

# Študij zamreževanja butilnega kavčuka

## The Study of the Crosslinking of the Butyl Rubber

Fajdiga B<sup>1</sup>, B. Novak, T. Marinović, Razvojno-tehnološki inštitut, Sava Kranj

*Iz butilnih kavčukov z različno vsebnostjo dvojnih vezi v glavni verigi smo pripravili zmesi, pri čemer smo spreminjali količino zamreževalnega sredstva. Potek reakcije zamreženja smo spremljali kalorimetrično in mehansko, obenem pa smo merili značilne lastnosti vulkanizatov. Dobljene odvisnosti potrjujejo pričakovanja in so dobra osnova za sestavo kavčukovih zmesi uporabljenih v proizvodnji gumenih izdelkov.*

*Ključne besede: butilni kavčuk, kavčukova zmes, premreževanje, (diferenčna dinamična) kalorimetrija*

*Butyl rubbers with varying degree of unsaturation were used for rubber compounds, which differed in sulphur concentrations too. The course of crosslinking was scanned calorimetrically as well as mechanically, whereas measurements of the vulcanizates' relevant properties were also carried out. The dependencies thus obtained were in agreement with those expected and as such will give support to further compounding with butyl rubbers.*

*Key words: butyl rubber, rubber compound, crosslinking, DSC*

### 1. Uvod

Izopren-izobutilenski kavčuk (butilni, IIR) je eden od mnogih sintetičnih, ki se jih uporablja v gumarstvu. Odlikuje ga dobra možnost predelave, njegova glavna značilnost pa je obstojnost vulkanizatov pri višjih temperaturah ob prisotnosti kisika ter predvsem nizka prepustnost plinov. Inertnost IIR je pogojena z nizko stopnjo nenasičenosti: delež dvojnih vezi v polimerni verigi znaša okrog enega do dveh odstotkov. Ena od posledic tega je težavnejše zamreženje kavčuka. Pri tem procesu namreč s pomočjo zamreževalnega sredstva nastajajo intermolekularne vezi, kar se makroskopsko kaže kot prehod iz strukturno viskozne snovi v elastično - gumo.

V primerjavi s smolno in peroksidno se je žveplena vulkanizacija izkazala kot najbolj uporabna(1,2). Pri tem gre za nastanek polisulfidnih vezi med molekulama elastomera domnevno preko nastanka prostih radikalov(3). Ker so hitrosti ustreznih reakcij premajhne, se v praksi poleg višje temperature vedno uporabljajo pospeševala. Za butilni kavčuk so najprimernejša pospeševala tiuramske vrste. Običajen dodatek vulkanizacijskemu sistemu je še cinkov (II) oksid, ki služi kot aktivator pospeševala.

V našem delu smo se osredotočili na zamreženje oziroma vulkanizacijo. Pri tem smo spremljali vpliv vulkanizacijskega

sistema in stopnje nenasičenosti kavčuka na potek in stopnjo zamreženja.

Potek zamreževanja smo spremljali kalorimetrično s pomočjo diferenčne dinamične kalorimetrije(4) in mehansko s pomočjo vulkametra(5). Učinek zamreženja smo na vulkanizatih ugotavljali mehansko, z merjenjem ravnovesnih modulov elastičnosti in kemijsko, z nabreknjenjem vulkanizata v organskem topilu. Ravnovesne module smo določevali iz napetostno-deformacijskih krivulj po tem, ko je napetost v preizkušancu, predhodno hipno obremenjenem na nateg, prenehala pojmati. Iz razmerja med napetostjo in deformacijo izračunani moduli so premosorazmerni gostoti medmolekulskih vezi. Od slednje je ravno tako odvisna zmožnost difundiranja manjših molekul v elastomerno matrico, kar se kaže v šibkejšem nabrekanju gume, če je gostota zamreženja večja. Vzporedno smo z analizo vulkanizata preverjali količino med zamreževanjem porabljenega žvepla, saj bi morala njegova poraba naraščati z rastočo gostoto nastalih kovalentnih vezi v vulkanizatu.

### 2. Eksperimentalni del

Za primerjavo smo izbrali serijo štirih butilnih kavčukov proizvajalca Exxon (tabela 1), ki smo jim določili viskoznosti (po Mooneyu(6) in s kapilarnim viskozimetrom pri 125°C, razmerjem L/D kapilare 20/1 in strižni hitrosti 1 s-1), z gelsko prepustnostno kromatografijo molske mase in njihove porazdelitve(7), stopnjo nenasičenosti pa z adsorbicijo joda(8) in jedrsko magnetno resonanco(9).

<sup>1</sup> mag. Branko FAJDIGA, dipl. inž. kem.,  
Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut  
Škofjeloška c. 6, 64000 Kranj

**Tabela 1:** Lastnosti butilnih kavčukov tovarne Exxon  
**Table 1:** Properties of butyl rubbers produced by Exxon

oznaka kavčuka	NMR nenasič (%)	jodni indeks (g/100g)	Mw (g/mol)	DMw (-)	Mooney visk.(MU)	viskoznost (10E04 Pas)
B 065	0,91	8,7	40500	2,02	31	7,6
B 165	1,21	9,9	40900	2,67	29	6,7
B 268	1,57	13,5	57800	2,31	50	13
B 365	1,95	14,6	41100	2,35	30	6,6

Uporabili smo štiri vrste kavčukov. Kot vulkanizacijski sistem smo uporabili 2 phr ZnO, 0,6 phr pospeševala TMTD (tetrametilentioramdisulfid), količino žvepla pa smo spreminjali od 1 do 4 phr. (Oznaka phr se nanaša na vsebnost komponent v kavčukovi zmesi, označuje pa gravimetrično količino glede na 100 enot kavčuka.) Mešanje kavčukovih zmesi je potekalo v gnetilni komori plastografa firme Brabender pri temperaturi 60°C in kotni hitrosti rotorjev 60 min<sup>-1</sup>. Med gnetenjem kavčuka smo vmešavali ostale dodatke, celokupno mešanje je trajalo 5 minut. Del zmesi smo nato vulkanizirali 30 minut pri temperaturi 160°C.

DSC krivulje smo merili na kalorimetru DSC 7 Perkin Elmer, s hitrostjo 20 K/min v območju od 50 do 300°C.

Za mehansko spremljanje zamreževanja zmesi smo uporabljali vulkometer 100S firme Monsanto. Nihajni kot je znašal 1°, temperatura pa 160°C.

Mehanska preizkušanja vulkanizatov (2 mm debela plošča, širine 10 in dolžine 100 mm) smo izvajali na dinamometru 1185 Instron. Pri tem je hitrost raztezanja znašala 10 mm/min, deformacija pa 30 %.

Za preizkušanje zmožnosti nabreknjenja smo izpostavili vulkanizate dimenzij 50 x 25 x 2 mm za 48 ur pri temperaturi 35°C delovanju n-heptana. Vpijanje topila smo nato ugotavljali kot porast mase preizkušanca.

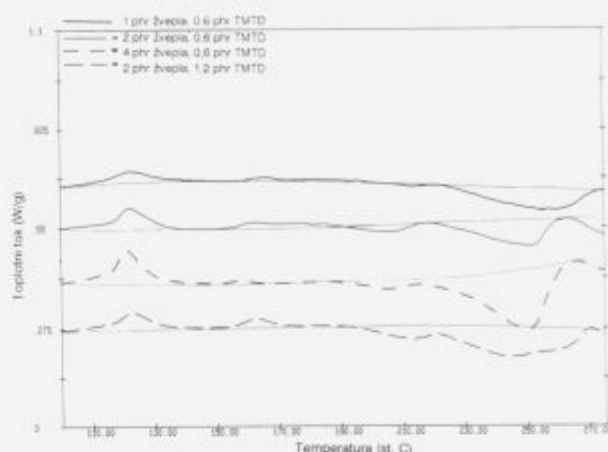
Da bi ugotovili količino med zamreževanjem porabljenega žvepla, smo drobce vulkanizata raztopili v tetrahidrofuranu. Tako dobljeno raztopino smo ločili in izmerili vsebnost nezreagirane žvepla na tekočinskem kromatografu Hewlett Packard 1090 v koloni PS4.

### 3. Rezultati in razprava

Iz rezultatov kalorimetričnih preizkušanj zmesi na osnovi kavčuka Exxon B 065 z različno vsebnostjo žvepla (slika 1), je iz posnetih krivulj razvidno, da reakcijske entalpije z rastočo vsebnostjo žvepla v zmesi naraščajo.

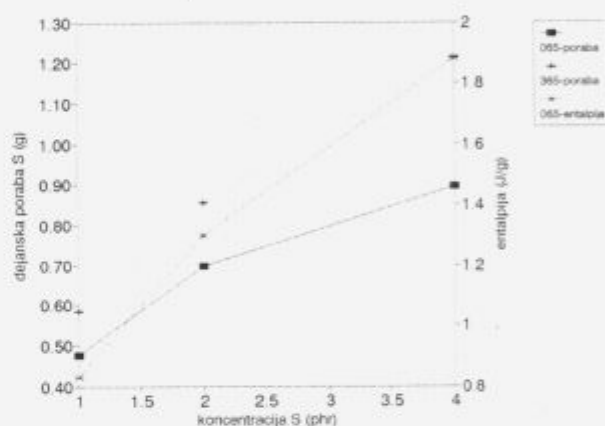
Podobne pričakovane odvisnosti smo dobili tudi pri ostalih vrstah kavčukov. Za primerjavo smo pripravili tudi zmes s podvojeno količino pospeševala. Pri tem se je pokazalo, da je entalpija zamreževanja nekoliko porasla. Reakcijske entalpije so prikazane skupaj s porabo žvepla za vse tri koncentracije žvepla v zmesi na sliki 2. Za primerjavo s kavčukom B 065 so predstavljene izmerjene vrednosti porabe žvepla tudi za kavčuk B 365, ki je v skupini štirih najbolj nenasičen.

Z rastočim dodatkom žvepla v kavčukovi zmesi narašča tudi njegova poraba, kar se seveda kaže v hkratnem naraščanju entalpij zamreženja. Na osnovi ugotovljenega sklepamo tudi na gostejšo mrežo vulkanizata, kar se mora odražati na lastnostih vulkanizata (slika 3).



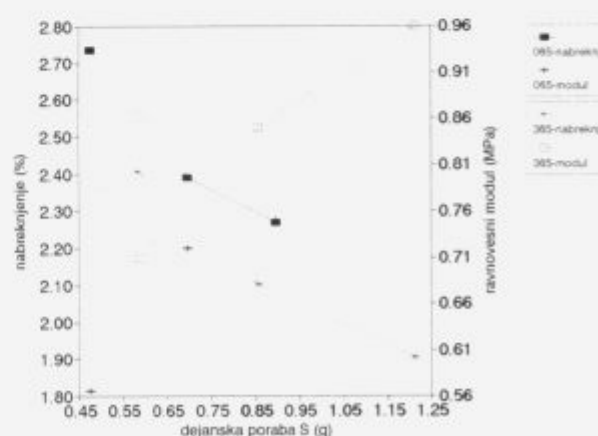
**Slika 1:** Odvisnost toplotnega toka od temperatura za zmesi na osnovi kavčuka B 065

**Figure 1:** Heat flow dependence on temperature for the rubber compounds based on the B 065 rubber



**Slika 2:** Odvisnost dejanske porabe žvepla in reakcijskih entalpij od vsebnosti žvepla v zmesih na osnovi kavčukov B 065 in B 365

**Figure 2:** Actual consumption of sulphur and reaction enthalpies as a function of sulphur content in rubber compounds based on the B 065 and B 365 rubbers



**Slika 3:** Odvisnosti nabreknjenja in ravnotežnih modulov od dejanske porabe žvepla za zmesi na osnovi kavčukov B 065 in B 365

**Figure 3:** Swell and equilibrium moduli dependence on actual sulphur consumption for the rubber compounds based on the B 065 and B 365 rubbers

Na osnovi teorije gumene elastičnosti prikazani rezultati potrjujejo pričakovanja, da pri višji gostoti zamreženja učinek topila (nabreklienje vulkanizata v njem) pojema. Z rastočo gostoto mreže (kar glede na **sliko 2** ustreza rastoči porabi žvepla) ravno tako naraščajo ravnovesni moduli. Obenem je razviden vpliv deleža dvojnih vezi v elastomerni verigi (razlika med rezultati za oba kavčuka).

#### 4. Zaključek

Dobljeni rezultati, ki povsem ustrezajo pričakovanjem, bodo dobra osnova za izbiro najprimernejšega kavčuka in ustreznih dodatkov za načrtovan izdelek. Prikazane vrednosti se nanašajo na strukturno najpodobnejša kavčuka (**Tabela 1**), saj povprečne molske mase polimerov, zlasti pa njihove porazdelitve, občutno

vplivajo na merjene lastnosti, pri čemer študij teh vplivov presega obseg tega dela.

#### 5. Literatura

- <sup>1</sup> W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Hauser Publishers, Munich, 1989, Chap. 3, 89
- <sup>2</sup> J. V. Fusco, P. Hous v : Rubber Technology, M. Morton Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, Chap. 10, 289
- <sup>3</sup> G. Alliger, Lj. Sjöthun, Vulcanization of Elastomers, Rheinhold Publishing Corporation, New York, 1964, Chap. 7, 231
- <sup>4</sup> B. Fajdiga, Diferenčna dinamična kalorimetrija, *Obzornik*, 7, 1992, 64-70
- <sup>5</sup> ISO 3417, Rubber- measurement of vulcanization characteristics with the oscillating disc curemeter
- <sup>6</sup> ISO 289, Rubber, compounded- determination of Mooney viscosity
- <sup>7</sup> Sava Kranj, Metoda preizkušanja 212 MP 27
- <sup>8</sup> Sava Kranj, Metoda preizkušanja 212 MP 26
- <sup>9</sup> K. Sernc Banfi, Interno poročilo, Sava Kranj, 1994