

Ocena działania krzemionki pirogenicznej i strącanej jako napełniaczy elastomerów uretanowych

Jerzy Jęczalik*

W niniejszej pracy badano wpływ napełniaczy krzemionkowych pirogenicznych i strącanych na właściwości fizyczne lanych elastomerów uretanowych, otrzymanych z oligomeroli polieterowych i polibutadienowych, metodą jednoetapową.

Elastomery uretanowe poddano modyfikacji 5 lub 10 % mas. krzemionki pirogenicznej lub strącanej. Badano wpływ krzemionek niemodyfikowanych oraz poddanych sililowaniu za pomocą aminosilanu.

Stwierdzono istotny wpływ rodzaju napełniacza krzemionkowego na właściwości badanych elastomerów objawiający się zmianą wytrzymałości na rozciąganie i elastyczności.

Zauważono także wyraźny wpływ rodzaju polioliu użytego do syntezy elastomeru oraz rodzaju napełniacza na chłonność wody uzyskanych poliuretanów. Elastomery zawierające jako napełniacze krzemionki modyfikowane wykazywały mniejszą chłonność wody niż analogiczne układy otrzymane z dodatkiem krzemionek niemodyfikowanych.

Słowa kluczowe: elastomer uretanowy, krzemionka, napełniacz

The evaluation of action of pyrogenic and precipitated silicas as fillers in urethane elastomers

The effect of pyrogenic and precipitated silicate fillers on physical and mechanical properties of urethane elastomers was studied.

The urethane elastomers under study was obtained in a one-shot procedure, and were modified with 5 or 10 wt.% of the pyrogenic or precipitated silica. The surface silicas were unmodified or modified with aminosilane.

The significant effect of the type of silica filler on properties of the elastomers under study was observed.

It has also been found that the water sorption of the elastomers depended on the type of polyol used. Moreover, the use of silicas modified with aminosilane gave the elastomers showing lower water sorption than the elastomers with unmodified silicas

Key words: urethane elastomer, silica, filler

1. Wprowadzenie

Napełniacz to substancja stała, którą dodaje się do tworzywa sztucznego lub elastomeru w celu zmiany ich właściwości. Dobrze dobrany napełniacz oddziałuje z polimerem, w wyniku czego ulegają zmianie takie właściwości materiału, jak: wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne przy zerwaniu, ścieralność, chłonność wody i rozpuszczalników organicznych, mo-

duły sprężystości itp. Napełniacz może jednocześnie spełniać rolę pigmentu, powodując zabarwienie tworzywa.

Mechanizm wzmacniającego działania napełniaczy jest przedmiotem badań i dyskusji. Przeważa pogląd, że na powierzchni napełniacza adsorbują się w sposób trwały pewna ilość makrocząsteczek polimeru, co powoduje zmniejszenie ruchliwości fazy polimerowej (wzrost sztywności). Jednocześnie zmniejsza się ilość „wolnego polimeru”, wskutek czego wzrasta ogólna lepkość układu. Jakość napełniacza zależy od zdolności tworzenia dużej ilości wiązań II rodzaju z polimerem (adhezja międzyfazowa), a także od rozwinięcia powierzchni napełniacza [1-5].

* Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, Poznań

Istnieje też teoria, że za oddziaływanie napełniacza z polimerem odpowiadają w głównej mierze wiązania chemiczne tworzone przez polimer z grupami funkcyjnymi występującymi na powierzchni tego napełniacza.

Wydaje się, że najlepiej zjawiska na granicy faz polimer–napełniacz opisywane są przez model pośredni, zakładający występowanie zjawisk adsorpcji zarówno fizycznej, jak i chemicznej.

Adsorpcja przez tworzenia wiązań chemicznych jest najbardziej prawdopodobna w przypadku syntezy polimeru w obecności napełniacza lub obróbki chemicznej (np. sieciowania) polimeru w obecności napełniacza. Podobną rolę może spełniać obróbka cieplna (wygrzewanie) układu polimer–napełniacz.

Pozytywny wpływ napełniaczy jest największy w polimerach amorficznych o niewielkiej masie cząsteczkowej.

Warunkiem działania wzmacniającego jest dobór odpowiedniego napełniacza do danego polimeru. Powierzchnia napełniacza musi być koniecznie zwilżana przez polimer. Wynika z tego, że elastomery niepolarne (np. kauczuki węglowodorowe) należy napełniać substancjami o małej energii powierzchniowej, np. sadzą, zaś polimery polarne – napełniaczami o dużej energii powierzchniowej (hydrofilowymi).

Od pewnego czasu zauważa się rosnące zainteresowanie modyfikacją elastomerów uretanowych za pomocą napełniaczy krzemionkowych, przy czym istotną rolę powinny odgrywać oddziaływania chemiczne między elastomerem i powierzchnią napełniacza [6,7].

Celem pracy była synteza i porównanie właściwości elastomerów uretanowych polieterowych i polibutadienolowych różniących się budową chemiczną łańcucha polioliu, modyfikowanych za pomocą dwóch rodzajów krzemionek: pirogenicznego i strącanego.

Badano wpływ rodzaju oraz ilości napełniaczy krzemionkowych na właściwości fizyczne otrzymanych elastomerów uretanowych. Jako napełniaczy użyto krzemionki pirogenicznego, strącanego oraz krzemionki modyfikowanej aminosilanem.

2. Część doświadczalna

Materiały

- Elastomery uretanowe stanowiące podstawę badanych kompozytów syntezowano z diizocyjanianu toluilenu (Izocyn T80, „Organika-Zachem”, Bydgoszcz), polioli liniowych: diolu polioksypropylenowego (m.cz. ok. 2000, L_{OH} 54 mg KOH/g, Rokopol D2002, Z. Ch. Rokita, Brzeg Dolny) oraz polibutadienolu (m.cz. ok. 2000, L_{OH} 51 mg KOH/g, (Krasol LBH, Kaučuk a.s., Kralupy, Czechy). Jako środek sieciujący zastosowano polioksypropylenotriol (m.cz. ok. 540, L_{OH} 297 mg KOH/g, Rokopol TG500, Z. Ch. Rokita, Brzeg Dolny).

Polieterole suszono w temperaturze 100°C do zawartości wody poniżej 0,05% mas.

- Jako napełniacze zastosowano następujące krzemionki:

- krzemionkę pirogeniczną (powierzchnia właściwa BET=232 m²/g, powierzchnia porów 483 cm²/g, nazwa handlowa Aerosil A-200),
- krzemionkę strącaną (ciężar nasypowy 78 g/dm³, chłonność wody 550 g/100g, chłonność ftalanu dibutyli 1000g/100g, nazwa handlowa WR Grace Silica).

Oba rodzaje krzemionek poddano modyfikacji powierzchniowej metodą suchą za pomocą 3-aminopropylotrietoxyksylanu (Unisilan U-13, Unisil, Tarnów) [8]. Użyto 5% mas. aminosilanu w stosunku do masy krzemionki.

Napełniacze suszono w temp. 105°C pod zmniejszonym ciśnieniem przez 1 h, a następnie przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach.

Synteza elastomerów uretanowych

Kompozycje do badań syntezowano metodą jednoetapową (one-shot) w temperaturze pokojowej. Do mieszaniny polioli dodawano określoną ilość napełniacza i dokładnie mieszano. Otrzymaną mieszaninę poddawano odgazowaniu w komorze próżniowej przez 10 min. Następnie dodawano ustaloną ilość izocyjanianu i katalizatora, mieszano i jeszcze raz odgazowywano przez 1 minutę. Odgazowaną mieszaninę reaktywną wlewano do form z kauczuku silikonowego i pozostawiano do utwardzenia w temperaturze pokojowej na przynajmniej 168 h. Nie stosowano dodatkowego wygrzewania po wyjęciu z form.

Syntezę prowadzono przy indeksie izocyjanianowym $I_{NCO}=1,00$.

Skład mieszaniny reagentów:

- polioksypropylenodiol lub polibutadienodiol – 5 cz. równ.
- polioksypropylenotriol – 1 cz. równ.
- diizocyjanian TDI – 6. cz. równ.

Liczbowo średnia masa cząsteczkowa łańcucha pomiędzy dwoma węzłami sieci wynosiła 11400 (wartość obliczona).

Reakcję poliaddycji katalizowano oleinianem fenylortęci (30% roztwór w toluenie) w ilości 1% mas. w stosunku do całości mieszaniny.

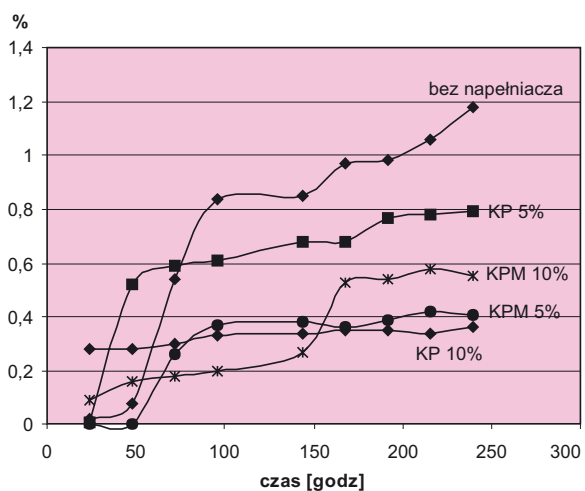
Do modyfikacji stosowano 5 lub 10 % mas. krzemionek.

Metody badań

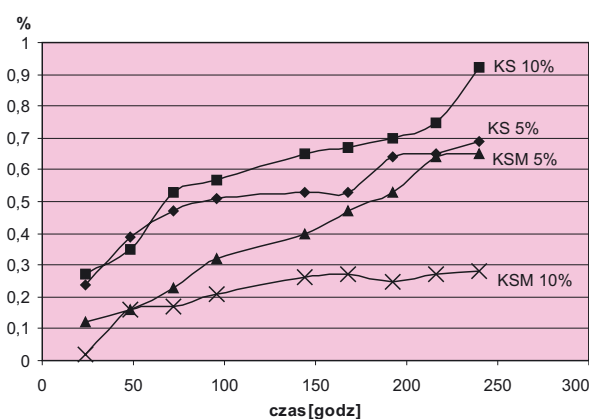
Przeprowadzono badania wytrzymałościowe otrzymanych elastomerów oznaczając wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu (zgodnie PN-ISO 37:1998, próbki wiósełkowe, szybkość rozciągania 500 mm/min) i twardość Shore'a (zgodnie z PN-93/C-04206-1). Ponadto oznaczono chłonność wody oraz badano wpływ przebywania w wodzie na właściwości fizyczne próbek. Wyniki

Tabela 1. Właściwości fizyczne elastomerów uretanowych modyfikowanych krzemionką. Objasnienia: KP – krzemionka pirogeniczna, KS – krzemionka strącana, KPM – krzemionka pirogeniczna modyfikowana aminosilanem, KSM – krzemionka strącana modyfikowana aminosilanem, S – próbki suche, M – próbki po moczeniu w wodzie
 Table 1. Physical and mechanical properties of urethane elastomers modified with silicas. Key: KP – pyrogenous silica, KS – precipitated silica, KPM – pyrogenous silica modified with aminosilane, KSM – precipitated silica modified with aminosilane, S – dry samples, M – samples immersed in water

Rodzaj polioliu w elastomerze	Napełniacz, % mas.	Wytrzymałość na rozciąganie TS _b , N/cm ²		Wydłużenie względne przy zerwaniu E _b , %		Chłonność wody (240 h), %	Twardość, °Sh A	
		S	M	S	M			
Poli-butadienol	bez napełniacza	50	53	260	450	0,36	34	
	KP	5	108	105	180	225	0,79	36
		10	117	110	185	220	1,18	40
	KS	5	74	70	220	180	0,69	42
		10	88	83	180	180	0,92	50
	KPM	5	115	114	250	235	0,41	35
		10	132	120	240	230	0,55	39
	KSM	5	85	80	245	260	0,65	<30
		10	94	84	250	220	1,28	47
	Poli-eterol	bez napełniacza	64	43	300	330	2,80	
KP		5	115	62	180	190	3,6	<30
		10	126	67	185	230	4,4	<30
KS		5	85	54	280	260	0,6	<30
		10	90	50	260	240	3,2	<30
KPM		5	127	89	240	255	3,4	<30
		10	134	80	220	200	4,2	<30
KSM		5	112	100	260	260	2,5	<30
		10	115	87	240	230	2,4	<30



Rys. 1. Chłonność wody elastomeru uretanowego zawierającego polibutadienol i krzemionkę pirogeniczną
 Fig. 1. Water sorption of urethane elastomer containing polybutadiene and pyrogenic silica



Rys. 2. Chłonność wody elastomeru uretanowego zawierającego polibutadienol i krzemionkę strącaną
 Fig. 2. Water urethane sorption of urethane elastomer containing polybutadiene and precipitated silica

badania przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunkach 1-3.

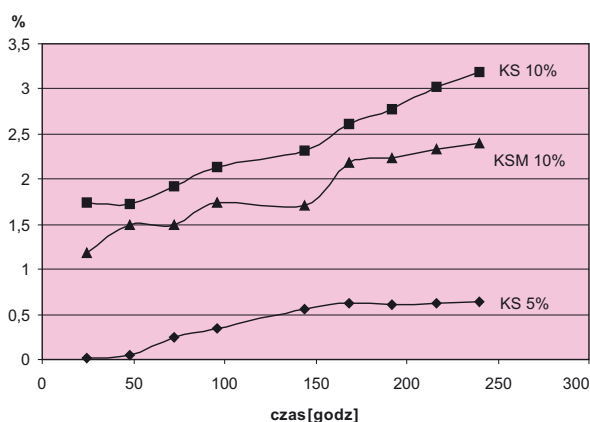
Badano także zmiany właściwości reologicznych badanych reaktywnych kompozycji uretanowych

w funkcji czasu korzystając z reometru rotacyjnego i układu pomiarowego układu stożek- płytki. Badania reologiczne wykonano przy szybkości ścinania 20 s⁻¹ w temperaturze 25, 40 i 50°C (tabela 2). Dla niektórych badanych układów wyznaczono krzywe płynięcia. Wyniki przedstawiono na rysunkach 4-6.

Tabela 2. Czas osiągnięcia przez kompozycje lepkości 160 Pas (na reometrze rotacyjnym, $D=20\text{ s}^{-1}$). Objaśnienia: jak w tabeli 1.

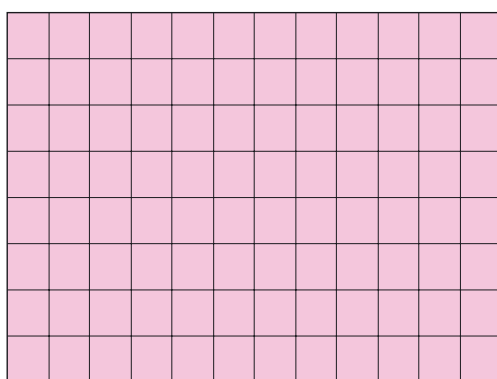
Table 2. Time of achieving the viscosity 160 Pas by the composition (on the rotary rheometer, $D=20\text{ s}^{-1}$). The commentary: like in table 1.

Układ	Czas t, min									Temperatura badania, °C
	Bez napętn.	KP 5%	KP 10%	KPM 5%	KPM 10%	KS 5%	KS 10%	KSM 5%	KSM 10%	
Polibutadienol	194	194	205	250	—	185	195	250	—	25
Polibutadienol	80	83	85	135	73	90	98	125	55	40
Polieterol	75	45	25	35	25	20	19	25	34	40



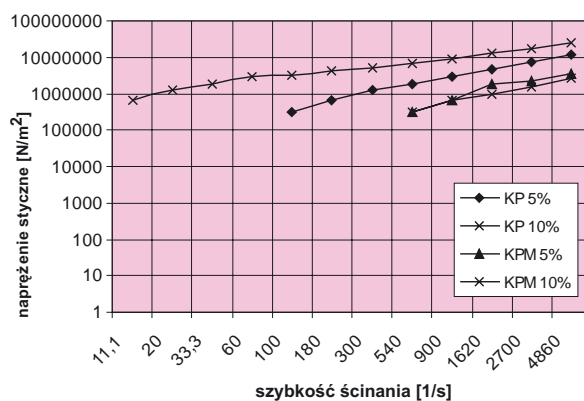
Rys. 3. Chłonność wody elastomeru uretanowego zawierającego polieterodiol i krzemionkę strącaną

Fig. 3. Water sorption of elastomer containing polyetherdiol and precipitated silica



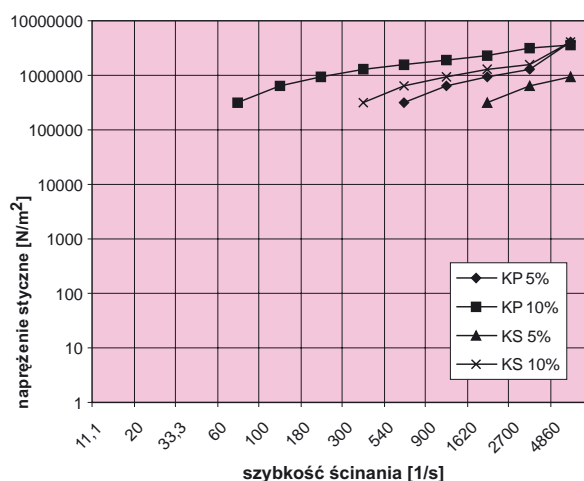
Rys. 5. Zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania dla kompozycji zawierającej polibutadienol i krzemionkę strącaną

Fig. 5. The plot of shear stress versus shear rate for the composition containing polybutadienol and precipitated silica



Rys. 4. Zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania dla kompozycji zawierającej polibutadienol i krzemionkę pirogeniczną

Fig. 4. The plot of shear stress versus shear rate for the composition containing polybutadienol and pyrogenic silica



Rys. 6. Zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania dla kompozycji zawierającej polieterodiol i krzemionkę pirogeniczną lub strącaną

Fig. 6. Dependency between tangential strain and shear speed for composition containing polyetherdiol and pyrogenic or precipitated silica

3. Wyniki badań i ich omówienia

Ogółem wykonano i zbadano kilkanaście kompozytów elastomerowych różniących się rodzajem, stężeniem oraz sposobem modyfikacji napełniacza. W czasie przygotowywania komponentów i syntezy elastomerów stwierdzono, że syntezy przebiegały prawidłowo, a otrzymane kompozycje były homogeniczne.

W badaniach użyto stosunkowo niewielkich (do 10% wagowych) stężeń napełniaczy krzemionkowych. Wybór zakresu podyktowany był względami natury ekonomicznej – stosowanie dużych ilości drogich napełniaczy nie miałyby sensu.

Z wcześniejszych badań wiadomo, że nienapełnione polieterolowe elastomery uretanowe są stosunkowo słabe. Jak widać z wyników przedstawionych w tabeli 1, już przy zastosowanych ilościach krzemionki nastąpiło istotne polepszenie właściwości wytrzymałościowych elastomeru uretanowego, a zatem jest ona tu napełniaczem aktywnym. Należy więc przypuszczać, że na granicy faz elastomer – napełniacz pojawiają się wiązania fizyczne o dużej gęstości powierzchniowej.

Stwierdzono dość znaczną różnicę właściwości elastomerów wzmocnionych krzemionką pirogeniczną i strącaną. Wyższą wytrzymałość wykazują układy z krzemionką pirogeniczną, która charakteryzuje się znacznym stopniem rozdrobnienia i większą powierzchnią właściwą. O wysokim stopniu zdyspergowania tej krzemionki w elastomerze świadczy ponadto przeświecalność uzyskanych próbek. Wzrostowi wytrzymałości na rozciąganie towarzyszy jednak spadek elastyczności badanych elastomerów. Potwierdza to tezę o wzmacniającym wpływie badanych napełniaczy – centra adsorpcyjne na powierzchni napełniacza pełnią rolę dodatkowych węzłów sieci, co powoduje zmniejszenie odległości międzywęzłowych, a więc rozciągliwości łańcuchów.

Podobnie można wytłumaczyć obserwowany stopniowy wzrost twardości Shore'a ze wzrostem zawartości napełniacza w badanym elastomerze.

Modyfikacja powierzchni krzemionek za pomocą aminosilanu spowodowała niewielki, około 10-procen-

towy przyrost wytrzymałości na rozciąganie. Niewielki wzrost uzyskany tą drogą nie uzasadnia ich stosowania (koszt, dodatkowe operacje modyfikacji powierzchni).

Wprowadzenie napełniaczy krzemionkowych spowodowało dość znaczne zwiększenie chłonności wody przez badane elastomery. Jest to wynikiem i adsorpcją wody na silnie rozwiniętej powierzchni napełniacza. Polarny elastomer uretanowy nie stanowi szczelnej bariery dla przenikania wody do centrów adsorpcji napełniacza. Wpływ napełniacza na sorpcję znacznie silniej ujawnił się w przypadku poliuretanu opartego na bardziej polarnym polieterolu. Poliuretan oparty na poli-butadienolu charakteryzował się mniejszą sorpcją wody i mniejszą zależnością właściwości fizycznych od obecności zaadsorbowanej wody. Modyfikacja powierzchni napełniacza za pomocą aminosilanu nie wywołała szczególniejszych zmian w adsorpcji wody.

Nie stwierdzono również istotnego wpływu składu kompozycji poliuretanowych na mierzone za pomocą reometru czas żelowania. Wszystkie badane kompozycje w początkowym etapie formowania sieci stanowiły płyny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem.

Literatura

1. Żarczyński A., Dmowska A., *Napełniacze mieszanek gumowych*, WNT, Warszawa 1970
2. Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa 1995
3. Lipatov, J.S., *Fizическая химия напoлнeнных полимеров*, Chimija, Moskwa 1977
4. Lipatov J. S., *Mez'faznyje jawlenia w polimerach*, Naukowa Dumka, Kijew, 1980
5. Boer J.H., *The Dynamical Character of Adsorption*, Clarendon Press, Oxford 1953
6. Nunes R.C.R.; Fonseca J.L.C., Pereira M.R., *Polymer Testing* 2000, 19 (1), 93
7. Petrovic Z.S., Cho Y. J., Javni I., Magonov S., Yerina N., Schaefer D. W., *Polymer* 2004, 45 (12), 4285
8. Jesionowski T., Krysztafkiewicz A., *J. Non-Cryst. Solids* 2000, 277, 45

Pracę wykonano w ramach tematu BW-32/005/2007.