

Wpływ modyfikacji powierzchni napelniaczy mineralnych na właściwości kompozytów silikonowych

WPROWADZENIE

Materiały na bazie kauczuku silikonowego w wielu aspektach przewyższają właściwościami analogiczne kompozyty na bazie elastomerów węglowodorowych. Dobra stabilność termiczna, bardzo dobra odporność chemiczna, niska temperatura zeszklenia, obojętność fizjologiczna oraz szereg innych specyficznych właściwości sprawiają, iż polisiloksany są polimerami trudnymi do zastąpienia w wielu dziedzinach techniki [1].

Główną wadą kauczuków silikonowych pozostaje, poza słabą kondycją mechaniczną, ich wysoka cena. Obydwa te problemy najczęściej próbuje się rozwiązać przez dodatek napelniaczy, przede wszystkim w postaci wzmacniającej krzemionki pirogeniczej. Wprowadzenie do matrycy kauczuku znacznej ilości fazy ceramicznej nie jest jednak sprawą prostą. W ostatnich latach na rynku pojawiło się wiele alternatywnych w stosunku do krzemionki napelniaczy mineralnych, poddanych wstępnej modyfikacji powierzchniowej, których dodatek znacznie poprawia szereg właściwości użytkowych kompozytów polimerowych [2÷4]. Przez modyfikację powierzchni cząstek napelniaczy związkami o budowie zbliżonej do makrocząsteczek kauczuku osiąga się lepszą kompatybilność międzyfazową, co prowadzi do poprawy stopnia dyspersji i dystrybucji napelniacza w matrycy w porównaniu z proszkami nie poddanyymi obróbce powierzchniowej.

W pracy podjęto próbę wyjaśnienia wpływu modyfikacji powierzchni cząstek wybranych napelniaczy mineralnych na morfologię oraz właściwości mechaniczne silnie napęcznionych kompozytów na bazie kauczuku silikonowego.

MATERIAŁY DO BADAŃ

Matrycę elastomerową stanowił kauczuk metylowinylosilikonowy POLIMER MV-0,07 (o zawartości grup winylowych ok. 0,07% molowych) produkcji Zakładów Chemicznych „Silikony Polskie” Sp. z o.o. w Nowej Sarzynie. Kompozyt referencyjny (REF) został napęczniony krzemionką strąceniową ARSIL produkcji Zakładów Chemicznych „Rudniki” S.A. Do pozostałych badanych materiałów wprowadzono dodatkowo jeden z następujących napelniaczy mineralnych:

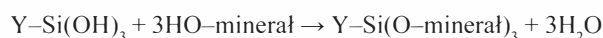
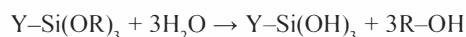
1. kwarc SILBOND 600 TST lub MILISIL – W-12 produkcji Quartzwerke Gruppe (Niemcy),
2. wollastonit TERMIN 283-600 VST lub TERMIN 939-304 tego samego producenta,
3. montmoryllonit: inerkalowany czwartorzędowymi solami amoniowymi – NANOMER I.31 PS firmy Nanocor Inc. (USA) lub „czysty” montmoryllonit sodowy – DELLITE HPS firmy Laviosa Chimica Mineraria S.p. A. (Włochy),
4. kredę strąceniową SOCAL produkcji firmy Solvay Int.,
5. kredę techniczną wyprodukowaną w zakładach MINERAŁ Sp. z o.o.

Mgr inż. Rafał Anyszka (rafanyl@wp.pl), dr inż. Otmar Dobrowolski – Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, prof. dr hab. inż. Dariusz M. Bieliński – Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, O/Z Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

Jako kompatybilizatora krzemionki z matrycą kauczukową użyto oleju silikonowego z grupami hydroksylowymi – MV-0 produkcji Zakładów Chemicznych „Silikony Polskie” Sp. z o.o. w Nowej Sarzynie. Jako środek sieciujący został zastosowany 98% nadtlenek dikumylu (DCP) zsyntezowany przez Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Niemcy).

Modyfikacja napelniaczy

Wollastonit TERMIN 283-600 VST oraz kwarc SILBOND 600 TST poddano modyfikacji silanami. W przypadku wollastonitu zastosowano silan z grupą winylową ($Y \rightarrow -CH_2=CH_2$), natomiast powierzchnię kwarcu pokryto silanem z grupą metylową ($Y \rightarrow -CH_3$). Silany są związkami krzemooorganicznymi posiadającymi grupy alkoksylowe reagujące z grupami hydroksylowymi znajdującymi się na powierzchni proszków mineralnych w obecności wody, według schematu:



Kreda SOCAL została zmodyfikowana za pomocą kwasu stearynowego, którego aniony grupy karboksylowej oddziałują z kationami wapienia obecnymi na powierzchni napelniacza.

Do modyfikacji montmoryllonitu NANOMER I.31 PS zastosowano mieszaninę aminopropylotrietoksylanu z czwartorzędową solą amoniową – oktadecyloaminą. Mechanizm modyfikacji powierzchni napelniacza solami amoniowymi oparty jest na oddziaływaniach kulombowskich, które zachodzą pomiędzy kationem amoniowym i warstwą tlenku krzemu znajdującego się na powierzchni minerału, mającą nadmiar ładunku ujemnego.

Przygotowanie próbek

Sporządzenie próbek do badań przebiegało dwuetapowo. W pierwszym etapie za pomocą mikromieszarki Brabender Plasticorder (Niemcy) sporządzono przedmieszkę kauczuku silikonowego MV-0,07 z krzemionką strąceniową ARSIL w obecności kompatybilizatora MV-0. Temperatura komory wynosiła 150°C, a prędkość obrotowa rotorów zmieniała się od 20 obr/min – przy wprowadzaniu składników do 60 obr/min – podczas homogenizacji kompozycji. W drugim etapie do tak sporządzonej przedmieszki wprowadzono pozostałe napelniacze mineralne oraz nadtlenek dikumylu. Prędkości rotorów były analogiczne w stosunku do pierwszego etapu, natomiast cały proces przebiegał w temperaturze pokojowej. Skład badanych mieszanek przedstawiono w tabeli 1.

Tak sporządzone mieszanki poddano wulkanizacji w stalowej formie w temperaturze 160°C przez 20 minut.

METODYKA BADAŃ

Analiza kształtu i rozmiaru cząstek napelniacza oraz morfologii kompozytów

Napelniacze mineralne oraz kruche przelomy próbek do badań za pomocą mikroskopii elektronowej napyłano cienką warstwą zło-

Tabela 1. Skład badanych kompozytów
Table 1. Composition of the composites studied

Skład, cz. mas.	REF	MMT NAN	MMT DEL	WOL 283	WOL 939	KWA SIL	KWA MIL	KRE SOC	KRE MI
Kauczuk silikonowy MV-0,07	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Krzemionka ARSIL	40	40	40	40	40	40	40	40	40
MV-0	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Montmoryllonit NANOMER 1.31PS		100							
Montmoryllonit DELLITE HPS			100						
Wollastonit TERMIN 283-600 VST				100					
Wollastonit TERMIN 939-304					100				
Kwarc SILBOND 600 TST						100			
Kwarc MILISIL W-12							100		
Kreda SOCAL								100	
Kreda techniczna MINERAL									100
Nadtlenek dikumylu (DCP)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

ta. Badania przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi S-4700 (Japonia), pracującego w trybie SE, przy powiększeniach 500÷30000×. Badania morfologii powierzchni kompozytów wykonano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) Metrology Series 2000 (Molecular Imaging USA), pracującego w trybie dynamicznym (*tapping mode*). Belka pomiarowa NSC 16 (MicroMasch, Estonia) o częstotliwości rezonansowej 170 kHz i stałej sprężystości 40 N/m, zakończona tipem krzemowym, skanowała powierzchnię próbek z częstotliwością 4 Hz. Do analizy obrazów AFM zastosowano procedurę zaproponowaną przez Horcasa i wsp. [5].

Właściwości mechaniczne kompozytów

Wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie względne kompozytów przy zerwaniu oznaczono według PN-ISO 37:1998. Rozdzielność kątową badanych materiałów oznaczono według PN-ISO 34-1:98, natomiast ich twardość w skali Shore'a A według PN-80/C-04238.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Morfologia kompozytów

Aby ocenić wpływ kształtu i rozmiaru cząstek fazy stałej na właściwości makroskopowe próbek kompozytów, wykonano zdjęcia użytych napełniaczy mineralnych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Krzemionka strąceniowa ARSIL charakteryzuje się bardzo wysokim stopniem rozdrobnienia (rys. 1), praktycznie uniemożliwiającym określenie kształtu jej cząstek, nawet przy powiększeniu 25 000×. Dzięki takiemu rozdrobnieniu jest ona skutecznym napełniaczem wzmacniającym.

Nie poddany modyfikacji powierzchniowej montmoryllonit DELLITE HPS charakteryzuje się dużo większym stosunkiem po-

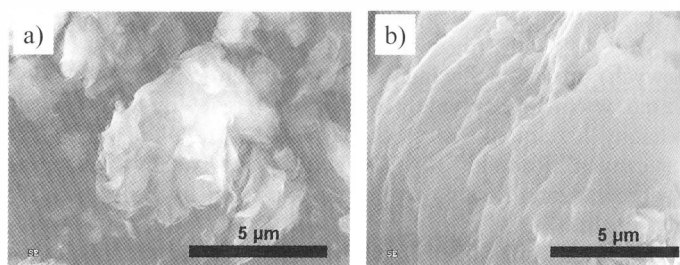
wierzchni cząstek pierwotnych do ich grubości (rys. 2). Galerie płytek są ułożone równoległe i blisko siebie, wyraźnie różniąc się od cząstek montmoryllonitu NANOMETR 1.31.PS, które są znacznie mniejsze, a ich ułożenie względem siebie jest chaotyczne na skutek zdecydowanie mniejszej energii wzajemnych oddziaływań w wyniku modyfikacji ich powierzchni.

Cząstki wollastonitu zarówno poddanego, jak i nie poddanego modyfikacji charakteryzują się w każdym przypadku dużym rozrzutem wielkości (obecność cząstek o rozmiarach > 1 μm uważanych za niewzmacniające) oraz odznaczają specyficznym igiełkowatym kształtem (rys. 3).

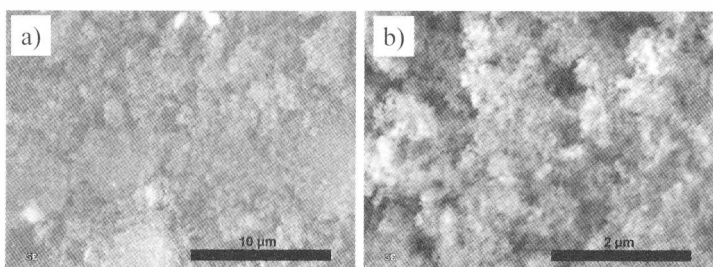
Podobnie jak w przypadku wollastonitu, również cząstki kwarcu nie zmieniają kształtu w wyniku modyfikacji oraz charakteryzują się dużym rozrzutem wielkości (rys. 4).

Z kolei cząstki kredy odznaczają się stosunkowo małym rozrzutem oraz eliptycznym kształtem, bez względu na to czy zostały one poddane modyfikacji powierzchni, czy też nie (rys. 5.).

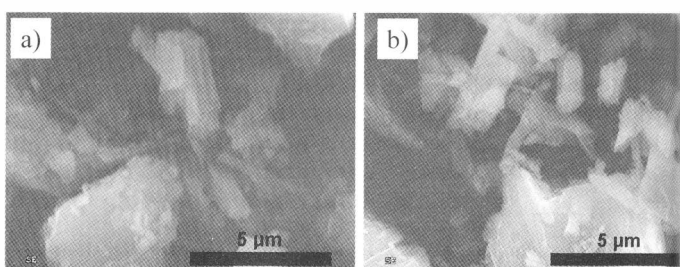
Mikromorfologię aglomeratów cząstek fazy stałej, zobrazowaną za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), przedstawiono na rysunkach 6 i 7.



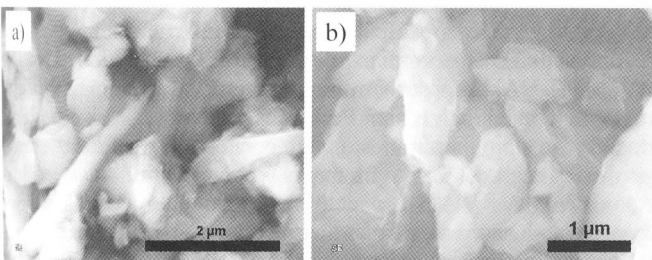
Rys. 2. Montmoryllonit: a) NANOMETR 1.31.PS, b) DELLITE HPS
Fig. 2. Montmorillonite: a) NANOMER 1.31.PS, b) DELLITE HPS



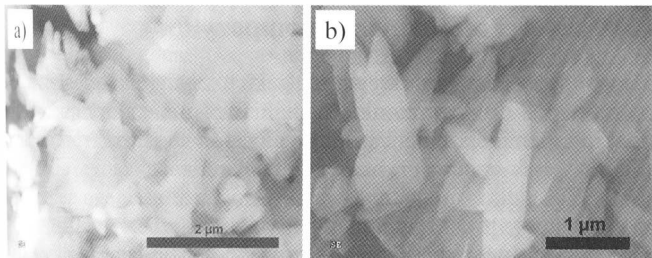
Rys. 1. Krzemionka strąceniowa ARSIL
Fig. 1. Precipitated silica ARSIL



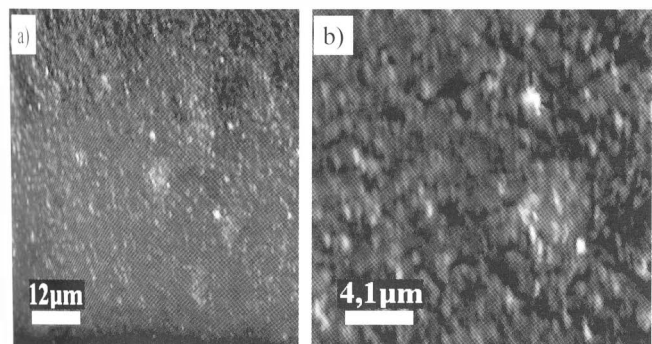
Rys. 3. Wollastonit: a) TERMIN 283-600 VST, b) TERMIN 939-304
Fig. 3. Wollastonite: a) TERMIN 283-600 VST, b) TERMIN 939-304



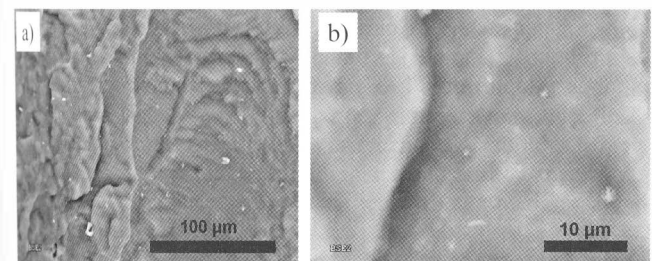
Rys. 4. Kwarcz: a) SILBOND 600 TST, b) MILISIL W-12
 Fig. 4. Quartz: a) SILBOND 600 TST, b) MILISIL W-12



Rys. 5. Węglan wapnia: a) SOCAL, b) MINERAŁ
 Fig. 5. Calcium carbonate: a) SOCAL, b) MINERAŁ



Rys. 6. Mikromorfologia próbki REF (AFM)
 Fig. 6. Micromorphology of REF sample (AFM)



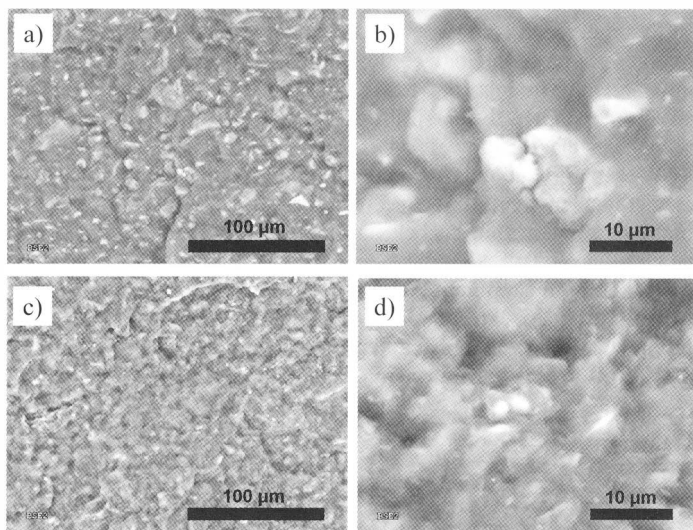
Rys. 7. Mikromorfologia próbki REF, SEM
 Fig. 7. Micromorphology of REF sample, SEM

Analiza zdjęć mikroskopowych wykazała obecność niewielkich aglomeratów krzemionki w matrycy silikonowej, generalnie o rozmiarach poniżej 1 μm.

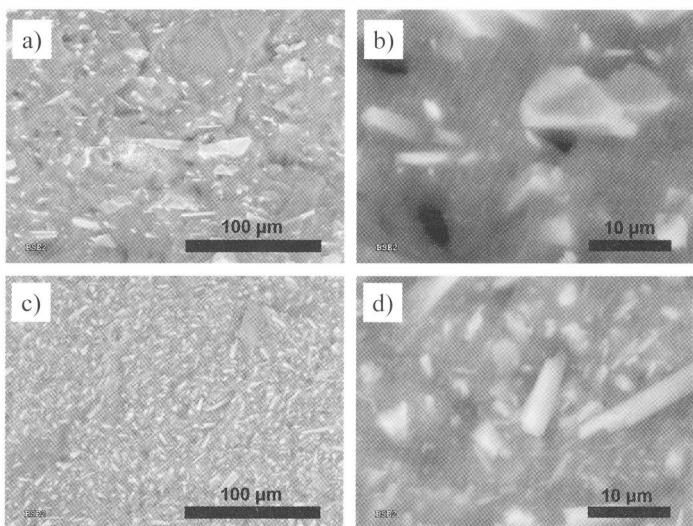
Zastosowana modyfikacja powierzchniowa poskutkowała znacznie lepszą dyspersją i dystrybucją cząstek montmoryllonitu w matrycy kauczuku silikonowego. Widoczne są duże aglomeraty napelnacza, który nie uległ modyfikacji (rys. 8).

Silanizowany wollastonit charakteryzuje się również dużo większym rozdrobnieniem niż jego niemodyfikowany analog. W obydwu przypadkach nie zauważono zjawiska aglomeracji cząstek, najprawdopodobniej ze względu na ich znaczne rozmiary (rys. 9).

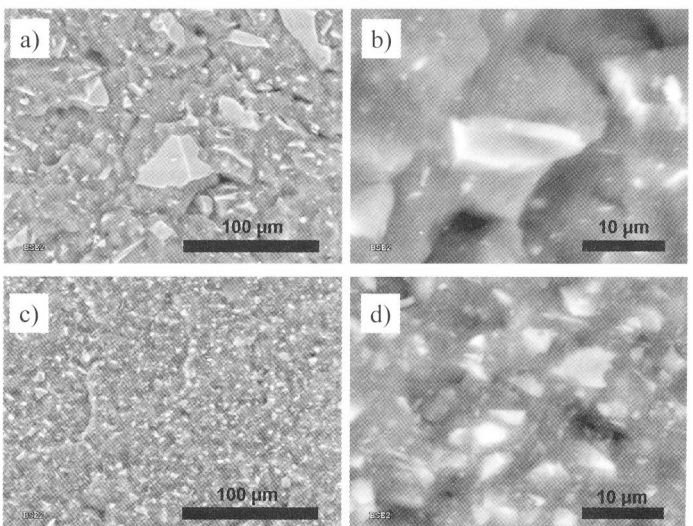
Cząstki kwarcu modyfikowanego są także lepiej rozdrobnione niż napelnacza nie poddanego modyfikacji. Analogicznie jak w przypadku kompozytów zawierających wollastonit również i w tym przypadku nie zauważono obecności aglomeratów fazy rozproszonej (rys. 10).



Rys. 8. Mikromorfologia próbek MMT DEL (a, b) i MMT NAN (c, d)
 Fig. 8. Micromorphology of MMT DEL (a, b) and MMT NAN (c, d) samples



Rys. 9. Mikromorfologia próbek WOL 939 (a, b) i WOL 283 (c, d)
 Fig. 9. Micromorphology of WOL 939 (a, b) and WOL 283 (c, d) samples



Rys. 10. Mikromorfologia próbek KWA MIL (a, b) i KWA SIL (c, d)
 Fig. 10. Micromorphology of KWA MIL (a, b) and KWA SIL (c, d) samples

Drobne cząstki pierwotne kredy tworzą duże skupiska o rozmiarach sięgających nawet do 5 μm . Zastosowana modyfikacja powierzchni zmniejszyła rozmiary aglomeratów napełniacza oraz poprawiła stopień dyspersji i dystrybucji napełniacza mineralnego w matrycy elastomerowej (rys. 11).

W celu dokładniejszej analizy mikromorfologii kompozytów zawierających modyfikowane napełniacze dokonano porównania obrazów powierzchni próbek uzyskanych za pomocą mikroskopii sił atomowych (rys. 12).

Najlepszym stopniem dyspersji i rozmieszczenia napełniacza w matrycy kauczuku silikonowego charakteryzuje się próbka referencyjna REF, zawierająca krzemionkę strąceniową ARSIL. Dodatek 100 części masowych modyfikowanych napełniaczy mine-

ralnych w wyraźnym stopniu wpływa na mikromorfologię układu. W przypadku zastosowania wollastonitu WOL 283 i montmoryllonu MMT NAN zaobserwowano tworzenie się największych aglomeratów cząstek fazy stałej. Próbką MMT NAN charakteryzuje się dodatkowo najmniejszym stopniem penetracji fazy kauczukowej pomiędzy cząstki fazy rozproszonej – najgorszą infiltracją aglomeratów. Próbką KWA SIL napełniona dodatkowo modyfikowany kwarcem odznacza się z kolei dużo lepszą dyspersją i rozmieszczeniem napełniacza, natomiast dodatek kredy SOCAL (KRE SO) skutkuje powstaniem większych skupisk aglomeratów cząstek napełniacza, lecz ich dystrybucja jest równie dobra.

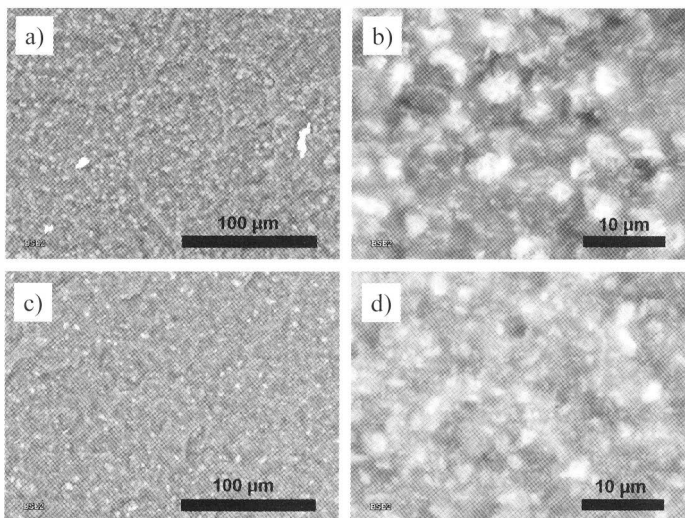
Właściwości mechaniczne kompozytów

Generalnie dodatek dużej ilości jakichkolwiek, alternatywnych w stosunku do krzemionki, napełniaczy mineralnych skutkuje znacznym zmniejszeniem wytrzymałości materiału na rozciąganie (TS). Wyjątek stanowi próbka zawierająca silanizowany wollastonit (WOL 283), dla której odnotowano wzrost wartości tego parametru w stosunku do próbki referencyjnej.

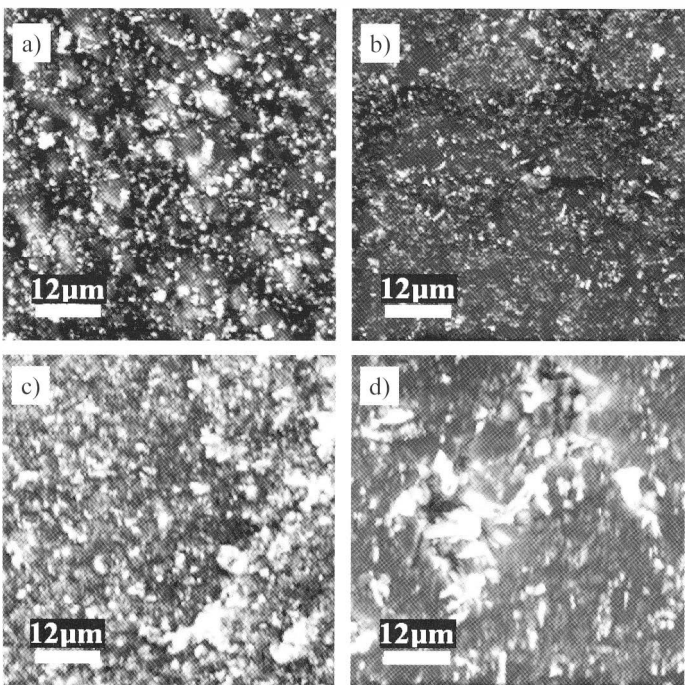
Jednak w większości przypadków kompozyty zawierające napełniacze poddane modyfikacji charakteryzowały się wyższymi wartościami TS niż materiały zawierające ich niemodyfikowane analogi. Jedynym wyjątkiem jest montmoryllonit, który poddany modyfikacji zmniejszył wytrzymałość na rozciąganie kompozytu z kauczuku silikonowego (rys. 13).

Wprowadzenie dużej ilości napełniaczy mineralnych, jak nie należało oczekiwać, obniża elastyczność kompozytów, której miarą może być wartość wydłużenia względnego próbki przy zerwaniu. Dla większości materiałów nastąpił spadek ϵ_b od 130 aż do 230%. Najmniejszymi wartościami tego parametru charakteryzowały się próbki zawierające modyfikowany montmoryllonit oraz wollastonit. W tym ostatnim przypadku zanotowano ponadtrzykrotny spadek wartości odkształcenia względnego próbki przy zerwaniu w porównaniu z kompozytem z dodatkiem wollastonitu o niemodyfikowanej powierzchni (rys. 14).

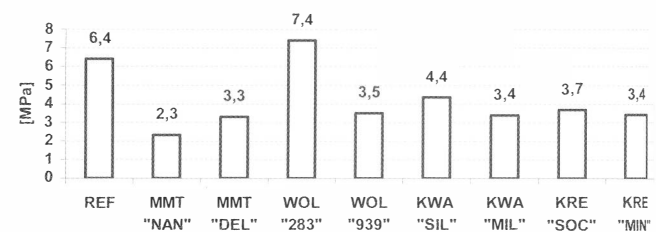
Największymi wartościami odporności materiału na rozdzielanie (TES) charakteryzowały się kompozyty zawierające napełniacze niepoddane modyfikacji. Wartość tego parametru we wszystkich przypadkach była około dwukrotnie większa niż zmierzona dla próbki referencyjnej. Kompozyty z udziałem modyfikowanego montmoryllonu oraz kredy również charakteryzowały się wię-



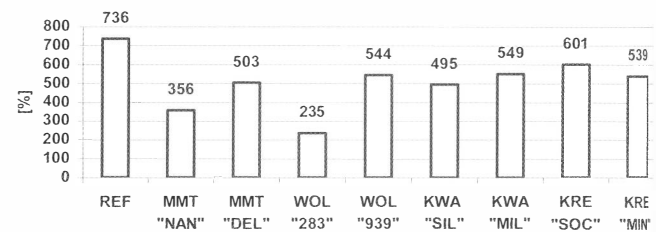
Rys. 11. Mikromorfologia próbek KRE MIN (a, b) i KRE SOC (c, d)
Fig. 11. Micromorphology of KRE MIN (a, b) and KRE SOC (c, d) samples



Rys. 12. Mikromorfologia próbek: a) KRE SOC, b) KWA SIL, c) MMT NAN, d) WOL 283; AFM
Fig. 12. Micromorphology of: a) KRE SOC, b) KWA SIL, c) MMT NAN, d) WOL 283 samples; AFM



Rys. 13. Wytrzymałość na rozciąganie badanych kompozytów
Fig. 13. Tensile strength of the composites studied



Rys. 14. Wydłużenie względne badanych kompozytów przy zerwaniu
Fig. 14. Elongation at break of the composites studied

szą odpornością na rozdzieranie niż próbka odniesienia, jednak nie osiągnęły tak dużych wartości tego parametru jak kompozyty zawierające ich niemodyfikowane analogi. Wyjątkowo małą odpornością na rozdzieranie odznaczały się materiały napełnione dodatkowo silanizowanym wollastonitem oraz kwarcem (rys. 15).

Dodatek znacznych ilości napełniaczy mineralnych skutkuje zwiększeniem twardości materiałów. Największy wzrost odnotowano dla kompozytów z udziałem modyfikowanej powierzchniowo kredy oraz montmoryllonu (rys. 16).

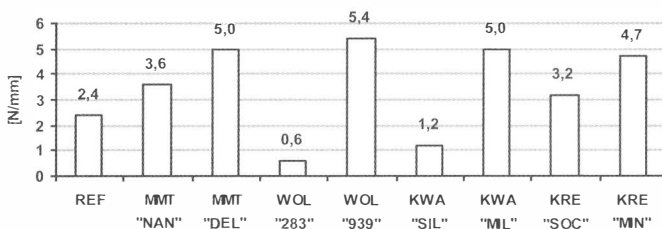
WNIOSKI

Zgodnie z oczekiwaniami zastosowanie montmoryllonu sodowego jako dodatkowego napełniacza skutkuje zwiększeniem twardości kompozytów. Trudniej jednak wytłumaczyć poprawę ich odporności na rozdzieranie. Pomimo gorszego rozproszenia niemodyfikowanego MMT w matrycy kauczuku próbka zawierająca jego dodatek charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi niż kompozyt z montmoryllonem poddany modyfikacji powierzchniowej. Możliwe, iż jest to spowodowane znaczną zawartością małocząsteczkowej substancji organicznej zastosowanej do modyfikacji powierzchni napełniacza, która plastyfikuje kompozyt.

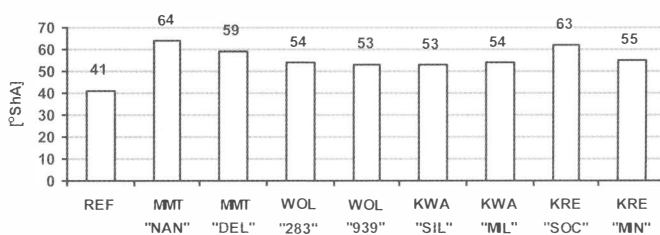
Zastosowanie napełniaczy silanizowanych (kwarcu oraz wollastonitu) skutkuje zwiększeniem wytrzymałości kompozytów na rozciąganie przy jednoczesnym zmniejszeniu wartości wydłużenia względnego materiałów przy zerwaniu oraz odporności na rozdzieranie. Możliwe, iż jest to rezultat mniejszej energii powierzchni cząstek napełniacza. Podczas rozciągania powinowactwo pomiędzy makrocząsteczkami polimeru a powierzchnią fazy mineralnej jest duże, w wyniku czego następuje zwiększenie wytrzymałości kompozytu. Natomiast podczas rozdzierania, gdy cząstki napełniacza przemieszczają się w przeciwnych kierunkach, oddziaływania pomiędzy niemodyfikowanymi proszkami są dużo większe niż pomiędzy ich silanizowanymi analogami, co skutkuje poprawą odporności materiału na rozdzieranie. Twardość próbek pozostaje na zbliżonym poziomie.

Podobnie jak w przypadku minerałów o silanizowanej powierzchni modyfikacja cząstek kredy kwasem stearynowym przełożyła się na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie oraz zmniejszenie odporności kompozytu na rozdzieranie w porównaniu z próbką napełnioną kredą niemodyfikowaną. Inaczej niż w przypadku kwarcu i wollastonitu, oprócz większej twardości nastąpiło również zwiększenie elastyczności materiału. Można to wytłumaczyć zmniejszoną tendencją modyfikowanych cząstek kredy do aglomeracji oraz ich lepszym stopniem dyspersji i dystrybucji w matrycy kauczuku.

Dodatek mineralnych napełniaczy nie poddanych modyfikacji powierzchniowej skutkuje zwiększeniem odporności kompozytów na rozdzieranie. Potwierdza to przypuszczenia, iż jednym z kluczowych czynników wpływających na wartość tego



Rys. 15. Odporność badanych kompozytów na rozdzieranie
Fig. 15. Tear resistance of the composites studied



Rys. 16. Twardość badanych kompozytów
Fig. 16. Hardness of the composites studied

parametru jest siła oddziaływań pomiędzy cząstkami fazy rozproszonej.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu Unii Europejskiej w ramach Funduszu Spójności poprzez projekt POIG.01.03.01-00-067/08-00.

LITERATURA

- [1] Rościszewski P., Kielecka M.: Silikony: właściwości i zastosowanie. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa (2002).
- [2] Ha S. R., Ryu S. H., Park S. J., Rhee K. Y.: Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* 448 (2007) 264÷268.
- [3] Tong J., Ma Y., Jiang M.: Effects of wollastonite fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites. *Wear* 255 (2003) 734÷741.
- [4] Wang C., Piao C., Zhai X., Hickman F. N., Li J.: Synthesis and characterization of hydrophobic calcium carbonate particles via a dodecanic acid inducing process. *Powder Technology* 198 (2010) 131÷134.
- [5] Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodríguez J. M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A. M.: Review of Scientific Instruments 78 (2007) 013705.