

REAKTYWNE PRZETWÓRSTWO W TECHNOLOGII ELASTOMERÓW

Władysław M. Rzymiski, Aleksandra Smejda-Krzewicka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, polbarw@p.lodz.pl

Streszczenie. Określenie „reaktywne przetwórstwo” oznacza procesy przetwórcze stosowane w technologii elastomerów (np. mastykację, mieszanie, wytłaczanie, wtryskiwanie), którym towarzyszą reakcje chemiczne pomiędzy składnikami mieszanki kauczukowej, niezależnie od tego czy takie reakcje zachodzą wyłącznie w makrocząsteczce lub między makrocząsteczkami, czy też między odmiennymi składnikami mieszanki. W naszych badaniach stwierdziliśmy, że reaktywne mieszanie nasyconego lub nienasyconego elastomeru etylenowo-propylenowego (EPM, EPDM) w podwyższonej temperaturze (>390 K) z nienasyconymi monomerami zawierającymi grupy karboksylowe (nienasycone kwasy mono- i dikarboksylowe) w obecności inicjatorów wolnorodnikowych prowadzi do funkcjonalizacji makrocząsteczek EP(D)M resztami modyfikatora zawierającymi boczne grupy karboksylowe, tj. do syntezy nowych karboksylowanych elastomerów etylenowo-propylenowych (XEPM, XEPDM).

Słowa kluczowe: reaktywne przetwórstwo, karboksylowane elastomery etylenowo-propylenowe, sieciowanie, adhezja do włókien chemicznych

WSTĘP

Określenie reaktywne przetwórstwo oznacza procesy przetwórcze stosowane w technologii elastomerów (np. mastykację, mieszanie, wytłaczanie, wtryskiwanie), którym towarzyszą reakcje chemiczne pomiędzy składnikami mieszanki kauczukowej, niezależnie od tego czy reakcje takie zachodzą wyłącznie w makrocząsteczce lub między makrocząsteczkami, czy też między odmiennymi składnikami mieszanki. Typowym przykładem reaktywnego przetwórstwa jest zimna i gorąca mastykacja kauczuku naturalnego i syntetycznych elastomerów, wykorzystywana do celowego dostosowania lepkości kauczuku do potrzeb sporządzania mieszanek kauczukowych oraz do syntezy polimerów szczepionych. Innym przykładem może być wytwarzanie termoplastycznych wulkanizatów (TPE-V), realizowane podczas reaktywnego mieszania, połączonego z sieciowaniem elastomeru dyspergowanego w matrycy plastomerowej [Rzymiski i in. 1997, 2000, Radusch i in. 2001].

PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

W naszych badaniach stwierdziliśmy, że reaktywne mieszanie nasyconego lub nienasyconego elastomeru etylenowo-propylenowego (EPM, EPDM) w podwyższonej temperaturze (>390 K) z nienasyconymi monomerami zawierającymi grupy karboksylowe [nienasycone kwasy mono- i dikarboksylowe: $(R^-)\text{-CO-OH}$; $\text{HO-CO-}(R^-)\text{-CO-OH}$, alkilomaleamidy $R'\text{-NH-CO-CH=CH-CO-OH}$] w obecności inicjatorów wolnorodnikowych prowadzi do funkcjonalizacji makrocząsteczek EP(D)M resztami modyfikatora zawierającymi boczne grupy karboksylowe, tj. do syntezy nowych karboksylowanych elastomerów etylenowo-propylenowych (XEPM, XEPDM). Postęp i stopień takiej funkcjonalizacji oraz właściwości wytworzonych XEP(D)M zależą od warunków prowadzenia procesu (temperatura, czas), ilości i rodzaju monomeru funkcjonalizującego wprowadzonego do elastomeru oraz od rodzaju i ilości nadtlenku jako rodnikowego inicjatora [Rzymiski i in. 2003] (tab. 1). Najlepsze wyniki funkcjonalizacji ocenianej na podstawie zawartości grup karboksylowych przyłączonych do elastomeru osiągnięto stosując jako monomery funkcjonalizujące fenylomaleamid (FMA) lub kwas itakonowy.

Wytworzone nowe elastomery karboksylowane [XEP(D)M] mogą być sieciowane nadtlenkami organicznymi, tlenkami metali (MeO) lub w sposób mieszany (nadtlenek organiczny + tlenek metalu), a w przypadku XEPDM – konwencjonalnie siarką w obecności przyspieszaczy, bądź też w sposób hybrydowy, tj. siarką i tlenkami metali. Ten ostatni sposób sieciowania prowadzi do produktów o najwyższej wytrzymałości (rys. 1).

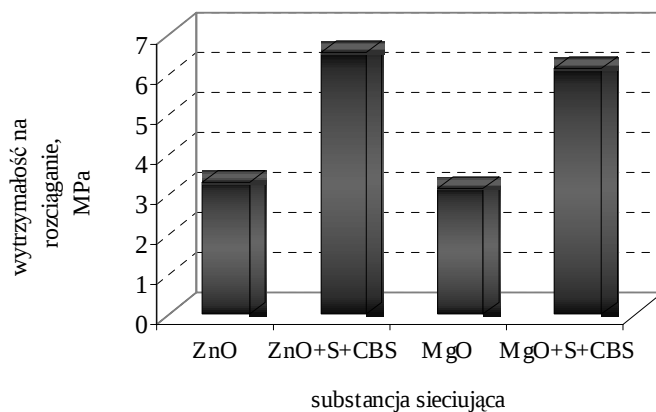
Tabela 1. Wpływ ilości fenylomaleamidu $[\text{FMA}]_0$ wprowadzonego do EP(D)M na zawartość grup karboksylowych oraz wybrane właściwości funkcjonalizowanego elastomeru; reaktywne mieszanie: $T = 423$ K, $t = 30$ min, nadtlenek kumylu (2 mmol/100 g) jako inicjator; $[\text{FMA}]_0$ i $[\sim\text{CO-OH}]$, mmol/100 g

Table 1. Effect of phenylmaleamide amount $[\text{FMA}]_0$ incorporated into EP(D)M on carboxyl group content and selected properties of functionalized elastomer; reactive mixing at 423 K, 30 min; initiator: dicumyl peroxide (2 mmol/100 g); $[\text{FMA}]_0$ and $[\sim\text{CO-OH}]$ in mmol/100 g

$[\text{FMA}]_0$	0	10	20	30	40	50	60
Reaktywna funkcjonalizacja EPM							
$[\sim\text{CO-OH}]$	-	8,8	12,6	28,1	33,5	34,2	32,8
$\text{TS}_b^{1)}$, MPa	0,61	2,19	2,36	2,47	2,10	2,08	2,14
$E_b^{1)}$, %	995	1020	970	974	800	755	677
$\text{TS}_b^{*)}$	0,61	2,85	4,90	4,30	3,95	4,30	4,50
Reaktywna funkcjonalizacja EPDM							
$[\sim\text{CO-OH}]$	-	8,2	14,0	25,4	29,2	31,3	28,5
$\text{TS}_b^{1)}$, MPa	0,44	1,40	1,83	2,02	2,06	2,12	2,00
$E_b^{1)}$, %	444	392	389	391	364	348	360
$\text{TS}_b^{*)}$, MPa	0,44	2,40	2,25	2,25	2,80	3,10	2,95

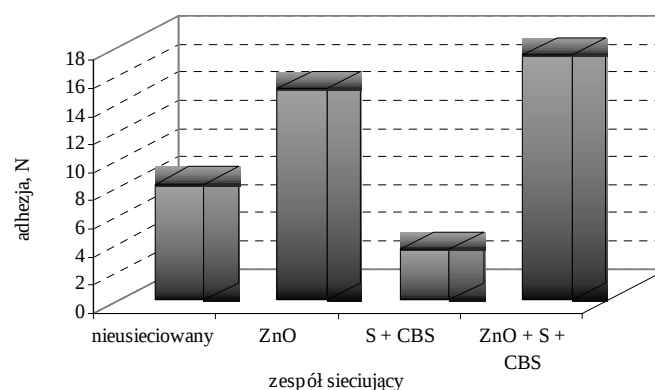
TS_b , E_b – wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu elastomeru nieusieciowanego¹⁾ lub po usieciowaniu^{*)} tlenkiem cynku – tensile strength, elongation at break of uncured¹⁾ or with $\text{ZnO}^{*)}$ cured elastomer

W sieciach przestrzennych usieciowanych hybrydowo XEP(D)M obecne są zarówno organiczne wiązania poprzeczne ($>\text{C-C}<$ lub siarczkowe $>\text{C-S}_{x \geq 1}\text{-C}<$), jak i nieorganiczne wiązania jonowe $[\text{R-CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-OC-R}']$ [Smejda-Krzewicka i in. 2006]. Świadczą o tym wyniki badań spektrofotometrycznych w podczerwieni oraz zmiany stopnia spęczenia usieciowanych próbek poddanych działaniu odczynników selektywnie rozkładających wiązania poprzeczne o budowie jonowej lub siarczkowej.



Rys. 1. Wpływ sposobu sieciowania XEPDM funkcjonalizowanego kwasem itakonowym (40 mmol/100 g) w obecności DCP (2 mmol/100 g), na wytrzymałość na rozciąganie usieciowanego produktu; substancja sieciująca: ZnO – 5; MgO – 5; S – 2,5; CBS – 1 cz. wag./100 cz. wag XEPDM; T = 433 K, t = 30 min

Fig 1. Influence of curing agents on the tensile strength of EPDM functionalized with itaconic acid (40 mmol/100 g) in the presence of DCP (2 mmol/100 g); curing agents (in phr): ZnO – 5; MgO – 5; or ZnO(MgO) + S – 2,5 phr + CBS – 1 phr; T = 433 K for t = 30 min



Rys. 2. Wpływ zespołu sieciującego EPDM funkcjonalizowany kwasem itakonowym (50 mmol/100 g) w obecności DCP (2 mmol/100 g) na jego adhezję do włókien poliamidowych (por. rys. 1)

Fig. 2. The influence of curing agents on the adhesion of EPDM functionalized with itaconic acid (50 mmol/100 g) in the presence of DCP, to PA fibres (comp. Fig. 1)

W porównaniu z elastomerami niefunkcjonalizowanymi wytworzone XEP(D)M oraz produkty ich usieciowania charakteryzują się większą wytrzymałością na rozciąganie (tab. 1, rys. 1) oraz znacznie większą adhezją do włókien poliamidowych i poliestrowych (rys. 2). Pod względem adhezji do włókien najkorzystniejsze wyniki uzyskano sieciując wytworzone XEPM tlenkami metali, a w przypadku XEDM – tlenkiem metalu

lub w sposób hybrydowy, tj. tlenkiem metalu i siarką w obecności konwencjonalnego przyspieszacza, np. N-cykloheksylo-2-benzotiazylsulfenamidu (CBS).

Uprawnia to do wniosku, że jednym z czynników korzystnie wpływających na adhezję badanych elastomerów do włókien chemicznych są oddziaływania ugrupowań jonowych $\sim\text{CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-CO}\sim$ z grupami polarnymi polimeru włóknotwórczego, tj. poliamidu lub poliestru.

PIŚMIENNICTWO

- Radusch H.J., Rzymiski W. M. 2001. Termoplastyczne wulkanizaty. I. Elastomery 5, 2, 19; Termoplastyczne wulkanizaty. II. Elastomery 5, 3, 3.
- Rzymiski W. M. 1997. Reakcje mechanochemiczne w elastomerach. Polimery, 42, 450.
- Rzymiski W. M., Smejda-Krzewicka A. 2003. Sposób funkcjonalizacji elastomerów etylenowo-propylenowych grupami karboksylowymi. Zgłoszenie pat. nr P-364301.
- Rzymiski W. M., Srogosz A., Kustosz K. 2000. Kaltmastikation hydrierter Nitrilkautschuke, Kautschuk Gummi Kunstst. 53(352).
- Smejda-Krzewicka A., Rzymiski W. M. 2006. Crosslinking of new elastomers functionalized with carboxyl groups. Polimery 51, 66.

RECTIVE PROCESSING IN ELASTOMER TECHNOLOGY

Summary. The term „reactive processing” means processes used in the elastomer technology (e.g.: mixing, compounding, extrusion, injection moulding) accompanied by the chemical reactions occurring between the components of rubber compounds, including reactions on the and in the elastomer macromolecules. The well known examples of such reactive processing are cold and hot mastication of natural and synthetic rubbers, used to tailored modification of rubber molecular weight and rubber viscosity, to the synthesis of graft-copolymers and in the manufacturing of thermoplastic vulcanisates (TPE-V).

In our studies it has been found that reactive mixing of saturated and/or unsaturated ethylene-propylene elastomers [EPM, EPDM] at elevated temperature with the unsaturated monomers (R^-) containing carboxyl groups [mono- and dicarboxylic acids: (R^-)-CO-OH; HO-CO-(R^-)-CO-OH, alkylmonomaleamides $\text{R-NH-CO-CH=CH-CO-OH}$] in the presence of radical initiators leads to functionalization of elastomer macromolecules with moieties containing carboxyl groups, e.g. to new carboxylated ethylene-propylene-(diene)-elastomers [XEPM, XEPDM]. The extent of such functionalization and the properties of carboxylated elastomers obtained depend on the reaction conditions, the concentration and kind of modifying monomer incorporated and kind and amount of peroxide used as radical initiator.

The new carboxylated elastomers can (XEPM, XEPDM) be cured both with the peroxide and metal oxide (MeO), or sulphur (XEPDM) or using hybriide crosslinking agents (peroxide + metal oxide) or even with sulphur + accelerator + MeO (XEPDM). In that case the network contains both organic sulphide ($\text{C-S}\geq\text{1-C}$) and inorganic, ionic [$\text{R-CO-O}^{(-)(+)}\text{Me}^{(+)(-)}\text{O-OC-R'}$] crosslinks. The XEPM and XEPDM and their cured products obtained are characterized by enhanced stress-strain properties and higher adhesion to chemical polyamide (PA) and polyester (PET) fibres comparing to EPM and EPDM.

Key words: reactive processing, carboxylated ethylene-propylene-elastomers, curing, adhesion to chemical fibres