

## Krzemiany warstwowe modyfikowane metodą plazmową w zastosowaniu do kompozytów elastomerowych

Teresa Kleps\*,  
B. Ulejczyk\*\*,  
M. Piaskiewicz\*,  
M. Lewandowski\*

*Podjęto próbę modyfikacji warstwowych nanonapełniaczy krzemianowych – bentonitu i montmorylonitu organofilowego – techniką plazmy niskotemperaturowej w celu poprawy ich kompatybilności z elastomerami. Modyfikację prowadzono działaniem plazmy wytworzonej z różnych substancji chemicznych w różnych warunkach procesu obróbki plazmowej. Efekt modyfikacji nanonapełniaczy zbadano metodami FT IR, TGA i SEM. Oceniono wpływ zmodyfikowanych krzemianów na ich dyspersję w ośrodku elastomerowym oraz właściwości mechaniczne nanokompozytów SBR. Stwierdzono, że modyfikowane plazmą nanonapełniacze korzystnie wpływają na kinetykę wulkanizacji kauczuku i niektóre właściwości wytrzymałościowe nanokompozytów. Uzyskano bardzo duży wzrost wytrzymałości nanokompozytów na rozciąganie – o ponad 60%. Pozytywne wstępne wyniki wskazują, że modyfikacja plazmą otwiera nowe możliwości modyfikacji nanonapełniaczy przeznaczonych dla przemysłu gumowego.*

**Słowa kluczowe:** modyfikacja plazmą, nanonapełniacze, glinokrzemiany warstwowe, bentonit, montmorylonit, nanokompozyty elastomerowe, SBR

## Layered silicates modified by plasma for using in elastomer composites

*Layered silicate nanofillers for rubber composites – of bentonite and organophilic montmorillonite were modified by plasma method to improve their compatibilization with elastomer. Modification carried out in plasma reactors by using different chemical substances to generate plasma under various conditions of plasma treatment. The results of plasma modification of nanofillers were investigated by FTIR, TGA and SEM. The influence of modified nanofillers on their dispersion in polymer matrix and mechanical properties of rubber nanocomposites was investigated. It was found that some plasma modified layered silicate nanofillers favorably influence vulcanization kinetics and some mechanical properties. The significant increase of tensile strength – exceeding of 60% was obtained. The positive results demonstrated that plasma modification creates new possibility formodification of nanofillers to be applied in industry.*

**Key words:** plasma modification, nanofillers, layered aluminosilicates, bentonite, montmorillonite, elastomer nanocomposites, SBR

## 1. Wprowadzenie

Jak wiadomo, napełniacze są istotnymi modyfikatorami właściwości mieszanek kauczukowych i wulkanizatów. Większość właściwości, jakimi charakteryzują się wyroby gumowe, są efektem działania napełniaczy, np. odporność na ścieranie, na wielokrotne odkształcenie, wytrzymałość na rozciąganie czy rozdzieranie.

Połączenia polimer – napełniacz decydują o właściwościach wytrzymałościowych kompozytów elastomerowych, co z kolei związane jest w dużej mierze z wielkością cząstek napełniacza, stopniem rozwinięcia powierzchni, obecnością grup funkcyjnych na ich powierzchni, strukturą tworzonych przez nie agregatów i stopniem ich dyspersji w elastomerze. Działanie wzmacniające napełniacza jest tym większe, im ma mniejsze cząstki, większą powierzchnię właściwą, odpowiednie grupy funkcyjne oddziałujące z kauczukiem i reaktywne w stosunku do zespołu sieciującego [1-7]. Istotny jest też rodzaj substancji sieciujących i energia powierzchniowa napełniaczy [6-7], procesy zwilżania i wymiary powierzchni kontaktu [8].

\* Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów

\*\* Instytut Fizyki Plazmy i Laserowej Mikrosyntezy, Warszawa

M. Zaborski i L. Ślusarski [6] na podstawie prowadzonych badań stwierdzili, że działanie wzmacniające napełniacza zależy nie tylko od jego właściwości powierzchniowych, ale także od ośrodka, w którym jest on zdyspergowany. Potwierdzają to również inni autorzy [9-11]. Duże znaczenie mają: budowa elastomeru, giętkość jego łańcuchów, stopień usieciowania, rodzaj węzłów sieci. Autorzy [6] przedstawili nowy, niereprezentowany dotychczas w literaturze przedmiotu pogląd, że napełniacze oddziałują nie tylko z substancjami sieciującymi i powstałymi węzłami sieci, ale również wpływają na strukturę sieci wulkanizatów. Z punktu widzenia zwiększenia oddziaływań napełniacz – elastomer korzystne jest zastosowanie w kompozytach elastomerowych napełniaczy o właściwościach umożliwiających połączenie makrocząstek elastomeru z powierzchnią napełniacza za pomocą wiązań kowalencyjnych, jonowych lub kompleksowych. Zastosowanie nanonapełniaczy, jak sygnalizują również liczne publikacje [12-21], powinno przynieść jeszcze lepsze efekty.

W ostatnich latach przedmiotem wielu prac badawczych stały się warstwowe nanonapełniacze krzemianowe, szczególnie montmorylonit i bentonit [14-22]. Nanonapełniacze charakteryzują się znacznie większą powierzchnią właściwą i energią powierzchni niż napełniacze konwencjonalne, ale jednocześnie wynika stąd ich skłonność do agregacji i aglomeracji oraz silne oddziaływanie międzyfazowe w nanokompozytach. Z powyższymi właściwościami wiąże się problem odpowiedniego zdyspergowania nanonapełniacza w elastomerze. Innym aspektem jest również zdolność nanocząstek do adsorbowania znacznych ilości substancji małowcząstkowych obecnych w mieszanice elastomerowej.

Według doniesień literaturowych, uzyskane dotychczas wyniki w dziedzinie kompozytów elastomerowych zawierających nanonapełniacze nie przyniosły oczekiwanej istotnej poprawy właściwości elastomerów, w przeciwieństwie np. do nanokompozytów niepolimerowych oraz polimerowych z grupy plastomerów, w przypadku których uzyskuje się bardzo dobre efekty.

Głównym problemem w dziedzinie nanokompozytów elastomerowych, nierozwiązanym do tej pory, jest sporządzanie i przetwórstwo takich materiałów. Dotyczy to zarówno modyfikacji nanonapełniaczy w celu zwiększenia ich kompatybilności z elastomerami, jak i metod wprowadzania ich do matrycy elastomerowej. Duży problem stwarza uzyskanie dobrej dyspersji nanonapełniaczy w kauczuku. W literaturze przedmiotu można znaleźć wiele publikacji świadczących o podejmowaniu różnorodnych prób modyfikacji nanonapełniaczy w celu zwiększenia ich wzajemnego oddziaływania i kompatybilności z elastomerami [16-21].

Nowa metoda modyfikacji wiąże się z wykorzystaniem procesów plazmowych [22], umożliwiających zaszczerpienie na powierzchni nanonapełniaczy grup funkcyjnych zdolnych do silnych oddziaływań między-

fazowych kauczuk–napełniacz. Plazmę można generować w różnych wyładowaniach elektrycznych, między innymi w wyładowaniu koronowym, w którym głównym źródłem energii do prowadzenia procesów fizykochemicznych są wysokoenergetyczne elektrony, a temperatura gazu jest bliska temperaturze otoczenia. Materiał poddany działaniu plazmy zmienia się na powierzchni. Aktywne chemicznie składniki gazu wprowadzanego do reaktora mogą reagować z powierzchnią napełniacza lub tworzyć na jego powierzchni nanowarstwę o innych właściwościach.

W ostatnim czasie pojawiają się coraz częściej doniesienia na temat wykorzystania technologii plazmowych do modyfikacji lub syntez nanonapełniaczy, np. Zieliński i Kijeński [23] stosowali reakcje plazmowe do syntezy aktywnej sadzy technicznej przeznaczonej do kompozytów polimerowych. Tricas, Boros i Schuster [24] modyfikowali plazmą sadzę, a Loh, Cohen i Baddour [25] również włókna węglowe i grafit. Stwierdzili, że w wyniku działania plazmą na sadzę następuje wprowadzenie grup funkcyjnych na jej powierzchnię i w rezultacie zwiększenie adhezji między napełniaczem a polimerem. Montmorylonit był przedmiotem modyfikacji plazmą, prowadzonej przez badaczy w Meksyku [26], którzy stwierdzili mniejszą skłonność takiego nanonapełniacza do agregacji. J. Tyczkowski [27] stosował technikę plazmy niskotemperaturowej do modyfikacji powierzchniowej polimerów pod kątem poprawy właściwości adhezyjnych.

Niniejsza praca miała na celu zbadanie możliwości modyfikacji plazmą warstwowych nanonapełniaczy krzemianowych w celu zastosowania ich jako aktywnych napełniaczy w kompozytach elastomerowych. Przedmiotem pracy była modyfikacja bentonitu i – dla porównania – montmorylonitu, prowadzona przy różnych parametrach procesu obróbki plazmowej, z użyciem różnych substancji do wytworzenia plazmy. Zbadano także wpływ modyfikacji plazmą na morfologię, dyspersję krzemianów i właściwości mechaniczne zawierających je nanokompozytów butadienowo-styrenowych.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

#### ■ Nanonapełniacze:

— Bentonit – hydrokrzemian glinu zbudowany ze struktur warstwowych merów  $\text{SiO}_4$  tetraedrycznych i oktaedrycznych, połączonych kationami metali Na, Al, K, Mg, Ca, o ogólnym wzorze  $\text{Na}(\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x})(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  [16]. Do badań użyto produktu słowackiego zawierającego ok. 85% montmorylonitu sodowego; dystrybutor: Zakłady Górniczo-Metalowe „Żębiec” SA;

— Montmorylonit (MMT) Cloisite® 15A (odległ.  $d=31,5\text{Å}$ ) – firmy Southern Clay Products, interkalowany czwartorzędową aminą o zawartości węgla  $\text{C}_{18} \sim 65\%$ ,  $\text{C}_{16} \sim 30\%$ ,  $\text{C}_{14} \sim 5\%$ .

Tabela 1. Składniki zmienne mieszanek SBR zawierających bentonit (B) i MMT modyfikowany plazmą i niemodyfikowany (cz.wag./100 cz.wag. kauczuku)

Table 1. The labile components of the SBR mixtures containing nonmodified and plasma modified bentonite (B) and MMT(phr)

Symbol nano-napełniacza	Modyfikacja plazmą z:	RB0	RB1	RB2	RB3	RB4	RB5	RB6	RB7	RC0	RC1
B 0	Niemodyfikowany	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–
B1	<i>n</i> -butyloaminy (1)	–	10	–	–	–	–	–	–	–	–
B2	<i>n</i> -butyloaminy (2)	–	–	10	–	–	–	–	–	–	–
B3	etylenodiaminy	–	–	–	10	–	–	–	–	–	–
B4	etylenodiaminy /IPPD/*	–	–	–	–	10	–	–	–	–	–
B5	<i>n</i> -butyloaminy /IPPD/ (1)	–	–	–	–	–	10	–	–	–	–
B6	<i>n</i> -butyloaminy /IPPD/ (2)	–	–	–	–	–	–	10	–	–	–
B7	<i>n</i> -butanolu /IPPD/	–	–	–	–	–	–	–	10	–	–
MMT**	niemodyfikowany plazmą	–	–	–	–	–	–	–	–	10	–
MMT**	alkoholu allilowego	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10

\* Wstępna modyfikacja bentonitu za pomocą IPPD (N-izopropylu-N-fenylu-*p*-fenylenodiaminy)

\*\* Montmorylonit – Cloisite® 15A

■ **Nanokompozyty SBR** – zawierające bentonit zmodyfikowany metodą plazmową oraz

■ **Nanokompozyty SBR** – zawierające montmorylonit (MMT) Cloisite® 15A zmodyfikowany metodą plazmową (porównawczo), o następującym składzie:

*Składniki stałe (przemieszka):* Ker-1502 – 100; ZnO – 5; stearyna – 1,5; 4010 NA – 1,5; CBS – 1,8; Annox HB – 1,5; siarka olejowana – 2; Tiuram – 0,4; Przyspieszacz D – 0,4; Arsil – 30 cz./100 cz. wag. kauczuku

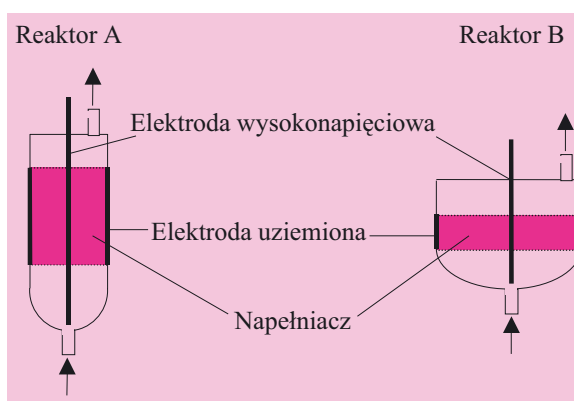
*Składniki zmienne:* nanonapełniacz – bentonit (B), MMT modyfikowany i niemodyfikowany w ilości 10 cz./100 cz. wag. kauczuku (tab.1).

## 2.2. Modyfikacja bentonitu / montmorylonitu techniką plazmy niskotemperaturowej

Próbki krzemianów poddawano wyładowaniom koronowym pod ciśnieniem atmosferycznym w różnych reaktorach plazmowych, w których bentonit był luźno usypany. Do reaktora wprowadzano argon z szybkością 100 NI/h [(N – normalny litr (273 K, 1013 hPa)] jako gaz nośny dla substancji ulegającej reakcji plazmowej, którą działano na napełniacz niemodyfikowany lub wstępnie modyfikowany. Modyfikacja polegała na macerowaniu napełniacza przez 24 h w roztworze acetonu lub propanolu zawierającym IPPD, a następnie oddestylowaniu rozpuszczalnika (patrz tab. 2). Argon przepuszczono przez zbiornik wypełniony etylenomina, *n*-butyloaminą, *n*-butanolem lub alkoholem allilowym i wzbogacony w pary tych substancji wprowadzono do reaktora od dołu. Czas obróbki plazmowej wynosił od 15 do 45 min.

dzano do reaktora od dołu. Czas obróbki plazmowej wynosił od 15 do 45 min.

W badaniach używano dwóch reaktorów plazmowych (próbka B1 w reaktorze A; pozostałe w reaktorze B) (rys. 1). Reaktory składały się z rury szklanej z elektrodą metalową uziemioną na zewnętrznej powierzchni rury i wprowadzonej centrycznie od góry do jej wnętrza



Rys. 1. Schematy reaktorów do wyładowań koronowych

Fig. 1. Scheme of reactors for corona discharge

elektrody wysokonapięciowej w postaci pręta stalowego o średnicy 2 mm. Reaktory różniły się średnicą rur – w reaktorze A średnica rury wynosiła 18 mm, a w reaktorze B 40 mm.

Wyładowanie koronowe generowano w objętości rury szklanej ograniczonej elektrodą uziemioną, między ziarnami napełniacza.

Reaktor zasilano prądem impulsowym o częstotliwości powtarzania impulsów napięcia generującego wyładowanie 1000 Hz. Napięcie prądu w impulsie mierzone sondą wysokonapięciową P6015A; natężenie prądu w impulsie – sondą prądową TCP202. Przebiegi

nesis II – firmy Mattson w zakresie podczerwieni. Widma FT IR, dla próbek w postaci pastylek z KBr, rejestrowano w zakresie  $4000\text{ cm}^{-1}$  –  $600\text{ cm}^{-1}$ , z rozdzielczością  $4\text{ cm}^{-1}$ , przy liczbie scanów 32 i interpretowano rodzaj ugrupowań chemicznych.

Tabela 2. Warianty modyfikacji nanonapełniaczy metodą plazmową  
Table 2. The different variants of nanofillers modification by plasma method

Rodzaj próbki	Warunki obróbki plazmowej / substancje stosowane do wytworzenia plazmy:
Bentonit: B1	Argon 100 NI/h, <i>n</i> -butyloamina 1,1 NI/h. Czas obróbki plazmowej – 45 min.
B2	Argon 100 NI/h, <i>n</i> -butyloamina 1,1 NI/h. Czas obróbki plazmowej – 15 min.
B3	Argon 22,5 NI/h, etylenodiamina 0,13 NI/h. Czas obróbki plazmowej – 45 min.
B4	Argon 22,5 NI/h, etylenodiamina 0,13 NI/h. Czas obróbki plazmowej – 45 min. Bentonit wstępnie zmodyfikowano (3 g IPPD rozpuszczono w 300 ml acetonu, dodano 145 g bentonitu, po wymieszaniu odparowano, wysuszono i rozdrobniono).
B5	Argon 22,5 NI/h, <i>n</i> -butyloamina 0,56 NI/h. Czas obróbki plazmowej – 30 min. Bentonit wstępnie modyfikowano jak w B4.
B6	Argon 22,5 NI/h, <i>n</i> -butyloamina 0,56 NI/h. Czas obróbki plazmowej – 30 min. Bentonit wstępnie zmodyfikowano (1 g IPPD rozpuszczono w 100 ml 2-propanolu i dodano 45 g bentonitu). Alkohol oddestylowano w wyparce. Pozostałość wysuszono i rozdrobniono.
B7	Argon 22, NI/h, <i>n</i> -butanol 0,24 NI/h. Czas obróbki plazmowej – 30 min. Bentonit wstępnie modyfikowano jak w B4.
MMT-Cloisite® 15A	Argon 22, NI/h, alkohol allilowy 0,7 NI/h. Czas obróbki plazmowej – 30 min.

zmian napięcia i prądu w impulsie wraz ze wzrostem czasu ich trwania rejestrowano oscyloskopem TDS 3054. Wszystkie urządzenia firmy Tektronix.

Warunki obróbki plazmowej i substancje stosowane do wytworzenia plazmy przedstawia tab. 2.

## 2.3. Metodyka badań

- **Badanie stabilności termicznej i rozkładu metodą analizy termicznej – TGA**

W przypadku organo-nanonapełniaczy mineralnych do badania efektu ilościowego interkalacji stosowano metodę TGA, ponieważ umożliwia ona oznaczenie ilości składników organicznych wprowadzonych do nanonapełniacza w wyniku modyfikacji [18].

W przypadku badanych nanonapełniaczy oznaczono ubytek masy, charakteryzujący zawartość substancji organicznych, w zakresie temperatury 200 – 550°C. W przypadku nanokompozytów oznaczono wskaźniki rozkładu termicznego  $T_1$  i  $T_5$  scharakteryzowane jako temperatury odpowiadające 1% i 5% ubytkowi masy próbki w wyniku ogrzewania.

Pomiary przeprowadzono za pomocą Systemu Termooptycznego TGA/SDTA STAR 851<sup>e</sup> Mettler Toledo. Próbki o masie ok. 10 mg ogrzewano z szybkością 10 °C/min w atmosferze azotu do temperatury 550 °C, przepływ gazu wynosił 70 ml/min.

- **Badania spektrofotometryczne FT IR**

Badania próbek nanonapełniaczy przed i po modyfikacji wykonano metodą spektrofotometrii za pomocą spektrofotometru z transformacją Fouriera FT IR – Ge-

- **Sporządzanie mieszanek kauczukowych / nanokompozytów**

Mieszanki kauczukowe, wykonane za pomocą walcarki laboratoryjnej o temperaturze walców 80 °C i frykcji 1,21, po zbadaniu kinetyki wulkanizacji zwulkanizowano w temperaturze 160 °C i w czasie  $t_{90} + 5$  min.

- **Badanie kinetyki wulkanizacji**

Przebieg wulkanizacji mieszanek zawierających nanonapełniacze badano w temperaturze 160 °C zgodnie z zaleceniami normy PN-ISO 3417:1994. Pomiary prowadzono za pomocą wulkametry z oscylującym rotorem typu R100, firmy Monsanto. Kąt oscylacji rotora wynosił 3°, zakres momentu skrętnego 0-100 dNm.

- **Badanie właściwości mechanicznych wulkanizatów**

Wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, naprężenie przy wydłużeniu 300% (moduł 300%) oznaczono za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK typ 1445 zgodnie z PN-ISO 37, twardość Shore’a A oznaczono twardościomierzem firmy ZWICK typ 7201 zgodnie z PN-80/C-04238. Badanie odporności na starzenie cieplne przeprowadzono zgodnie z PN-ISO 188:2000 oraz PN-ISO 1431-1:2000.

- **Badanie morfologii i dyspersji**

Badanie wpływu modyfikacji bentonitu na morfologię nanonapełniacza oraz na jego dyspersję w kompozytach elastomerowych przeprowadzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

#### 3.1. Charakterystyka zmodyfikowanego bentonitu/montmorylonitu

##### • Metoda TGA

Wstępne oszacowanie efektu modyfikacji wykonano metodą analizy termicznej TGA na podstawie oznaczenia ilości substancji organicznych wprowadzonych w strukturę nanonapełniaczy w wyniku działania plazmą.

Krzywe termogravimetryczne charakteryzujące przebieg rozkładu termicznego zmodyfikowanych bentonitów w porównaniu z bentonitem niemodyfikowanym przedstawiono na rys. 2. Wyniki oznaczeń ilościowych przedstawiono w tab. 3.

Początkowy ubytek masy do temperatury 200 °C widoczny na krzywych termogravimetrycznych TG charakteryzuje zawartość wody krystalicznej i zaadsorbowanej zawartej w montmorylonicie/bentonicie. Obszar rozkładu w zakresie 200 – 550 °C jest charakterystyczny dla substancji organicznych, w związku z czym

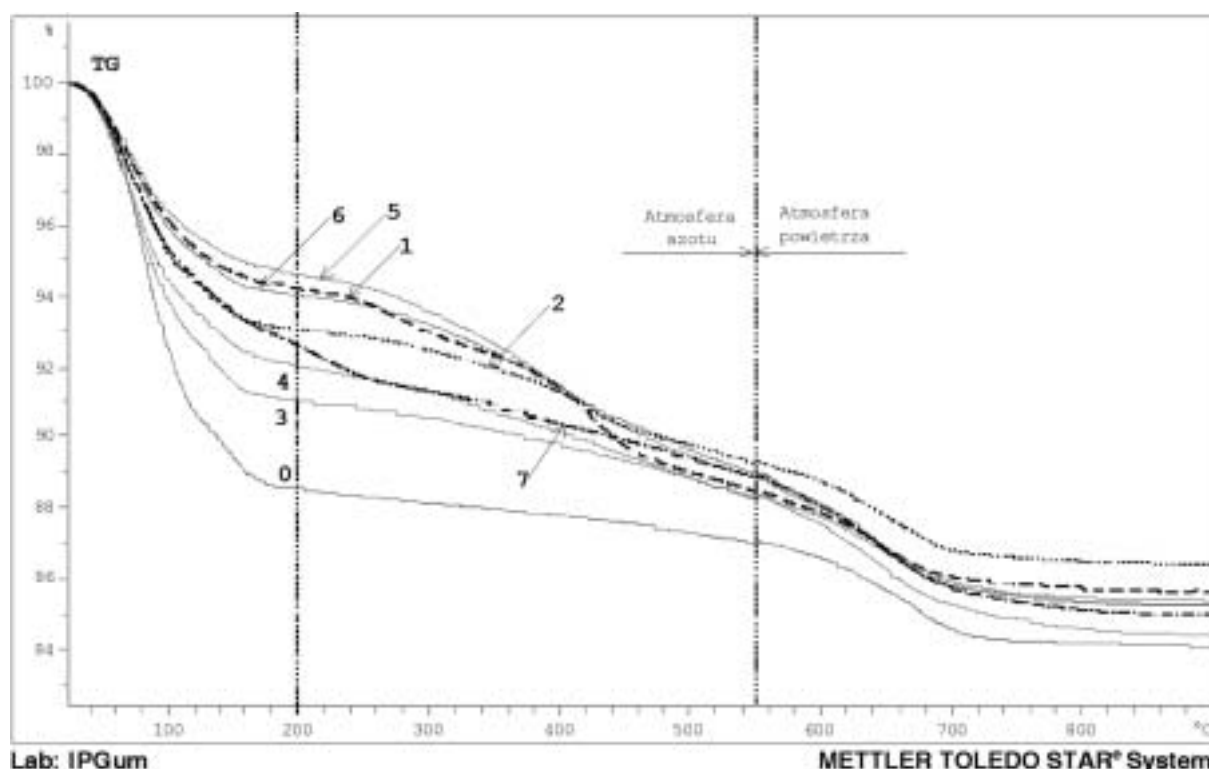
ubytek masy bentonitu i montmorylonitu w tym obszarze stanowi zawartość substancji organicznych w nanonapełniaczu, co zostało potwierdzone metodą FT IR.

Jak wskazują dane w tab. 3, modyfikacja plazmą spowodowała wprowadzenie w strukturę nanonapełniaczy niewielkich ilości grup organicznych, rzędu 1-2% wag. w przypadku bentonitu, a w przypadku MMT – 0,3% wag. Nie zaobserwowano istotnych różnic związanych z wstępną modyfikacją nanonapełniaczy za pomocą IPPD, być może z powodu pomiaru bardzo małych wartości ubytku masy w stosunku do dokładności metody TGA (0,2%).

##### • Badanie morfologii metodą SEM

Fotografie SEM bentonitu przed i po modyfikacji plazmą (rys. 3 i 4) wskazują, że cząstki bentonitu poddane działaniu plazmy są wyraźnie luźniej ułożone niż w próbce niemodyfikowanej, co świadczy o mniejszej tendencji do agregacji. Podobną tendencję zauważyli także autorzy pracy [26], podczas modyfikacji plazmą montmorylonitu.

Cząstki charakteryzowały się nieco bardziej postrzępioną powierzchnią płytek, których krawędzie były jakby wytrawione. Obserwowano to niezależnie od rodzaju substancji stosowanych w obróbce plazmowej. Sugeruje to i zostało potwierdzone analizą FT IR,



Rys. 2. Krzywe termogravimetryczne TG bentonitu modyfikowanego plazmą: 0 – B0; 1 – B1; 2 – B2; 3 – B3; 4 – B4; 5 – B5; 6 – B6; 7 – B7 – w porównaniu z bentonitem niemodyfikowanym B0 – krzywa 0 – oznaczenia wg tab.1. Szybkość ogrzewania – 10 °C/min; B4–B7 – bentonit był wstępnie modyfikowany IPPD (tab. 2)

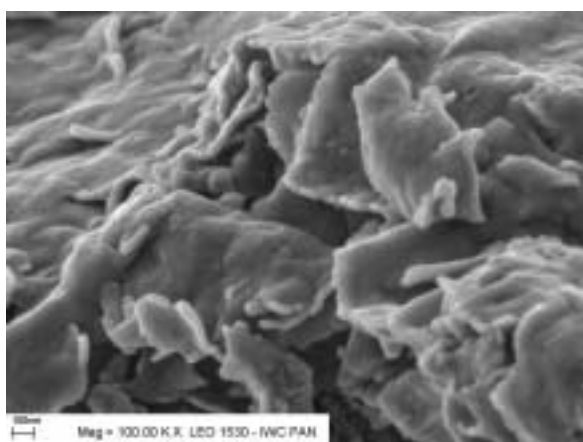
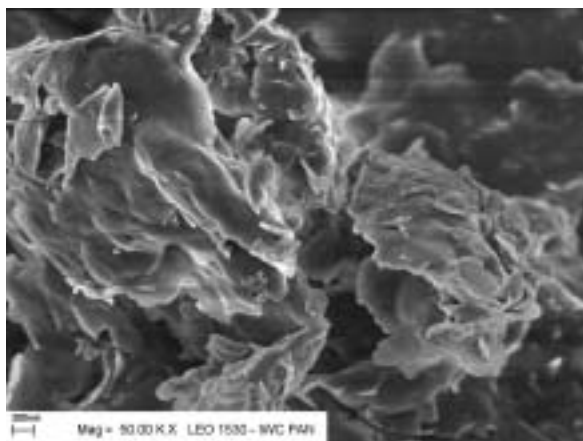
Fig. 2. Thermogravimetric curves of the plasma modified bentonite: 0 – B0; 1 – B1; 2 – B2; 3 – B3; 4 – B4; 5 – B5; 6; 7 – B6; 7 – B7 – in comparison to nonmodified bentonite B0 curve 0 – the symbols according to Table 1. Heating rate – 10 °C/min; B4–B7 – bentonite was modified first by IPPD (Tab. 2)

Tabela 3. Ubytek masy nanonapełniaczy oznaczony metodą TGA charakteryzujący substancje organiczne w nanonapełniaczach

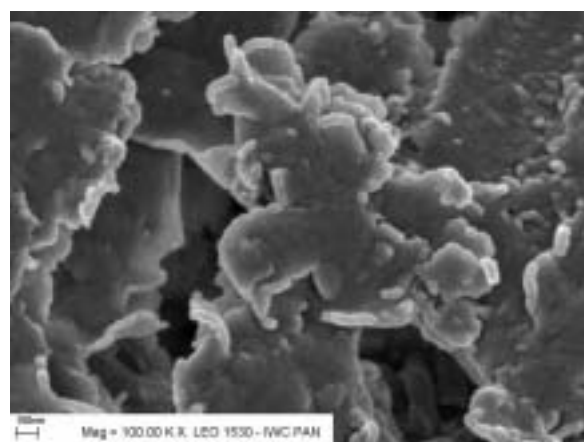
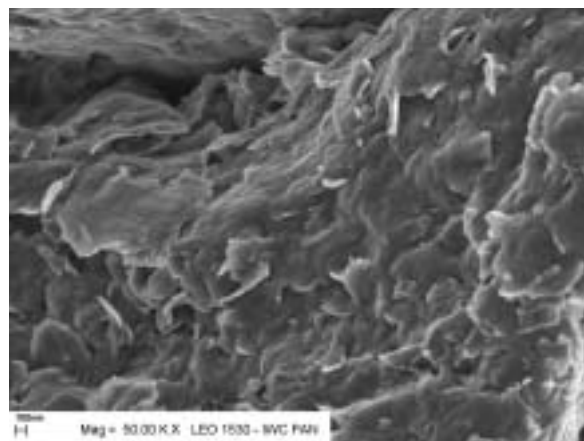
Table 3. Loss mass determinated by TGA method characterizing the organic substances in nanofillers

Symbol próbki Bi	Substancja modyfikująca w obróbce plazmowej	Ubytek masy, % mas. (charakteryzujący grupy organiczne) w zakresie temp. 200–550 °C	
		M	ΔM
B 0	Bentonit niemodyfikowany plazmą	1,5	–
B 1	<i>n</i> -butyloamina	3,8	2,3
B 2	<i>n</i> -butyloamina	2,8	1,3
B 3	Etylenodiamina	2,7	1,2
B 4	Izopropyl- <i>p</i> -fenylenodiamina etylenodiamina /IPPD/	3,8	2,3
B 5	Izopropyl- <i>p</i> -fenylenodiamina <i>n</i> -butyloamina /IPPD/	3,8	2,3
B 6	Izopropyl- <i>p</i> -fenylenodiamina <i>n</i> -butyloamina /IPPD/	3,1	1,6
B 7	Izopropyl- <i>p</i> -fenylenodiamina <i>n</i> -butanol /IPPD/	3,8	2,3
MMT-Cloisite® 15A	Niemodyfikowany plazmą	40,6	–
MMT-Cloisite® 15A	Modyfikowany plazmą z alkoholu allilowego	40,9	0,3

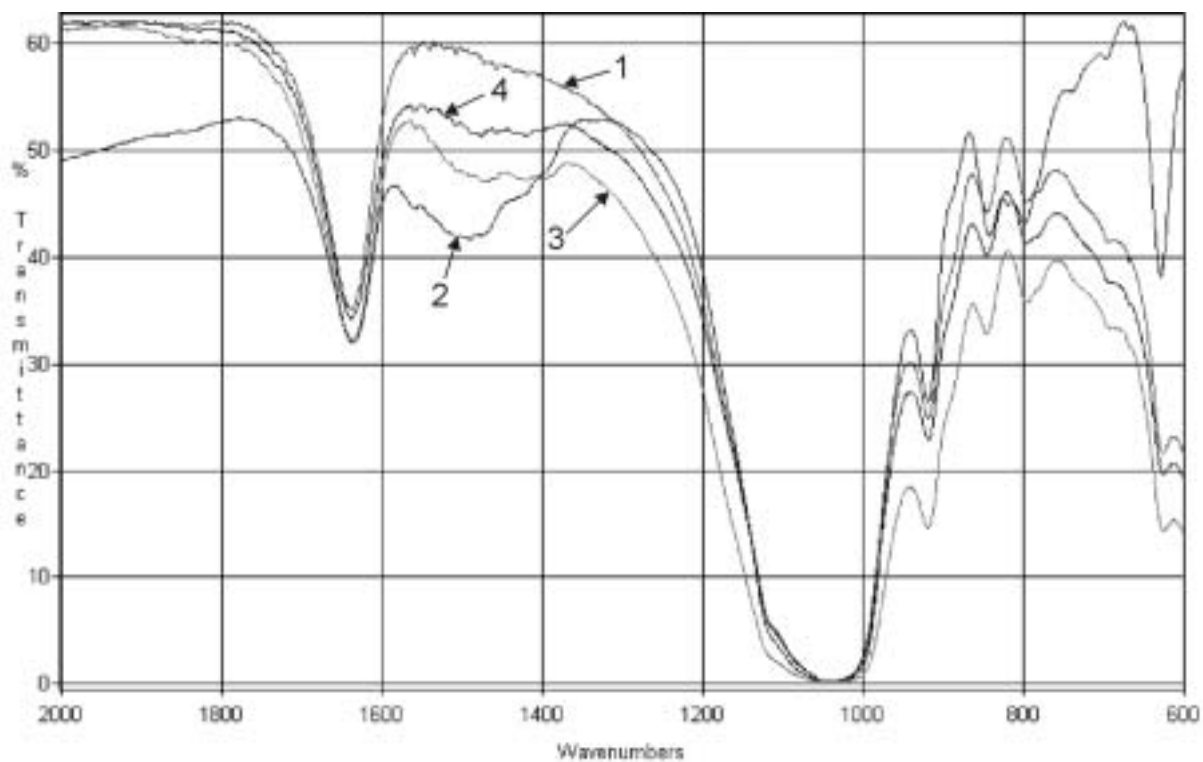
ΔM – różnica ubytku masy próbki modyfikowanej plazmą i niemodyfikowanej /IPPD/ – wstępna modyfikacja za pomocą IPPD



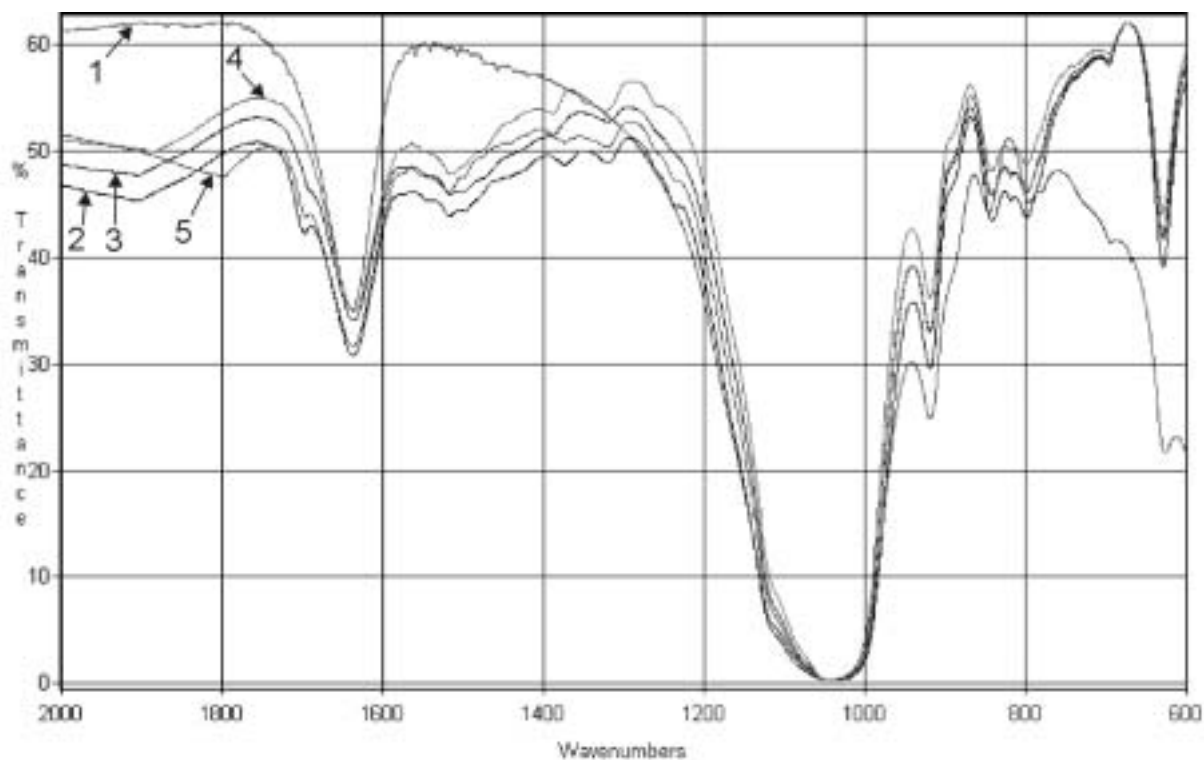
Rys. 3. Morfologia próbek bentonitu niemodyfikowanego, metoda SEM. Powiększenie 50 000× i 100 000×  
Fig. 3. The morphology pattern of nonmodified bentonite, SEM, 50.000 and 100.000 ×



Rys. 4. Morfologia próbek bentonitu modyfikowanego plazmą (próbka B1), metoda SEM. Powiększenie 50 000× i 100 000×  
Fig. 4. The morphology pattern of plasma modified bentonite (sample B1), SEM, 50.000 and 100.000 ×



Rys. 5. Widma FTIR bentonitu przed (1) i po modyfikacją plazmą; krzywe: 2 – próbka B1; 3 – B2; 4 – B4  
 Fig. 5. FTIR spectrum of nonmodified bentonite (curve 1) and plasma modified bentonite: 2 – B1; 3 – B2; 4 – B4



Rys. 6. Widma FT IR bentonitu przed (krzywa 1) oraz po modyfikacji plazmą: 2 – B4; 3 – B5; 4 – B6; 5 – B7. Bentonit był wstępnie modyfikowany za pomocą IPPD  
 Fig. 6. FTIR spectrum of bentonite before (1) and after plasma modification: 2 – B4; 3 – B5; 4 – B6; 5 – B7. Bentonite was modified first by IPPD

Tabela 4. Pasma absorpcji FT IR powstałe w wyniku modyfikacji plazmowej bentonitu i MMT  
Table 4. FT IR absorption band forming in results of plasma modification of bentonite and MMT

Symbol próbki	Substancja modyfikująca	Częstości grupowe (długość fali, cm <sup>-1</sup> )
B	Bentonit niemodyfikowany	Si-OH (3631), OH (3436, 1637), Si-O-Si (1120-970), SiO (918), Si-OH (844, 795)*
B1	<i>n</i> -Butyloamina	Nierozdzielone pasmo mogące zawierać grupy C-N, N-H, C-H (1560-1340)
B2	<i>n</i> -Butyloamina	Nierozdzielone pasmo mogące zawierać grupy C-N, N-H, C-H (1560-1340)
B3	Etylenodiamina	Nierozdzielone pasmo mogące zawierać grupy C-N, N-H, C-H (1560-1340)
B4	Izopropyl- <i>p</i> -fenylenodiamina Etylenodiamina /IPPD/	Nierozdzielone pasmo mogące zawierać grupy C-N, N-H, C-H (1560-1400), C=N (1700), CH <sub>3</sub> (1370, 1318)
B5	Izopropyl- <i>p</i> -fenylenodiamina <i>n</i> -Butyloamina /IPPD/	Nierozdzielone pasmo mogące zawierać grupy C-N, N-H, C-H (1560-1400), C=N (1700), CH <sub>3</sub> (1370), C=C (1320)
B6	Izopropyl- <i>p</i> -fenylenodiamina <i>n</i> -Butyloamina /IPPD/	Nierozdzielone pasmo mogące zawierać grupy C-N, N-H, C-H (1560-1400), CH <sub>3</sub> (1370), C=C (1320)
B7	Izopropyl- <i>p</i> -fenylenodiamina <i>n</i> -Butanol /IPPD/	C=N (1711), nierozdzielone pasmo mogące zawierać grupy C-N, N-H, C-H (1560-1400), CH <sub>3</sub> (1370), C=C (1320)
MMT-Cloisite® 15A	Alkohol allilowy	Pasmo grupy C=C

\* Pasma absorpcji występujące w widmach bentonitu i MMT niemodyfikowanych występowały również w widmach wszystkich próbek modyfikowanych. /IPPD/ – wstępna modyfikacja za pomocą IPPD

że w wyniku modyfikacji plazmą następują zmiany w składzie chemicznym bentonitu. Dlatego, jak stwierdzono metodą TGA, w wyniku działania plazmą następuje zwiększenie masy próbek bentonitu o składniki organiczne.

• **Metoda FT IR**

Charakterystykę próbek bentonitu i MMT (Cloisite® 15A) zmodyfikowanych metodą plazmową w porównaniu z bentonitem niemodyfikowanym przedstawiają widma FT IR na rys. 5 – 6.

Interpretacja widm FT IR wykazała, że widma wszystkich bentonitów po modyfikacji charakteryzują się obecnością dodatkowych pasm absorpcji, odpowiadających częstościom grupowym ugrupowań chemicznych występujących w substancjach stosowanych do modyfikacji. Uzyskane wyniki identyfikacji pasm absorpcji w badanych próbkach przedstawiono w tab. 4.

Na widmach próbek bentonitu modyfikowanego plazmą z amin alifatycznych (rys. 5, 6), poza pasmami absorpcji charakterystycznymi dla bentonitu niemodyfikowanego, występuje dodatkowe szerokie pasmo w zakresie 1560-1340 cm<sup>-1</sup>, w którym mogą występować drgania grup aminowych C-N, N-H. W przypadku próbek B4-B7 modyfikowanych wstępnie za pomocą IPPD (rys. 6) powstały dodatkowe pasma drgań grup C=N i C=C. Na widmie Cloisite® 15A modyfikowanego plazmą z alkoholu allilowego widoczne były efekty modyfikacji w postaci pasm 1530 i 1320 cm<sup>-1</sup> odpowiadających drganiom wiązania podwójnego C=C (tab. 4). Pasmo 1530 cm<sup>-1</sup> występuje na wielu innych widmach zmodyfikowanego bentonitu oraz zmodyfikowanego Cloisite® 15A; może być związane z drganiami grupy C=C powstałej w wyniku modyfikacji. Wymaga to jednak potwierdzenia za pomocą innych technik spektroskopowych.

## 3.2. Wpływ modyfikacji plazmowej nanonapełniaczy na dyspersję, właściwości przetwórcze i wytrzymałościowe nanokompozytów elastomerowych

Wpływ modyfikacji bentonitu na przebieg wulkanizacji mieszanek z SBR oraz na podstawowe właściwości fizyczne ich wulkanizatów, w porównaniu z bentonitem niemodyfikowanym przedstawiono w tab. 5-6.

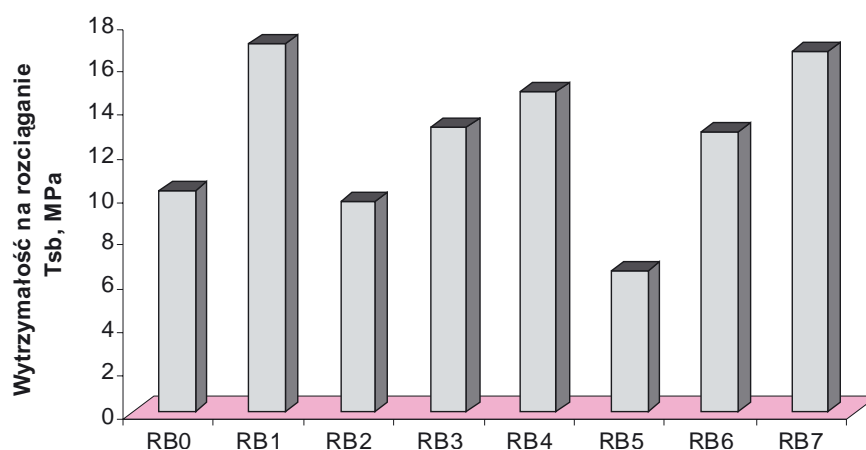
Tabela 5. Wpływ bentonitu modyfikowanego plazmą na przebieg wulkanizacji mieszanek z SBR  
Table 5. Effect of plasma modified bentonite on vulcanization kinetics of SBR compounds

Symbol mieszanek	Parametry wulkanizacji				
	Moment skrętny			t <sub>2</sub> min:s	t <sub>90</sub> min:s
	minimalny M <sub>min</sub> , dNm	maksymalny M <sub>maks</sub> , dNm	ΔM		
R/B0	12,0	66,5	54,5	3:45	7:00
R/B1	6,5	71,0	64,5	3:30	4:45
R/B2	7,0	72,0	65,0	3:30	5:30
R/B3	8,0	71,5	63,5	3:45	5:45
R/B4	8,0	73,0	65,0	3:30	5:30
R/B5	8,0	74,0	66,0	3:30	5:15
R/B6	9,0	72,0	63,0	3:45	5:45
R/B7	9,0	70,0	61,0	3:45	6:15



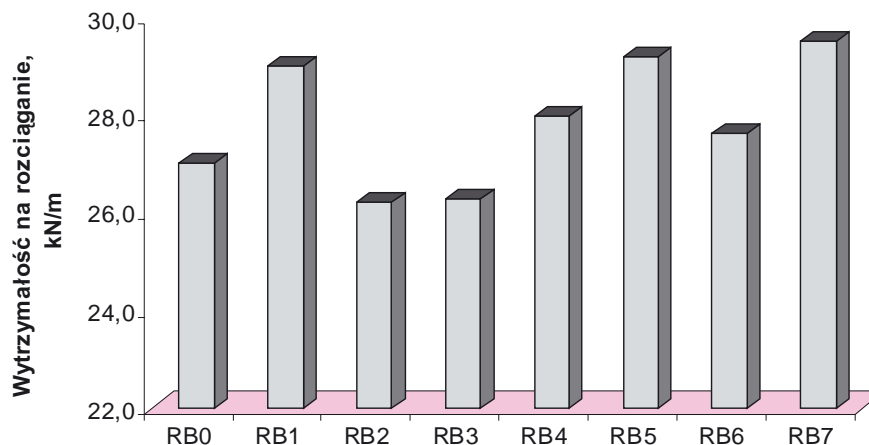
Tabela 6. Wpływ bentonitu modyfikowanego plazmą na właściwości mechaniczne wulkanizatów SBR  
 Table 6. Effect of plasma modified bentonite on mechanical properties of SBR vulcanizates

Lp.	Rodzaj badania	R/B0	R/B1	R/B2	R/B3	R/B4	R/B5	R/B6	R/B7
1	Wytrzymałość na rozciąganie $T_{sb}$ , MPa	10,2	17,0	9,7	13,2	14,8	6,5	12,9	16,6
2	Wydłużenie przy zerwaniu $E_b$ , %	566	595	501	572	590	470	571	640
3	Se – 100 %, MPa	1,7	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,5	1,5
4	Se – 200 %, MPa	2,7	2,2	2,3	2,3	2,3	2,4	2,2	2,3
5	Se – 300 %, MPa	3,7	3,1	3,2	3,1	3,2	3,4	3,0	3,3
6	Et, %	15	20	15	17,5	20	12,5	17,5	20
7	Twardość Shore'a, °ShA	55	55	56	56	55	56	56	55
8	Wytrzymałość na rozdzieranie, kN/m	27,0	29,0	26,2	26,3	28,0	29,2	27,6	29,5
9	Odkształcenie trwale po ścisnaniu, % 70 °C × 72 h × 25 %	50,3	54,3	55,1	60,2	49,4	55,2	52,7	55,7
10	Ścieralność Schopper'a, mm <sup>3</sup>	192,0	212,9	211,3	192,4	177,5	167,2	182,4	168,3
11	Stabilność termiczna $T_1$ , °C $T_5$ , °C	150 285	151 274	152 280	148 280	152 282	145 273	150 280	161 283
12	Zmiana właściwości po starzeniu cieplnym 70 °C × 72 h								
a	Zmiana $T_{sb}$ , %	-20,6	-49,1	-23,0	-47,0	-39,2	-35,3	-53,0	-51,0
b	Zmiana $E_b$ , %	-19,6	-21,0	-7,4	-14,0	-15,0	-37,0	-30,0	-26,0
c	Zmiana twardości, %	+6	+5	+3	+3	+5	+4	+4	+4



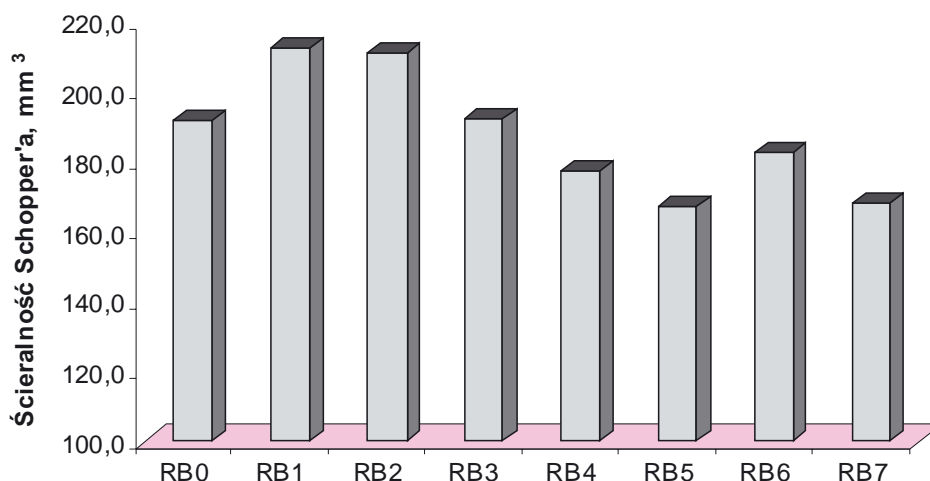
Rys. 7. Wytrzymałość na rozciąganie ( $T_{sb}$ ) kompozytów SBR zawierających bentonit modyfikowany plazmą; oznaczenia symboli wg tab. 1

Fig. 7. Tensile strenght ( $T_{sb}$ ) of SBR composites containing the plasma modified bentonite; symbols according to Table 1



Rys. 8. Wytrzymałość na rozdzieranie kompozytów SBR zawierających bentonit modyfikowany plazmą; oznaczenia symboli wg tab. 1

Fig. 8. Tear strenght of SBR composites containing the plasma modified bentonite; symbols according to Table 1



Rys. 9. Odporność na ścieranie kompozytów SBR zawierających bentonit modyfikowany plazmą; oznaczenia symboli wg tab. 1

Fig. 9. Abrasion resistance of SBR composites containing the plasma modified bentonite; symbols according to Table 1

Niektóre właściwości scharakteryzowano również graficznie na rys. 7-9.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że wpływ jest różny w zależności od rodzaju substancji zastosowanych w reakcji plazmowej i parametrów obróbki. Wstępna modyfikacja za pomocą IPPD (p. 2.) nie powodowała systematycznych różnic.

Tabela 7. Porównanie wskaźników kinetyki wulkanizacji mieszanek SBR i właściwości mechanicznych nanokompozytów SBR zawierających niemodyfikowany i modyfikowany plazmą Cloisite® 15A

Table 7. Comparison of kinetic parameters of the curing of SBR compounds and mechanical properties of SBR nanocomposites containing nonmodified and plasma modified Cloisite® 15A

Lp.	Rodzaj badania	Cloisite® 15A	Cloisite® 15A modyfikowany plazmą
<b>Parametry wulkanizacji</b>			
1	M <sub>min</sub> , dNm	6,0	9,0
2	M <sub>maks.</sub> , dNm	58,0	59,5
3	ΔM	52	50,5
4	T <sub>2</sub> , min:s	2:15	2:15
5	T <sub>90</sub> , min:s	5:45	5:00
<b>Właściwości fizyczne nanokompozytów</b>			
1	Wytrzymałość na rozciąganie T <sub>sb</sub> , MPa	11,9	12,5
2	Wydłużenie przy zerwaniu E <sub>b</sub> , %	454	518
3	Se – 100 %, MPa	1,7	1,8
4	Se – 200 %, MPa	2,5	2,9
5	Se – 300 %, MPa	3,9	4,2
6	Et, %	30	35

7	Twardość Shore'a, °ShA	58	60	
8	Wytrzymałość na rozdzielanie, kN/m	24,4	28,7	
9	Odkształcenie trwałe po ścisnieniu, %	50	55,7	
10	Ścieralność Schopper'a, mm <sup>3</sup>	224	194	
11	Stabilność termiczna: T <sub>1</sub> , °C T <sub>5</sub> , °C	150	163	
		282	280	
12	Zmiana właściwości mechanicznych po starzeniu cieplnym 70 °C × 72 h			
	a	ΔT <sub>sb</sub> , %	-18,5	-16,0
	b	ΔE <sub>b</sub> , %	-24,4	-7,3
	c	ΔT <sub>w</sub> , %	+5	+4

Jak wskazują przedstawione w tab. 5 wartości wskaźników wulkanizacji mieszanek SBR – kauczuku KER 1502, w przypadku wszystkich próbek zawierających bentonit modyfikowany plazmą nastąpiło wyraźne zmniejszenie wartości momentu minimalnego M<sub>min</sub>, zwiększenie momentu maksymalnego M<sub>maks.</sub> i ΔM, skrócenie czasu t<sub>2</sub> i t<sub>90</sub>. Świadczy to o przyspieszeniu wulkanizacji w obecności nanonapełniacza modyfikowanego plazmą, podobnie jak w przypadku organomontmorylonitu otrzymywanego metodą interkalacji [28, 29].

Wpływ modyfikowanego plazmą bentonitu na właściwości mechaniczne wulkanizatów KER 1502, zestawione w tab. 6, jest również w znacznym stopniu zróżnicowany. Wyraźnie ilustrują to wykresy na rys. 6-8. Szczególnie duży wzrost wytrzymałości wulkanizatów na rozciąganie nastąpił w przypadku zastosowania bentonitu B1 modyfikowanego plazmą z *n*-butyloaminy – do 17 MPa – i plazmą z izopropyl-*p*-fenylenodiaminy i butanolu (B7) – do 16,6 MPa – w porównaniu z wulkanizatem zawierającym bentonit niemodyfikowany (10,2 MPa), tzn. odpowiednio o 66,7% i 62,7%. W przypadku próbki B7 uzyskano ponadto

istotną poprawę odporności na ścieranie i wzrost stabilności termicznej, natomiast stwierdzono niekorzystny wpływ na odkształcenie trwałe po ściskaniu. Wszystkie próbki bentonitu modyfikowanego plazmą pogarszały niestety odporność badanych wulkanizatów na starzenie cieplne.

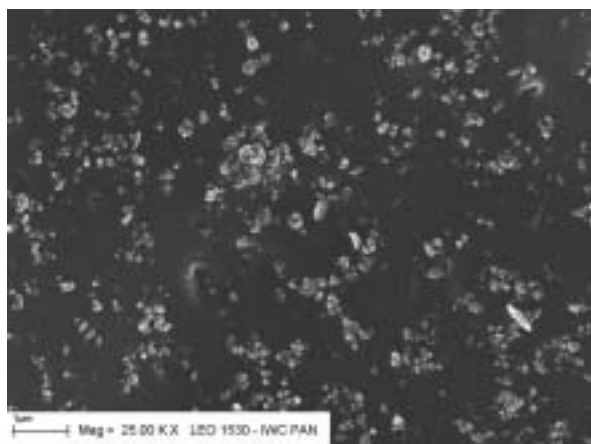
Porównanie wpływu modyfikacji plazmą Cloisite® 15A – w odniesieniu do Cloisite® 15A niemodyfikowanego plazmą – na przebieg wulkanizacji kauczuku oraz właściwości mechaniczne wulkanizatu przedstawiono w tab. 7.

Porównanie danych przedstawionych w tab. 7 wskazuje, że Cloisite® 15A zmodyfikowany plazmą z alkoholu allilowego nie wpływa w sposób istotny na przebieg wulkanizacji kauczuku SBR. Z zakresu właściwości mechanicznych wulkanizatów poprawia nieco ich wytrzymałość na rozciąganie, wyraźnie zwiększa wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałość na rozdzieranie,

nie, odporność na ścieranie i zwiększa stabilność termiczną. Pewnej poprawie ulega również odporność na starzenie cieplne wulkanizatu SBR z Cloisite® 15A modyfikowanym plazmą.

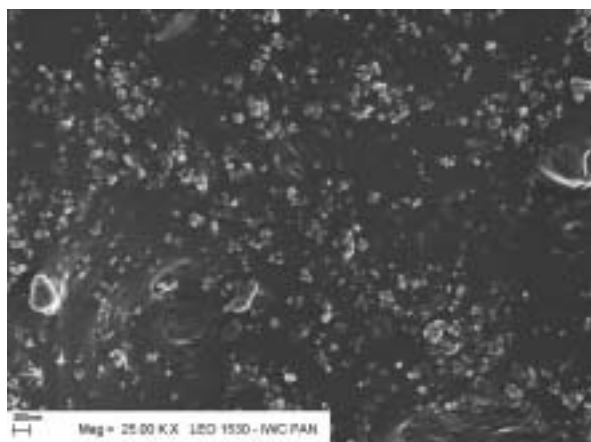
Modyfikacja badanych nanonapełniaczy plazmą powodowała niewielką poprawę ich dystrybucji i dyspersji w osrodku elastomerowym. Ilustrują to fotografie SEM (rys.10,11) przykładowego wulkanizatu SBR zawierającego bentonit niemodyfikowany i po modyfikacji plazmą. Wynika to z mniejszej skłonności nanonapełniacza modyfikowanego plazmą do agregacji, jak przedstawiono wcześniej.

Jak można było oczekiwać, najlepszą dyspersją charakteryzowały się kompozyty RB1 oraz RB7 – wykazujące najlepszą wytrzymałość na rozciąganie. Lepszą kompatybilność nanonapełniacza w tych kompozytach można wiązać z utworzeniem nowych ugrupowań chemicznych na powierzchni zmodyfikowanych próbek w wyniku działania plazmą, które zwiększają oddziaływanie napełniacza z elastomerem. Potwierdza to, jak istotny jest wpływ dyspersji napełniaczy na właściwości kompozytów elastomerowych.



Rys. 10. Dyspersja bentonitu niemodyfikowanego w wulkanizacie SBR – metoda SEM. Powiększenie 25 000×

Fig. 10. Dispersion of nonmodified bentonite in SBR vulcanizate – SEM methods, 25.000×



Rys. 11. Dyspersja bentonitu modyfikowanego plazmą w wulkanizacie SBR – metoda SEM. Powiększenie 25 000×

Fig. 11. Dispersion of plasma modified bentonite in SBR vulcanizate – SEM methods, 25.000×

## 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują, że modyfikację nanonapełniaczy za pomocą plazmy można uznać za interesującą i korzystną metodę modyfikacji krzemianów warstwowych przeznaczonych do stosowania w nanokompozytach elastomerowych. W celu uzyskania dobrych efektów istotny jest odpowiedni dobór warunków prowadzenia procesu obróbki plazmowej oraz substancji chemicznych stosowanych do wytworzenia plazmy.

Badania SEM i FT IR wykazały, że w wyniku działania plazmą ulega zmianie budowa chemiczna bentonitu. Na powierzchni zmodyfikowanych próbek powstają nowe ugrupowania chemiczne, zwiększające oddziaływanie z elastomerem i w konsekwencji również wytrzymałość kompozytu. Zaobserwowano mniejszą tendencję do agregacji nanocząstek po działaniu plazmą. Stwierdzono korzystny wpływ modyfikacji plazmowej bentonitu na przebieg wulkanizacji i niektóre właściwości mechaniczne nanokompozytów elastomerowych zawierających zmodyfikowany nanonapełniacz. Stwierdzono szczególnie duży wzrost wytrzymałości wulkanizatów SBR na rozciąganie – w przypadku zastosowania plazmy z *n*-butyloaminy – o ok. 66% – i plazmy z izopropyl-*p*-fenylenodiaminy i butanolu – o ok. 63% – w porównaniu z wulkanizatem zawierającym bentonit niemodyfikowany. Obserwowano również istotną poprawę odporności na ścieranie i wzrost stabilności termicznej.

Również w przypadku nonokompozytu SBR zawierającego Cloisite® 15A modyfikowany plazmą, stwierdzono poprawę jego wytrzymałości na rozciąganie i ścieranie, aczkolwiek w stosowanych warunkach badania zmiany nie były tak znaczące. Na uwagę zasługuje natomiast fakt, że nanokompozyty z Cloisite® 15A

modyfikowanym plazmą były znacznie bardziej odporne na starzenie cieplne.

Interesujące byłoby rozszerzenie badań nad optymalizacją warunków prowadzenia procesu obróbki plazmowej, szczególnie w przypadku montmorylonitu, i uwzględnienie innych elastomerów w badaniach testowych. Przedstawione pierwsze wyniki w tym obszarze badań wskazują na duże możliwości poprawy właściwości nanokompozytów elastomerowych przez stosowanie nanonapełniaczy modyfikowanych metodą plazmową.

## Literatura

1. Payne A.R.: *1<sup>st</sup> European Conference Technology of Reinforcement of Elastomers*, Bruksela, 1975
2. Allen K.W.: *J. Adhesion* 1987, 21, 261
3. Lee L.H.: „Recent Studies in Polymer Adhesion Mechanism” w „Adhesive Bonding” (red. Lee L.H.), Plenum Press, Nowy Jork 1991, s. 1
4. Bansal R.Ch., Donnet J.B.: „Surface Groups on Carbon Blacks” roz. 4. w: „Carbon Black Science and Technology” (red. Donnet J.B., Bansal R.Ch., Wang M.J.), Marcel Dekker, Inc., Nowy Jork 1993
5. Zaborski M., Ślusarski L., Donnet J.B., Papirer E.: *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 1994, 47, 730
6. Zaborski M., Ślusarski L.: *Elastomery* 1996, 1, nr 1, 33
7. Ślusarski L., Zaborski M., Donnet J.B.: *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 1997, 50, 91
8. Bacsom W.D.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, 85, 89
9. Rzymiski W.M.: *Polimery* 1997, 42, 450
10. Kleps T., Piaskiewicz M., Ignacyk A.: *Elastomery* 2005, 2, nr 5, 14
11. Potocki K., Zaborski M., Magryta J.: *Elastomery* 2005, 2, nr 3, 10
12. Siegel R. W., Hu E.: „Nanostructure Science and Technology, R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices”, Loya College in Maryland 1999; wg Internet: [www.nano.gov](http://www.nano.gov)
13. Kacperski M.: „Nanokompozyty polimerowe. Cz. 1”, *Polimery* 2002, 47, nr 11-12, 801
14. Nour M.A.: *Polimery* 2002, 47, nr 5, 326
15. Giannelis G. P.: *Adv. Mater* 1996, 8, (1), 29
16. Sadhu S., Bhowmick A.K.: *Rubb. Chem. Technol.* 2003, 76, nr 4, 860
17. Magaraphan R., Thaijaroen W., Zim-Ochakun R.: *Rubb. Chem. Technol.* 2003, 76, nr 2, 406
18. Zheng H., Zhang Y., Peng Z., Zhang Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 638
19. Gołębski J., Różański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, 51, nr 5, 374
20. Malesa M.: „Nanonapełniacze kompozytów polimerowych. Cz. 1. Krzemiany warstwowe”, *Elastomery* 2004, 8, nr 3, 12
21. Tsou A.H., Measmer M.B.: *Rubb. Chem. Techn.* 2006, 79, nr 2, 281
22. Akováli G., Ulkem I.: *Polymer*, 1999, 40, nr 26, 7417
23. Zieliński T., Kijeński J.: *Przemysł Chem.* 2004, 83, nr 10, 517
24. Tricas N., Borros S., Schuster R.H.: *6<sup>th</sup> Fall Rubber Colloquium 10-13 Nov. 2004, Hannover*
25. Loh H., Cohen R.E., Baddour R.F.: *J. Materials Sci.* 1987, 22, 2937
26. Jeon H.S., Rameshwaram J.K. Kim G. Weinkauff D.H.: *Polymer* 2003, 44, nr 19, 5749
27. Tyczkowski J.: *Przemysł Chem.* 2003, 82, nr 8-9, 1262
28. Lopez-Manchado M.A., Arroyo M., Herrero B., Biagiotti J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, 1
29. Arroyo M., Lopez-Manchado M.A., Herrero B.: *Polymer* 2003, 44, 2447

### Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

oferuje pośrednictwo w organizowaniu:

- konferencji,
- sympozjów,
- spotkań: producentów surowców i maszyn stosowanych w przetwórstwie kauczuków i gumy; firm handlowych i dystrybutorów.

Instytut posiada odpowiednie bazy danych.

Dysponuje salą konferencyjną z wyposażeniem. Ceny do negocjacji.

Kontakt: Krystyna Karwat – tel. [0 22] 723 60 25 wew. 204  
k.karwat@ipgum.pl, ipg@ipgum.pl