

Kompozyty elastomerowe o polepszonych właściwościach użytkowych

Elastomer composites with improved performance

Anna Sowińska*, Magdalena Maciejewska

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka

Abstrakt

Celem badań było uzyskanie kompozytów z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) o polepszonych właściwościach użytkowych, obniżonej temperaturze i skróconym czasie wulkanizacji. Jako aktywator wulkanizacji zastosowano nanometryczny tlenek cynku zmodyfikowany cieczą jonową w masie elastomeru lub w rozpuszczalniku. Aplikacja takiego układu aktywującego pozwoliła uzyskać wulkanizaty o zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie, twardości i odporności na starzenie termo-oksydacyjne w stosunku do zawierających mikrometryczny ZnO. Czas wulkanizacji uległ skróceniu, a temperatura i entalpia procesu zmniejszyły się. Uzyskano wulkanizaty o 50% mniejszej zawartości ZnO, zgodnie z Dyrektywą Unii Europejskiej.

Abstract

The main aim of research was to obtain elastomer composites of styrene-butadiene rubber (SBR) with improved functional properties, reduced temperature and time of vulcanization. Nanosized zinc oxide modified with ionic liquid directly in the elastomer matrix or in the solution process was used as vulcanization activator. Application of this activating system resulted in vulcanizates with increased tensile strength, hardness and resistance to thermo-oxidative aging as compared with microsized ZnO activator. The vulcanization time of SBR, the temperature and enthalpy of this process were reduced. The vulcanizates with 50% lower content of ZnO were obtained, according to the EU Directive.

Słowa kluczowe: ciecz jonowa, wulkanizacja, tlenek cynku, modyfikacja, kompozyty SBR;

Keywords: ionic liquid, vulcanization, zinc oxide, modification, SBR compounds;

1. Wstęp

Jednym z najstarszych i najpowszechniejszych procesów przetwórstwa elastomerów jest wulkanizacja. W trakcie tego procesu mieszanki elastomerowe zmieniają się w wysoko elastyczne produkty wskutek równocześnie zachodzących procesów chemicznych i fizycznych. Głównym celem sieciowania jest utworzenie chemicznych wiązań poprzecznych pomiędzy makrocząsteczkami kauczuku, co prowadzi do powstania trójwymiarowej sieci w ośrodku polimerowym [1]. Opracowano wiele układów do wulkanizacji elastomerów, dzięki czemu sieciowanie może przebiegać według różnych mechanizmów i za pomocą różnych substancji sieciujących, takich jak: siarka, nadtlarki, tlenki metali, żywice fenolowe chinony. Sam sposób sieciowania zależy od struktury łańcucha polimerowego, jego charakteru chemicznego, a szczególnie obecności określonych grup funkcyjnych, np. karboksylowych, czy

* autor korespondencyjny: Anna Sowińska: anna.sowinska@edu.p.lodz.pl

chlorosulfonowych [2]. Najpopularniejszymi i najczęściej stosowanymi substancjami sieciującymi są siarka i nadtlenki. Typowy zespół sieciujący składa się z przyśpieszacza, siarki i aktywatora wulkanizacji. Obecność aktywatorów i przyśpieszaczy powoduje skuteczny i szybki przebieg procesu sieciowania. Związki te wpływają na kinetyczne parametry procesu wulkanizacji, takie jak temperatura i czas, a także na bezpieczeństwo przetwarzania kompozytów elastomerowych oraz ilość siarki potrzebną do uzyskania usieciowanej struktury - wulkanizatu [3].

Najczęściej stosowanym aktywatorem jest tlenek cynku (ZnO) w połączeniu z kwasami tłuszczowymi, które solubilizują cynk i tworzą właściwy katalizator. Podczas sieciowania elastomerów, które zachodzi w układzie międzyfazowym, cząstki siarki i przyśpieszacza dyfundują i adsorbują na aktywującej powierzchni tlenku cynku, tworząc pośrednie kompleksy reaktywne, co jest istotne w procesie aktywacji wulkanizacji siarkowej. Tlenek cynku wpływa na skrócenie czasu wulkanizacji oraz poprawę właściwości termicznych i fizycznych kompozytów, ale jego stosowanie należy ograniczyć ze względów ekologicznych [4].

Działalność człowieka znacznie zwiększyła ilości cynku w środowisku, uwalnianego głównie podczas produkcji, stosowania oraz recyklingu wyrobów gumowych. W technologii elastomerów bardzo istotną ustawą jest Dyrektywa Komisji Europejskiej 2003/105/WE [5], w której wyroby gumowe zawierające ponad 2,5% ZnO są uważane za wysoce toksyczne dla ekosystemów wodnych. Zgodnie z tą dyrektywą wymagane jest zmniejszenie eksploatacji tlenku cynku i związków zawierających cynk. Istnieje wiele możliwości zredukowania ilości ZnO, jak na przykład: zastosowanie cynku o wyższej aktywności chemicznej w postaci reaktywnych kompleksów z różnymi związkami lub w postaci nanometrycznego ZnO [6].

Chęć aplikacji i zainteresowanie cieczami jonowymi (ILs) spowodowane jest ich unikalnymi właściwościami, takimi jak: bardzo niskie ciśnienie par, wysoka stabilność termiczna, co rzutuje na możliwości łatwego odzyskiwania produktu i zdolności do recyklingu. Dzięki tym właściwościom ILs są określane terminem „zielone rozpuszczalniki”. Ciecze jonowe są solami organicznymi, zwykle składającymi się z kationu organicznego i anionu nieorganicznego, które są ciekłe w temperaturze poniżej 100°C. Dzięki odpowiedniemu doborowi kationu i anionu można zmieniać ich właściwości fizyczne i chemiczne. Ciecze jonowe zostały uznane za związki przyjazne środowisku, alternatywne dla lotnych rozpuszczalników organicznych, a ich zastosowanie wzrosło w ciągu ostatniej dekady [7].

Głównym aspektem tej pracy było zastosowanie nanometrycznego tlenku cynku z zaszczerpioną na powierzchni cieczą jonową, jako aktywatora w procesie wulkanizacji

siarkowej kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) (o powszechnym zastosowaniu technologicznym). Miało to na celu opracowanie układu aktywującego wulkanizację o większej skuteczności działania niż stosowany tradycyjnie mikrometryczny ZnO. Ciecze jonowe zastosowano z uwagi na ich katalityczne działanie w reakcjach przebiegających na granicy faz oraz ze względu na możliwość poprawy stopnia zdyspergowania cząstek ZnO, co skutkowało powinno zwiększeniem efektywności wulkanizacji, a w konsekwencji skróceniem czasu i obniżeniem temperatury tego procesu.

2. Materiały i metodyka badawcza

W badaniach został zastosowany kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) KER 1500, firmy Synthos-Dwory, o zawartości styrenu 22-25% mas. Mieszanki kauczukowe usieciowano za pomocą siarki (Siarkopol, Tarnobrzeg) z użyciem 2-merkaptobenzotiazolu (MBT) i N-cykloheksylo-2-benzotiazolilodisulfenamidu (CBS), firmy Sigma Aldrich, w roli przyśpieszaczy. Mieszanki zostały napełnione sadzą N550 (dostawca Konimpex). Aktywatorem był nanometryczny tlenek cynku (nZnO), o wielkości cząstek 234 nm i powierzchni właściwej 42,5 m²/g (Qinetiq Limited) w układzie z następującymi cieczami jonowymi (producent Aldrich i IoLiTec): bromkiem didecyloдимetyloamoniowym (DDAB), bromkiem 1-decylo-3-metyloimidazoliowym (DMiBr), chlorkiem 1-decylo-3-metyloimidazoliowym (DMiCl).

Mieszanki elastomerowe o podanym składzie (Tabela 1) sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej o długości walców 330 mm i średnicy 140 mm. Szybkość obrotowa walca przedniego wynosiła 20 obr/min, frykcja 1,1, a średnia temperatura walców 40°C.

Tabela 1. Skład mieszanek elastomerowych SBR (phr – cz. wag./100 cz. wag. kauczuku)

Składniki [phr]	SBR 0	SBR 1-3	SBR 4-6	SBR 7-9
SBR	100	100	100	100
Siarka	2	2	2	2
CBS	1	1	1	1
MBT	1	1	1	1
Sadza N550	30	30	30	30
nZnO	3	3	-	-
Ciecz jonowa	-	1,5	-	-
nZnO modyfikowany cieczą jonową w rozpuszczalniku	-	-	3	5

Ciecz jonową z nZnO wprowadzano bezpośrednio do kauczuku (modyfikacja nZnO w masie) lub w postaci osadzonej na powierzchni ZnO (modyfikacja z rozpuszczalnika). Modyfikację nZnO w rozpuszczalniku przeprowadzono rozpuszczając 7,5 cz. wag. IL w 100

ml acetonu, następnie dodano 15,0 cz. wag. tlenku cynku, tak by całość tworzyła mętny roztwór. Mieszanina została wstawiona na 30 minut do myjki ultradźwiękowej (Bandelin Sonorex), a następnie pozostawiona na noc. Kolejnego dnia odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki (BUCHI), po czym otrzymaną pastę umieszczono w suszarce próżniowej i suszono przez 3 doby ($T=50^{\circ}\text{C}$).

Modyfikację nZnO w rozpuszczalniku przeprowadzono rozpuszczając 7,5 cz. wag. IL w 100 ml acetonu, następnie dodano 15,0 cz. wag. tlenku cynku, tak by całość tworzyła mętny roztwór. Mieszanina została wstawiona na 30 minut do myjki ultradźwiękowej (Bandelin Sonorex), a następnie pozostawiona na noc. Kolejnego dnia odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki (BUCHI), po czym otrzymaną pastę umieszczono w suszarce próżniowej i suszono przez 3 doby ($T=50^{\circ}\text{C}$).

Właściwości reometryczne mieszanek zostały wyznaczone zgodnie z normą PN-ISO 6502:2007 [8] przy użyciu reometru bezrotorowego D-RPA 3000 firmy MonTech. Pomiary wykonano w temperaturze 160°C ze stałą amplitudą i przy stałym odkształceniu ścinającym.

Różnicowy kalorymetr skaningowy DSC1 (Mettler Toledo) został wykorzystany do wyznaczenia zakresu temperatury wulkanizacji oraz jej efektu cieplnego (entalpii). Pomiar został wykonany w zakresie temperatury od -100 do $+250^{\circ}\text{C}$ z szybkością grzania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Mieszanki kauczukowe zostały zwulkanizowane za pomocą prasy hydraulicznej, ogrzewanej elektrycznie w temperaturze 160°C , pod ciśnieniem 15 MPa, w czasie wyznaczonym na podstawie pomiarów reometrycznych.

Zgodnie z normą PN-ISO 1817:2001 [9], metodą pęcznienia równowagowego z wykorzystaniem wzoru Flory'ego-Rehnera, określono gęstość usieciowania wulkanizatów [10], wykorzystując parametr oddziaływań elastomer – rozpuszczalnik, określony wzorem: $\mu=0,37+0,56V_r$, gdzie V_r – udział objętościowy elastomeru w spęcznionym żelu.

Badanie właściwości mechanicznych przy rozciąganiu wulkanizatów w kształcie wioselek typu w-3, zostało wykonane za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK 1435, zgodnie z normą PN-ISO 37:1998 [11].

Twardość materiałów w kształcie krążków oznaczono metodą Shore'a zgodnie z obowiązującą normą PN-EN 2430:1999 [12], za pomocą twardościomierza cyfrowego typu Shore'a firmy Zwick z głowicą do pomiaru twardości w skali Shore'a A.

Wulkanizaty zostały poddane procesowi starzenia termo-oksydacyjnego w temperaturze

100°C, w ciągu 7 dni. Po upływie tego czasu, ponownie zbadano gęstość usieciowania, właściwości mechaniczne i twardość wulkanizatów, a na podstawie zmian tych parametrów, określono współczynnik starzenia S , odpowiadający zmianom energii deformacji materiału na skutek starzenia (1).

$$S = \frac{(TS \cdot Eb)_{po\ starzeniu}}{(TS \cdot Eb)_{przed\ starzeniem}} \quad (1)$$

gdzie: TS - wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie [MPa], Eb - wydłużenie względne odcinka pomiarowego przy zerwaniu [%].

Za pomocą analizatora TGA/DSC1 (Mettler Toledo), skalibrowanego przy użyciu standardowych wzorców (ind, cynk) oznaczono stabilność termiczną wulkanizatów. Wulkanizaty ogrzewano z szybkością 10°C/min w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w zakresie temperatury 25-600°C, a następnie w atmosferze powietrza od 600°C do 900°C. Szybkość przepływu gazów wynosiła 50 ml/min.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Niezależnie od sposobu wprowadzania cieczy jonowej do kompozytów elastomerowych, bezpośrednio w masie elastomeru lub w postaci osadzonej na nZnO, ich dodatek powoduje znaczne skrócenie optymalnego czasu wulkanizacji t_{95} – o około 50% w porównaniu do mieszanki referencyjnej bez dodatku ILs. Skrócenie czasu wulkanizacji świadczy o katalitycznym wpływie cieczy jonowych na sieciowanie i jest kluczowe z technologicznego punktu widzenia. Można wywnioskować, iż zastosowanie cieczy jonowych i nanometrycznego tlenku cynku powinno zwiększyć wydajność sieciowania, a co za tym idzie gęstość usieciowania wulkanizatów SBR.

Przyrost momentu reometrycznego jest pośrednią miarą stopnia usieciowania elastomeru i zależy od struktury cieczy jonowej, a zwłaszcza rodzaju anionu. Ilość wprowadzonego nZnO (3 cz. wag. lub 5 cz. wag.) zmodyfikowanego w rozpuszczalniku cieczą jonową nie ma znaczącego wpływu na przyrost momentu reometrycznego w trakcie wulkanizacji w stosunku do mieszanki zawierającej nZnO bez cieczy jonowej. Podobny efekt daje zastosowanie nZnO zmodyfikowanego ILs bezpośrednio w masie elastomeru. Można natomiast zauważyć wpływ rodzaju cieczy jonowej na ten parametr. Mieszanki zawierające sól alkiloamoniową charakteryzują się nieco mniejszym przyrostem momentu reometrycznego w trakcie

wulkanizacji w stosunku do mieszanek z solami alkiloimidazoliowymi. Niewielkie różnice w przyroście momentu reometrycznego dla poszczególnych mieszanek mogą świadczyć o tym, iż posiadają one podobny stopień usieciowania.

Tabela 2. Właściwości reometryczne oraz gęstość usieciowania kompozytów SBR [t_{95} – optymalny czas wulkanizacji elastomeru, ΔM – przyrost momentu reometrycznego, V_e – gęstość usieciowania]

Mieszanki	t_{95} [min]	ΔM [dNm]	$v_e \cdot 10^{-4}$ [mol/cm ³]
nZnO	9	15,9	8,8
nZnO modyfikowany cieczą jonową w masie elastomeru			
nZnO/DDAB	5	12,8	10,9
nZnO/DmiBr	5	16,4	9,8
nZnO/DmiCl	4	15,7	9,7
3 g nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową w rozpuszczalniku			
nZnO/DDAB	5	13,9	10,0
nZnO/DmiBr	4	14,6	9,7
nZnO/DmiCl	4	14,6	10,4
5 g nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową w rozpuszczalniku			
nZnO/DDAB	8	12,9	9,6
nZnO/DmiBr	4	14,6	10,3
nZnO/DmiCl	4	15,0	10,0

W celu potwierdzenia katalitycznego wpływu cieczy jonowych na proces wulkanizacji została wyznaczona gęstość usieciowania wulkanizatów (Tabela 2). Zastosowanie nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową, bez względu na sposób modyfikacji, powoduje zwiększenie gęstości usieciowania w porównaniu z próbką referencyjną, co świadczy o tym, że ILS zwiększają wydajność wulkanizacji. Większy przyrost gęstości usieciowania można zaobserwować dla nZnO z cieczą jonową osadzoną na powierzchni, co może dodatkowo przeciwdziałać aglomeracji jego cząstek i tym samym zwiększać aktywność nZnO w procesie sieciowania.

Zastosowanie nowych aktywatorów wulkanizacji – nZnO zmodyfikowanego cieczami jonowymi w masie lub w rozpuszczalniku, wpływa na obniżenie temperatury początku wulkanizacji nawet o 10°C (Tabela 3). Układy te powodują także zredukowanie entalpii wulkanizacji nawet o 50% (w przypadku modyfikacji nZnO w masie elastomeru i w rozpuszczalniku przy zastosowaniu 3 cz. wag. zmodyfikowanego nZnO). Biorąc pod uwagę wpływ cieczy jonowych na czas, temperaturę i entalpię wulkanizacji, można stwierdzić, iż cieczy jonowe mają działanie katalityczne w procesie sieciowania SBR. Natomiast rodzaj cieczy jonowej nie wpływa na temperaturę i entalpię tego procesu.

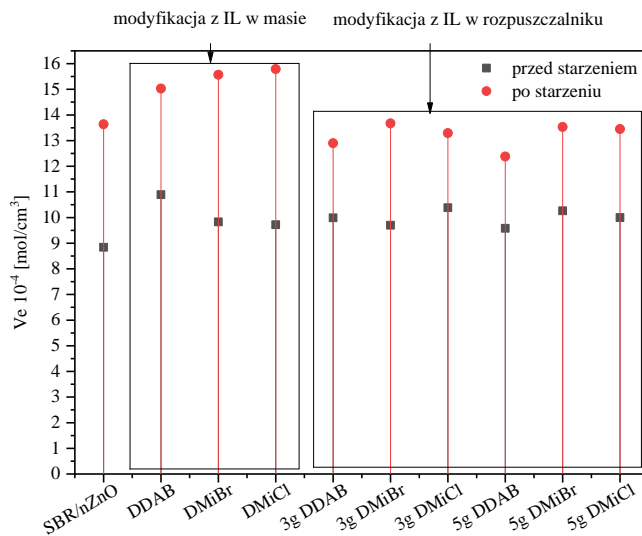
Tabela 3. Temperatura i entalpia wulkanizacji mieszanek SBR

Mieszanki	Temperatura wulkanizacji [°C]	Entalpia wulkanizacji [J/g]
nZnO	154-182	4,0
nZnO modyfikowany cieczą jonową w masie elastomeru		
nZnO/DDAB	144-168	2,8
nZnO/DmiBr	143-170	2,7
nZnO/DmiCl	148-172	2,3
3 g nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową w rozpuszczalniku		
nZnO/DDAB	144-168	3,4
nZnO/DmiBr	143-170	3,6
nZnO/DmiCl	148-172	3,5
5 g nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową w rozpuszczalniku		
nZnO/DDAB	146-172	2,8
nZnO/DmiBr	144-171	3,0
nZnO/DmiCl	145-170	2,7

Sposób modyfikacji nZnO i rodzaj cieczy jonowej wpływa na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów. Poprawę właściwości mechanicznych obserwuje się dla wulkanizatów zawierających nZnO zmodyfikowany w rozpuszczalniku solami alkiloimidazoliowymi (Tabela 4). Można sądzić, że jest to efekt poprawy stopnia zdyspergowania nZnO w elastomerze. Osadzenie cieczy jonowej na powierzchni nanocząstek przeciwdziała ich aglomeracji w ośrodku elastomerowym.

Tabela 4. Właściwości mechaniczne wulkanizatów i współczynnik starzenia kompozytów SBR (TS – wytrzymałość na rozciąganie, S – współczynnik starzenia)

Wulkanizaty	TS [MPa]	Twardość [°Sh A]	S [-]
nZnO	14,2	53	0,35
nZnO modyfikowany cieczą jonową w masie elastomeru			
nZnO/DDAB	12,1	56	0,46
nZnO/DmiBr	11,8	57	0,51
nZnO/DmiCl	13,0	55	0,45
3 g nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową w rozpuszczalniku			
nZnO/DDAB	10,0	56	0,37
nZnO/DmiBr	15,6	55	0,54
nZnO/DmiCl	15,8	56	0,49
5 g nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową w rozpuszczalniku			
nZnO/DDAB	9,1	54	0,42
nZnO/DmiBr	17,1	56	0,36
nZnO/DmiCl	16,9	56	0,38



Rys. 1. Wpływ starzenia na gęstość usieciowania wulkanizatów SBR.

Twardość wulkanizatów jest ważnym parametrem, który określa potencjalne zastosowania takiego materiału. Twardość badanych wulkanizatów wynosi około 53-57°ShA. Tak jak się spodziewano, ciecze jonowe nieznacznie zwiększają twardość kompozytów, ale sam sposób modyfikacji nimi nZnO nie ma istotnego wpływu na tę właściwość.

Zbadano również wpływ cieczy jonowych na odporność wulkanizatów na starzenie termooksydacyjne, w oparciu o zmiany ich właściwości mechanicznych i gęstości usieciowania. Miarą ilościową odporności wulkanizatów na starzenie jest współczynnik starzenia S, związany ze zmianą ich wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu. Wulkanizaty SBR są podatne na starzenie termooksydacyjne, o czym świadczy współczynnik starzenia S (około 0,35 dla wulkanizatu referencyjnego). Wartość tego współczynnika wynika z pogorszenia parametrów wytrzymałościowych. Zastosowanie nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową, szczególnie DMiBr zwiększa odporność SBR na starzenie termooksydacyjne (Tabela 4). Efekt ten jest widoczny przede wszystkim dla modyfikacji nZnO tą cieczą w masie elastomeru oraz dla wulkanizatów zawierających 3 cz. wag. nZnO zmodyfikowanego w rozpuszczalniku. Starzenie termooksydacyjne powoduje wyraźne zwiększenie gęstości usieciowania SBR (Rys. 1). Użycie nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową w rozpuszczalniku ograniczyło przyrost gęstości usieciowania wulkanizatów w stosunku do czystego nZnO, skutkując poprawą odporności na starzenie.

Wpływ układu aktywującego nZnO/ciecz jonowa na stabilność termiczną wulkanizatów SBR scharakteryzowano metodą TGA (Tabela 5). Rozkład termiczny wulkanizatów SBR jest

dwuetapowy. W pierwszym etapie, w gazie obojętnym następuje piroliza elastomeru oraz rozkład termiczny związków organicznych tj. przyśpieszaczy wulkanizacji i cieczy jonowych. Następnie po zmianie gazu reakcyjnego na powietrze zachodzi spalanie sadzy użytej jako napelniacz oraz spalanie pozostałości po pirolizie elastomeru. Rodzaj aktywatora wulkanizacji nie ma istotnego wpływu na wielkość poszczególnych ubytków masy. Natomiast wulkanizaty zawierające nZnO zmodyfikowany cieczami jonowymi wykazują niższą temperaturę początku rozkładu termicznego (T_{05}) w stosunku do wulkanizatu referencyjnego. Zmiana T_{05} jest najbardziej znacząca dla wulkanizatów z solą alkiloamoniową DDAB i wynosi 12-18°C. Nie obserwuje się jednak wpływu cieczy jonowych na T_{50} , a więc temperaturę pirolizy elastomeru, co może świadczyć o tym, że obniżenie stabilności termicznej wulkanizatów zawierających ciecze jonowe może wynikać z mniejszej niż elastomeru stabilności termicznej tych cieczy. Badane wulkanizaty są stabilne termicznie do temperatury powyżej 330°C.

Tabela 5. Stabilność termiczna wulkanizatów SBR (T_{05} – temperatura 5% zmiany masy, T_{50} – temperatura 50% zmiany masy, Δm – ubytek masy próbek)

Wulkanizaty	T_{05} [°C]	T_{50} [°C]	$\Delta m_{(25-600^{\circ}\text{C})}$ [%]	$\Delta m_{(600-900^{\circ}\text{C})}$ [%]	Pozostałość po pirolizie w 900°C [%]
nZnO	350	459	75,0	22,5	2,4
nZnO modyfikowany cieczą jonową w masie elastomeru					
nZnO/DDAB	332	457	75,5	22,3	2,2
nZnO/DmiBr	348	458	75,6	22,4	2,0
nZnO/DmiCl	358	459	74,9	22,3	2,9
3 g nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową w rozpuszczalniku					
nZnO/DDAB	337	459	74,7	23,9	1,4
nZnO/DmiBr	345	460	74,6	24,0	1,4
nZnO/DmiCl	342	460	74,9	23,9	1,3
5 g nZnO zmodyfikowanego cieczą jonową w rozpuszczalniku					
nZnO/DDAB	333	457	74,4	23,6	2,0
nZnO/DmiBr	348	457	74,5	23,9	1,6
nZnO/DmiCl	336	458	74,5	23,7	1,8

4. Wnioski

Tradycyjnie, jako aktywator wulkanizacji używany jest mikrometryczny ZnO w ilości 5 cz. wag. Zastąpienie standardowo wykorzystywanego aktywatora nanometrycznym ZnO pozwoliło na zmniejszenie jego zawartości w mieszankach SBR o ok. 50%. Zastosowanie nZnO zmodyfikowanego cieczami jonowymi nie wpłynęło znacząco na przyrost momentu reometrycznego w trakcie wulkanizacji oraz gęstość usieciowania wulkanizatów. Aplikacja nZnO zmodyfikowanego bromkiem lub chlorkiem alkiloimidazoliowym spowodowała

skrócenie optymalnego czasu wulkanizacji SBR nawet o połowę, względem próbki referencyjnej, a także obniżenie temperatury i entalpii wulkanizacji. Świadczy to o katalitycznym działaniu cieczy jonowych w procesie wulkanizacji siarkowej SBR, co jest korzystne z punktu widzenia technologicznego. Ponadto zastosowanie nZnO zmodyfikowanego cieczami jonowymi skutkowało niewielkim podwyższeniem twardości wulkanizatów oraz ich odporności na starzenie termo-oksydacyjne. Obniżeniu uległa natomiast temperatura rozkładu termicznego SBR. Sposób modyfikacji nZnO nie miał istotnego wpływu na jego aktywność w procesie wulkanizacji, ważniejszą rolę odgrywał rodzaj zastosowanej cieczy jonowej. Sole alkiloimidazoiowe wykazywały bardziej korzystny wpływ na przebieg wulkanizacji i właściwości wulkanizatów w stosunku do bromku alkiloamoniowego.

Literatura

- [1] Akiba M., Hashim A.S.: *Vulcanization and crosslinking in elastomers*, Progress in Polymer Science, **22**, 1997, str. 475 – 521.
- [2] Coran A.Y.: *Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A Review of the achievements*, Journal of Applied Polymer Science, **87**, 2003, str. 24 – 30.
- [3] Heideman G., Noordermeer J. W. M., Datta R. N., Van Baarle B.: *Effect of zinc complexes as activator for sulfur vulcanization in various rubbers*, Rubber Chemistry and Technology, **78**, 2005, str. 245 – 257.
- [4] Joseph A. M., George B., Madhusosaban K. N., Alex R.: *Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: process of vulcanization*, Rubber Science, **28**, 2015, str. 82 – 121.
- [5] Dyrektywa 2003/105/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2003 r. zmieniająca dyrektywę Rady 96/82/WE w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi (Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, 31.12.2003, L345/97).
- [6] Chapman A., Johnson T.: *The role of zinc in the vulcanization of styrene butadiene rubbers*, Kautschuk Gummi, Kunststoffe, **58**, 2005, str. 358 – 361.
- [7] Kubisa P.: *Perspektywy zastosowań cieczy jonowych w chemii polimerów*, Polimery, **7**, 2006, str. 485 – 490.
- [8] PN-ISO 6502:2007, *Guma - Poradnik stosowania wulkametrów*, 2007.
- [9] PN-ISO 1817:2001, *Guma - Oznaczanie odporności na działanie cieczy*, 2001.
- [10] Flory P.J., Rehner J.: *Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling*, Journal of Chemical Physics, **11**, 1943, str. 521 – 526.
- [11] PN-ISO 37:2007, *Guma i kauczuk termoplastyczny – Oznaczanie właściwości wytrzymałościowych przy rozciąganiu*, 2007.
- [12] PN-EN 2430:1999, *Lotnictwo i kosmonautyka – Guma z kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM/EPDM) - Twardość 70 IRHD*, 1999.