodne tiomocznika.

W innej metodzie sieciowania CR wykorzystuje się substancje organiczne (np. cykliczne tiomoczniki), z dodatkiem ZnO lub MgO w charakterze aktywatorów [6, 7]. Podczas takiego procesu substancje organiczne rozpadają się, a między atomami siarki obecnymi w tiomoczniku i atomami węgla w kauczuku tworzą się mostki siarczkowe. Obecność wiązań siarczkowych w wulkanizacie

zmniejsza jednak jego zdolność do krystalizacji i odporność na starzenie.

Wulkanizaty uzyskane w wyniku sieciowania CR za pomocą ZnO i MgO wykazują większą wytrzymałość na rozciąganie i stabilność termiczną oraz lepszą pamięć kształtu niż kauczuk sieciowany tylko tlenkiem cynku. Ze względu na dużą toksyczność tlenku cynku wobec organizmów wodnych, w wyniku której następują długotrwałe, niekorzystne zmiany w środowisku wodnym, jest wskazane znaczne ograniczenie, a nawet wyeliminowanie tlenku cynku jako substancji sieciującej i znalezienie takiego tlenku metalu, którego zastosowanie zapewni lepsze lub porównywalne przetwórstwo wulkanizatów CR, a także ich porównywalne właściwości.

Celem pracy było zbadanie, nieopisanego jak dotąd w literaturze, procesu sieciowania CR za pomocą tlenku cyny (SnO) oraz porównanie właściwości tak wytworzonych wulkanizatów z właściwościami CR usieciowanego tlenkiem cynku i magnezu [8].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystano:

– kauczuk chloroprenowy (CR) marki Baypren 216, firmy Lanxess GmbH, o oznaczonej zawartości związanego chloru 40 % mas.;

– tlenek cyny (SnO) firmy Riedel-de Haën, o gęstości 6,45 g/cm³ (20 °C) i jakości wymaganej w przemyśle gumowym;

– tlenek magnezu (MgO) firmy Anscor-P, Britmag Ltd., o gęstości 3,58 g/cm³ (20 °C) i jakości wymaganej w przemyśle gumowym;

– tlenek cynku (ZnO) firmy POCh S.A., o gęstości 5,61 g/cm³ (20 °C) i jakości wymaganej w przemyśle gumowym;

– krzemionkę Arsil wyprodukowaną przez Zakłady Chemiczne „Rudniki” S.A., o zawartości SiO₂ > 85 %, gęstości 2,2 g/cm³ (20 °C) i wielkości ziaren < 350 μm;

– kaolin firmy POCh S.A., produkt naturalny, główny składnik to uwodniony krzemian glinu H₂Al₂Si₂O₈ · nH₂O, o gęstości 2,6 g/cm³ (20 °C) i jakości wymaganej w przemyśle gumowym;

– sadzę techniczną Corax N550, dostarczoną przez Chemical Worldwide Business Sp. z o.o., o gęstości 1,8 g/cm³ i jakości wymaganej w przemyśle gumowym.

Wszystkie przygotowywane mieszaniny zawierały kwas stearynowy standardowo stosowany w przemyśle gumowym, jako aktywator i dyspergator tlenków metali.

Otrzymywanie wulkanizatów

Mieszanki CR z różną zawartością tlenku cyny sporządzano przy użyciu walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców: średnica – 200 mm, długość – 400 mm, temp. 293–298 K i frykcji 1:1,1. Całkowity czas obróbki wynosił 15 min.

Sieciowanie tak przygotowanych mieszanek prowadzono w temp. 433 K w formach stalowych, w prasie ogrzewanej elektrycznie.

Metodyka badań

– Kinetykę sieciowania mieszanek CR badano za pomocą wulkametry z oscylującym rotorem typu WG-02, zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994.

Stopień usieciowania kauczuku oceniano na podstawie przyrostu momentu skrętnego (ΔL), wartości równowagowego pęcznienia objętościowego (Q_v) oraz stałych elastyczności Mooneya-Rivlina ($2C_1$) [9].

– Pęcznienie równowagowe oznaczano w toluenie. Z wulkanizatu wycinano cztery kształtki o masie 40–60 mg, umieszczano je na 72 h w rozpuszczalniku, w termostатовanej komorze w temp. 293 K. Spęczniane próbki przed ważeniem przemywano eterem i osuszano na bibule filtracyjnej.

– Do oznaczenia stałych elastyczności $2C_1$, $2C_2$ równania Mooneya-Rivlina wykorzystano wiosełka pomiarowe o szerokości 6 mm i grubości $1 \pm 0,2$ mm, na których odmierzano odcinek pomiarowy o długości 20 mm. Po zamocowaniu wiosełka w uchwycie, przy użyciu katetometru mierzono długość próbki z dokładnością do 0,01 mm, co 30 min, stosując każdorazowo większe obciążenie. Stałe elastyczności obliczano na podstawie graficznego rozwiązania równania Mooneya-Rivlina:

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

gdzie: σ – naprężenie zredukowane, P – siła przy odkształceniu λ ($\lambda = l/l_0$), l – długość odcinka pomiarowego próbki obciążonej siłą P , l_0 – długość odcinka pomiarowego próbki bez obciążenia, A_0 – pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki nieobciążonej.

– Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu usieciowanych mieszanek oceniano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435, zgodnie z normą PN-ISO 37:2007.

– Zawartość substancji niekauczukowych i frakcji zolowej CR oznaczano, poddając próbki wulkanizatów wyczerpującej ekstrakcji wrzącym acetonem, w aparacie Soxhleta, w ciągu 48 h. Następnie próbki suszono w suszarce próżniowej do stałej masy.

– Palność usieciowanych mieszanin określano na podstawie indeksu tlenowego (OI), tj. najmniejszej granicznej zawartości tlenu w mieszaninie tlenu z azotem, umożliwiającej całkowite spalanie próbki o wymiarach $5 \times 1 \times 0,4$ cm w ciągu 180 ± 10 s, w warunkach stałego przepływu azotu wynoszącego 400 dm³/h.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ stężenia SnO na sieciowanie CR

W celu określenia wpływu ilości użytego tlenku cyny na sieciowanie kauczuku chloroprenowego i wybrane właściwości wulkanizatów, sporządzono mieszanki kauczuku z udziałem 0–5 cz. mas. SnO/100 cz. mas. CR (0–5 phr SnO). W celach porównawczych CR sieciowano za pomocą standardowego zespołu sieciującego, tj. mieszaniny ZnO (5 phr) oraz MgO (4 phr).

Stwierdzono, że stopień usieciowania kauczuku chloroprenowego zależy od ilości zastosowanego tlenku SnO (tabela 1). Przyrost momentu skrętnego po 30 min ogrzewania mieszaniny CR z udziałem 1 phr SnO jest największy ($\Delta L_{30} = 74,3$ dNm) i maleje wraz z rosnącą ilością użytego SnO, do wartości $\Delta L_{30} = 51,3$ dNm, odpowiadającej mieszaninie CR z 5 phr SnO. Dla porównania, przyrost momentu skrętnego (ΔL_{30}) CR sieciowanego standardowo, czyli za pomocą ZnO i MgO, wynosił tylko 35,3 dNm. Podobne zależności zaobserwowano także po 60 min ogrzewania mieszanki (ΔL_{60} , tabela 1). Warto zauważyć, że mieszanka bez udziału substancji sieciującej (CR + kwas stearynowy) wykazywała zdecydowanie większy niż oczekiwany przyrost momentu skrętnego zarówno po 30 min ogrzewania ($\Delta L_{30} = 38,3$ dNm), jak i po 60 min ($\Delta L_{60} = 54,3$ dNm). Fakt ten dowodzi podatności CR do termosieciowania [10].

Zaobserwowane zależności potwierdzano również, oznaczając równowagowe pęcznienie objętościowe (Q_v) w toluenie. W przypadku wulkanizatu CR z udziałem 1–2 phr SnO, wartość Q_v wyniosła, odpowiednio, 6,22 i 7,75 cm³/cm³. Produktowi sieciowania CR za pomocą

T a b e l a 1. Wybrane właściwości CR usieciowanego SnO lub standardową mieszaniną ZnO i MgO

T a b l e 1. Selected properties of CR cured with SnO or conventional mixture of ZnO and MgO

Skład mieszanki, phr							
CR	100	100	100	100	100	100	100
SnO	-	1	2	3	4	5	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	5
MgO	-	-	-	-	-	-	4
Stearyna	1	1	1	1	1	1	1
Wyniki oznaczeń wulkametrycznych; $T = 433\text{ K}$							
τ_{02} , s	490	276	250	228	247	313	205
L_{min} , dNm	21,7	17,7	14,7	15,2	14	16,7	16,7
ΔL_{30} , dNm	38,3	74,3	72,3	56,8	54	51,3	35,3
ΔL_{60} , dNm	54,3	86,3	74,3	65,8	62	60,3	71,3
Właściwości mechaniczne wulkanizatów; sieciowanie: $T = 433\text{ K}$, $t = 30\text{ min}$							
S_{100} , MPa	$0,52 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,04$
S_{200} , MPa	$0,65 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,04$	$0,87 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,07$
S_{300} , MPa	$0,76 \pm 0,03$	$1,09 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,09$
TS_b , MPa	$4,63 \pm 0,16$	$12,8 \pm 1,2$	$13,5 \pm 0,5$	$9,25 \pm 0,56$	$6,86 \pm 0,65$	$6,55 \pm 0,65$	$7,14 \pm 1,23$
E_b , %	875 ± 11	838 ± 2	827 ± 16	846 ± 14	865 ± 9	896 ± 10	905 ± 19
Stałe elastyczności							
$2C_1$, kG/cm ²	$0,68 \pm 0,27$	$2,33 \pm 0,11$	$1,92 \pm 0,35$	$1,50 \pm 0,40$	$1,44 \pm 0,23$	$1,09 \pm 0,11$	$1,16 \pm 0,07$
$2C_2$, kG/cm ²	$4,43 \pm 0,77$	$2,40 \pm 0,04$	$2,53 \pm 0,30$	$2,79 \pm 0,21$	$3,32 \pm 0,18$	$4,87 \pm 0,29$	$0,91 \pm 0,04$
Objętościowe pęcznienie równowagowe w toluenie							
Q_v , cm ³ /cm ³	15,07	6,22	7,75	8,99	8,76	9,22	13,50
Zawartość substancji ekstrahowanych acetonem							
E_{rz} , g/g	0,07	0,083	0,081	0,080	0,072	0,064	0,032

τ_{02} – czas podwulkanizacji, L_{min} – minimalny moment skrętny, ΔL_{30} , ΔL_{60} – przyrost momentu po 30 lub 60 min ogrzewania, S_{100} , S_{200} , S_{300} – naprężenie przy wydłużeniu, odpowiednio, 100, 200 lub 300 %, TS_b – wytrzymałość na rozciąganie, E_b – wydłużenie względne przy zerwaniu, $2C_1$, $2C_2$ – pierwsza i druga stała elastyczności, Q_v – objętościowe pęcznienie równowagowe w toluenie, E_{rz} – zawartość substancji ekstrahowanych acetonem.

τ_{02} – scorch time, L_{min} – minimum torsion moment, ΔL_{30} , ΔL_{60} – increase of the torsion moment after 30 or 60 minutes of heating, S_{100} , S_{200} , S_{300} – stress at respectively 100, 200 or 300 % strain, TS_b – tensile strength, E_b – elongation at break, $2C_1$, $2C_2$ – first and second elasticity constants, Q_v – equilibrium volume swelling in toluene, E_{rz} – acetone extract content.

ZnO i MgO odpowiada znacznie większą wartość $Q_v = 13,50\text{ cm}^3/\text{cm}^3$, natomiast największa wartość $Q_v = 15,07\text{ cm}^3/\text{cm}^3$, odnosząca się do CR poddanego termosieciowaniu (tj. bez substancji sieciującej), wskazuje na niewielki stopień usieciowania.

Wartości pierwszej stałej elastyczności ($2C_1$), wprost proporcjonalnej do stopnia usieciowania, również są największe w przypadku CR usieciowanego za pomocą 1–2 phr SnO i wynoszą, odpowiednio, 2,33 i 1,92 kG/cm². Warto zauważyć, że CR usieciowanemu konwencjonalnie odpowiada stała elastyczności $2C_1 = 1,16\text{ kG/cm}^2$, natomiast wartość pierwszej stałej elastyczności CR poddanego termosieciowaniu wynosi tylko 0,68 kG/cm².

Stwierdzono, że ilość zastosowanego do sieciowania tlenku cyny w istotny sposób wpływa również na właściwości mechaniczne wytworzonych wulkanizatów. Wytrzymałość na rozciąganie maleje od wartości $TS_b = \sim 13\text{ MPa}$ odpowiadającej CR usieciowanemu 1–2 phr

SnO, do 6,55 MPa – CR usieciowanemu 5 phr SnO, natomiast wydłużenie względne przy zerwaniu utrzymuje się na stałym poziomie $E_b = 860 \pm 35\%$. Istotne jest, że właściwości mechaniczne CR usieciowanego przy udziale 1–2 phr SnO są znacznie lepsze niż CR usieciowanego konwencjonalnie (ZnO + MgO), którego wytrzymałość na rozciąganie wynosi tylko 7,14 MPa (tabela 1).

W celu potwierdzenia, że sieciowanie kauczuku chloroprenowego tlenkiem cyny prowadzi do wytworzenia sieci przestrzennej, usieciowane próbki poddano wyczerpującej ekstrakcji acetonem, który wymywa niekauczukowe składniki elastomerów i frakcję zolową CR. Stwierdzono, że ze wzrostem udziału SnO w mieszaninie z CR ilość substancji ekstrahowanych acetonem maleje. Średnia zawartość substancji ekstrahowanych acetonem w wulkanizacie CR usieciowanym za pomocą tlenku cyny wynosi $0,076 \pm 0,007\text{ g/g}$.

Mechanizm sieciowania kauczuku chloroprenowego tlenkiem cyny jest najprawdopodobniej taki sam, jak

w przypadku sieciowania standardowego. Zawartość wiązań poprzecznych w wytworzonych wulkanizatach CR jest jednak za mała, by przebieg sieciowania można było śledzić za pomocą spektroskopii w podczerwieni. W przypadku CR usieciowanego przy użyciu 1 phr SnO – wykazującego największy stopień usieciowania – zawartość wiązań poprzecznych wynosiła jedynie $N_c = 0,459 \cdot 10^{-4}$ mol/g.

Wpływ napełniaczy na sieciowanie CR

Zbadano wpływ dodatku krzemionki, kaolinu lub sadzy na sieciowanie CR za pomocą 1 phr SnO, w obecności kwasu stearynowego. Skład badanych mieszanin i wybrane właściwości produktów usieciowania przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wpływ rodzaju napełniacza na wybrane właściwości CR usieciowanego tlenkiem cyny

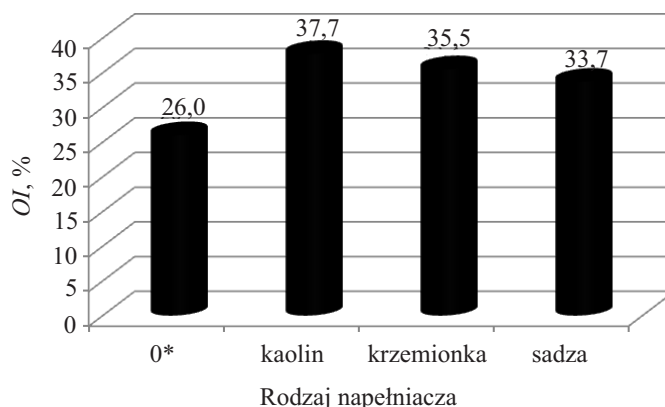
Table 2. Effect of filler type on selected properties of CR cured with tin oxide

Skład mieszanki, phr				
CR	100	100	100	100
SnO	1	1	1	1
Stearyna	1	1	1	1
Sadza	—	25	—	—
Krzemionka	—	—	25	—
Kaolin	—	—	—	25
Wyniki oznaczeń wulkametrycznych, $T = 433$ K				
τ_{02} , s	276	148	163	275
L_{min} , dNm	17,7	40,9	50,2	26,5
ΔL_{30} , dNm	74,3	56,1	71,8	82,2
ΔL_{60} , dNm	86,3	89,1	107,8	111,3
Właściwości mechaniczne wulkanizatów; sieciowanie: $T = 433$ K, $t = 30$ min				
S_{100} , MPa	$0,68 \pm 0,01$	$2,36 \pm 0,15$	$2,24 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,01$
S_{200} , MPa	$0,91 \pm 0,01$	$5,17 \pm 0,13$	$3,89 \pm 0,10$	$1,74 \pm 0,02$
S_{300} , MPa	$1,09 \pm 0,01$	$10,0 \pm 0,16$	$5,90 \pm 0,10$	$2,29 \pm 0,04$
TS_b , MPa	$12,8 \pm 1,2$	$14,5 \pm 1,8$	$15,0 \pm 1,74$	$10,6 \pm 1,26$
E_{br} , %	838 ± 2	393 ± 32	621 ± 58	650 ± 11
Objętościowe pęcznienie równowagowe w toluenie				
Q_v , cm^3/cm^3	6,22	4,57	3,87	1,87
Zawartość substancji ekstrahowanych acetonem				
E_{rz} , g/g	0,083	0,060	0,061	0,067

Wprowadzenie napełniaczy do CR powoduje skrócenie czasu podwulkanizacji (τ_{02}). Najmniejsza wartość $\tau_{02} = 148$ s charakteryzuje mieszanę zawierającą sadzę, natomiast największa wartość $\tau_{02} = 276$ s – mieszanę z udziałem kaolinu, jak również mieszanę CR z SnO (1 phr) bez napełniacza ($\tau_{02} = 275$ s). Czas podwulkanizacji ma bezpośredni wpływ na bezpieczeństwo przetwa-

rzania mieszanki kauczukowej, zachowanie więc wartości τ_{02} mieszanki z kaolinem na poziomie wartości τ_{02} mieszanki CR bez napełniacza jest argumentem za stosowaniem kaolinu w takim charakterze. Dodatkowo stwierdzono, że wprowadzenie napełniaczy do mieszanki CR spowodowało, zgodnie z oczekiwaniami, wzrost jej lepkości, o czym świadczy wartość momentu minimalnego (L_{min}). W przypadku mieszanki bez udziału napełniaczy L_{min} wynosiło 17,7 dNm, natomiast mieszanki z napełniaczami charakteryzowały się minimalnym momentem skrętnym o wartości: 26,5 dNm – z kaolinem, 40,9 dNm – z sadzą i 50,2 dNm – z krzemionką. Dodatek wymienionych napełniaczy do mieszanki kauczukowej w zróżnicowanym stopniu wpływa na stopień usieciowania elastomeru. Największy stopień usieciowania CR wykazuje wulkanizat zawierający kaolin ($\Delta L_{30} = 82,2$ dNm). Najmniejsza wartość ΔL_{30} (56,1 dNm) odpowiada mieszance z udziałem sadzy. Można przypuszczać, że część powstającego podczas sieciowania SnCl_2 absorbuje się na powierzchni sadzy, w wyniku czego zmniejsza się stopień usieciowania kauczuku. Wyznaczone wartości objętościowego pęcznienia równowagowego w toluenie potwierdzają powyższe obserwacje. Wulkanizaty zawierające kaolin wykazują najmniejszą wartość $Q_v = 1,87 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, wskazującą na najwyższy stopień ich usieciowania.

Dodatek kaolinu do mieszanek kauczukowych CR/SnO powoduje, że ich stopień usieciowania jest najwyższy, jednak najlepsze właściwości mechaniczne uzyskano w przypadku wulkanizatów CR/SnO zawierających krzemionkę lub sadzę. Wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) takich wulkanizatów wynosi, odpowiednio, $15,0 \pm 1,7$ MPa lub $14,5 \pm 1,8$ MPa, a wulkanizatu z kaolinem – $10,6 \pm 1,3$ MPa, co jest wartością mniejszą niż wytrzymałość wulkanizatu nienapełnionego ($TS_b = 12,8 \pm 1,2$ MPa). Stwierdzono ponadto, że dodatek badanych



Rys. 1. Wpływ rodzaju napełniacza (25 phr) na indeks tlenowy (OI) wulkanizatów CR z udziałem 1 phr SnO ($T = 433$ K, $t = 30$ min); 0* – CR niezawierający napełniacza, usieciowany standardowo

Fig. 1. Effect of filler type (25 phr) on the oxygen index (OI) of CR cured with 1 phr SnO ($T = 433$ K, $t = 30$ min); 0* – the oxygen index of CR without any filler, cured conventionally

napełniaczy do mieszanki CR z SnO w istotnym stopniu wpływa na zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu. Wartość E_b wulkanizatu nienapełnionego wynosiła 838 %, wulkanizatu z kaolinem — 650 %, wulkanizatu z krzemionką — 621 %, a wulkanizatu z sadzą tylko 393 %.

Cechą charakterystyczną wulkanizatów kauczuku chloroprenowego jest odporność na palenie. Sprawdzone, w jaki sposób obecność napełniaczy w mieszankach CR sieciowanych SnO wpływa na palność wulkanizatów. Uzyskane wyniki wykazały (rys. 1), że największe zmniejszenie palności wulkanizatów CR spowodował dodatek kaolinu. Palność CR usieciowanego standardowo (tj. za pomocą ZnO i MgO), określana na podstawie wartości indeksu tlenowego (OI), wynosi 26 %, natomiast palność kauczuku chloroprenowego z udziałem napełniaczy i tlenu cyny jest wyraźnie większa, co oznacza istotny wzrost odporności na palenie tych wulkanizatów. Na przykład, indeks tlenowy wulkanizatu CR zawierającego kaolin wynosi 37,7 %.

Warto nadmienić, iż w zależności od rodzaju zastosowanego napełniacza obserwuje się odmienne zachowanie próbek podczas spalania. Próbki wulkanizatów CR/SnO zawierających sadzę spalały się stopniowo, rozniecały pomarańczowy płomień, chwilami z przebłyskami koloru zielonego, świadczącymi o obecności chloru, a dodatkowo spalaniu towarzyszyło iskrzenie. Po spalaniu próbki obserwowano długotrwałe jej żarzenie, a pozostały produkt spalania był kruchy. Próbki wulkanizatów zawierających krzemionkę spalały się bardzo intensywnym płomieniem o barwie pomarańczowej, a podczas spalania płomień przybierał barwę zieloną i występowało iskrzenie. W produkcie spalania widoczny był biały proszek niepalnej krzemionki. Wulkanizat z kaolinem spalał się natomiast największym płomieniem o barwie pomarańczowej, okresowo z udziałem koloru zielonego.

PODSUMOWANIE

Potwierdzono, że SnO może być użyty jako substancja sieciująca kauczuk chloroprenowy. Zastosowanie SnO wydłuża czas podwulkanizacji τ_{02} w porównaniu z war-

tością τ_{02} mieszanek sieciowanych standardowo, tj. za pomocą ZnO i MgO. Najlepsze właściwości mechaniczne wykazują wulkanizaty CR z udziałem 1–2 phr SnO, co stanowi zdecydowanie mniejszą ilość niż użyta w standardowym sieciowaniu (tlenkami cynku i magnezu). CR usieciowany za pomocą takiej ilości SnO charakteryzuje się większym stopniem usieciowania i lepszymi właściwościami mechanicznymi niż CR usieciowany za pomocą ZnO i MgO. Wprowadzenie do mieszanki kauczukowej kaolinu, krzemionki lub sadzy zwiększa stopień usieciowania wulkanizatu CR. Ważną korzyścią wynikającą z zastosowania wspomnianych napełniaczy jest zwiększenie odporności wulkanizatów CR na palenie w odniesieniu do odporności na palenie kauczuku chloroprenowego niezawierającego napełniaczy usieciowanego standardowo.

LITERATURA

- [1] Gaczyński R.: „Guma. Poradnik inżyniera i technika”, WNT, Warszawa 1981, str. 62.
- [2] Dogadkin B.A.: „Chemia elastomerów”, WNT, Warszawa 1976, str. 345.
- [3] Johnson P.R.: *Rubber Chem. Technol.* **1976**, 49, 650. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3534978>
- [4] Hoffman W. w: „Kautschuk-Handbuch” (red. Bostrom S.), Verlag Berlin Union, Stuttgart 1961, str. 324.
- [5] Abi S.A., Kuruvilla J., Sabu T.: *Rubber Chem. Technol.* **2005**, 78, 458. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3547892>
- [6] Coran A.Y.: „Vulcanization”, chapter 7, w „Science and Technology of Rubber” (red. Mark J.E., Erman B., Eirich F.R.), Elsevier Inc. 2005.
- [7] Kar S., Bhowmick A.K.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 3144. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2009.005>
- [8] *Pat. pol.* 215 569 (2013).
- [9] Mooney M.: *J. Appl. Phys.* **1940**, 11, 582. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1712836>
- [10] Běhal M., Ducháček V.: *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 507. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1988.070350216>

Otrzymano 18 II 2014 r.