

Ali Vahidifar¹, Elnaz Esmizadeh¹, Denis Rodrigue*²

Wpływ kinetyki wulkanizacji z jednoczesnym spienianiem na rozwój morfologiczny pianek poliizoprenowych o zamkniętych komórkach

Pianki o zamkniętych komórkach oparte na kauczuku poliizoprenowym (IR) wytworzono przez formowanie tłoczne z zastosowaniem azodikarbonamidu (ADC), jako chemicznego poroforu. Zbadano wpływ temperatury przetwarzania na rozkład ADC oraz na wulkanizację IR z użyciem ADC i bez ADC, w celu określenia wpływu tego parametru na końcową morfologię pianki i właściwości mechaniczne. Badanie kinetyczne wykazało, że do interpretacji danych eksperymentalnych odpowiedni jest model autokatalityczny. Stwierdzono, że energia aktywacji rozkładu ADC ($E_a = 181,8$ kJ/mol) jest znacznie wyższa niż wulkanizacji IR bez ADC ($E_a = 79,6$ kJ/mol) lub z ADC ($E_a = 72,3$ kJ/mol). Wynika z tego, że wraz ze wzrostem temperatury, szybkość rozkładu ADC wzrasta bardziej niż szybkość wulkanizacji kauczuku, więc należy przeprowadzić optymalizację procesu. Zwiększenie temperatury ze 140 do 150°C zmniejszyło średni rozmiar komórek z 355 do 290 μm , zwiększając jednocześnie gęstość komórek z 73 do 118 komórek/ mm^3 . Dalszy wzrost temperatury doprowadził jednak, ze względu na równowagę pomiędzy koalescencją komórek a sieciowaniem, do zwiększenia rozmiaru komórek oraz niższej gęstości komórek. Dla zoptymalizowanej temperatury (150°C) pianki miały najwyższy moduł sprężystości przy ścisaniu oraz twardość.

Słowa kluczowe: poliizopren, pianka o zamkniętych komórkach, azodikarbonamid, kinetyka procesu.

Effect of the simultaneous curing and foaming kinetics on the morphology development of polyisoprene closed cell foams

Closed cell foams based on polyisoprene rubber (IR) were produced via compression molding using azodicarbonamide (ADC) as a chemical blowing agent. The effect of processing temperature on ADC decomposition, as well as IR curing with and without ADC were studied to determine the effect of this parameter on the final foam morphology and mechanical properties. The kinetic study showed that the autocatalytic model is appropriate to represent the experimental data. The activation energy for ADC decomposition ($E_a = 181.8$ kJ/mol) was found to be much higher than for IR curing without ($E_a = 79.6$ kJ/mol) or with ($E_a = 72.3$ kJ/mol) ADC. This indicates that with increasing temperature the rate of ADC decomposition accelerates faster than rubber vulcanization, so an optimization must be performed. For example, increasing the temperature from 140 to 150°C decreased the average cell size from 355 to 290 μm while increased the cell density from 73 to 118 cell/ mm^3 . But further temperature increase led to larger cell size and lower cell density because of a balance between cell coalescence and crosslinking. For the optimized temperature (150°C), the foams had the highest modulus of elasticity and hardness.

Keywords: Polyisoprene, closed cell foam, azodicarbonamide, process kinetics.

¹Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran, 5551761176

²Department of Chemical Engineering, Université Laval, Quebec, Canada, G1V 0A6

*e-mail: Denis.Rodrigue@gch.ulaval.ca
Tel.: +1-418-656-2903

Prof. Denis Rodrigue obtained a B.Sc. (1991) and a Ph.D. (1996) in chemical engineering from Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Canada) with a specialization in non-Newtonian fluid mechanics. In 1996 he moved to Université Laval (Quebec City, Canada) where he is now full professor. His main research areas are in the characterization and the modelling of the morphological / mechanical / thermal / rheological properties of polymer foams and composites based on thermoplastics and elastomers.

He is the co-editor of one journal: *Current Applied Polymer Science* and a member of the editorial board of three international journals: *Cellular Polymers*, *Journal of Cellular Plastics*, *Elastomery*.



1. Wstęp

Pianki lub gąbki elastomerowe mają wysoką elastyczność, małą wagę i niskie przewodnictwo cieplne przy niewielkim koszcie. Z tych powodów pianki z kauczuku naturalnego (NR) oraz pianki z kauczuków syntetycznych (np. butadienowo-styrenowego (SBR), etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM), silikonowego itp.) budzą znaczne zainteresowanie w zastosowaniach przemysłowych, w tym w zakresie izolacji termicznej i akustycznej, pływalności, łagodzenia skutków uderzenia, w opakowaniach, uszczelnieniach i zastosowaniach w motoryzacji [1]. Przetestowano szeroką gamę pianek gumowych opartych na różnych materiałach, takich jak kauczuk naturalny (NR) [2, 3], kauczuk silikonowy (VMQ) [4], EPDM [5, 6], kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR) [7], chlorowany kauczuk polietylenowy (CPE) [8], kauczuk chloroprenowy (CR) [9], SBR [10], elastomery termoplastyczne [11] i inne.

W przypadku pianek gumowych, wytwarzanych za pomocą chemicznego środka porotwórczego, kluczową rolę odgrywają dwa przeciwstawne mechanizmy, które kontrolują końcową morfologię komórki: termiczny rozkład poroforu chemicznego, jako siła napędowa spieniania i reakcja sieciowania stabilizująca morfologię [12]. Obie reakcje są bardzo złożone, obejmują różne etapy zachodzące jednocześnie podczas spieniania gumy. Proces ten można kontrolować przez staranny dobór warunków, takich jak temperatura, skład i stężenie składników, biorących udział w procesie spieniania i wulkanizacji [13]. Równowaga między kinetyką tych dwóch reakcji jest kluczowa dla kontrolowania końcowej morfologii pianki pod względem rozmiarów i gęstości komórek. Jeśli kauczuk ma małą szybkość wulkanizacji i nie został poddany wystarczającej obróbce wstępnej, to podczas rozkładu poroforu powstający gaz albo ucieknie z masy (niska wydajność), albo wygenerowane komórki zapadną się z powodu braku wytrzymałości materiału (pęknięcie ściany komórkowej). Z drugiej strony, jeśli szybkość wulkanizacji jest zbyt duża, uwolniony gaz nie będzie w stanie spenić gumy (wysoka lepkość i mała elastyczność), a otrzymane produkty, zawierające bardzo małą ilość drobnych komórek, będą miały dużą gęstość.

Związek między morfologią i właściwościami pianki a doborem składu lub zmiennymi procesowymi został szeroko przebadany w literaturze dla różnych układów, szczególnie dla pianek termoplastycznych [14, 15]. Jednak dane dotyczące wpływu warunków przetwarzania na kinetykę spieniania/wulkanizacji oraz zależności między tymi kinetykami a końcową morfologią pianki są nadal bardzo ograniczone [16]. Dostępne są badania dla różnych pianek gumowych, takich jak EPDM [17], NR [18], SBR [19] i MVQ [4], ale nie opisano jeszcze przygotowania i charakterystyki pianki poliizoprenowej (IR). Syntetyczny IR ma ogromne znaczenie ze względu na podobieństwo

1. Introduction

Elastomer foams or sponge have been shown to have outstanding properties such as high flexibility, low weight and low thermal conductivity, while having low cost. For these reasons, natural rubber (NR) foams and synthetic rubber foams (i.e. styrene-butadiene rubber (SBR), ethylene propylene diene (EPDM), silicon, etc.) have attracted significant interest from industrial applications including thermal and sound insulation, buoyancy, impact mitigation, packaging, gaskets and automotive [1]. A wide range of rubber foams have been studied based on different materials like natural rubber (NR) [2, 3], silicon rubber [4], EPDM [5, 6], acrylonitrile butadiene rubber (NBR) [7], chlorinated polyethylene rubber (CPE) [8], chloroprene rubber (CR) [9], SBR [10], thermoplastic elastomer [11] and so on.

For rubber foams produced using a chemical blowing agent two counteracting mechanisms are playing a key role to control the final cell morphology: the thermal decomposition of the chemical blowing agent as the driving force for foaming and the crosslinking reaction between the rubber molecules to stabilize the morphology [12]. But both reactions are known to be very complex reactions involving different steps taking place simultaneously during the rubber foaming process. These reactions can be controlled by careful selection of the processing conditions such as temperature, formulation (concentrations) and the components (molecules) involved in the blowing and curing system [13]. As mentioned above, a balance between the kinetics of these two reactions is crucial to control the final foam morphology in terms of cell size and cell density. For example, if the rubber has slow curing rate and has not experienced sufficient pre-curing when the blowing agent decomposition (start to release the gas), the gas would either escape from the mass (low efficiency) or the generated cells will collapse due to a lack of strength of the material (cell wall rupture). On the other hand, if the curing rate is too fast, the released gas will be unable to expand the "hard" rubber (high viscosity and elasticity), and the resultant products will be very dense containing a very low number of small cells.

The relation between foam morphology or foam properties and formulation or process variables has been widely studied in the literature for different systems, especially for thermoplastics foams [14, 15]. But investigations related to the effect of processing conditions on the foaming/curing kinetics and the relations between these kinetics and the final foam morphology are still very limited [16]. For example, studies are available for different rubber foam such as EPDM [17], NR [18], SBR [19], and silicone [4], but preparation and characterization of polyisoprene rubber (IR) foam has not been reported yet. Actually,

strukturalne z NR, przy jednoczesnym braku zanieczyszczeń takich jak białka, kwasy tłuszczowe, sprzężone lipidy fosforylowe i składniki żelowe [20].

Głównym celem tej pracy jest określenie wpływu temperatury na kinetykę wulkanizacji kauczuku i rozkładu poroforu oraz optymalizację końcowej morfologii pianki pod względem wielkości komórki i gęstości komórek. Wyniki są uzupełnione właściwościami mechanicznymi pianek IR.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Kauczuk poliizoprenowy (IR) Nipol IR-2200 otrzymano od firmy Zeon Corporation (Japonia). Siarka, olej przetwórczy, tlenek cynku, kwas stearynowy i disiarczek merkaptobenzotiazolu (MBTS) były jakości handlowej (Sigma Aldrich, Kanada). Chemiczny środek porotwórczy – azodikarbonamid (ADC), Celogen 754A – został dostarczony przez ChemPoint, USA.

2.2. Mieszanie i przygotowanie pianki

Do wykonania mieszanek IR wykorzystano laboratoryjny mieszalnik wewnętrzny (Haake Büchler), pracujący w temperaturze 60°C. Mieszanie przeprowadzono w dwóch etapach. Najpierw mastykowano IR przez 3 min. Następnie dodano pozostałe składniki i mieszano przez 3 min. Skład mieszanek podano w Tabeli 1.

Aby przygotować pianki (gęstość docelowa 0,4 g/cm³ lub $\rho_{foam} = 0,4$), 5 g mieszanki (o gęstości 1,07 g/cm³ lub $\rho_{bulk} = 1,07$) umieszczono w cylindrycznej formie

synthetic IR is of great importance because of its structural similarity with NR but lacking some impurities such as proteins, fatty acids, conjugated phosphoid-lipids, and gel components [20].

So, the main objective of this work is to determine of the effect of temperature on the rubber curing and blowing agent decomposition kinetics, and to optimize the final foam morphology in terms of cell size and cell density. The results are completed with mechanical properties of these IR rubber foams.

2. Experimental

2.1. Materials

Polyisoprene rubber (IR) Nipol IR-2200 was obtained from Zeon Corporation (Japan). Sulfur, processing oil, zinc oxide, stearic acid, and mercaptobenzothiazole disulfide (MBTS) were all of commercial grades (Sigma Aldrich, Canada). The chemical blowing agent, azodicarbonamide (ADC) grade Celogen 754A, was provided by ChemPoint, USA.

2.2. Compounding and foam preparation

A laboratory internal mixer (Haake Büchler) was operated at 60°C to compound the IR formulations according to Table 1. Compounding was accomplished via two steps. Firstly, the IR was masticated for 3 min. Then, all the components were added to the masticated IR and mixed for 3 min.

Table 1. Formulation of IR rubber compound

Tabela 1. Skład mieszanek gumy IR

Sample Próbka	IR with ADC IR z ADC	IR without ADC IR bez ADC
IR	100*	100
Sulphur Siarka	2,5	2,5
ZnO	4	4
Stearic acid Kwas stearynowy	1,5	1,5
Oil Olej	2	2
MBTS	2	2
ADC	4	0
Carbon black Sadza	30	30

*All data are given in phr/Wszystkie dane w phr

(średnica 20 mm, długość 40 mm). W celu spieniania, mieszanki poddawano kompresji w różnych temperaturach (140–170°C) pod ciśnieniem 50 kPa przez 30 minut, stosując elektrycznie ogrzewaną prasę do formowania tłocznego (Carver). Następnie formę ochładzano do temperatury pokojowej, stosując wymuszony obieg powietrza, w celu ustabilizowania struktury komórkowej. Na koniec formę otwierano, a próbki formowane przez prasowanie kondycjonowano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny (relaksacja/stabilizacja) przed testowaniem.

2.3. Metodyka badań

Kinetykę wulkanizacji IR i rozkładu ADC oceniano za pomocą reometru z tarczą oscylacyjną (ARES firmy TA Instruments) i analizy termogravimetrycznej (TGA) (Q5000IR również z TA Instruments) w różnych temperaturach (140, 145, 150, 160 i 170°C). Wszystkie testy prowadzono w atmosferze azotu. W celu analizy mikrostruktury pianki wykonano zdjęcia przy różnych powiększeniach za pomocą stereoskopowego mikroskopu optycznego (Olympus, model SZ-PT). Do obliczenia wielkości komórki i rozkładu wielkości komórki, a także gęstości komórek użyto oprogramowania do analizy obrazu ImageJ. Aby zbadać wpływ temperatury spieniania na właściwości mechaniczne pianek IR, przeprowadzono test ściskania za pomocą RSA3 (TA Instruments) zgodnie z normą ASTM D412. Na koniec zmierzono twardość (Shore A) za pomocą przyrządu PTC Instruments Model 306L zgodnie z normą ASTM D2240. We wszystkich przypadkach przetestowano pięć próbek, a pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Zachowanie podczas wulkanizacji i degradacji

Przebieg wulkanizacji kauczuku IR z ADC / bez ADC w różnych temperaturach (140–170°C) przedstawiono na Rys. 1. Wpływ temperatury na charakterystykę wulkanizacji wyrażono za pomocą czasu wygrzewania (t_s) i optymalnego czasu sieciowania (t_{opt}); momentu obrotowego, obejmującego początkowy moment obrotowy (M_i), najwyższy moment obrotowy (M_u) i ich różnicę ($\Delta M = M_u - M_i$); a także wskaźnika szybkości wulkanizacji (CRI), których wartości podano w Tabeli 2. Wartości t_s i t_{90} są czasami niezbędnymi do osiągnięcia 5% i 90% maksymalnego momentu obrotowego. Te właściwości wulkanizacji pośrednio korelują z gęstością usieciowania gumy w niespionych próbkach [21, 22], podczas gdy wartości dla pianek gumowych są związane nie tylko z sieciowaniem gumy, lecz także z rozkładem ADC i mor-

To prepare the foams (target density of 0.4 g/cm³ or $\rho_{foam} = 0.4$), 5 g of each compound (with a density of 1.07 g/cm³ or $\rho_{bulk} = 1.07$) was placed in a cylindrical mold (20 mm diameter and 40 mm length). For foaming, the compounds were compressed at different temperature (140–170°C) and 50 kPa for 30 min using an electrically heated compression molding press (Carver). Then, the mold was cooled down to room temperature using forced air flow to stabilize the cell structure. Finally, the mold was opened, and the compression molded samples were kept at room temperature for 24 h (relaxation/stabilization) before testing.

2.3. Characterization

The IR curing kinetics and ADC decomposition behavior were assessed using an oscillating disc rheometer (ARES from TA Instruments) and thermogravimetric analysis (TGA) (Q5000IR from TA Instruments) at different temperatures (140, 145, 150, 160 and 170°C). All the tests were performed under a nitrogen atmosphere. To analyze the foam microstructure, images were taken at different magnifications using an optical stereomicroscope (Olympus, Model: SZ-PT). The image analysis software ImageJ was used to calculate the cell size and the cell size distribution, as well as the cell density. To study the effect of foaming temperature on the IR foams mechanical properties, compression testing was performed using a RSA3 (TA instruments) according to ASTM D412. Finally, the hardness (Shore A) was measured by a PTC Instruments Model 306L according to ASTM D2240. In all cases, five samples were tested, and the measurements were characterized at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Curing and degradation behavior

The vulcanization behavior of IR rubber with/without ADC at different temperatures (140–170°C) is illustrated in Fig. 1. The effect of temperature on the curing characteristics, expressed in terms of time: scorch time (t_s) and optimum cure time (t_{opt}); torque including initial torque (M_i), ultimate torque (M_u) and their difference ($\Delta M = M_u - M_i$); as well as the cure rate index (CRI), are reported in Table 2. The values for t_s and t_{90} are the time necessary to reach 5% and 90% of the maximum torque (M_{90}). These curing characteristics indirectly correlate to the rubber crosslink density in un-foamed specimens [21, 22], while the values for the rubber foams are not only related to rubber crosslinking but also to ADC decomposition and foam morphology [13]. The values

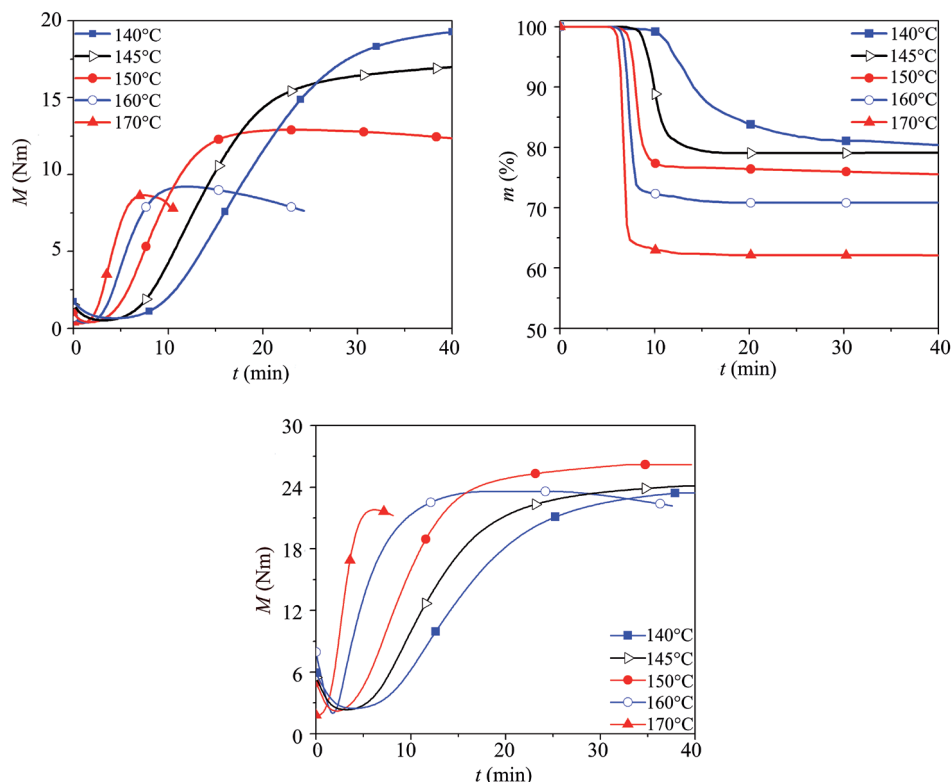


Fig. 1. a) Curing behavior of IR foam, b) ADC decomposition, c) IR curing at different temperatures
Rys. 1. a) Siecowanie pianki IR, b) rozkład ADC, c) wulkanizacja IR w różnych temperaturach

Table 2. Curing properties of IR compounds and ADC decomposition

Tabela 2. Właściwości utwardzania mieszanek IR i rozkładu ADC

Sample	T (°C)	M_i (Nm)	t_s (min)	M_{50} (Nm)	t_{50} (min)	M_{90} (Nm)	t_{90} (min)	α_{Max} (%)	CRI (100%/min)
IR with ADC IR z ADC	140	0,65	9,40	10,5	18,9	18,3	31,6	46,8	4,5
	145	0,52	6,91	8,86	13,8	15,6	23,8	42,2	5,9
	150	0,41	4,08	6,71	9,01	11,7	15,7	40	8,1
	160	0,36	2,85	4,81	5,42	8,3	9,9	35,1	14,5
	170	0,32	2,02	4,45	3,88	7,8	5,6	33,6	27,9
IR without ADC IR bez ADC	140	1,92	7,14	10,6	14,9	17,2	26,0	47,6	5,3
	145	1,81	5,89	10,6	11,9	17,8	21,9	42,7	6,2
	150	1,75	4,18	11,4	8,5	19,2	14,1	37	10,3
	160	1,62	2,37	10,4	4,9	17,3	8,8	34,1	16,1
	170	1,43	1,14	9,56	2,8	16,1	4,3	33	31,6
ADC decomposition Rozkład ADC	T (°C)	m_i (%)	t_s (min)	m_{50} (%)	t_{50} (min)	m_{∞} (%)	t_{90} (min)	α_{Max} (%)	CRI (100%/min)
	140	100	10,2	90,3	14,1	80,5	24,0	50,2	7,3
	145	100	8,5	89,6	10,1	79,2	12,4	44,9	25,6
	150	100	7,1	87,8	8,2	75,6	9,5	42,8	41,1
	160	100	6,6	85,5	7,4	71,0	8,3	41,4	58,8
170	100	6,1	81,0	6,8	62,0	7,2	36,7	86,9	

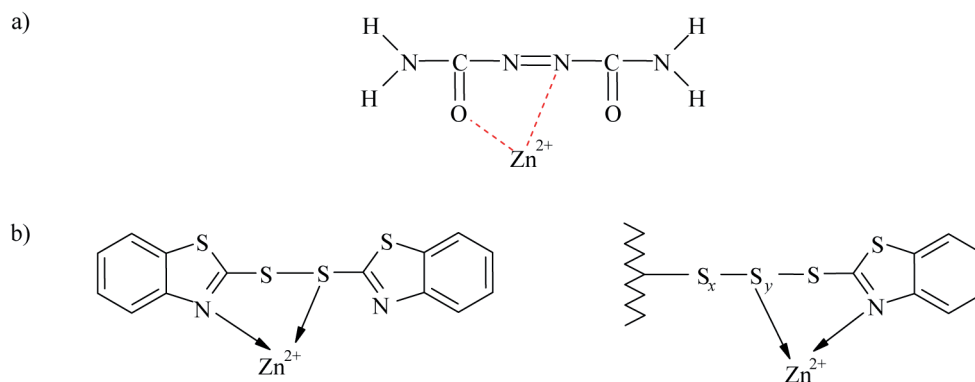


Fig. 2. Reaction scheme of ZnO activation on: a) ADC decomposition, b) IR curing
Rys. 2. Schemat reakcji aktywacji ZnO dla: a) rozkładu ADC, b) wulkanizacji IR

fologią pianki [13]. Wartości (M_{90}) i CRI można obliczyć za pomocą równania (1) [22] oraz równania (2) [23]:

$$M_{90} = M_i - 0.9 \cdot (M_u - M_i) \quad (1)$$

$$CRI = \frac{100}{t_{opt} - t_s} \quad (2)$$

Wartości M_i dla IR bez ADC i z ADC zmniejszyły się wraz ze wzrostem temperatury wulkanizacji, ponieważ wyższe temperatury ułatwiają ruchliwość łańcucha, zmniejszając lepkość mieszanki. Dla badanego zakresu temperatury, M_i bez ADC jest wyższa niż z ADC, co wskazuje, że obecność chemicznego środka porotwórczego jeszcze bardziej zmniejszyła lepkość mieszanki ze względu na jego małą masę cząsteczkową (116 g/mol) i egzotermiczną naturę rozkładu. Stwierdzono również, że M_u i ΔM mieszanek IR z ADC zmniejszyły się wraz ze wzrostem temperatury od 140 do 170°C, co było związane z większą objętością generowanych pęcherzyków lub większą ilością gazu uwalnianego podczas testów w wyższej temperaturze. Związane z czasem parametry wulkanizacji mieszanek IR bez ADC wykazały maksimum przy 150°C. Zwiększenie M_u i ΔM wraz ze wzrostem temperatury od 140 do 150°C wiąże się z większą liczbą generowanych wiązań poprzecznych (wysoka gęstość usieciowania), podczas gdy spadek M_u i ΔM w temperaturze powyżej 150°C jest związany z rewersją lub rozpadem wiązań poprzecznych w podwyższonej temperaturze [24]. Ostateczne wyniki pokazały, że szybkość wulkanizacji IR bez ADC była większa niż z ADC. Ta obserwacja może być powiązana z trzema głównymi powodami. Po pierwsze, pęcherzyki wytworzone w mieszanke działają jako izolatory cieplne (niskie przeniesienie ciepła), zmniejszając szybkość reakcji i zwiększając tym samym czas reakcji. Po drugie, ZnO pełni funkcję aktywacyjną zarówno przy rozkładzie ADC [25], jak i wulkanizacji IR [26, 27], jak przedstawiono na Rys. 2. Konkurencja o ZnO między obydwojma reakcjami prowadzi do częściowego uczestnictwa tego związku w każdej z nich, co skutkuje

for (M_{90}) and CRI can be calculated using Equation (1) [22] and Equation (2) [23], respectively, as:

$$M_{90} = M_i - 0.9 \cdot (M_u - M_i) \quad (1)$$

$$CRI = \frac{100}{t_{opt} - t_s} \quad (2)$$

The M_i values for IR without and with ADC decreased with curing temperature as higher temperatures facilitate chain mobility decreasing the compound viscosity. For the range of temperature studied, M_i without ADC is higher than with ADC, indicative that the presence of the chemical blowing agent decreased even more the compound viscosity due to its low molecular weight (116 g/mol) and the exothermic nature of its decomposition. It was also found that M_u and ΔM of IR with ADC continuously decreased with increasing temperature from 140 to 170°C, also related to the higher volume of bubbles generated or more gas released during the tests at higher temperature. Torque-related curing parameters of IR compounds without ADC showed a maximum at 150°C. Increasing M_u and ΔM with increasing temperature from 140 to 150°C is related to more crosslinks generation (high crosslink density), while the decreasing trends above 150°C is related to reversion or crosslink breakup at elevated temperatures [24]. Finally, the results showed that the IR curing rates without ADC were faster than with ADC; i.e. shorter curing time when ADC was absent. This observation can be related to three main reasons. Firstly, the bubbles generated in the compounds are acting as heat insulators (low heat transfer) decreasing the reaction rate subsequently increasing the reaction time. Secondly, ZnO has an activation role on both ADC decomposition [25] and IR curing [26, 27] as reported in Fig. 2. ZnO activity competition between both reactions leads to a partial participation in

szybszym zmniejszeniu efektywności ZnO w wulkanizacji gumy i w konsekwencji wydłużeniem czasu sieciowania. Po trzecie, produkty rozkładu ADC mogą mieć pewien wpływ na wulkanizację IR, co wymagałoby dalszych badań. Aby uzyskać bardziej szczegółowe informacje na temat sieciowania spienionych kauczuków, w porównaniu do ich niespienianych odpowiedników, przebieg rozkładu ADC zbadano przy użyciu TGA dla tych samych temperatur (140–170°C). Wyniki przedstawione na Rys. 1c i w Tabeli 2 pokazują, że gdy temperatura wzrasta od 140 do 170°C, rozkład ADC wzrasta z 20 do 40% wagowych, co prowadzi do znacznego wzrostu ilości uwolnionego gazu i tworzenia się pęcherzyków. Wyniki te pokazują również, że czas rozkładu ADC i czas wulkanizacji IR są bardzo zbliżone i należy starannie dobrać parametry procesu w celu zoptymalizowania końcowych właściwości pianki.

3.2. Kinetyka sieciowania izotermicznego

Konkurencja pomiędzy kinetyką wulkanizacji IR a kinetyką rozkładu ADC jest kluczowym parametrem wpływającym na właściwości i morfologię pianek [16]. Aby lepiej zrozumieć występujące zjawiska, zbadano

each reaction resulting in a faster decrease of ZnO efficiency on rubber curing and consequently increasing the curing time (lower cure rate). Thirdly, ADC decomposition products may have some effects on IR curing and this would need more investigations. To get more detailed information on the curing of the foamed rubber compared to their un-foamed counterparts, the ADC decomposition behavior was studied using TGA for the same temperatures (140 to 170°C). The results presented in Fig. 1c and Table 2 show that when the temperature increases from 140 to 170°C, ADC decomposition increases from 20 to 40 wt.% which clearly lead to a significant increase in the amount of released gas or bubble formation. These results also show that the ADC decomposition time and IR curing time are very close to each other and a careful selection must be made to optimize the final foam properties.

3.2. Isothermal cure kinetics

As mentioned above, the competition between IR curing and ADC decomposition kinetics is a key parameter controlling the rubber foams properties and morphology [16]. To better understand the phenomena

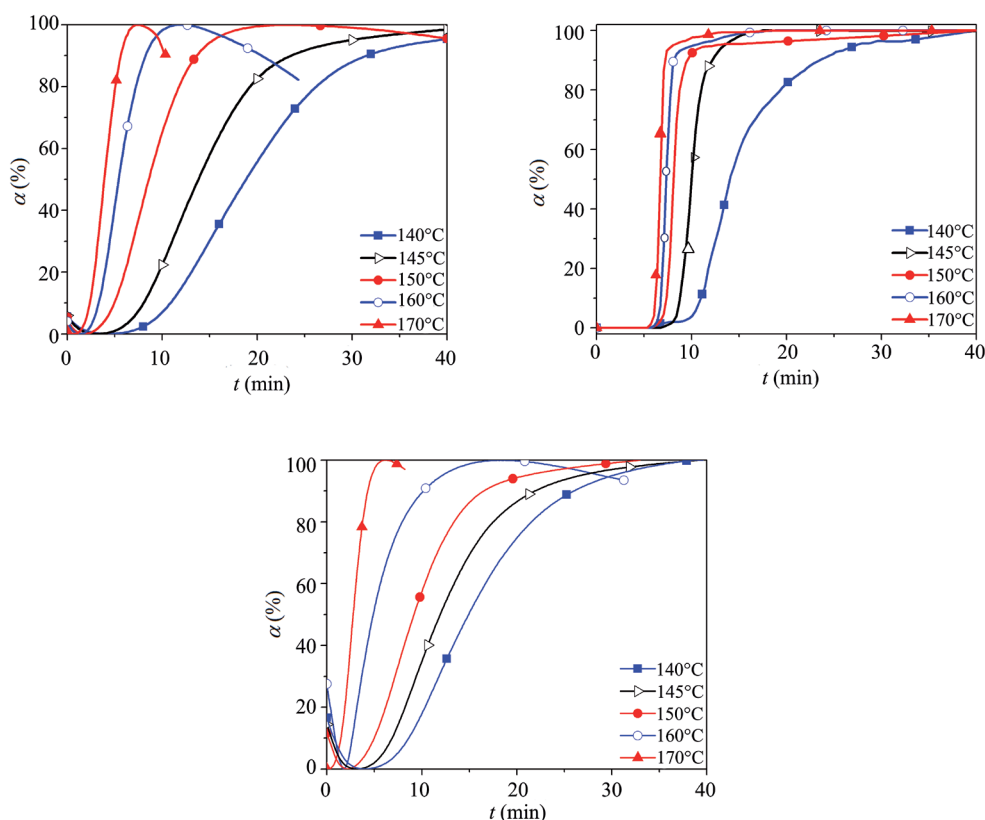


Fig. 3. Degree of conversion for: a) IR foam curing, b) ADC decomposition, c) IR curing at different temperatures

Rys. 3. Stopień konwersji dla: a) sieciowania pianki IR, b) rozkładu ADC, c) wulkanizacji IR w różnych temperaturach

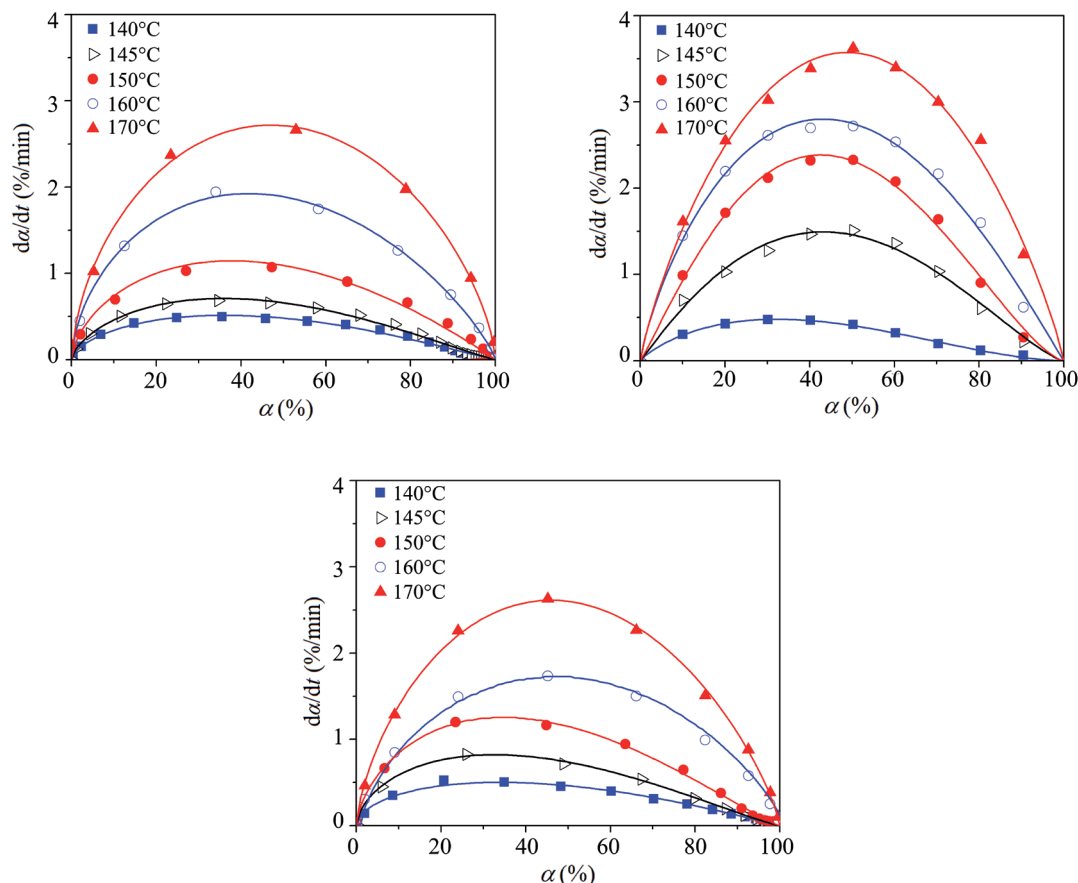


Fig. 4. Reaction rate as a function of conversion for: a) IR foam curing, b) ADC decomposition, c) IR curing at different temperatures
Rys. 4. Szybkość reakcji w funkcji konwersji dla: a) sieciowania pianki IR, b) rozkładu ADC, c) wulkanizacji IR w różnych temperaturach

izotermiczną kinetykę degradacji ADC i sieciowania IR z ADC / bez ADC. Stopień wulkanizacji (α_v) i poziom rozkładu (α_D) można obliczyć jako [28]:

$$\alpha(t) = \frac{M_t - M_i}{M_u - M_i} \quad (3)$$

gdzie M_t , M_i i M_u są odpowiednio, momentem obrotowym w chwili t , początkowym momentem obrotowym i maksymalnym momentem obrotowym. W przypadku dekompozycji ADC parametr M jest związany z masą.

Typowe przebiegi krzywej wulkanizacji IR i rozkładu ADC przedstawiono na Rys. 3. Można zauważyć, że wyższe szybkości reakcji uzyskano przez wzrost temperatury, podczas gdy zmiany zależały nie tylko od temperatury, lecz także od chemicznej charakterystyki składników. W rzeczywistości rozkład ADC jest znacznie bardziej wrażliwy na temperaturę niż sieciowanie IR. Jak pokazano na Rys. 3, w temperaturze 140°C czas rozkładu ADC wynosi 25 minut, natomiast czas wulkanizacji IR z ADC i bez ADC wynosi odpowiednio 32 minuty i 28 minut. W temperaturze 160°C wartości te zmniejszyły się odpowiednio do 8,4 min, 10,9 min i 10,2 min.

involved, isothermal kinetics of ADC degradation and IR curing with/without ADC were studied. Firstly, the degree of cure (vulcanization) (α_v) and level of decomposition (α_D) can be calculated as [28]:

$$\alpha(t) = \frac{M_t - M_i}{M_u - M_i} \quad (3)$$

where M_t , M_i and M_u are the torque at time t , the initial torque and the ultimate torque, respectively. For ADC decomposition, the parameter “ M ” is associated to mass.

Typical evolution curves for the IR curing reaction degree and ADC degradation are presented in Fig. 3. Higher reaction rates were obtained by increasing temperature, while variation not only depended on temperature, but also on the chemical feature of the components. ADC decomposition is far more sensitive to the temperature than IR curing. As shown in Fig. 3, at 140°C, the decomposition time for ADC is 25 min, while the IR curing time with or without ADC are 32 min and 28 min, respectively. At 160°C, these values decreased to 8.4 min, 10.9 min and 10.2 min, respectively.

Szybkość reakcji ($d\alpha/dt$) rozkładu ADC i sieciowania IR zależy również od temperatury i może być zapisana jako:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (4)$$

gdzie t jest czasem reakcji, $K(T)$ jest funkcją temperatury, a $f(\alpha)$ jest funkcją stanu konwersji reakcji. Ta ostatnia może przybierać różne formy w zależności od mechanizmu reakcji. Na Rysunku 4 przedstawiono krzywe szybkości reakcji jako funkcje stopnia reakcji lub stanu konwersji. Dla wszystkich reakcji maksimum krzywej wzrastało wraz ze wzrostem temperatury, wskazując, że szybkość reakcji jest większa w wyższej temperaturze. W przypadku wulkanizacji IR maksymalna szybkość konwersji ($d\alpha/dt$) występuje w zakresie $\alpha_{\max} = 47\%$ (przy $T = 140^\circ\text{C}$) do $\alpha_{\max} = 33\%$ (w $T = 170^\circ\text{C}$) z ADC lub bez, podczas gdy poziom rozkładu ADC osiągał odpowiednio 50% i 36%. W tych samych warunkach stosunek ($d\alpha/dt$) dla rozkładu ADC jest wyższy niż dla wulkanizacji IR. Szybkość konwersji jest bliska zeru zarówno na początku, jak i na końcu tych trzech reakcji, dlatego zastosowano model opisujący autokatalityczny proces sieciowania zgodnie z równaniami Šestáka–Berggrena [29]. Można to zapisać jako:

$$f(\alpha) = a^m(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

The reaction rate ($d\alpha/dt$) for ADC decomposition and IR curing also depends on temperature and can be written as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (4)$$

where t is the reaction time, $K(T)$ is a function of temperature and $f(\alpha)$ is a function of the reaction conversion state. The latter may take different forms based on the reaction mechanisms. Figure 4 presents the reaction rate curves as a function of the degree of reaction or conversion state. For all the reactions, the curve maximum increased with increasing temperature indicating that the reaction rate is faster at higher temperature. For IR curing, the maximum rate of conversion ($d\alpha/dt$) occurs in a range of $\alpha_{\max} = 47\%$ (at $T = 140^\circ\text{C}$) to $\alpha_{\max} = 33\%$ (at $T = 170^\circ\text{C}$) with or without ADC, while they were 50% and 36% in ADC decomposition, respectively. Under the same conditions, ($d\alpha/dt$) for ADC decomposition is higher than for IR vulcanization. Since the rate of conversion is close to zero at both the beginning and the end of these three reactions, the autocatalytic reactions, according to the Šesták-Berggren equations, seem to be appropriate for kinetic modeling [29]. This can be written as:

$$f(\alpha) = a^m(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Table 3. Reaction parameters for IR curing and ADC decomposition

Tabela 3. Parametry reakcji wulkanizacji IR i rozkładu ADC

Samples Próbki	T ($^\circ\text{C}$)	K	m	n	R^2	k_0	E_a (kJ/mol)	R^2
IR with ADC IR z ADC	140	0,167	0,61	1,09	0,990	15,35	72,63	0,971
	145	0,245	0,64	1,15	0,993			
	150	0,310	0,59	0,86	0,999			
	160	0,538	0,59	0,82	0,997			
	170	0,699	0,60	0,67	0,998			
IR without ADC IR bez ADC	140	0,0019	0,53	1,04	0,991	16,75	79,32	0,970
	145	0,0027	0,58	1,19	0,996			
	150	0,0035	0,62	1,17	0,996			
	160	0,0048	0,40	1,20	0,983			
	170	0,0101	0,68	0,80	0,998			
ADC decomposition Rozkład ADC	140	1,31	0,84	1,76	0,993	53,24	181,88	0,998
	145	4,17	1,05	1,38	0,985			
	150	7,57	1,11	1,50	0,994			
	160	5,34	0,80	1,06	0,990			
	170	6,35	0,85	0,89	0,982			

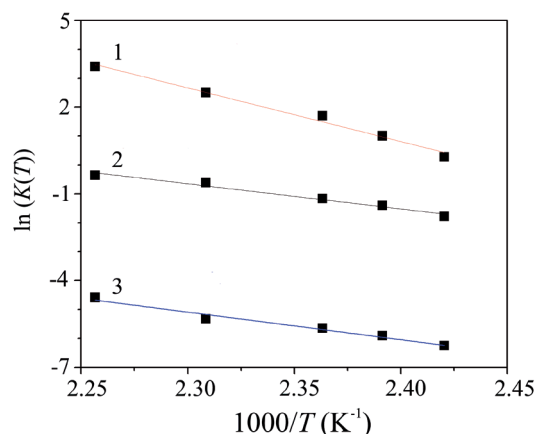


Fig. 5. Arrhenius plot of ADC decomposition (1) and the foamed (2)/un-foamed (3) IR curing reaction
Rys. 5. Wykres Arrheniusa reakcji rozkładu ADC (1) i wulkanizacji spienionego (2)/niespienionego (3) IR

Przez podstawienie równania (5) do równania (4) otrzymujemy:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (6)$$

Parametry kinetyczne m , n i $K(T)$ dla każdej reakcji obliczono, dopasowując dane eksperymentalne (Rys. 4), a wyniki przedstawiono w Tabeli 3. Ponadto funkcja $K(T)$ może być dobrze odwzorowana za pomocą równania Arrheniusa jako:

$$K(T) = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (7)$$

które można zlinearyzować do:

$$\ln K(T) = \ln A - E_a/(RT) \quad (8)$$

gdzie A jest stałą Arrheniusa, E_a jest energią aktywacji, R jest stałą gazową, a T jest temperaturą absolutną. Zgodnie z równaniem (8), energię aktywacji E_a i A można uzyskać z kąta nachylenia i punktu przecięcia wykresu $\ln K(T)$ w funkcji $1/T$, jak pokazano na Rys. 5, z wartościami przedstawionymi w Tabeli 3. Wyniki pokazują, że E_a dla rozkładu ADC jest znacznie wyższa niż dla wulkanizacji IR, co wskazuje, że wraz ze wzrostem temperatury rozkład ADC przyspiesza szybciej niż wulkanizowanie IR z ADC lub bez.

3.3. Morfologia pianki

Na Rysunku 6 przedstawiono zdjęcia pianek IR otrzymanych w różnych temperaturach. Po lewej widać, że zwiększenie temperatury ze 140 do 150°C zwiększy-

So, a combination of Equations (4) and (5) gives:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (6)$$

The kinetic parameters m , n , and $K(T)$ of each individual reaction were calculated by fitting the Table 3. Furthermore, the $K(T)$ function can experimental data (Fig. 4) and the results are reported in be well represented by an Arrhenius equation as:

$$K(T) = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (7)$$

which can be linearized as:

$$\ln K(T) = \ln A - E_a/(RT) \quad (8)$$

where A is the Arrhenius constant, E_a is the activation energy, R is the universal gas constant and T is the absolute temperature. According to Equation (8), the activation energy E_a and A can be obtained from the slope and intercept of the plot of $\ln K(T)$ as a function of $1/T$ as shown in Fig. 5 with the values listed in Table 3. The results show that E_a for ADC decomposition is much higher than for IR curing, which indicates that with increasing temperature ADC decomposition accelerates more rapidly than IR vulcanizing with or without ADC.

3.3. Foam morphology

Figure 6a presents typical images of the IR foams produced at different temperatures. Increasing the temperature from 140 to 150°C increased the cell

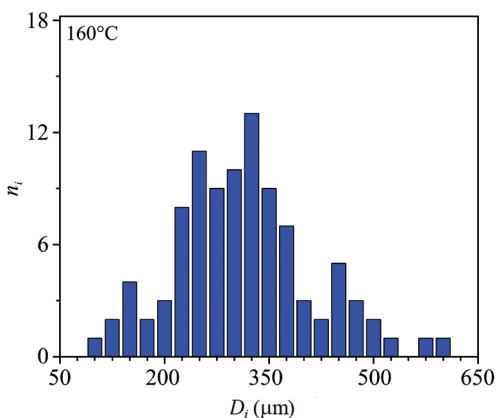
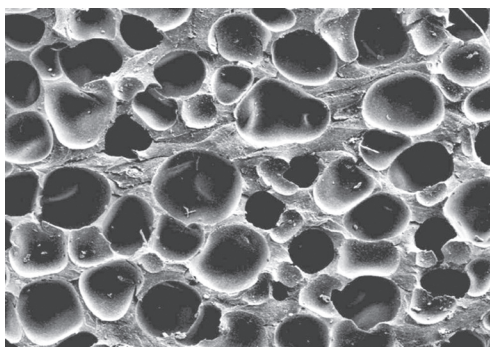
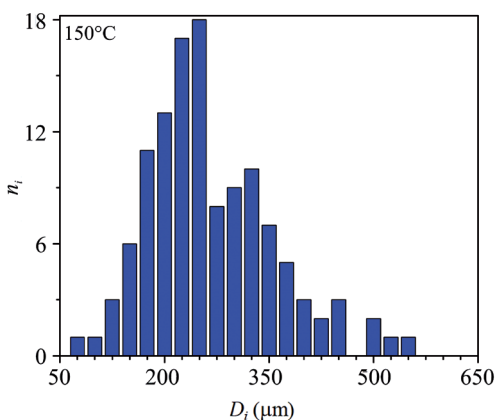
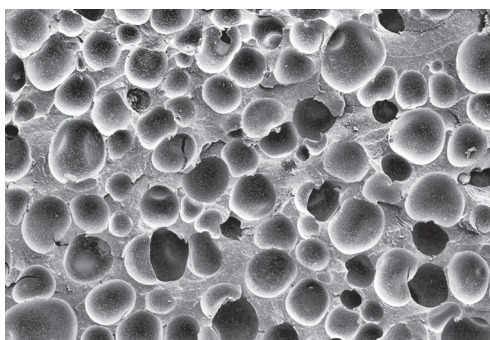
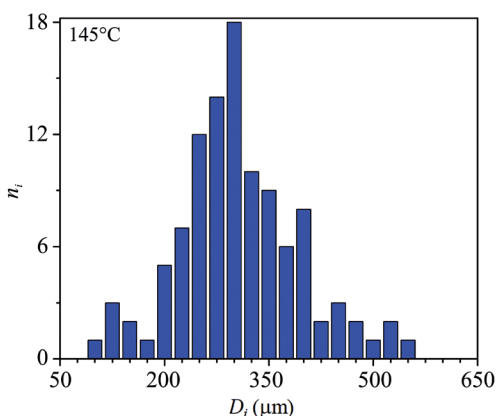
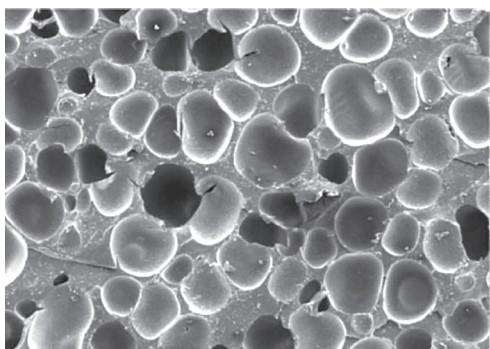
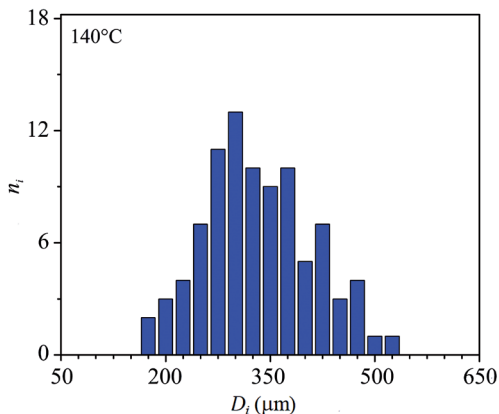
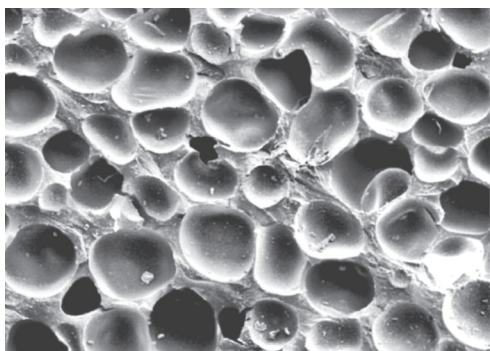


Fig. 6. Effect of curing temperature on IR foam morphology and cell size distribution
Rys. 6. Wpływ temperatury wulkanizacji na morfologię pianki IR i rozkład wielkości komórek

ło gęstość komórek, zmniejszając jednocześnie rozmiar komórek i grubość ściany komórkowej. Przeprowadzono analizę obrazu, a wyniki przedstawiono na Rysunku 6 (po prawej). Ewolucja struktury komórkowej wiąże się z konkurencją między dwoma zjawiskami. Pierwszym z nich jest objętość i tempo uwalniania gazu z rozkładu ADC, jako siła napędowa spieniania, powodująca zarodkowanie i wzrost komórek, natomiast drugie to zwiększona odporność matrycy na skutek reakcji sieciowania ograniczającej dalsze rozszerzanie. Można zauważyć, że pianka wytworzona w temperaturze 140°C miała najwęższy rozkład rozmiaru komórek. Wynik ten może być związany z małą objętością uwolnionego gazu podczas spieniania tej próbki.

Na podstawie zdjęć (Rys. 6) przeprowadzono analizę statystyczną, której wyniki przedstawiono na Rys. 7 w postaci wykresów średniej ważonej średnicy komórki (D_w), średniej liczbowej średnicy komórki (D_n), wskaźnika polidispersyjności (PDI) i gęstości komórek ρ_{cell} w funkcji temperatury. Obliczenia oparto na równaniach (9–12) [30]:

$$D_n = \frac{\sum (n_i \cdot D_i)}{\sum n_i} \quad (9)$$

$$D_w = \frac{\sum (n_i \cdot D_i^2)}{\sum (n_i \cdot D_i)} \quad (10)$$

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} \quad (11)$$

$$\rho_{\text{cell}} = \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{foam}}} \cdot \left(\frac{\sum n_i}{A} \right)^{3/2} \quad (12)$$

gdzie ρ_{cell} jest gęstością komórek (liczba komórek w objętości pianki), A jest powierzchnią pianki wizualizowaną za pomocą mikroskopii świetlnej, mającą n_i komórek o różnej wielkości D_i , ρ_{bulk} jest gęstością niespienionego związku, a ρ_{foam} jest gęstością piany.

Wraz ze wzrostem temperatury ze 140 do 150°C wielkość komórek maleje, a gęstość wzrasta. Dalszy wzrost temperatury zmniejsza gęstość i zwiększa rozmiar komórek. Pianka przygotowana w temperaturze 150°C ma najmniejszy rozmiar komórki ($D_n = 290 \mu\text{m}$, $D_w = 318 \mu\text{m}$) i najwyższą gęstość komórek ($\rho_{\text{cell}} = 117 \text{ komórek}/\text{mm}^3$). To optimum jest związane z konkurencją pomiędzy spienianiem a wulkanizacją, jak opisano powyżej.

Z punktu widzenia spieniania objętość formy i masa mieszanki były stałe dla wszystkich próbek, więc ρ_{foam} wynosiło 0,40 g/cm³. Choć siłą hamującą powsta-

density while decreasing the cell size and the cell wall thickness. Image analysis was performed, and the results are presented in Fig. 6b (right). The evolution of the cell structure is associated to the competition between two phenomena. The first one is the volume and the rate of gas released from ADC decomposition as a driving force of foaming resulting in cell nucleation and growth, while the second is the increased resistance of the matrix due to the crosslinking reaction limiting more expansion. The foam prepared at 140°C had the narrowest cell distribution. This observation can be associated to the low volume of released gas during foaming in this sample.

For statistical analysis, the weight average cell diameter (D_w), the number average cell diameter (D_n), the polydispersity index (PDI) and the cell density ρ_{cell} are presented in Fig. 7, where the calculations are based on Equations (9–12) [30]:

$$D_n = \frac{\sum (n_i \cdot D_i)}{\sum n_i} \quad (9)$$

$$D_w = \frac{\sum (n_i \cdot D_i^2)}{\sum (n_i \cdot D_i)} \quad (10)$$

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} \quad (11)$$

$$\rho_{\text{cell}} = \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{foam}}} \cdot \left(\frac{\sum n_i}{A} \right)^{3/2} \quad (12)$$

where ρ_{cell} is the cell density (number of cell per volume), A is the surface of foam that visualized with light microscopy which had n_i cell with different size D_i , ρ_{bulk} is the density of the un-foamed compound and ρ_{foam} is the foam density.

The effect of temperature on the foam morphological parameters is reported in Fig. 7. It is clear that cell size decreases and cell density increases by increasing the temperature from 140 to 150°C. On the other hand, further temperature increase decreased the cell density and increased the cell size. Based on these results, the foam prepared at 150°C was the best because it has the smallest cell size ($D_n = 290 \mu\text{m}$, $D_w = 318 \mu\text{m}$) and the highest cell density ($\rho_{\text{cell}} = 117 \text{ cell}/\text{mm}^3$). This optimum is associated to the competition between foaming and curing as described above.

From a foaming point of view, the mold volume and compound weight were constant for all samples so ρ_{foam}

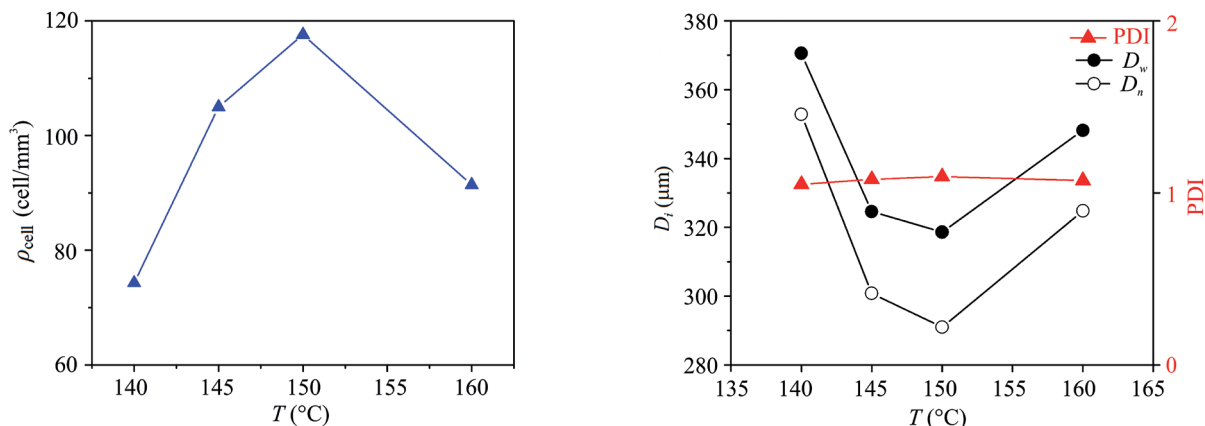


Fig. 7. Effect of temperature on: a) cell density, b) cell size and PDI
Rys. 7. Wpływ temperatury na: a) gęstość komórek, b) wielkość komórki i PDI

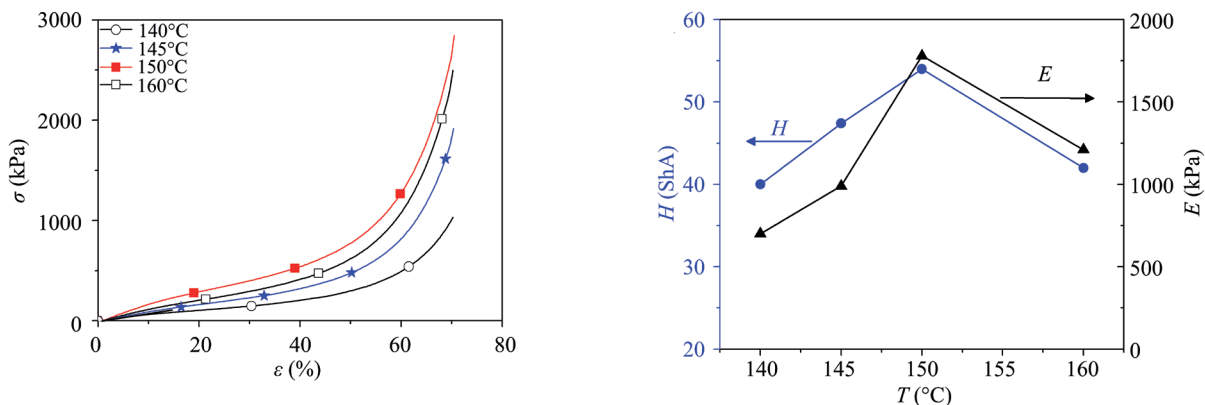


Fig. 8. Effect of foaming temperature on: a) compression stress-strain curves, b) hardness and compression modulus
Rys. 8. Wpływ temperatury spieniania na: a) krzywe naprężenia-odkształcenia, b) twardość i moduł sprężystości przy ściskaniu

wanie piany jest odporność na wzrost komórek, która jest związana z poziomem usieciowania, a siła napędowa wzrostu komórek (produkcja gazu) wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, całkowity współczynnik ekspansji pozostał niezmienny. Zatem zmiany morfologiczne (rozmiar komórki i gęstość komórek) można powiązać tylko z kinetyką wulkanizacji IR i kinetyką rozkładu ADC, jak opisano dalej.

Z kinetycznego punktu widzenia energia aktywacji rozkładu ADC wynosi 181 kJ/mol, co wskazuje, że wpływ temperatury jest większy niż dla reakcji sieciowania ($E_a = 79$ kJ/mol). Biorąc pod uwagę wpływ temperatury na obie reakcje, można stwierdzić, że wzrost temperatury nie tylko zwiększa ilość uwolnionego gazu (Rys. 1b), lecz także zwiększa szybkość rozkładu ADC. Pianka gumowa

is equal to 0.40 g/cm³. Although, the inhibiting force for foam formation is resistance to cell growth which is associated to the crosslinks level and the driving force for cell growth (gas production) both increase with increasing temperature, the total expansion ratio was unchanged. Thus, morphological changes (cell size and cell density) can only be related to IR curing and ADC decomposition kinetics as described next.

From a kinetic point of view, ADC decomposition has $E_a = 181$ kJ/mol, indicating that the effect of temperature is more important than for the curing reaction ($E_a = 79$ kJ/mol). Considering the effect of temperature on both reactions, it can be concluded that increasing temperature not only increases the amount of gas released (Fig. 1b), but also increases the ADC

IR wytwarzana w wyższych temperaturach ma większe prawdopodobieństwo zarodkowania komórek, co prowadzi do wyższej gęstości komórek. W wyższych temperaturach forma jest wypełniona pianką, mającą liczne małe komórki. Gdy pianka wypełni formę, komórki nie mogą już swobodnie rosnąć z powodu ograniczeń objętościowych wywieranych przez ścianki formy. Sposobem na utrzymanie uwalnianego gazu we wnętrzu jest to, że komórki pozostaną małe wraz ze wzrostem ciśnienia gazu wewnątrz nich. Takie zachowanie dominuje w temperaturze do 150°C. W wyższej temperaturze zmienia się mechanizm spieniania. Jak widać na Rys. 6d, w temperaturze 160°C wystąpiła koalescencja komórek z powodu zbyt wysokiego ciśnienia gazu wewnątrz komórek. W ten sposób uzyskano większy rozmiar komórek, a także zmniejszono gęstość komórek (Rys. 7). Pęknięcie ściany komórkowej można także przyspieszyć przez zjawisko rewersji lub degradacji sieciowania powyżej temperatury krytycznej. W naszym przypadku można zaproponować temperaturę 150°C, jako optymalną temperaturę dla zastosowanych warunków i materiałów.

3.4. Właściwości mechaniczne pianki gumowej IR

Zgodnie z oczekiwaniami, morfologia próbek miała bezpośredni wpływ na ich właściwości makroskopowe. Dla wytworzonych pianek IR mierzono ich zachowanie się podczas ściskania oraz twardość, a wyniki przedstawiono na Rys. 8. Można zauważyć, że tendencje są podobne do tych przy morfologii. Właściwości mechaniczne poprawiały się wraz ze wzrostem temperatury od 140 do 150°C, a następnie pogarszały przy dalszym wzroście temperatury. To zachowanie można przypisać naturze pianki IR, która może być powiązana z kompozytową strukturą złożoną z usieciowanej matrycy IR (faza ciągła) wypełnionej cząstkami (komórkami) gazowymi, jako fazą zdyspergowaną. Właściwości mechaniczne zależą głównie od matrycy, a także od morfologii fazy rozproszonej (wielkość i dyspersja komórek). Wzrost temperatury od 140 do 150°C może poprawić twardość, zachowanie przy ściskaniu i moduł dzięki dwóm możliwym mechanizmom. Po pierwsze, parametry matrycy wzrastają dzięki wyższej gęstości usieciowania (zgodnie z Rysunkiem 1 i Tabelą 2) [8]. Po drugie, jak pokazano na Rysunku 7, rozmiary komórek są mniejsze (stała gęstość pianki) [31]. Pianki wytworzone w temperaturze 150°C mają najsilniejszą matrycę i najmniejszy rozmiar komórki, dzięki czemu przewyższają inne próbki pod względem właściwości mechanicznych matrycy. Natomiast wzrost temperatury od 150 do 170°C spowodował odwrócenie tendencji, prowadzące do pogorszenia właściwości mechanicznych.

decomposition rate. So, it is expected that IR rubber foam produced at higher temperatures have more probability of cell nucleation resulting in higher cell density. Also, at higher temperatures, the mold cavity is filled by a foam having several small cells. Once the foam filled the cavity, the cells can no longer grow freely due to the volume restrictions exerted by the mold walls. So, the only way to keep the released gas inside the cavity is that the cells remain small with increasing gas pressure inside the cells. However, it should be noted that such behavior is predominant up to 150°C. At higher temperature, another mechanism is taking over. As seen in Fig. 6d, cell coalescence (cell wall rupture) occurred at 160°C because of too high gas pressure inside the cells. This produced larger cell size (coalescence) as well as decreased the cell density (Fig. 7). Cell wall rupture can also be accelerated by the reversion phenomena or crosslink degradation above a critical temperature. In our case, 150°C can be proposed as the optimum temperature for the conditions and materials used.

3.4. Mechanical properties of IR rubber foam

As expected, the morphology of the samples will have a direct effect on their macroscopic properties. For the IR foams produced, their compression behavior and hardness were measured, and the results are presented in Fig. 8. The trends are similar to the morphology. The mechanical properties increased with increasing temperature from 140 to 150°C, and then decreased by further temperature increase. This behavior can be described by the nature of the IR foam which can be associated to a composite structure made of crosslinked IR matrix (continuous phase) filled by gas particles (cells) as the dispersed phase. So, the mechanical properties mostly depend on the matrix as well as the morphology of the dispersed phase (size and dispersion). Thus, increasing the temperature from 140 to 150°C can increase the hardness, compression behavior and modulus of elasticity via two possible mechanisms. Firstly, the matrix properties increases due to higher crosslink density (according to Fig. 1 and Table 2) [8]. Secondly, as shown in Fig. 7, the cell sizes are smaller (constant foam density) [31]. Finally, the foams produced at 150°C have the strongest matrix and the smallest cell size, so they outperformed the other samples due to their highest matrix mechanical properties. In contrast, increasing the temperature from 150 to 170°C caused a reversion leading to lower properties.

4. Wnioski

W niniejszej pracy wytworzono pianki IR o zamkniętych komórkach, o stałej gęstości ($0,4 \text{ g/cm}^3$) w różnych temperaturach (140, 145, 150, 160 i 170°C). Zbadano wpływ temperatury na kinetykę rozkładu ADC i kinetykę wulkanizacji IR oraz ich związek z końcową morfologią i właściwościami mechanicznymi próbek.

Kinetyka reakcji wykazała, że energia aktywacji rozkładu ADC była znacznie wyższa niż sieciowania IR z ADC lub bez ADC. Wykazano również, że wszystkie właściwości są wynikiem konkurencji między spienianiem (rozkład ADC) i wulkanizacją IR. Z powodu tych zjawisk uzyskano optymalną morfologię pianki (najmniejszy rozmiar komórki i najwyższą gęstość komórek) w temperaturze 150°C , co prowadzi do optymalnych właściwości mechanicznych (moduł ściskania i twardość). Niemniej jednak należy przeprowadzić dalsze prace dla innych preparatów i warunków przetwarzania.

Podziękowanie

Autorzy z wdzięcznością potwierdzają wsparcie finansowe Programu Stypendialnego Merit przez Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FRQNT) prowincji Quebec, Kanada (grant nr 200162).

4. Conclusion

In this work, closed cell IR foams with constant density (0.4 g/cm^3) were produced at different temperature (140, 145, 150, 160 and 170°C). The effect of temperature on ADC decomposition and IR curing kinetics were studied and related to the final morphology and mechanical properties of the samples.

The reactions kinetics showed that the activation energy for ADC decomposition was much higher than for IR curing with or without ADC. Also, it was show that all the properties are the results of a competition between foaming (ADC decomposition) and IR curing (crosslinking). Because of these phenomena, the optimum foam morphology (smallest cell size and highest cell density) was obtained at 150°C leading to optimum mechanical properties (compression modulus and hardness). Nevertheless, more work needs to be done for other formulations and processing conditions.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the *Merit Scholarship Program by the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FRQNT)* of the Quebec province, Canada (grant no. 200162).

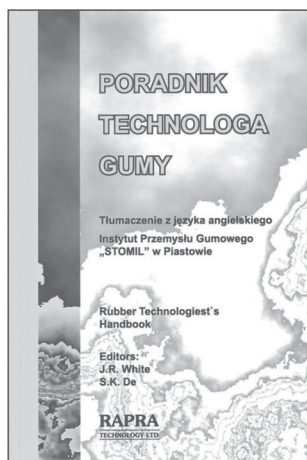
Literatura/References

1. Park C.B., Cheung L.K., *Polym. Eng. Sci.*, 1997, **37**, 1.
2. Najib N., Ariff Z.M., Bakar A., Sipaut C.S., *Mater. Design*, 2011, **32**, 505.
3. Kim J., Koh J., Choi K., Yoon J., Kim S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **13**, 198.
4. Park E.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110**, 1723.
5. Yamsaengsung W., Sombatsompop N., *Compos. Part B Eng.*, 2009, **40**, 594.
6. El Lawindy A.M.Y., El-Kade K.M.A., Mahmoud W.E., Hassan H.H., *Polym Int.*, 2002, **51**, 601.
7. Mahmoud W., El-Eraki M., El-Lawindy A., Hassan H., *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2006, **39**, 541.
8. Zhang B.S., Lv X.F., Zhang Z.X., Liu Y., Kim J. K., Xin Z.X., *Mater. Design*, 2010, **31**, 3106.
9. Bardy E., Mollendorf J., Pendergast D., *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2005, **38**, 3832.
10. Nah C., Kim W.D., Lee W., *Kor. Polym. J.*, 2001, **9**, 157.
11. Mahallati P., Rodrigue D., *Cell. Polym.*, 2014, **33**, 233.
12. Vahidifar A., Khorasani S.N., Park C.B., Khonakdar H.A., Reuter U., Naguib H.E., Esmizadeh E., *RSC Adv.*, 2016, **6**, 53981.
13. Vahidifar A., Nouri Khorasani S., Park C.B., Naguib H.E., Khonakdar H.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 2407.
14. Gosselin R., Rodrigue D., *Polym. Test.*, 2005, **24**, 1027.
15. Zhang Y., Rodrigue D., Ait-Kadi A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **90**, 2111.
16. Wang B., Peng Z., Zhang Y., Zhang Y., *Plast. Rubber Compos.*, 2006, **35**, 360.
17. Zakaria Z., Ariff Z.M., Hwa T.L., Sipaut C.S., *MPJ*, 2007, **2**, 22.
18. Wang X., Feng N., Chang S., *Polym. Compos.*, 2013, **34**, 849.
19. Choi S.S., Park B.H., Song H., *Polym. Adv. Technol.*, 2004, **15**, 122.

20. Toki S., Sics I., Hsiao B.S., Tosaka M., Poompradub S., Ikeda Y., Kohjiya S., *Macromolecules*, 2005, **38**, 7064.
21. Esmizadeh E., Naderi G., Paran S.M.R., *Polym. Compos.*, 2017, **38**, 181.
22. Shokrzadeh A., Naderi G., Esmizadeh E., *Fiber Polym.*, 2014, **15**, 1694.
23. Esmizadeh E., Naderi G., Barmar M., *Fiber Polym.*, 2014, **15**, 2376.
24. Esmizadeh E., Naderi G., Ghoreishy M.H.R., Bakhshandeh G.R., *J. Polym. Eng.*, 2011, **31**, 83.
25. Levai G., Nyitrai Z., Meszlenyi G., *ACH, Models in Chemistry*, 1999, **136**, 245.
26. Zhao F., Wu C., Zhang P., *J. Macromol. Sci. B*, 2011, **50**, 1162.
27. Charoeythornkhajhornchai P., Samthong C., Somwangthanaroj A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, **134**, 44822.
28. Esmizadeh E., Naderi G., Yousefi A.A., Milone C., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, **126**, 771.
29. Sui G., Zhong W., Yang X., Yu Y., *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, **485**, 524.
30. Goel S.K., Beckman E.J., *Polym. Eng. Sci.*, 1994, **34**, 1148.
31. Holmes J.D., Johnston K.P., Doty R.C., Korgel B.A., *Science*, 2000, **287**, 1471.

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

PORADNIK TECHNOLOGA GUMY



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

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

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

Zamówienie prosimy kierować na adres:

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