

Obstojnost mešanice nitrilnega in polisulfidnega kavčuka v topilih

Solvent Resistance of Nitrile and Polysulfide Rubber Blend

**B. Rozman, T. Marinović, SAVA Kranj, Razvojno tehnološki inštitut, Škofjeloška c. 6
64000 Kranj**

T. Malavašič, Kemijski inštitut, 61000 Ljubljana

Spremljali smo vpliv polisulfidnih kavčukov v mešanicah z nitrilnimi kavčuki na gostoto premreženja in uporabne lastnosti, predvsem obstojnost v topilih. Strukturo mešanic smo preučevali z diferenčno dinamično kalorimetrijo na osnovi temperatur steklastega prehoda.

Ključne besede: mešanica, nitrilni kavčuk, polisulfidni kavčuk, odpornost proti nabrekanju, DSC, T_g

The influence of polysulfide rubber in polymer blends with nitrile rubbers on crosslink density and useful properties, particularly solvent resistance, has been studied. The structure of polymer blends has been determined by differential scanning calorimetry on the basis of glass transition temperatures.

Keywords: blend, nitrile rubber, polysulfide rubber, swelling resistance, DSC, T_g

1 Uvod

Večina polimerov je nemešljivih. Mešljivost je skoraj vedno omejena na mešanice, v katerih komponente kemično reagirajo. Kljub temu pa lahko z ustreznim mešanjem in uporabo modifikatorjev, bodisi s fizikalnim ali kemičnim učinkom, dosežemo določeno tehnološko izboljšavo^{1,2}.

V mešanicah nitrilnega (NBR) in polisulfidnega kavčuka (TM) smo ugotavljali doseženo mešljivost, povezano z gostoto premreženja, ter vpliv le-te na uporabne lastnosti, predvsem nabrekanja v topilih. Čeprav je odpornost vulkanizatov NBR proti polarnim topilom relativno dobra, naj bi jo v mešanicah s TM celo izboljšali^{3,4}. Mešljivost mešanic smo ocenili z merjenjem temperatur steklastega prehoda (T_g)⁵.

2 Eksperimentalni del

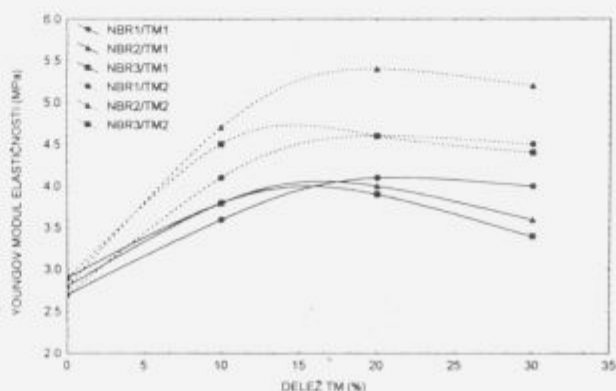
V mešanicah smo uporabili tri NBR z različno vsebnostjo akrilonitrilnih skupin (NBR1 s 27% ACN, NBR2 s 34% ACN, NBR3 s 45% ACN), in dva TM: TM1, ki je polimer bis-2-kloroetil formala z natrijevim polisulfidom, in TM2, ki ga sintetizirajo z mešanico bis-2-kloroetil formala in etilen diklorida z natrijevim polisulfidom⁵. Delež TM v mešanicah smo spreminjali od 0 do 30 ut. %.

Vse testne zmesi smo mešali na dvovaljčniku po standardu (ASTMD 3182) in potem vulkanizirali pri

150°C. Youngov modul elastičnosti je bil merjen z dinamometrom Instron 1185. Pri določitvi T_g smo uporabili diferenčni dinamični kalorimeter DSC-2, PERKIN-ELMER. Vzorec smo segrevali v območju od -90°C do 0°C s hitrostjo 20°C/min. Vzorci so nabrekli v mešanici etilacetat/ksilen (70/30) 22 h pri sobni temperaturi.

3 Rezultati in razprava

Gostoto premreženja smo določili z Youngovim modulom elastičnosti (slika 1).



Slika 1. Vpliv TM na Youngov modul elastičnosti mešanice.

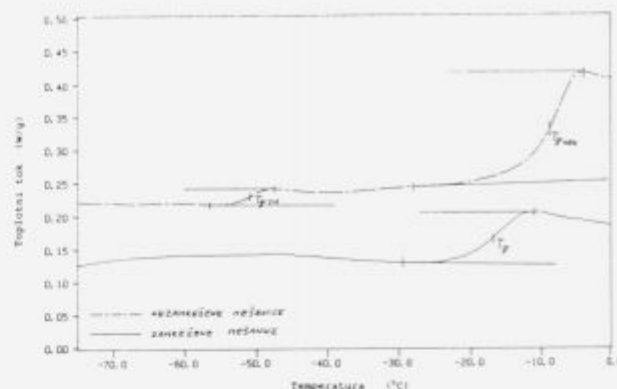
Figure 1. TM influence on blend Young's modulus.

Gostota premreženja mešanic narašča z dodatkom TM do 20% vsebnosti. Večja gostota premreženja je posledica adiranja polisulfidnih radikalov vzdolž polimerne verige NBR. Radikali nastanejo z razpadom verig TM pri povišani temperaturi. Razpad termično nestabilnih vezi S-S katalizirajo intermediati reakcije premreževalnega sistema, in sicer merkaptanska pospeševala in/ali žveplo. TM torej deluje kot dodatno premreževalno sredstvo⁶. Z meritvami smo ugotovili zmanjšanje gostote premreženja pri prehodu z mešanic z 20% na 30% TM. Zmanjšanje gostote premreženja je verjetno posledica nastanka dvofazne strukture mešanice. Polisulfidna faza heterogene mešanice pa je tudi slabše premrežena⁴.

Za meritve T_g smo se odločili zaradi zmanjšanja gostote premreženja pri mešanicah s 30% TM (tabela 1).

Zaradi prisotnosti dveh T_g , ki odgovarjata posameznim kavčukom (T_{g1} je temperatura steklastega prehoda NBR; T_{g2} je temperatura steklastega prehoda TM), lahko za vse mešanice kavčukov pred premreževanjem trdimo, da so termodinamično nemešljive za vsa razmerja kavčukov. Po premreževanju se kaže homogenost (en sam T_g) do 20% vsebnosti TM (slika 2). Premrežene mešanice (vulkanizati) s 30% TM pa so heterogene. Menimo, da pri adiranju polisulfidnih radikalov na verige NBR med vulkanizacijo nastanejo žveplovski mostički, kar povzroči nastanek t. i. "ene same pseudo faze". Na ta način heterogeni sistem postane homogen⁵. Pri vulkanizatih s 30% TM pa se verjetno pojavi nasičenost s TM. To nasičenost razlagamo s porabo vseh aktivnih mest NBR, na katera se cepi le določeno število polisulfidnih radikalov. Presežek le-teh pa se lahko veže samo med seboj in tvori ločeno polisulfidno fazo mešanice.

Z dodatkom TM vulkanizatu NBR izboljšamo odpornost proti nabrekanju zaradi večje gostote premreženja. To izboljšanje je izraženo za vulkanizate do 20% vsebnosti TM



Slika 2. DSC krivulji za mešanico kavčukov (NBR3/TM1 90/10) pred premreževanjem z dvema T_g , in mešanico (NBR3/TM1 80/20) po premreževanju z enim T_g .

Figure 2. DSC curves for mixed rubber (NBR3/TM1 90/10) before crosslinking with two T_g , and blend (NBR3/TM1 80/20) after crosslinking with one T_g .

zaradi homogenosti premreženih mešanic (slika 3). Vulkanizati s 30% TM pa so po stopnji nabrekanja podobni vulkanizatom z 20% TM zaradi nastanka heterogene faze. S tem je učinek dodatnega premreževanja s polisulfidnimi radikali ustavljen.

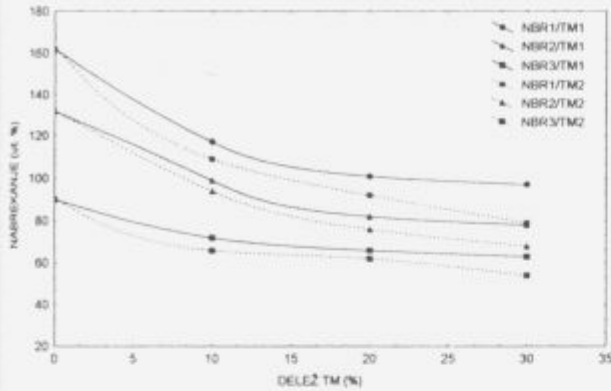
4 Zaključek

TM deluje kot dodatno premreževalno sredstvo v mešanicah z NBR. Vulkanizati NBR in TM so homogeni do 20% vsebnosti TM. Sklepamo, da je homogenost nastala zaradi žveplovih mostičkov med verigami NBR in TM. Vulkanizati s 30% TM pa so heterogeni. Ustrezno s

Tabela 1. Temperature steklastega prehoda (T_{g1} in T_{g2}) za mešanice kavčukov in vulkanizate (°C)

Table 1. Glass transition temperatures (T_{g1} and T_{g2}) for rubber blends and vulcanizates (°C)

		Mešanica kavčukov		Vulkanizat					
Vrsta	TM	TM1	TM2	TM1			TM2		
Vsebnost	TM	10%	10%	10%	20%	30%	10%	20%	30%
NBR1/TM	T_{g1}	-37,8	-37,7	-37,7	-41,2	-39,3	-37,4	-38,2	-35,2
	T_{g2}	-54,4	-47,6	-	-	-52,6	-	-	-48,8
NBR2/TM	T_{g1}	-28,2	-28	-29,6	-33,6	-36	-31,3	-31,4	-32,1
	T_{g2}	-54,8	-48	-	-	-54,1	-	-	-
NBR3/TM	T_{g1}	-12,3	-12,2	-16,6	-20,2	-21,8	-14,6	-17,5	-20,2
	T_{g2}	-54,5	-47,1	-	-	-53,2	-	-	-50,3



Slika 3. Vpliv TM na nabrekanje vulkanizata.

Figure 3. TM influence on swelling of vulcanizates.

tem se zmanjša tudi gostota premreženja. TM v vulkanizatih mešanic NBR/TM poveča odpornost proti topilom. Zmanjšanje nabrekanja vulkanizata je posledica kemične narave TM, ki je bolj odporen proti topilom kot NBR. Nelinearnost zmanjšanja pa je verjetno v zvezi z nastankom heterogene faze.

5 Literatura

- ¹ C. M. Roland, Rubber mixtures, Rubb. Chem. Technol., 62 (1989), 456.
- ² P. J. Corish, B. D. W. Powell, Elastomer Blends, Rubb. Chem. Technol., 47 (1974), 481.
- ³ W. Hoffman, Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989, poglavje 3, str. 67.
- ⁴ E. R. Bertozzi, Chemistry and Technology of Elastomeric Polysulfide Polymers, Rubb. Chem. Technol., 41 (1968), 114.
- ⁵ P. J. Corish, Fundamental Studies of Rubber Blends, Rubb. Chem. Technol., 40 (1967), 324.
- ⁶ R. F. Hoffman, J. J. Schultheis, Polysulfide Polymers as Rubber Modifiers, Elastomerics, 110 (1978), 30.