

Aleksandra ŻABIŃSKA, Mohamed BAKAR, Anita BIAŁKOWSKA, Małgorzata PRZYBYŁEK
Uniwersytet Technologiczno – Humanistyczny im. K. Pułaskiego w Radomiu, Wydział
Materiałoznawstwa Technologii i Wzornictwa, Radom, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom

Otrzymywanie i badanie właściwości fizycznych nanokompozytów na bazie wybranych elastomerów

Streszczenie: Niniejsza praca przedstawia wyniki badań wpływu zawartości montmorylonitu (MMT) na wybrane właściwości fizyczne wytworzonych kompozytów elastomerowych na bazie kauczuków KER N-29 i Europrene 2845. Analiza opiera się na rezultatach badań uzyskanych w próbie statycznego rozciągania, pomiarze ścieralności i odporności na działanie niskich temperatur otrzymanych wulkanizatów gumowych. Uzyskane wyniki wykazały, że dodatek nanocząsteczek typu Cloisite 30B do mieszanek kauczukowych spowodował polepszenie właściwości wytrzymałościowych (naprężenie, odkształcenie oraz energia zerwania). Ponadto dodatek nanocząsteczek w ilości 1% przyczynił się do wzrostu odporności badanych próbek na ścieranie w stosunku do próbki referencyjnej. Współczynnika zachowania kształtu wszystkich mieszanek w temperaturze pokojowej lub temperaturze ujemnej nie zmienił się znacząco po dodaniu nanocząstek.

Słowa kluczowe: nanonapełniacze, nanokompozyty elastomerowe, montmorylonit, właściwości fizyczne

PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES EVALUATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON SELECTED ELASTOMERS

Abstract: The present work investigates the effect montmorillonite (MMT) addition on the physical properties of elastomer nanocomposites based on rubbers KER N-29 and Europrene 2845. Tensile strength, abrasion and resistance to low temperatures of prepared rubber vulcanisates were estimated as function of MMT content. Obtained results showed that the addition of a small amount of Cloisite 30B MMT to elastomer blends resulted in the improvement of their tensile properties (tensile strength, strain and energy at break). Addition of 1% nanoparticles increased the resistance of the test samples to abrasion in relation to the neat sample. In addition, the addition of 1% nanoparticles increased the resistance of the test samples to abrasion in compared with neat samples. The coefficient of shape retention of rubber composites did not significantly change at room or negative temperature upon the addition of nanoparticles.

Keywords: nanofillers, elastomer nanocomposites, montmorillonite, physical properties

1. WPROWADZENIE

Nanokompozyty polimerowe w ostatnich latach wzbudzają coraz większe zainteresowanie środowiska naukowego. Są to materiały dwufazowe, w których w matrycy polimerowej rozmieszczone są nanododatki. Drugi składnik to często substancje nieorganiczne, np. krzemiany warstwowe, krzemionka bądź fulereny, nanorurki węglowe, metale oraz gazy [1,2]. Nanokompozyty polimerowe z udziałem krzemianów warstwowych, w porównaniu z klasycznymi tworzywami polimerowymi cechuje: zwiększona wytrzymałość, twardość i sztywność, wyż-

sza temperatura użytkowania, lepsza stabilność wymiarów, mniejsza przepuszczalność gazów, pary wodnej i zapachów [2,3].

Nanocząstki takie jak glinokrzemiany warstwowe (montmorylonit lub bentonit) stały się obiektem zainteresowania także producentów wyrobów gumowych. Nanonapełniacz dodawany w niewielkiej ilości do matrycy elastomeru może w znaczący sposób zmodyfikować wybrane właściwości gumy [4-6] i przyczynić się do uzyskania odmiennych właściwości fizycznych i chemicznych w stosunku do tradycyjnych elastomerów [7,8]. Zastosowany modyfikator MMT działa jako środek powierzchniowo czynny,

wpływając na lepsze zdyspergowanie układów mieszanki gumowej oraz na poprawę procesu sieciowania kauczuków, co skutkuje znaczną poprawą istotnych parametrów wytrzymałościowych a tym samym przyczynia się do uzyskania bardziej rozwiniętej powierzchni wewnętrznej materiałów w stosunku do objętości.[9]

Praca stanowi szereg prowadzonych badań w kierunku otrzymywania innowacyjnych materiałów elastomerowych, z wykorzystaniem krzemianów warstwowych, wprowadzanych w postaci ciekłej dyspersji w plastyfikatorze i oceny ich właściwości fizycznych. Kompozyty elastomerowe zostały przygotowane w Spółdzielni Pracy Chemiczno – Wytwórczej „Spoiwo” w Radomiu, w środowisku stanowiącym model warunków rzeczywistego funkcjonowania.

2. SUROWCE I METODYKA BADAŃ

W oparciu o zgłoszenie patentowe P.412842 [10] sporządzono dyspersję nanocząstek typu Cloisite 30B we ftalanoalkilo (C7 – C8) benzylu (Santicizer 261A) przy zastosowaniu homogenizatora mechanicznego (Heidolph DiAx 600: prędkość obrotowa: 9500 rpm, czas 10 minut, temperatura pokojowa) i ultradźwiękowego (ultradźwiękowym Hielscher UP200H: amplituda: 100%, sonotroda S-3, czas 10 minut).

Na walcierce w temperaturze 40–50°C, w czasie ok. 30 min przygotowano mieszankę gumową zawierającą kauczuk Ker N – 29 oraz mieszankę zawierającą kauczuk Europrene 2845. Kauczuki umieszczono na walcierce wyposażonej w dwa równoległe obracające się walce z prędkością 19 obrotów na minutę, kauczuki walcowano przez ok. 10 min w celu ich uplastycznienia. Następnie dodano zmiękczacze typu Faktysa brunatna i walcowo dopóki mieszanka nie przestała się kruszyć. Kredę strąconą, biel cynkową, stearynę, wosk, plastyfikator typu Aflux i Santicizer 261A dodawano w następnej kolejności i walcowano aż do połączenia składników. Podczas mieszania składników wprowadzono dyspersję zawierającą 1, 2 i 3% wag Cloisite 30B w stosunku do kauczuku i walcowano, aż do uzyskania jednolitej

mieszanki, dodając zespół wulkanizujący (siarka, przyspieszacz typu Tiuram i DM). Przygotowane mieszanki pozostawiono do odleżenia, a następnie poddano wulkanizacji.

Wulkanizację prowadzono w prasie elektrycznej w czasie 15 minut w temperaturze 130 – 140°C pod ciśnieniem 10 MPa. Surową gumę umieszczono w formach między płytami grzewczymi i włożono do prasy. Po zakończeniu procesu wulkanizacji, kompozyty elastomerowe pozostawiono do wystygnięcia na powietrzu. Po schłodzeniu gumę wyjęto z form i wycięto próbki o odpowiednich kształtach i wymiarach zależnie od metody badania.

Otrzymane kompozyty elastomerowe poddano następującym badaniom: oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie (naprężenie, odkształcenie, moduł Younga, energia przy zerwaniu) wg normy PN – ISO 37:2007, oznaczenie odporności na działanie niskich temperatur wg normy PN – ISO 812:2015–12, oznaczanie odporności na ścieranie za pomocą aparatu Schoppera wg normy PN – ISO 4649:2007.

3. WYNIKI I DYSKUSJA WYNIKÓW

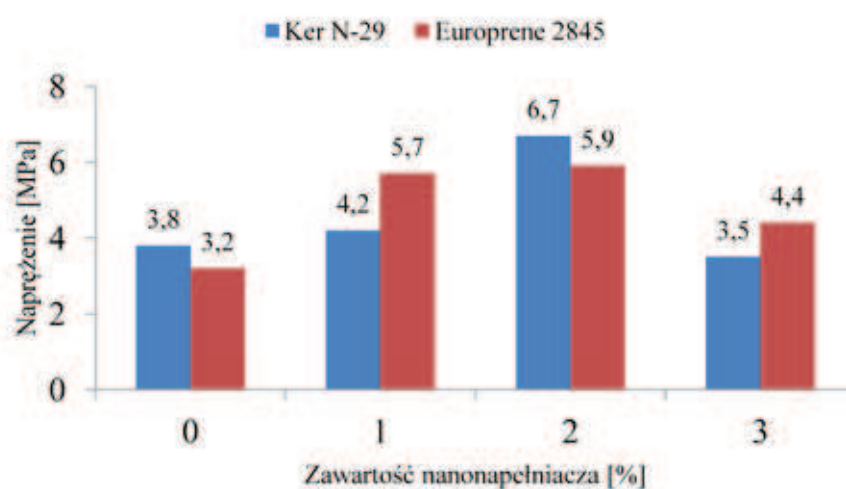
Rysunek 1 przedstawia zależność naprężenia od zawartości nanonapełniacza. Z wykresu wynika, że naprężenie rośnie wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza, a następnie maleje. Największą wartość naprężenia odnotowano w przypadku mieszanki zawierającej 2% nanonapełniacza. Dodatek 2% nanocząstek powoduje wzrost wartości naprężenia próbki o ok. 75% i 85% kolejno dla kompozycji zawierającej Ker N-29 oraz kompozycji z Europrenem 2845, w stosunku do kompozycji bez nanonapełniacza.

Na rysunku 2 przedstawiono zależność odkształcenia od zawartości nanonapełniacza. Z wykresu można odnotować, że odkształcenie przy zniszczeniu rośnie a następnie maleje wraz ze wzrostem ilości dodanego nanonapełniacza. Największą wartość odkształcenia odnotowano dla kompozycji z kauczukiem Ker N – 29 zawierającej 2% wag. nanonapełniacza. Natomiast,

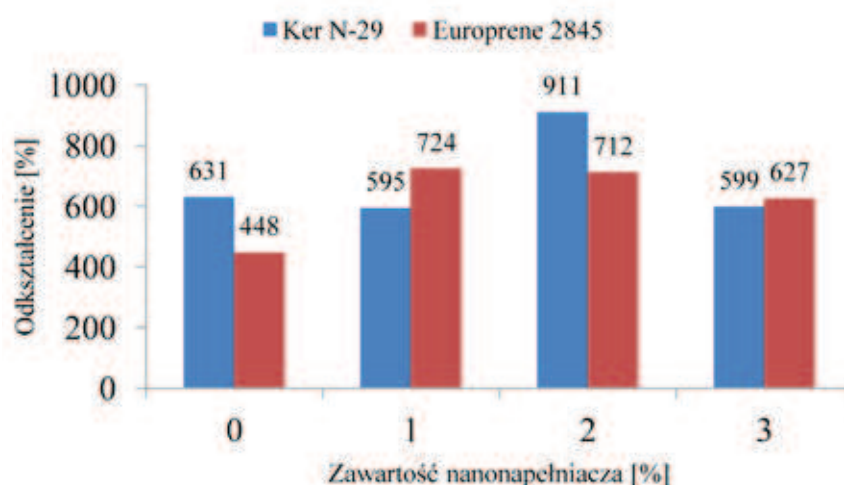
największa poprawa odkształcenia (ok. 60% w stosunku do kompozycji bez nanocząstek) uzyskano dla kompozycji z 1% Europrene 2845. Wzrost wydłużenia względne przy zniszczeniu kompozycji kauczuku może być związany z procesem eksfoliacji nanonapełniacza.

Wartości energii zerwania od zawartości nanonapełniacza przedstawia rysunek 3. Analogicznie do wyników naprężenia i odkształcenia (Rys. 1 i 2), energia potrzebna do zerwania

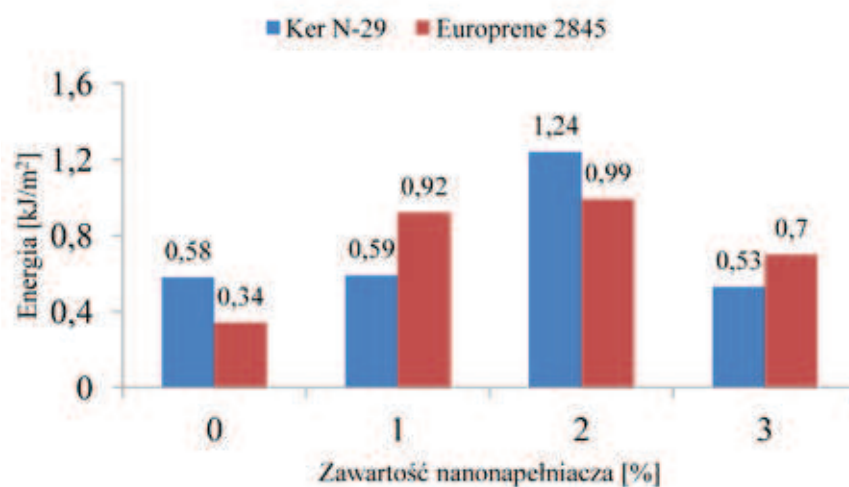
próbek rośnie wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza, a następnie maleje. Największą wartość energii zerwania odnotowano w przypadku mieszanki zawierającej 2% nanonapełniacza (wzrost wynosił około 115% i 190% kolejno dla mieszanki zawierającej Ker N – 29 i Europrene 2845). Poprawa energii zerwania można tłumaczyć większymi wartościami naprężenia przy zerwaniu (rys. 1) oraz wydłużenia względne przy zerwaniu (Rys. 2)



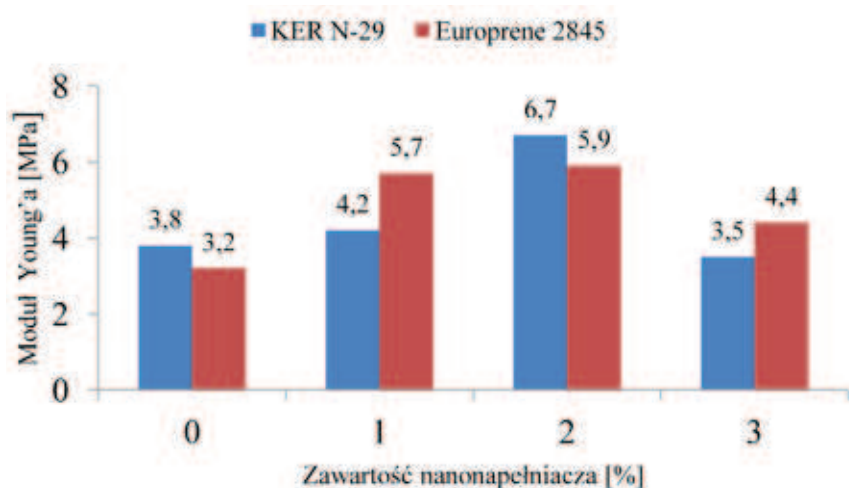
Rys. 1. Wpływ zawartości nanocząstek na naprężenie przy zniszczeniu kompozycji elastomeru
Fig. 1. Effect of nanoparticles content on the stress at break of elastomeric composites



Rys. 2. Zależność odkształcenia kompozycji elastomerowych od zawartości nanonapełniacza
Fig. 2. Effect of nanoparticles content on the strain at break of elastomeric composites



Rys. 3. Zależność energii zerwania kompozycji elastomerowych od zawartości nanonapełniacza
 Fig. 3. Effect of nanoparticles content on the energy at break of elastomeric composites

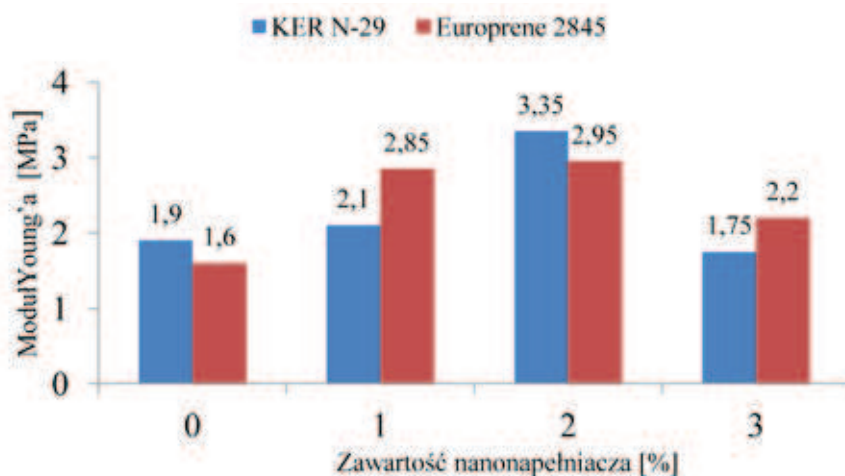


Rys. 4. Zależność modułu Young'a 100% mieszanek elastomerów od zawartości nanonapełniacza
 Fig. 4. Effect of nanoparticles content on Young's modulus 100% of elastomeric composites

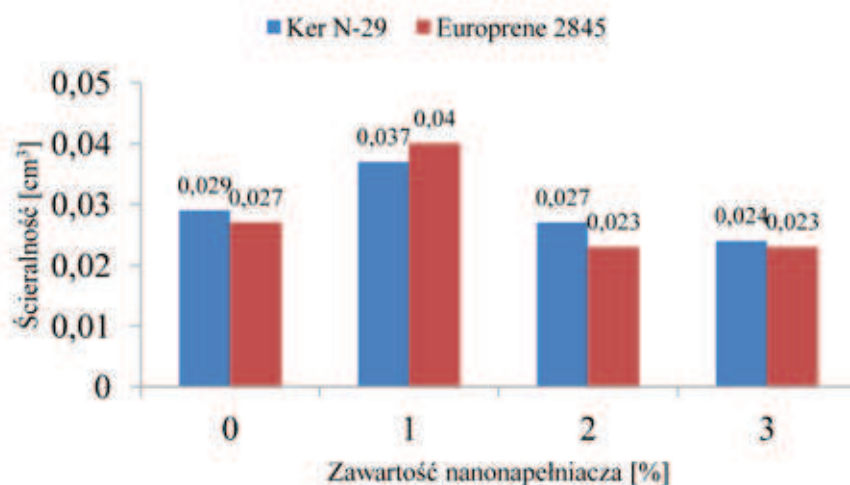
Na rysunku 4 przedstawiono zależność modułu Young'a przy odkształceniu 100% (moduł 100%) od zawartości nanonapełniacza. Można zauważyć, że moduł Young'a rośnie wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza, osiągając maksymalną wartość w mieszankach kauczuków Europrene 2845 lub KER N-29 lub zawierających 2% nanocząstek. Dodatek 2% nanocząstek w ilości 2% powoduje wzrost wartości modułu Young'a próbki o ok. 75% i ok. 85% kolejno dla

kompozycji zawierających Ker N – 29 i Europrene 2845. Wzrost modułu może być wynikać z obecności stałych nanocząstek.

Podobne wyniki uzyskano dla modułu Young'a przy odkształceniu 200% (Rys. 5). Największą wartość modułu Young'a odnotowano w przypadku mieszanki zawierającej 2% nanonapełniacza z wzrostem ok. 75% i ok. 85% kolejno dla mieszanki zawierającej Ker N – 29 i Europrene 2845.



Rys. 5. Zależność modułu Young'a 200% mieszanek elastomerów od zawartości nanonapełniacza
 Fig. 5. Effect of nanoparticles content on Young's modulus 200% of elastomeric composites



Rys. 6. Zależność współczynnika ścieralności mieszanek kauczuków od zawartości nanonapełniacza
 Fig. 6. Effect of nanoparticles content on abrasion coefficient of rubber composites

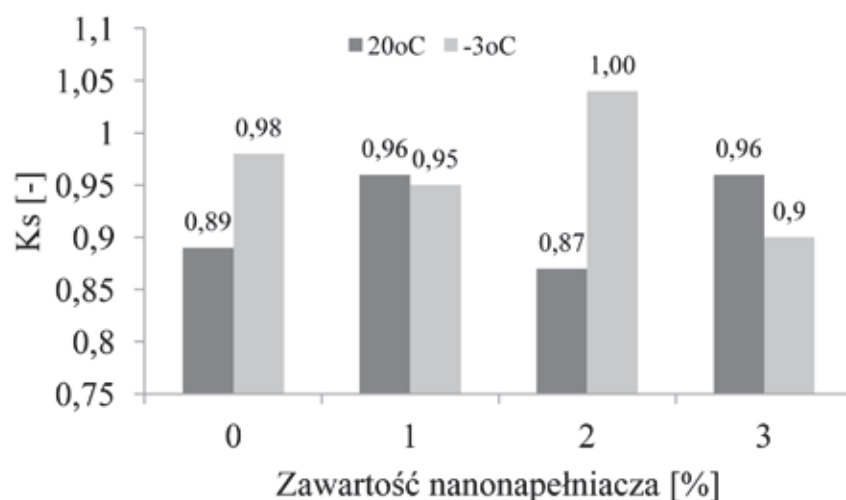
Zależność współczynnika ścieralności od zawartości nanonapełniacza przedstawia rysunek 6. Z rysunku można odnotować, że wartości współczynnika ścieralności rosną wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza, a następnie maleją. Największą wartość współczynnika ścieralności odnotowano w przypadku mieszanki zawierającej 1% nanonapełniacza. Dodatek 1% nanocząstek powoduje wzrost wartości ścieralności prób-

ki o ok. 35% i ok. 50% kolejno dla mieszanki zawierającej Ker N – 29 i Europrene 2845.

Na rysunku 7 przedstawiono zależność współczynnika zachowania kształtu (Ks) mieszanki kauczuku Ker N – 29 od zawartości nanonapełniacza w różnych temperaturach. Największą wartość Ks w temperaturze 20°C, odnotowano w przypadku mieszanki kauczuku zawierającej 1% i 3% nanonapełniacza. Dodatek nanocząstek w ilości 1% i 3% po-

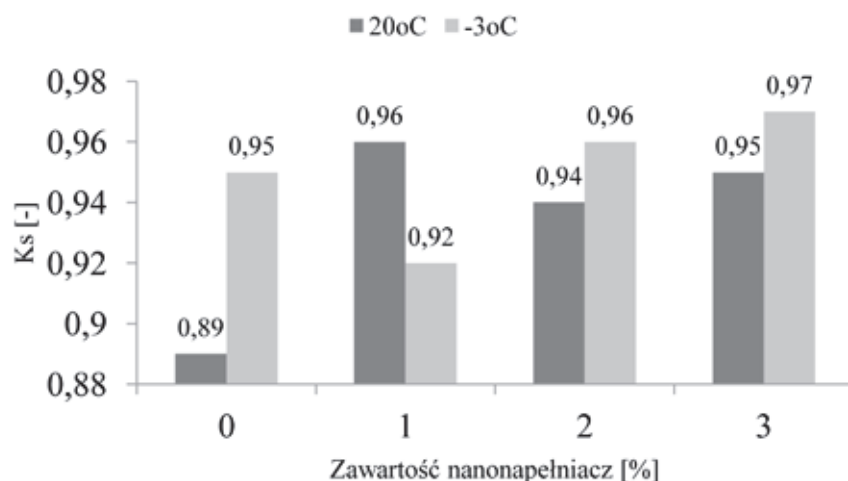
woduje wzrost wartości K_s próbki o ok. 10%. Natomiast, w temperaturze -3°C , największą wartość K_s odnotowano dla próbki zawierającej 2% nanonapełniacza. Badana próbka pokazuje wykazuje 100% elastyczne właściwości nawet w niższej temperaturze.

Zależność współczynnika zachowania kształtu (K_s) mieszanki kauczuku Europrene 2845 w temperaturze 20°C oraz -3°C od zawartości nanonapełniacza przedstawiono na rysunku 8. Z wykresu wynika, że w temperaturze $+20^\circ\text{C}$ K_s rośnie wraz z zawartością nanonapełniacza.



Rys. 7. Zależność współczynnika zachowania kształtu K_s mieszanki kauczuku Ker N – 29 od zawartości nanonapełniacza w różnych temperaturach

Fig. 7. Effect of nanoparticles content and temperature shape coefficient K_s of Ker N – 29 rubber composites



Rys. 8. Zależność współczynnika zachowania kształtu K_s mieszanki kauczuku Europrene 2845 od zawartości nanonapełniacza w różnych temperaturach

Fig. 8. Effect of nanoparticles content and temperature shape coefficient K_s of Europrene 2845 rubber composites

Największą wartość Ks odnotowano dla próbki zawierającej 1% nanonapełniacza. Dodatek nanocząstek w ilości 1% powoduje wzrost Ks próbki o ok. 10% w stosunku do próbki wzorcowej. W temperaturze -3°C Ks wzrasta wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza. Największą wartość Ks odnotowano w przypadku mieszanki zawierającej 2% nanonapełniacza. Dodatek nanocząstek w ilości 2% powoduje wzrost wartości Ks próbki o ok. 10%. wzorcowej.

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania modyfikowanych wulkanizatorów przy użyciu nanocząstek dowodzą, że:

Dodatek montmorylonitu (Cloisite 30B) do mieszanki elastomerowej wpływa znacząco na poprawę wytrzymałości na rozciąganie (naprężenie, odkształcenie, energia zerwania próbek). Dodatek 2% nanocząstek powoduje wzrost wartości naprężenia próbki o ok. 75% i 85% kolejno dla kompozycji zawierającej Ker N-29 oraz kompozycji z Europrenem 2845. Największa poprawa odkształcenia (ok. 60% w stosunku do kompozycji bez nanocząstek) uzyskano dla kompozycji z 1% Europrene 2845.

Dodatek Cloisite 30B w ilości 1% powoduje wzrost odporności badanych próbek na ścieranie. Wartości współczynnika ścieralności próbki o ok. 35% i 50% kolejno dla kompozycji na bazie kauczuku Ker N-29 oraz mieszanki z Europrenem w porównaniu z próbką wzorcową.

Współczynnika zachowania kształtu badanych mieszanek kauczuków w temperaturze pokojowej lub ujemnej nie zmienił się znacząco po dodaniu nanocząstek. Wszyst-

kie badane próbki mieszanek kauczukowych na bazie Ker N-29 lub Europrene 2845 charakteryzowały się bardzo wysoką wartością współczynnika retencji kształtu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] 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.
- [2] Łopicka J., *Nanocząstki wykorzystywane w celu poprawy właściwości fizycznych kompozytów polimerowych stosowanych jako materiały opakowaniowe do żywności*. Polimery 2013, vol. 58, nr 11-12, s. 864- 868.
- [3] Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M. *Nanotechnology*, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2008.
- [4] Kunert A., Zaborski M., *Nanokompozyty elastomerowe zawierające glinokrzemiany warstwowe*. Inżynieria Materiałowa 2006, vol. 27, nr 6, s 1306-1314.
- [5] 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.
- [6] Rybiński P., Janowska G., *Palność i inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerów*, Polimery 2013, nr 5, s. 325- 420.
- [7] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurachi T, Kamigaito O. *J Appl Polym Sci* 1993;49:1259.
- [8] Messersmith PB, Giannelis EP. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1995;33:1047.
- [9] Gonsalves K, Chen Y. *Mater Res Soc Symp Proc* 1996;435:55.
- [10] Przybyłek M., Kostrzewa M., Mendrycka M. i inni: *Sposób wytwarzania nanokompozytów elastomerowych*. Zgłoszenie patentowe nr.412842. Zgł. 25.06.2015.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 18-05-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 09-06-2017