

Małgorzata PRZYBYŁEK<sup>a)</sup>, Mariola MENDRYCKA<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. K. Pułaskiego w Radomiu, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom

<sup>b)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. K. Pułaskiego w Radomiu, Wydział Nauk o Zdrowiu i Kultury Fizycznej, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom  
e-mail: m.przybylek@uthrad.pl

## Badania wpływu krzemianów warstwowych na właściwości mechaniczne nanokompozytów elastomerowych

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu zawartości montmorylonitu (MMT) typu Cloisite 30B i NanoBent® ZR2 na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów elastomerowych. Analiza została oparta na badaniach uzyskanych w próbie statycznego rozciągania, pomiaru twardości i miękkości gumy. Otrzymane wyniki wykazały, że dodatek niewielkiej ilości MMT typu Cloisite 30B do mieszanek elastomerowych spowodował polepszenie właściwości wytrzymałościowych. Prezentowany materiał przedstawia kontynuację badań nad innowacyjnym rozwiązaniem technologicznym wprowadzania nanocząsteczek do matrycy elastomerowej. To nowe podejście jest realizowane w produkcji pilotażowej w Przedsiębiorstwie Chemicznym Spoivo, Spółdzielnia Pracy Chemiczno-Wytwórczej w Radomiu.  
**Słowa kluczowe:** nanokompozyty elastomerowe, montmorylonit, właściwości mechaniczne

### STUDIES ON THE EFFECT OF LAMINATED SILICATES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF ELASTOMER NANOCOMPOSITES

**Abstract:** The article presents the results of the studies on the impact of montmorillonite (MMT) type Cloisite 30B and NanoBent® ZR on mechanical properties of elastomer nanocomposites. The analysis was based on static tensile strength examination, hardness and softness measurement of rubber. The results proved that the addition of a small amount of Cloisite 30B MMT to elastomer blends results in the improvement of their strength properties. The presented material is a continuation of the research on the innovative technological solution of introduction of nanoparticles into the elastomeric matrix. This new approach was successfully tested in a pilot scale at the Polish chemical company 'Spoivo' in Radom. (Spółdzielnia Pracy Chemiczno-Wytwórczej 'Spoivo').

**Keywords:** elastomer nanocomposites, montmorillonite, mechanical properties

## 1. WPROWADZENIE

Nanotechnologia jest niezwykle interesującą dziedziną nauki i technologii, która w ostatnich latach intensywnie się rozwija, stwarzając ogromne możliwości wytwarzania materiałów w skali manometrycznej [1]. Tworzenie nanokompozytów ma na celu pokazanie nowych bądź ulepszonych własności fizycznych, chemicznych i biologicznych znanych już materiałów [2-3]. Pojęcie nanomateriały jest określeniem bardzo ogólnym. Grupa ta obejmuje, m. in. nanokompozyty polimerowe, które ze względu na swoje szerokie zastosowanie wzbudzają coraz większe zainteresowanie w wielu gałęziach przemysłu,

przede wszystkim w: opakowaniowym, budowlanym, gumowym, samochodowym, lotniczym, spożywczym, medycznym itp.

Nanokompozyty polimerowe, czyli materiały dwufazowe, w których w matrycy polimerowej rozmieszczone są nanododatki, wytwarza się na bazie polimerów zarówno termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. Natomiast drugi składnik to na ogół substancje nieorganiczne, np. krzemiany warstwowe, krzemionka bądź fulereny, nanorurki węglowe, metale oraz gazy [4]. Najczęściej stosowaną do otrzymywania nanokompozytów polimerowych grupę nanododatków ceramicznych stanowią krzemiany warstwowe, a w szczególności montmorylonit (MMT).

MMT jest kopaliną pochodzenia wulkanicznego o właściwościach hydrofilowych, co ogranicza jego powinowactwo do polimerów. Z tego względu poddawany jest modyfikacji, która ma na celu zmianę charakteru chemicznego na hydrofobowy. Jedną z najczęściej stosowanych metod jest wprowadzenie, w miejsce kationu sodu, różnego rodzaju kationów organicznych, pochodzących od alkilowych soli amoniowych i alifatycznych aminokwasów. W wyniku powyższego procesu następuje zmiana właściwości powierzchniowych MMT z hydrofilowego na organofilowe [4].

Ważną zaletą krzemianów warstwowych jako nanonapełniaczy jest możliwość uzyskania ich cząstek o wymiarach nanometrycznych, podczas wytwarzania nanokompozytów polimerowych. Powstają wówczas dwie główne struktury takich nanokompozytów: interkalowana, w której polimer znajduje się pomiędzy równoległymi galeriami napełniacza i eksfoliowana - struktura nieuporządkowana o najwyższym stopniu dyspersji napełniacza w matrycy polimeru [5].

MMT ze względu na pozytywne oddziaływanie na cechy materiałowe stał się obiektem zainteresowania także producentów wyrobów gumowych. Stosowanie napełniaczy w elastomerach stwarza jednak problemy technologiczne

związane ze złą mieszalnością kauczuków i brakiem kompatybilności pomiędzy składnikami mieszanki. Dotychczas opisane sposoby otrzymywania nanokompozytów elastomerowych nie zawsze znajdują praktyczne zastosowania w przemyśle gumowym, ze względu na konieczność istotnych zmian technologicznych i modyfikację parku maszynowego [6-8].

Praca stanowi kontynuację badań w kierunku otrzymywania nanokompozytów elastomerowych poprzez wprowadzenie krzemianów warstwowych w postaci ciekłej dyspersji w plastyfikatorze i oceny ich właściwości użytkowych. W oparciu o autorską technologię [8], objętą zgłoszeniem patentowym, przygotowano nanoelastomery z różną zawartością montmorylonitu (MMT) typu Cloisite 30B oraz NanoBent® ZR2, w Spółdzielni Pracy Chemiczno – Wytwórczej „Spoiwo” w Radomiu, w otoczeniu stanowiącym model warunków rzeczywistego funkcjonowania.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. MATERIAŁ BADAWCZY

Nanokompozyty elastomerowe powstały w wyniku wprowadzania napełniacza modyfi-

**Tab. 1. Skład mieszanki gumowej**  
**Tab. 1. Formulation of elastomers**

Nazwa surowca	Zawartość surowca w cz. mas./100 cz. mas. kauczuku			
	0	I, I'	II, II'	III, III'
Kauczuk akrylo-butadienowy (Europrene N 2845)	100	100	100	100
Kauczuk naturalny (SVR-3 L)	16,7	16,7	16,7	16,7
Dyspersja:				
NanoBent® ZR2 , Cloisite 30B		1	2	3
Roflex 50	-	3,3	6,7	10
Biel cynkowa	12,5	12,5	12,5	12,5
Stearyna	2,5	2,5	2,5	2,5
Roflex 50	16,66	13,33	10	6,66
Faktysa brunatna	25	25	25	25
Kreda strąceniowa	66,7	66,7	66,7	66,7
Wosk	2,5	2,5	2,5	2,5
Aflux®	0,8	0,8	0,8	0,8
Przyspieszacz T	0,67	0,67	0,67	0,67
Przyspieszacz DM	1,67	1,67	1,67	1,67
Siarka	0,67	0,67	0,67	0,67

Źródło: opracowanie własne

kowanego, montmorylonitu (MMT) typu Cloisite 30B oraz NanoBent® ZR2, w postaci dyspersji w plastyfikatorze, do kauczuku podczas jego uplastyczniania.

Dyspersję sporządzono dwuetapowo w temperaturze pokojowej: 1 etap - dyspergowanie mechaniczne przez 10 min, przy pomocy mieszadła mechanicznego Heildolph Diac 6009; 2 etap - homogenizowanie przez 15 minut, przy użyciu sonikatora ultradźwiękowego o maksymalnej gęstości siły sonicznej 600 W/cm<sup>2</sup>, maksymalnej amplitudzie 260 µm i częstotliwości 24 kHz.

Mieszanki elastomerów sporządzono zgodnie z recepturą zawartą w tabeli 1. Mieszanke referencyjną (próba 0) wzbogacono dodatkowo o NanoBent® ZR2 w ilości: 1% (próba I), 2% (próba II), i 3% (próba III) oraz o Nanobent Cloisite 30B w ilości: 1% (próba I'), 2% (próba II'), i 3% (próba III') w stosunku do kauczuku akrylo-butadienowego. Nanonapełniacz do kauczuku wprowadzono w postaci dyspersji w plastyfikatorze typu Roflex 50.

Nazwy chemiczne surowców wg w/w tabeli:

- NanoBent® ZR2, nanonapełniacz produkowany przez Zakłady Górniczo Metalowe „Zębiec” S.A - interaktywny krzemian warstwowy- organomontmorylonit (OMMT), jest glinokrzemianem modyfikowanym czwartorzędową solą amoniową;
- Nanobent Cloisite 30B, montmorylonit modyfikowany IV-rzędową solą amoniową (chlorrek M-T-2EtOT)
- Aflux®-plastyfikator;
- Roflex 50 - plastyfikator
- Przyspieszacz T- dwusiarczek tetrametylotiuramu;
- Przyspieszacz DM- dwusiarczek dwubenzotiazolu.

Mieszanki elastomerowe wytwarzano przy użyciu walcarki przemysłowej wyposażonej w dwa walce o temp. 50-60°C, szczelina między walcami ≤ 0,2mm. Kauczuk wstępnie uplastyczniono przez ok. 5 min, następnie wprowadzono pozostałe składniki (tabela 1) oraz dyspersję nanocząstek w plastyfikatorze typu Roflex 50 i prowadzono proces walcowania w celu uzyskania

jednorodnej kompozycji. Całkowity czas sporządzenia mieszanek gumowych wynosił średnio 30 min. Mieszanki elastomerów, uformowane w postaci płyt o grubości 7 mm, przechowywano w temperaturze pokojowej w ciągu 24godzin (czas „odpoczynku” mieszanek) a następnie poddano je wulkanizacji. Wulkanizację mieszanek gumowych prowadzono w prasie wulkanizacyjnej o temperaturze 150-160°C, przy docisku 200 atm. i czasie 20 minut, określonym na podstawie właściwości reometrycznych mieszanek zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994.

## 2.2. METODYKA BADAŃ

### 2.2.1. BADANIE WYTRZYMAŁOŚCI ELASTOMERÓW NA ROZCIĄGANIE

Badanie wytrzymałości na rozciąganie wykonano zgodnie z normą PN-ISO 37:2007, na urządzeniu typu INSTRON 5566, wyposażonym w program komputerowy MERLIN. Próbki w kształcie wiosełek typu I umieszczono w szczękach aparatu o rozstawie 50 mm i poddano rozciąganiu z prędkością 200 mm/min określając:

1. naprężenie przy zerwaniu  $\sigma$ , [MPa],
2. moduł Younga E, [MPa],
3. wydłużenie względne przy zerwaniu  $\epsilon$ , [%],
4. energie zerwania U [kJ/m<sup>2</sup>].

### 2.2.2. BADANIE TWARDOŚCI WG METODY SHORE'A

Badanie twardości wulkanizatów gumowych w Shore'a prowadzono zgodnie z normą PN-80/C-04238, za pomocą twardościomierza Shore'a typu A. Wynik jest średnią arytmetyczną z 10 różnych pomiarów wykonywane w różnych miejscach próbki.

### 2.2.3. BADANIE MIĘKKOŚCI SOFTNESS TESTER

Miękkość wulkanizatów gumowych określono zgodnie z normą IUP 36, przy użyciu urządzenia Softness Tester ST 300. Pomiar zrealizowano

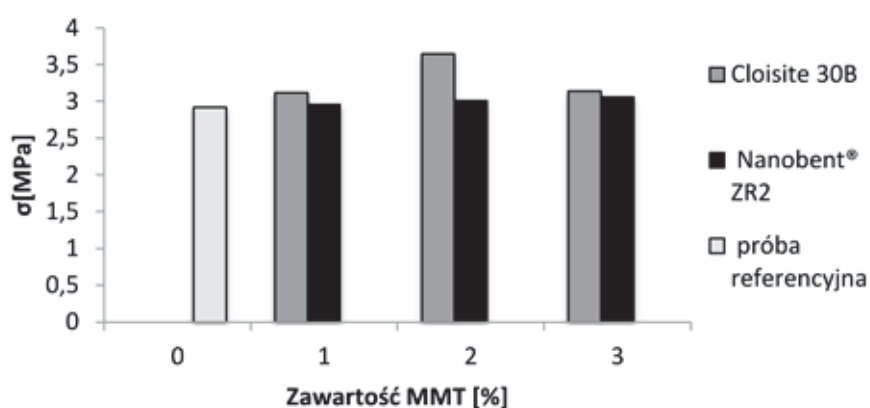
przy użyciu pierścienia o średnicy 20 mm. Wynik jest średnią arytmetyczną z 10 różnych pomiarów wykonywane w różnych miejscach próbki.

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

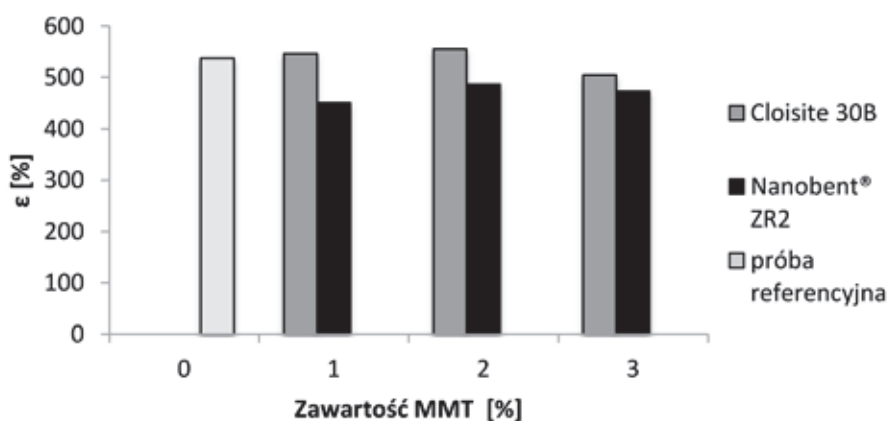
Wyniki badań mechanicznych kompozytów elastomerowych przedstawiono na rysunkach 1-5 zależności wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia w chwili zerwania, modułu Younga, energii potrzebnej do zerwania i twardości Shore'a, od zawartości nanonapełniacza.

Analizując wyniki badań rozciągania stwierdzono, że dodatek nanonapełniacza typu Cloisite 30B spowodował zwiększenie wartości naprężenia przy zerwaniu. Największą wartość zano-

towano dla nanokompozytu zawierającego 2% wag. nanonapełniacza Cloisite 30B. W stosunku do próbki nienapełnionej wzrost ten kształtował się na poziomie około 25%. Można więc przypuszczać, że wzrost wytrzymałości na rozciąganie był związany ze wzrostem powierzchni właściwej MMT, a tym samym zwiększoną powierzchnią oddziaływania pomiędzy składnikami kompozytu (między nanododatkiem a fazą polimerową). Nastąpiło umocnienie materiału będące efektem zwiększenia siły oddziaływań międzyfazowych (powierzchniowych napełniacza) [4]. Z literatury wiadomo, że wprowadzenie do matrycy polimerowej nanododatku w ilości 2÷5% wystarcza, aby osiągnąć określone, wysokie właściwości nanokompozytu [7-10].



Rys. 1. Wpływ zawartości MMT na naprężenie zrywające kompozytów elastomerowych  
Fig. 1. Effect of MMT content on the breaking stress of elastomeric composites



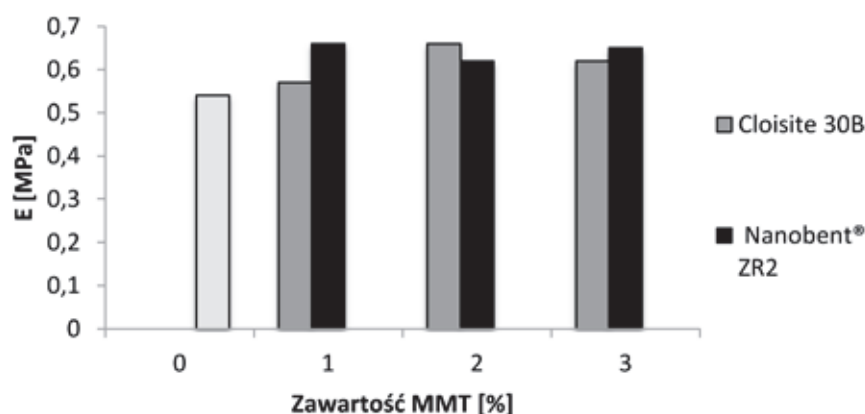
Rys. 2. Wpływ zawartości MMT na wydłużenie zrywające kompozytów elastomerowych  
Fig. 2. Effect of MMT content on the elongation at braking of elastomeric composites

Analiza krzywych wytrzymałościowych wykazała, że wprowadzenie MMT do osnowy polimerowej spowodowało nieznaczny spadek wydłużenia przy zerwaniu średnio o 8÷16% w stosunku do próby referencyjnej, nanokompozytów elastomerowych zawierających nanonapełniacz typu NanoBent® ZR2 w ilości 1÷3% wag. oraz Cloisite 30B w ilości 3% wag. Ograniczenie ciągliwości nanomateriałów mogło być wynikiem defektów strukturalnych powstałych w procesie wytwarzania oraz niestabilnością plastyczną podczas rozciągania [5]. Natomiast w przypadku mieszanek zawierających 1% i 2% Cloisite 30B wartość wskaźnika wydłużenia względnego kształtowała się na zbliżonym poziomie w stosunku do materiałów nienapełnionych.

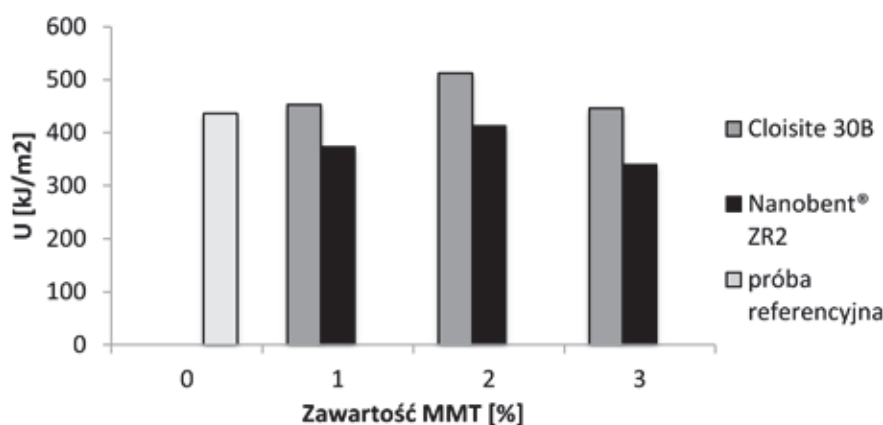
Na rysunku 3 przedstawiono wartość modułu Younga dla badanych wulkanizatów.

Na podstawie wyników zamieszczonych na rysunku 3 stwierdzono, że dodatek glinokrzemianów warstwowych wpłynął na wzrost wartości współczynnika sprężystości podłużnej, a tym samym spowodował wzrost sztywności mieszanek gumowych. Największą wartość modułu Younga 0,66MPa osiągnięto dla mieszanki zawierającej 1% wag. NanoBent® ZR2 i 2% wag Cloisite 30B, tj. o 20% więcej w stosunku do mieszanki wzorcowej.

Zapotrzebowanie na energię potrzebną do zerwania elastomerów zaprezentowano na rysunku 4. Z danych wynika, że dodatek nanocząstek typu Cloisite 30B do mieszanki gumowej wpłynął na wzrost wartości energii potrzebnej



Rys. 3. Wpływ zawartości MMT na moduł Younga kompozytów elastomerowych  
Fig. 3. Effect of MMT content on the Young modulus of elastomeric composites



Rys. 4. Wpływ zawartości MMT na energię potrzebną do zerwania kompozytów elastomerowych  
Fig. 4. Effect of MMT content on the break energy of elastomeric composites

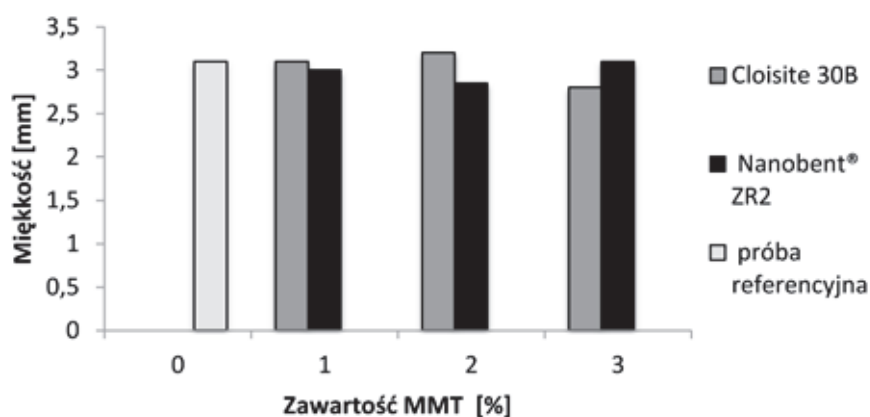
do ich zerwania. Maksimum energii zerwania wykazała mieszanka z 2% wag. nanonapełniacza Cloisite 30B (tj. zwiększenie wartości o około 17% w stosunku do mieszanki wzorcowej). Natomiast najniższą wartość energii potrzebną do zerwania próbek wykazały mieszanki z dodatkiem NanoBentu® ZR2, charakteryzujące się małym wydłużeniem zrywającym.

Miękkość jest to zdolność materiałów do przeciwstawienia się odkształceniom plastycznym, przy nacisku na małą powierzchnię. Na rysunku 5 przedstawiono zależność miękkości mieszanek elastomerowych od zawartości nanonapełniacza.

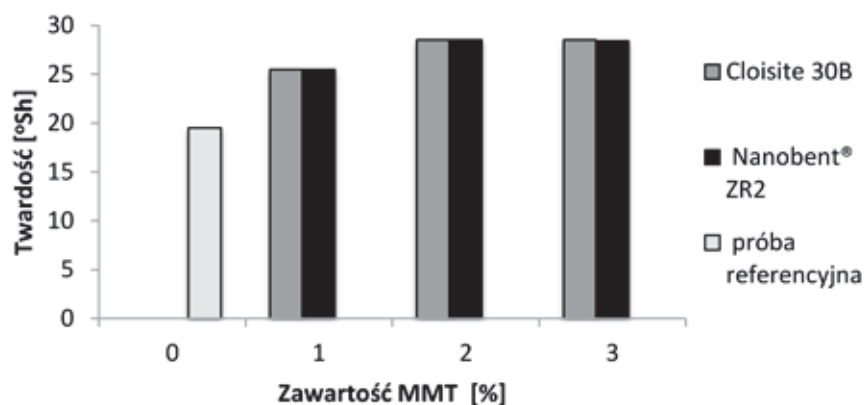
Z danych zamieszczonych na rysunku 5 wynika, że dodatek nanokrzemianów warstwowych

typu Cloisite 30B oraz NanoBentu® ZR2 do mieszanek gumowych nie wpłynął w istotny sposób na wartość wskaźnika miękkości. Jednakże twardość wytworzonych nanokompozytów, jak pokazano na rysunku 6, zarówno w przypadku mieszanek zawierających Cloisite 30B oraz NanoBent® ZR2 wyraźnie wzrosła w stosunku do próby referencyjnej.

Twardość, będąca miarą odporności materiału na zlokalizowane odkształcenie plastyczne, dla badanych typów nanokompozytów kształtowała się na zbliżonym poziomie, a jego wartość wahała się w zależności od zawartości MMT, tj. od 25° Shore'a (dla próbek z 1% wag. MMT) do 28° Shore'a (dla próbek 2-3% wag. MMT).



Rys. 5. Wpływ zawartości MMT na wskaźnik miękkości kompozytów elastomerowych  
Fig. 5. Effect of MMT content on the softness indicator of elastomeric composites



Rys. 6. Wpływ zawartości MMT na twardość kompozytów elastomerowych  
Fig. 6. Effect of MMT content on hardness of elastomeric composites

#### 4. PODSUMOWANIE

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

Badania właściwości nanokompozytów elastomerowych udowodniły, iż w zależności od rodzaju nanododatku możliwe jest pogłębienie już istniejących cech w porównaniu do właściwości konwencjonalnych kompozytów;

Niewielka ilość (1÷3% wag) nanonapełniacza wprowadzonego do mieszanki gumowej wpływa na wybrane właściwości mechaniczne gumy;

Dodatek MMT typu Cloisite 30B w ilości 2% wag powoduje istotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie (do ok. 25%), co wiąże się ze wzrostem energii potrzebnej do zerwania;

NanoBent® ZR2 w ilości 1÷3% prowadzi do spadku wydłużenia przy zerwaniu nanokompozytów elastomerowych, średnio o 8÷16% w stosunku do próby referencyjnej;

Twardość nanokompozytów opartych na bazie MMT typu Cloisite 30B oraz NanoBent® ZR2 wyraźnie wzrosła w stosunku do próby wzorcowej;

Uzyskane nanokompozyty elastomerowe z wykorzystaniem glinokrzemianów warstwowych typu Cloisite 30B wykazują lepsze właściwości użytkowe w odniesieniu do nanokompozytów zawierających NanoBent® ZR2;

Opracowana technologia otrzymywania nanoelastomerów na bazie glinokrzemianów warstwowych typu Cloisite 30B może znaleźć praktyczne zastosowanie w przedsiębiorstwach produkujących wyroby gumowe.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Mazurkiewicz A., *Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju*, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2007, s. 20.
2. Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków*, Techniczne Wyroby Włókiennicze 2008, s. 25-31.
3. Przybyłek M., Bakar M., Mendrycka M. i inni, *Rubber elastomeric nanocomposites with antimicrobial properties*. Materials Science and Engineering C 2017, vol.76, p. 269-277.
4. Kacperski M., *Nanokompozyty polimerowe: Cz. I. Charakterystyka ogólna, napełniacze oraz nanokompozyty na podstawie polimerów utwardzalnych*, Polimery 2002, vol. 47, nr 11-12, s. 801-807.
5. Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M., *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2008.
6. Sinha Ray S., Okamoto M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in polymer science 2003, vol. 28, (11), p. 1539-1641.
7. Kleps T., *Sposób wytwarzania nanokompozytów elastomerowych*. Patent, Polska, 210522, 2010.
8. Przybyłek M., Kostrzewa M., Mendrycka M. i inni, *Sposób wytwarzania nanokompozytów elastomerowych*. Zgłoszenie patentowe nr.412842. Zgł. 25.06.2015.
9. Jurkowska B., Jurkowski B., Oczkowski M., *Wpływ modyfikowanego MMT na właściwości gumy z kauczuku naturalnego*, w: Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004.
10. Czarnecka-Komorowska D., Tomczyk T., *Ocena zmian właściwości mechanicznych mieszanin rPP/MMT*, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006.
11. Rybiński P., Janowska G., *Palność i inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerów*, Polimery 2013, nr 5, s. 325- 420.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 18-04-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 23-05-2017