

Marcin KOSTRZEWA, Mohamed BAKAR, Jowita SZYMAŃSKA, Grażyna SADKOWSKA-KLUŚ
Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Uniwersytet Technologiczno – Humanistyczny
w Radomiu, ul. Chrobrego 27, 26–600 Radom
e-mail: m.kostrzewa@uthrad.pl

Właściwości wytrzymałościowe nanokompozytów elastomerowych zawierających wybrane glinokrzemiany warstwowe

Streszczenie: Nanokompozyty elastomerowe są bardzo ważną grupą nowych materiałów nad którymi trwają prace w ostatnich latach. Głównym celem pracy było określenie wpływu wprowadzenia niewielkiej ilości (12 g/1200 g kauczuku) nanonapełniacza glinokrzemianowego na właściwości typowej mieszanki gumowej stosowanej do produkcji uszczeltek. Do przygotowania nanokompozytów zastosowano trzy rodzaje glinokrzemianu warstwowego (Cloisite Na⁺, Cloisite 5 oraz Cloisite 20) w postaci dyspersji w plastyfikatorze ftalanowym (Santicizer 261A), które były wprowadzane do mieszanki gumowej przy pomocy tradycyjnej metody walcowania. Otrzymane wulkanizaty zostały poddane badaniom wytrzymałościowym takim jak odporność na rozciąganie, ściskanie, twardość, miękkość oraz odporność na ścieranie. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że mieszanki gumowe zawierające zmodyfikowany glinokrzemian warstwowy (Cloisite 5, Cloisite 20) wykazały znacznie lepsze właściwości użytkowe w porównaniu do dotychczas stosowanej mieszanki. Ponadto okazało się, że jest możliwe wykonanie mieszanki gumowej zawierającej zdyspergowane nanocząstki, bez konieczności stosowania przedmieszek, przy zastosowaniu tradycyjnej linii technologicznej.

Słowa kluczowe: nanokompozyty elastomerowe, glinokrzemiany, właściwości mechaniczne

MECHANICAL PROPERTIES EVALUATION OF ELASTOMERIC NANOCOMPOSITES CONTAINING SELECTED NANOCCLAYS

Abstract: Elastomeric nanocomposites are a very important group of new materials that have been under development in recent years. The purpose of this study was to determine the effect of introducing a small amount (12 g/1200 g natural rubber) of aluminosilicate nanofillers on the properties of the typical rubber used in the production of gaskets. Three types of layered aluminosilicate (Cloisite Na⁺, Cloisite 5 and Cloisite 20) were incorporated as a plasticizer dispersion (Santicizer 261A). The nanoclay dispersion was introduced into the rubber blend using a conventional rolling method. After vulcanization, the obtained samples were tested to determine the tensile, compression strength, hardness, softness as well as abrasion resistance. It was concluded that rubber containing modified layered aluminosilicate (Cloisite 5 or Cloisite 20) exhibited significantly better strength properties in comparison to the reference composition. In addition, it was found that it is possible to obtain a rubber based nanocomposite using a conventional process line without the nanoclay master batch preparation.

Keyword: elastomeric nanocomposites, nanoclay, mechanical properties.

WPROWADZENIE

Nanokompozyty elastomerowe mogą być wytwarzane na bazie kauczuku naturalnego, kauczuków syntetycznych oraz ich mieszanek poprzez wprowadzenie wybranych nanocząstecek. Zarówno w termoplastach, tworzywach utwardzalnych, jak i w elastomerach zastosowa-

nie nanonapełniaczy stwarza problemy technologiczne związane z uzyskaniem odpowiedniego poziomu zdyspergowania nanocząstek w osnowie polimerowej. Dotychczas stosowane metody otrzymywania nanokompozytów nie mają szerokiego zastosowania w przemyśle gumowym. W dalszym ciągu przeprowadzane są badania celem uzyskania zadowalającego wyniku

w otrzymywaniu nanokompozytów elastomerycznych. Typowymi napełniaczami kauczuków są sadza i krzemionka, jednak dodatek niewielkiej ilości substancji o wymiarach manometrycznych może spowodować znaczącą poprawę właściwości wytrzymałościowych materiału. Jest to związane z wystąpieniem tzw. nanoefektu [1].

Pierwsze prace dotyczące zastosowania glinokrzemianów jako nanonapełniaczy do elastomerów pojawiły się pod koniec XX wieku. Do przygotowania nanokompozytów elastomerycznych stosowane były typowe metody takie jak polimeryzacja *in situ* [2], metoda rozpuszczalnikowa [3, 4] jak również poprzez mieszanie na gorąco (*hot melt*) [5].

Jednak żadna z tych metod nie jest w pełni wydajna i w każdym przypadku mamy do czynienia z tylko częściową interkalacją i eksfoliacją oraz agregacją nanocząstek [6, 7]. Często opisywaną metodą wprowadzenia nanocząstek do różnych osnów polimerowych zarówno termoplastów, duroplastów jak i elastomerów, jest metoda rozpuszczalnikowa [7, 8]. W przypadku elastomerów wiele prac było związanych z wprowadzaniem do kauczuków, głównie syntetycznych, nanocząstek takich jak grafeny, nanorurki węglowe [8, 9] lub nanokrzemionki otrzymanej metodą sol-żel [10, 11].

Glinokrzemiany jako nanonapełniacze były zastosowane w postaci nanowłókien (*attapulgit*) do modyfikacji kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), akrylonitrylo-butadienowego (NBR), naturalnego (NR), etylenowo-propylenowego (EPDM), karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (CNBR) i chloroprenowego (CR) przez Tian i współpracowników [12, 13]. Otrzymane przez nich wyniki pokazały, że wytworzone nanokompozyty wykazały zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie, twardość oraz mniejsze wartości wydłużenia przy zerwaniu w porównaniu do próbek niezawierających nanowłókien. Tylko w przypadku kauczuku naturalnego (NR) zaobserwowano nieznacznie mniejszą wytrzymałość na rozciąganie niż próbek bez nanonapełniacza. Było to spowodowane tym, że kauczuk naturalny posiada

zdolność do krystalizacji pod wysokim obciążeniem rozciągającym co powoduje osłabienie oddziaływań elastomer-attapulgit.

W wielu pracach nanokompozyty elastomeryczne były przygotowywane przez zdyspergowanie w syntetycznym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym montmorylonitu zarówno niemodyfikowanego (Na⁺) jak i modyfikowanego czwartorzędowymi solami alkiloamoniumowymi [14]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że grupy polarne obecne w kauczuku powodują lepszą delaminację płytek glinokrzemianowych co powoduje poprawę właściwości mechanicznych otrzymanych wulkanizatów [15–17]. W przypadku zastosowania kauczuku butadienowego zaobserwowano również, że modyfikowany glinokrzemian warstwowy powoduje, oprócz wzmocnienia, również działanie przyspieszające na proces wulkanizacji [5].

W niniejszej pracy przedstawiono porównanie właściwości wytrzymałościowych nanokompozytów elastomerycznych, gdzie standardową mieszanekę gumową zmodyfikowano przez wprowadzenie różnych rodzajów glinokrzemianów warstwowych (Cloisite Na⁺, Cloisite 5, Cloisite 20) w postaci dyspersji w plastyfikatorze.

MATERIAŁY

Jako podstawę do przygotowania nanokompozytów elastomerycznych zastosowano mieszanekę gumową na bazie mieszanki kauczuku naturalnego (SVR-3L [33]) i syntetycznego akrylonitrylowo-butadienowego (Europrene 284-kauczuk akrylonitrylowo-butadienowy), która jest stosowana do produkcji uszczelek przez Spółdzielnię Pracy Chemiczno-Wytwórczą SPOIWO w Radomiu. Jako nanonapełniacz zastosowano glinokrzemiany warstwowe-Cloisite Na⁺, Cloisite 5 oraz Cloisite 20 (BYK Chemie GmbH, dystrybutor w Polsce KRAHN CHEMIE Polska Sp. z o.o.). Zestawienie użytych surowców do przygotowania mieszanki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład nanokompozytów elastomerowych
Table 1. Elastomer nanocomposite content

Surowiec	Udział wagowy [kg]			
	Mieszanka 0	Mieszanka Cloisite Na ⁺	Mieszanka Cloisite 5	Mieszanka Cloisite 20
Europrene 2845	1,200	1,200	1,200	1,200
SVR-3L	0,200	0,200	0,200	0,200
Nanobent Cloisite	-	0,012	0,012	0,012
Ftalan alkilo (C ₇ -C ₉)benzylu (Santicizer 261A)	0,200	0,200	0,200	0,200
Napełniacze i pigmenty (kreda strącana, biel cynkowa)	0,950	0,950	0,950	0,950
Środki smarne i dyspergujące (stearyna, wosk, aflux,)	0,370	0,370	0,370	0,370
Układ wulkanizujący (siarka, Przyspieszacz T, przyspieszacz DM)	0,036	0,036	0,036	0,036
Masa mieszanki	2,956	2,968	2,968	2,968

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Pierwszym krokiem w wytworzeniu nanokompozytów elastomerowych było przygotowanie dyspersji nanonapełniaczy. W tym celu przy użyciu homogenizatora mechanicznego Heidolph Diax 600 połączono dwa składniki: Ftalan alkilo (C₇-C₉) benzylu (Santicizer 261A) oraz glinokrzemiany warstwowe: Cloisite Na⁺, Cloisite 5 lub Cloisite 20. Otrzymano trzy dyspersje o zawartości 23% wag. nanocząstek (40g plastyfikatora i 12g nanonapełniacza) różniące się rodzajem zdyspergowanego nanonapełniacza. Następnie dyspersje poddano homogenizacji ultradźwiękowej (UP100H Hielscher Ultrasound Technology, amplituda 100%, czas: 10 minut w temperaturze pokojowej). Tak przygotowane dyspersje wprowadzano do mieszanki zgodnie procedurą technologiczną firmy „SPOIWO”. Do sporządzenia mieszanek gumowych zastosowano walcarkę, czas walcowania: 25 minut w temperaturze 40÷50 °C. Przygotowane mieszanki poddano wulkanizacji przez 15 minut w temperaturze 130÷140 °C,

pod ciśnieniem 10 MPa. Z otrzymanych wulkanizatów wycięto próbki o określonych normami kształtach i wymiarach w zależności od rodzaju badanego parametru wytrzymałościowego, które zostały użyte do badań.

OPIS BADAŃ

Otrzymane nanokompozyty elastomerowe poddano badaniom wytrzymałościowym mającym na celu określenie wpływu dodatku glinokrzemianów warstwowych w postaci dyspersji w plastyfikatorze na charakterystykę otrzymanych wulkanizatów. Aby porównać charakterystyki otrzymanych materiałów, określono miękkość (aparatury Schoppera) zgodnie z procedurą stosowaną do 1999 roku i opisaną w normie PN-54/C-04249. Oznaczenie polegało na zmierzeniu różnicy zagłębienia stalowej kulki o średnicy 10 mm w badaną próbkę pod obciążeniem 1,050 kg (10,3 N) po 10 sekundach od chwili przyłożenia pełnego nacisku na próbkę. Zagłębienie odczytywano z dokładnością do 0,01 mm. Miękkość gumy H obliczono zgodnie z równaniem:

$$H = \frac{10,3}{\pi h D} [N/m^2] \quad (1)$$

gdzie: D- średnica kulki = 0,01 m, h- wielkość różnicy zagłębienia w [mm].

Dla otrzymanych nanokompozytów określono również twardość stosując metodę Shore A (aparatus Kabid Press). Zarówno badania miękkości i twardości dokonano na krążkach o średnicy 100 mm i grubości 10 mm. Wyniki przedstawiono w postaci średnich arytmetycznych z 5 pomiarów.

Ścieralność określono na podstawie badania przy użyciu aparatus Schoppera. Metoda ta polega na określeniu ubytku objętości materiału wywołanego ścieraniem danej próbki poprzez odpowiednio użyty materiał ścierny, który pokrywa metalowy, obracający się walec. Próbka dociskana jest z siłą 9,8 N. Względne przesunięcie próbki po materiale ściernym wynosi 40 m.

Ubytek objętości po ścieraniu wyrażony wartością współczynnika ścieralności K_s został obliczony ze wzoru:

$$K_s = \frac{m_1 - m_2}{d} \cdot \frac{1}{n} \quad (2)$$

gdzie: K_s –utrata objętości próbki (współczynnik ścieralności) [cm³], m_1 –masa próbki przed pomiarem [g], m_2 –masa próbki po pomiarze [g], d –gęstość próbki [g/cm³], n - współczynnik intensywności ścierania materiału ściernego.

Wyniki przedstawiono w postaci średniej arytmetycznej z 3 pomiarów dla każdego materiału.

Otrzymane próbki nanokompozytów elastomerowych poddano również badaniom odporności na rozciąganie i ściskanie. Badania przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z10 wyposażonej w oprogramowanie TestExpert. Do badań odporności na rozciąganie użyto próbek w postaci wiosełek (długość pomiarowa 50 mm). Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej, prędkość rozciągania

200 mm/min. Odporność na ściskanie przeprowadzono na próbkach w postaci walca 25 x 30 mm (wysokość x średnica). Wartość maksymalnego naprężenia przy ścisaniu odczytano przy odkształceniu względnym 20%. Wyniki pomiarów odporności na rozciąganie i ściskanie są przedstawione w postaci średnich arytmetycznych z 5 pomiarów dla każdego rodzaju nanokompozytu.

Określono również współczynnik zachowania kształtu (K_{ZK}) przy ściśnięciu próbek w postaci walca o średnicy 10 mm i wysokości 10 mm o 20% (w stosunku do wysokości początkowej) w temperaturze pokojowej i w temperaturze obniżonej do -7,5 °C. Próbkę poddano działaniu siły ściskającej przez 5 minut następnie odczytywano wysokość próbki po jej elastycznym powrocie po 3 minutach od usunięcia obciążenia. Na podstawie pomiaru wysokości obliczono współczynnik zachowania kształtu K_{ZK} wg. wzoru:

$$K_{ZK} = \frac{h_2 - h_1}{h_0 - h_1} \quad (3)$$

gdzie: K_{ZK} –współczynnik zachowania kształtu [-], h_0 – początkowa wysokość badanej próbki [mm], h_1 - wysokość badanej próbki po ściśnięciu [mm], h_2 - wysokość próbki po usunięciu obciążeniu [mm].

Pomiar wykonano 3-krotnie dla każdego rodzaju materiału, a wyniki przedstawiono w postaci średniej arytmetycznej.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Otrzymane nanokompozyty elastomerowe poddano badaniom wytrzymałościowym w celu określenia wpływu wybranych rodzajów glinokrzemianów warstwowych na właściwości zwulkanizowanych mieszanek gumowych. Na początku oznaczono gęstość, twardość, miękkość oraz odporność na ścieranie zgodnie z procedurami opisanymi w punkcie 4. Wyniki zestawiono w tabeli nr 2.

Tabela 2. Właściwości nanokompozytów elastomerowych

Table 2. Elastomer nanocomposite properties

Symbol kompozytu	Gęstość [g/cm ³]	Twardość Shore A [MPa]	Miękkość H [MPa]	Współczynnik ścieralności K _s [cm ³]
MK-0	1,29	39	0,6	0,05
MK-Na ⁺	1,26	37	0,8	0,01
MK-C5	1,27	38	0,8	0,01
MK-C20	1,26	42	0,7	0,01

Z danych tabeli widać, że gęstość otrzymanych materiałów mieści się w przedziale 1,26÷1,29 g/cm³. Badania miękkości (H) metodą Schoppera wykazały, że dodanie nanocząstek zmniejsza miękkość próbek. Wyniki twardości Shore A częściowo pokrywają się z badaniami miękkości. Na ich podstawie można stwierdzić, że mieszanka zawierająca Cloisite 20 wykazała najwyższą twardość, natomiast z Cloisite Na⁺ najmniejszą. Mieszanka zawierająca Cloisite 5 osiągnęła wartość twardości na podobnym poziomie co mieszanka odniesienia.

Otrzymane nanokompozyty elastomerowe poddano również badaniom odporności na ścieranie. Oznaczono współczynnik ścieralności na aparacie Schoppera. Analiza wartości K_s wskazuje, że nanonapełniacz bardzo korzystnie wpłynął na odporność na ścieranie. Próbka bez nanonapełniacza osiągnęła wartość współczynnika K_s 0,05 cm³. Natomiast próbki zawierające wszystkie typy Cloisite wykazały znacząco niższy współczynnik ścieralności wynoszący około 0,01 cm³. Oznacza to, że wartość K_s była niższa o około 75% w stosunku

do mieszanki odniesienia MK-0. Świadczy to, że nawet tak niewielki dodatek nanonapełniacza może 4-krotnie zwiększyć odporność na ścieranie materiału.

W kolejnym etapie pracy przeprowadzono badanie odporności materiału na rozciąganie, które zostało wykonane na aparacie ZWICK/RO-ELL Z010 zgodnie z procedurą zawartą w punkcie 4. Porównanie otrzymanych wyników przedstawiono w tabeli 3.

Z otrzymanych danych wynika, że dodanie nanonapełniaczy Cloisite spowodowało zwiększenie się wartości naprężenia przy zerwaniu podczas rozciągania mieszanek elastomerowych. Maksymalną wartość naprężenia 3,5 MPa osiągnęła mieszanka z Cloisite 5 ale mieszanka zawierająca Cloisite 20 wykazała wartość niższą tylko o 0,2 MPa. Parametr ten wzrósł o ponad 20% w porównaniu do mieszanki bez nanonapełniacza. Warto zauważyć, że mieszanka zawierająca Cloisite Na⁺ czyli niemodyfikowany glinokrzemian warstwowy wykazała wartość naprężenia przy zerwaniu na tym samym poziomie co mieszanka odnie-

Tabela 3. Porównanie odporności na rozciąganie nanokompozytów elastomerowych

Table 3. Comparison of tensile and compression strength

Symbol kompozytu	Naprężenie przy zerwaniu [MPa]	Odształcenie względne [%]	Moduł Younga [MPa]
MK-0	2,5	700	0,55
MK-Na ⁺	2,5	650	0,63
MK-C5B	3,3	600	0,69
MK-C20B	3,2	580	0,75

sienia czyli 2,5 MPa. Można również zauważyć, że dodatek nanonapełniaczy wpływa na wzrost wartości modułu Younga. Najwyższą jego wartość osiągnęła próba z Cloisite 20 tj. 0,75 MPa, czyli odnotowano wzrost o 27% w porównaniu do mieszanki MK-0. Dla mieszanki zawierającej Cloisite 5 wartość modułu wyniosła 0,69 MPa – czyli zwiększyła się o 20%. Zwiększenie sztywności/sprężystości mieszanek gumowych można tłumaczyć wywołanym efektem „nano” przez zdyspergowane i przynajmniej częściowo eksfoliowane płytki glinokrzemianu. Efekt ten jest bardziej widoczny w przypadku Cloisite 20 i Cloisite 5, ponieważ te dwa napełniacze zawierają zmodyfikowany glinokrzemian, co skutkuje lepszym powinowactwem do hydrofobowych cząsteczek użytych kauczuków. Większym wartościom naprężenia przy zerwaniu towarzyszą mniejsze wartości odkształcenia przy zerwaniu. Największe odkształcenie względne wykazała mieszanka wzorcowa 700%, a najmniejsze mieszanka elastomerowa MK-C20B z użyciem Cloisite 20, która w stosunku do mieszanki 0 zmniejszyła wartość odkształcenia o blisko 20%.

Następnie próbki zostały poddane badaniom odporności na ściskanie. Badanie zostało wykonane na aparacie ZWICK/ROELL Z010 zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4. Wartość tego parametru jest bardzo ważna, ponieważ otrzymane mieszanki są

stosowane do produkcji uszczeltek, które są poddawane działaniom sił ściskających. Porównanie otrzymanych wyników odporności na ściskanie poszczególnych mieszanek gumowych przedstawiono w tabeli 4.

Z danych zawartych w tabeli 4 widoczny jest wzrost naprężenia przy ścisaniu mieszanek gumowych z użyciem nanonapełniacza Cloisite 20 i 5 odpowiednio o 20 i 5%. Natomiast zastosowanie nanonapełniacza Cloisite Na⁺ powoduje obniżenie odporności na ściskanie o 12% w porównaniu z mieszanką MK-0. Podobną tendencję widać w przypadku wartości modułu przy ścisaniu. Mieszanki gumowe zawierające nanonapełniacze Cloisite 20 i Cloisite 5 charakteryzują się wartościami modułu wyższymi o odpowiednio 27% i 20%. Natomiast dodanie nanonapełniacza Cloisite Na⁺ powoduje spadek wartości modułu w porównaniu do mieszanki odniesienia.

W tabeli 4 umieszczono również wartości obliczonego współczynnika zachowania kształtu K_{zk} dla temperatury pokojowej i obniżonej (-7,5 °C). Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że dodanie nanonapełniaczy praktycznie nie wpływa na współczynnik zachowania kształtu badanych nanokompozytów elastomerowych. W temperaturze pokojowej dla mieszanki odniesienia (MK-0) wskaźnik ten wyniósł 0,94, a dla nanokompozytów wynosił 0,95. Większe różnice zaobserwowano w temperaturze ujemnej. W temperaturze -7,5 °C tylko mieszanka z Cloisite Na⁺ wykazała

Tabela 4. Porównanie odporności na ściskanie oraz współczynnika zachowania kształtu nanokompozytów elastomerowych

Table 4. Compression strength and shape-preservation ratio values for obtained elastomeric nanocomposite

Symbol kompozytu	Naprężenie przy odkształceniu 20% [MPa]	Moduł przy ścisaniu [MPa]	Współczynnik zachowania kształtu (K_{zk}) Temp. 20°C [-]	Współczynnik zachowania kształtu (K_{zk}) Temp. -7,5 °C [-]
MK-0	0,43	2,3	0,94	0,91
MK-Na ⁺	0,38	2,2	0,95	0,93
MK-C5	0,45	2,5	0,95	0,91
MK-C20	0,52	2,7	0,95	0,91

wzrost wartości o 0,02 w stosunku do próbki odniesienia (MK-0) i pozostałych mieszanek z nanonapełniaczami. W przypadku, gdy wartości współczynnika K_{ZK} są zbliżone do jedynki oznacza to, że elastyczność badanych mieszanek gumowych jest bardzo wysoka. Jest to istotne z punktu widzenia zastosowania otrzymanych nanokompozytów elastomerowych jako materiał do produkcji uszczelek. Kauczuk naturalny oraz większość kauczuków syntetycznych i ich wulkanizaty pod wpływem niskiej temperatury tracą swą elastyczność i robią się bardziej kruche. Przyczyną tego zjawiska jest ich krystalizacja bądź przejście w stan szklisty. Podsumowując, wynika z tego, że zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturze obniżonej do $-7,5$ °C mieszanka MK-0 oraz mieszanki gumowe zawierające Cloisite 5 lub 20 wykazują odporność na działanie niskiej temperatury na zbliżonym poziomie. Dodatek niemodyfikowanego glinokrzemianu warstwowego (Cloisite Na+) powoduje, że mieszanka gumowa zachowuje nieznacznie lepszą elastyczność w temperaturze poniżej 0 °C.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że nawet 1%-owy dodatek nanocząstek w istotny sposób wpływa na właściwości wytrzymałościowe otrzymanych mieszanek gumowych. Dodanie nanocząstek glinokrzemianu warstwowego (Cloisite) praktycznie nie wpływa na gęstość otrzymanych kompozytów, natomiast rodzaj zastosowanego nanonapełniacza wpływa na twardość zwulkanizowanych mieszanek gumowych. Najwyższą twardość wykazała mieszanka zawierająca Cloisite 20, natomiast mieszanka z w której zastosowano Cloisite Na+ charakteryzowała się najmniejszą twardością. Zastosowanie do modyfikacji glinokrzemianów korzystnie wpływa na odporność na ścieranie. Współczynnik ścieralności K_S osiąga wartości o około 75% niższe w stosunku do K_S oznaczonego dla mieszanki MK-0.

Na podstawie oznaczonych wartości współczynnika zachowania kształtu (wartości K_{ZK} powyżej 0,9) w temperaturze pokojowej jak i obniżonej do $-7,5$ °C stwierdzono, że wszystkie mieszanki gumowe charakteryzują się bardzo dobrą elastycznością co jest bardzo istotne z punktu widzenia zastosowania tych mieszanek gumowych jako materiału do produkcji uszczelek.

Badania odporności na rozciąganie i ściskanie wykazały, że zastosowanie dodatku zmodyfikowanych glinokrzemianów (Cloisite 5 lub Cloisite 20) zwiększa wartość modułu Younga oraz poprawia wartości naprężenia przy zerwaniu i ścisaniu w porównaniu do mieszanki bez nanonapełniacza. Ponadto stwierdzono, że zastosowanie Cloisite Na+ (hydrofilowy, niemodyfikowany glinokrzemian) wpływa negatywnie na właściwości wytrzymałościowe mieszanek gumowych. Efekt ten jest związany z tym, że brak jest powinowactwa do hydrofobowych łańcuchów polimerowych kauczuków i przez to brak dostatecznej interakcji. Prawdopodobnie ten typ nanocząstek może pełnić funkcje zwykłego, nieaktywnego napełniacza.

Praca została zrealizowana dzięki pomocy oraz współpracy ze Spółdzielnią Pracy Chemiczno-Wytwórczą „SPOIWO” w Radomiu w ramach realizacji projektu nr POIR.03.02.02–00–0400/16 w ramach Poddziałania 3.2.2. Kredyt na innowacje technologiczne Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014–2020

BIBLIOGRAFIA

1. Bokobza L.: *Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: a review*, Polymer 2007, vol. 48, no. 17, s. 4907–4920.
2. Zhu J., Liao M., Li Y., Xu H.: *Preparation and properties of polybutadiene/montmorillonite nanocomposites*, Acta Polymerica Sinica 2003, vol. 1, no. 4, s. 595–598.
3. Ganter M., Gronski W., Reichert P., Mulhaupt R.: *Rubber nanocomposites: morphology and mechanical properties of BR and SBR vulcanizates reinforced by organophilic layered silicates*. Rubber Chemistry and Technology, vol. 74, no. 2, s. 221–235.
4. Wang Y., Zhang L., Tang C., Yu D.: *Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science 2000, vol. 78, no. 11, s. 1879–1883.

5. Wang S., Peng Z., Zhang Y., Zhang Y.: *Structure and properties of BR nanocomposites reinforced with organoclay* Polymers & Polymer Composites 2005, vol.13, no. 4, s. 371–384.
 6. Potts J. R., Dreyer D. R., Bielawski C. W., Ruoff R. S.: *Graphene-based polymer nanocomposites*, Polymer 2011, vol. 52, no. 1, s. 5–25.
 7. Varghese T. V., Ajith Kumar H., Anitha S., Ratheesh S., Rajeev R. S., Lakshmana Rao V.: *Reinforcement of acrylonitrile butadiene rubber using pristine few layer graphene and its hybrid fillers*, Carbon 2013, vol. 61, s. 476–486.
 8. Gudarzi M. M., Sharif F.: *Enhancement of dispersion and bonding of graphene-polymer through wet transfer of functionalized graphene oxide*, Express Polymer Letters 2012, vol. 6, no. 12, s. 1017–1031.
 9. Vardejo R., Saiz-Arrayo C., Carretero-Gonzalez J., Barroso-Bujans F. i inni: *Physical properties of silicone foams filled with carbon nanotubes and functionalized graphene sheets*. European Polymer Journal 2008, vol. 44, no. 9, s. 2790–2797.
 10. Bandyopadhyay A., DeSakar M., Bhowmick A. K.: *Epoxidised natural rubber/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Effect of reactants on the structure and the properties*. Journal of Materials Science 2005, vol. 40, no. 1, s. 53–62.
 11. Bandyopadhyay A., De Sakar M., Bhowmick A. K.: *Epoxidized natural rubber/silica nanoscale organic-inorganic hybrid composites prepared by sol-gel technique*, Rubber Chemistry and Technology 2004, vol. 77, no. 5, s. 830–846.
 12. Tian M., Cheng L., Zhang L.: *Interface and mechanical properties of peroxide cured silicate nanofiber/rubber composites*. Journal of Applied Polymer Science 2008, vol. 110, no. 1, s. 262–269.
 13. Tian M., Lu Y., Liang W., Cheng L., L. Cheng, Zhang L.: *Structure and Properties of Novel Fibril Silicate/Rubber Nanocomposites*. Polymer Journal 2006, vol. 11, no. 38, s. 1105–1113.
 14. Kim J.T., Oh T.H., Lee D.H.: *Preparation and characteristics of nitrile rubber (NBR) nanocomposites based on organophilic layered clay*, Polymer International 2003, vol. 52, no. 7, s. 1058–1063.
 15. Sadhu S., Bhowmick A.K.: *Unique rheological behavior of rubber based nanocomposite*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2005, vol. 43, no. 14, s. 1854–1864.
 16. Sadhu S., Bhowmick A.K.: *Preparation and properties of nanocomposites based on acrylonitrile-butadiene rubber, styrene-butadiene rubber, and polybutadiene rubber*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2004, vol. 42, no. 9, s. 1573–1585.
 17. Liang Y.R., Cao W.L., Zhang X.B., Tan Y.J.: *Preparation and properties of nanocomposites based on different polarities of nitrile-butadiene rubber with clay*. Journal of Polymer Science 2009, vol. 112, no. 5, s. 3087–3094.
- Data wpłyńnięcia artykułu do redakcji: 04–05–2017
Data akceptacji publikacji do druku: 31–05–2017