

Wpływ dodatku krzemionki modyfikowanej metakryloksypropylotrimetoksylanem lub aminopropylotrietoksylanem na właściwości elastomerów uretanowych

Jerzy Jęczalik*,
Agnieszka Klimczak*

W niniejszej pracy badano wpływ napełniaczy krzemionkowych na właściwości fizyczne i mechaniczne lanych elastomerów uretanowych, otrzymanych z oligomeroli polieterowych metodą jednoetapową. Elastomery uretanowe poddano modyfikacji 0,5, 2,0 oraz 5,0% wag. krzemionki. Badano wpływ krzemionek niemodyfikowanych oraz poddanych modyfikacji powierzchniowej za pomocą aminosilanu lub metakryloksysilanu.

Stwierdzono istotny wpływ rodzaju napełniacza krzemionkowego na właściwości badanych elastomerów objawiający się zmianą wytrzymałości na rozciąganie i elastyczności. Zauważono także wyraźny wpływ rodzaju modyfikatora silanowego na właściwości badanych elastomerów. Elastomery zawierające krzemionkę modyfikowaną aminosilanem wykazywały nieco mniejszą chłonność wody niż analogiczne układy otrzymane z dodatkiem krzemionek modyfikowanych metakryloksysilanem lub krzemionek niemodyfikowanych.

Słowa kluczowe: elastomery, uretan, krzemionka, organosilany

The effect of methacryloxytrimethoxysilane or aminopropyltriethoxysilane modified silica on properties of urethane elastomers

The effect of silicate fillers on physical and mechanical properties of cast urethane elastomers obtained from polyetherol oligomers was studied. The urethane elastomers under study was obtained in a one-shot procedure, and were modified with 0.5; 2.0; or 5.0 wt % silica. The surface of silicas were unmodified or modified with aminosilane or methacryloxysilane.

The significant effect of the type of silica filler on mechanical 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 the silane surface modifier used. The use of silicas modified with aminosilane gave the elastomers showing lower water sorption than the elastomers with unmodified silicas or those modified with methacryloxysilane.

Key words: elastomers, urethane, silica, organosilanes

1. Wprowadzenie

Mechanizm wzmacniającego działania napełniaczy jest przedmiotem badań i dyskusji [1-6]. Przeważa pogląd, że na powierzchni napełniacza adsorbują się w sposób trwały pewna ilość makrocząsteczek polimer-

ru, co powoduje zmniejszenie ruchliwości fazy polimerowej (wzrost sztywności). Jednocześnie zmniejsza się ilość „wolnego polimeru”, wskutek czego wzrasta ogólna lepkość układu. Jakość napełniacza zależna jest od zdolności tworzenia dużej ilości wiązań II rodzaju z polimerem (adhezja międzyfazowa), a także od rozwinięcia powierzchni napełniacza.

Istnieje też teoria, że za oddziaływanie napełniacza z polimerem odpowiadają w głównej mierze wiązania chemiczne tworzone przez polimer z grupami

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

funkcyjnymi występującymi na powierzchni tego napełniacza.

Wydaje się, że zjawiska na granicy faz polimer-napełniacz najlepiej opisywane są przez model pośredni, zakładający występowanie zjawisk adsorpcji zarówno fizycznej, jak i chemicznej. Model ten zakłada występowanie na styku polimeru i napełniacza fazy pośredniej, zbudowanej z polimeru o zmodyfikowanych właściwościach.

Adsorpcja na drodze 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 (wyrzewanie) układu polimer-napełniacz.

Warunkiem działania wzmacniającego jest odpowiedni dobór 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 mają odgrywać oddziaływania chemiczne między elastomerem uretanowym i powierzchnią napełniacza [7,8].

Celem przedstawionej pracy była synteza i porównanie właściwości polieterowych elastomerów uretanowych różniących się chemiczną budową łańcucha (inny skład segmentu sztywnego) zawierających modyfikowaną krzemionkę pirogeniczną.

Badano wpływ rodzaju modyfikatora oraz ilości napełniacza krzemionkowego na właściwości fizyczne i mechaniczne otrzymanych elastomerów uretanowych. Jako napełniaczy użyto krzemionki pirogenicznej modyfikowanej aminosilanem lub metakryloksysilanem [9-11]. Dla porównania zastosowano także tę samą krzemionkę w postaci niemodyfikowanej.

2. Część doświadczalna

Materiały

Elastomery uretanowe stanowiące podstawę badanych kompozytów syntezowano z diizocyjanianu tolu-

ilenu (Izocyn T80, „Organika-Zachem”, Bydgoszcz) i polioliu liniowego – diolu oksypropylenowego (m.cz. ok. 2000, LOH 54 mg KOH/g, Rokopol D2002, Rokita, Brzeg Dolny). Jako środka sieciującego użyto polioksypropylenotriolu (M.cz. ok. 540, LOH 297 mg KOH/g, Rokopol TG500, Rokita, Brzeg Dolny). Jako przedłużacz łańcucha zastosowano w jednej z receptur glikol etylenowy (POCh, Polska). Poliole suszono do zawartości wody poniżej 0,05% mas. w temperaturze 100°C pod zmniejszonym ciśnieniem ~2 mm Hg).

Jako napełniacz zastosowano krzemionkę pirogeniczną (powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET 232 m²/g, wielkość cząstek pierwotnych 12 nm, nazwa handlowa Aerosil A-200, Degussa, Niemcy).

Krzemionkę suszono w temperaturze 140°C pod zmniejszonym ciśnieniem przez 3 h, a następnie poddano modyfikacji powierzchniowej metodą moką za pomocą 3-aminopropylotrietoksyilanu (PPNT Fundacji UAM, Poznań, Polska) lub 3-metakryloksypropylotrimetoksyilanu (PPNT Fundacji UAM, Poznań, Polska). Użyto 10% wag. silanów w stosunku do masy krzemionki. Jako rozpuszczalnik zastosowano n-heptan. Po usunięciu rozpuszczalnika krzemionkę z modyfikatorem wygrzewano przez 24 h w temperaturze 120°C.

Synteza elastomerów uretanowych

Kompozycje do badań syntezowano metodą jednoetapową (one-shot) w temperaturze pokojowej. Do mieszaniny polioliu dodawano określoną ilość napełniacza i dokładnie mieszano. Otrzymaną mieszaninę poddawano odgazowaniu w komorze próżniowej przez 10 minut. 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 $I_{NCO} = 1,00$.

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

Do modyfikacji elastomerów stosowano 0,5; 2,0 lub 5,0% wag. krzemionek.

Receptury badanych elastomerów uretanowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Receptury elastomerów uretanowych
Table 1. Composition of urethane elastomers

Oznaczenie	Diizocyjanian toluilenu (TDI), g	Polioksypropylenodiol (D 2002), g	Polioksypropylenotriol (TG 500), g	Glikol etylenowy, g	Katalizator, % wag.
PUI	12,40	74,60	13,00	—	1,0
PUII	12,70	75,80	11,03	0,47	1,0

Metody badania

Przeprowadzono badania wytrzymałościowe otrzymanych elastomerów oznaczając wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu (zgodnie PN-ISO 37:1998, próbki wiosełkowe, 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.

3. Wyniki badań i ich omówienie

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

W badaniach zastosowano stosunkowo niewielkie (do 5% wag.) stężenia napelniaczy krzemionkowych. Wybór zakresu podyktowany był względami natury ekonomicznej – stosowanie dużych ilości drogich napelniaczy nie miałyby sensu.

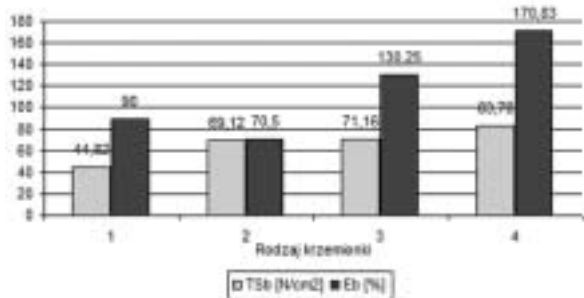
Z wcześniejszych badań wiadomo, że nienapełnione polieterolowe elastomery uretanowe są stosunkowo słabe. Jak widać z wyników przedstawionych w tabeli 2, już przy zastosowanych ilościach krzemionki następują istotne zmiany właściwości wytrzymałościowych elastomeru uretanowego, a zatem w badanym polimerze jest ona napelniaczem aktywnym.

Należy zatem przypuszczać, że na granicy faz elastomer – napelniacz pojawiają się wiązania fizyczne o dużej gęstości powierzchniowej.

Wprowadzenie krzemionki niemodyfikowanej powoduje niewielki wzrost wytrzymałości kompozytu na rozciąganie, któremu towarzyszy jednak zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu, co świadczy o usztywnieniu struktury kompozytu i zmniejszeniu ruchliwości segmentów łańcucha w obecności cząstek napelniacza niemodyfikowanego.

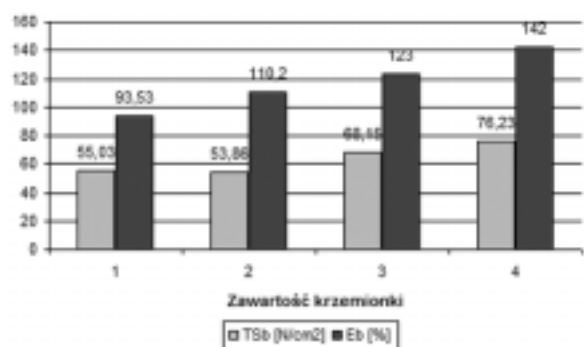
Tabela 2. Właściwości mechaniczne badanych elastomerów uretanowych. Objaśnienia: PUI, PU2 – elastomery PU o składzie podanym w tabeli 1; 0; 0,5; 2; 5 – zawartość krzemionki w PU, M – krzemionka modyfikowana 3-metakryloksypropylotrimetoksysylianem, A – krzemionka modyfikowana 3-aminopropylotrioksysylianem
Table 2. Mechanical properties of urethane elastomers. Legend: PUI, PU2 – urethane matrixes of composition shown in Table 1; 0; 0.5; 2; 5 – silica content in urethane matrix, M – silica modified with 3-methacryloxypropyltriethoxysilane, A – silica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane

Rodzaj poliuretanu	Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu TSb	Odchylenie standardowe	Wydłużenie względne przy zerwaniu Eb	Odchylenie standardowe	Twardość	Odchylenie standardowe
	N/cm ²	N/cm ²	%	%	°ShA	ShA
PUI-0	44,82	14,20	90,00	5,0	32,6	0,96
PUII-0	55,03	8,41	93,53	2,9	36,8	1,29
PUI-0,5	53,36	3,14	78,15	3,50	32,8	1,16
PUII-0,5	62,03	6,43	86,53	11,51	38,1	1,29
PUI-0,5M	45,17	7,45	115,12	4,92	31,1	1,18
PUII-0,5M	53,86	7,59	110,20	12,30	34,2	1,71
PUI-0,5A	58,89	5,87	134,56	3,70	< 30	—
PUII-0,5A	61,78	4,24	146,32	6,32	< 30	—
PUI-2	62,75	3,62	71,29	5,81	40,4	1,64
PUII-2	67,33	12,38	80,53	4,81	41,2	1,29
PUI-2M	65,40	4,79	125,15	1,12	31,4	1,82
PUII-2M	68,15	4,14	123,00	2,90	34,8	0,96
PUI-2A	71,16	2,84	141,45	5,50	< 30	—
PUII-2A	79,45	3,74	158,65	8,71	30,4	0,98
PUI-5	69,12	5,04	70,50	5,10	41,2	1,64
PUII-5	71,71	4,14	73,00	5,80	43,4	1,29
PUI-5M	71,16	2,84	130,25	4,25	32,4	1,82
PUII-5M	76,23	6,31	142,43	6,13	35,8	0,96
PUI-5A	83,78	7,87	170,83	4,28	31,6	1,58
PUII-5A	86,31	4,24	180,25	9,50	32,8	1,48



Rys. 1. Wpływ rodzaju krzemionki (zawartość 5% wag.) na wytrzymałość mechaniczną elastomeru uretanowego PUI. Objaśnienia: TS_b wytrzymałość na rozciąganie, E_b – wydłużenie względne przy zerwaniu, 1 – PU bez krzemionki, 2 – krzemionka niemodyfikowana, 3 – krzemionka modyfikowana metakryloksysilanem, 4 – krzemionka modyfikowana aminosilanem

Fig. 1. The effect of type of silica (at 5 wt.%) on mechanical properties of urethane elastomer PUI. Legend: TS_b – tensile strength at break, E_b – elongation at break, 1 – PU without silica, 2 – unmodified silica, 3 – silica modified with methacryloxysilane, 4 – silica modified with aminosilane



Rys. 2. Wpływ zawartości krzemionki modyfikowanej 3-aminopropylotrietoksylanem na wytrzymałość mechaniczną elastomeru PUII. Objaśnienia: TS_b wytrzymałość na rozciąganie, E_b – wydłużenie względne przy zerwaniu, 1 – 0% wag. krzemionki, 2 – 0,5% wag. krzemionki, 3 – 2% wag krzemionki, 4 – 5% wag. krzemionki

Fig. 2. The effect of amount of silica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical properties of PUII urethane elastomer. Legend: TS_b – tensile strength at break, E_b – elongation at break. 1 – 0 wt. % of silica, 2 – 0,5 wt. % of silica, 3 – 2 wt. % of silica, 4 – 5 wt. % of silica

W przypadku krzemionek modyfikowanych silanami stwierdza się również wzrost wytrzymałości na rozciąganie, ale przy jednoczesnym zwiększeniu wydłużenia względnego przy zerwaniu (rys. 1, 2).

Wskazuje to na polepszenie oddziaływania elastomeru uretanowego z napełniaczami modyfikowanymi. Zmniejszenie sztywności może być spowodowane utrudnieniem tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy segmentami sztywnymi łańcuchów poliuretanu.

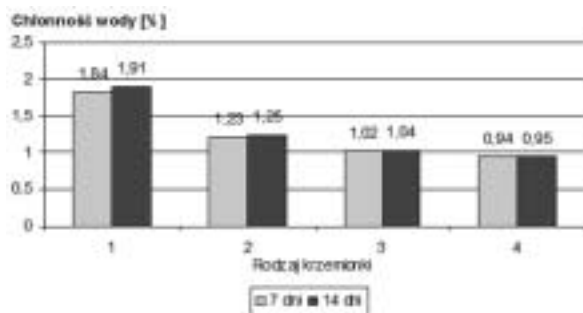
Efekt ten silniej zaznacza się w przypadku krzemionki modyfikowanej aminosilanem. W tym przypadku prawdopodobną przyczyną dobrego współdziałania matrycy poliuretanowej i napełniacza krzemionkowego jest możliwość włączenia grupy aminowej modyfikatora w strukturę łańcucha poliuretanu. Dzięki temu krzemionka została chemicznie wbudowana w strukturę kompozytu.

Tabela 3. Pęcznienie kompozytów poliuretanowych w wodzie. Objaśnienia: PUI, PUII – elastomery PU o składach podanych w tabeli 1; 0; 0,5; 2; 5 – zawartość krzemionki w PU, M – krzemionka modyfikowana 3-metakryloksypropylotrietoksylanem, A – krzemionka modyfikowana 3-aminopropylotrietoksylanem

Table 3. Swelling of urethane elastomers in water. Legend: PUI, PUII – urethane matrixes of composition shown in Table 1; 0; 0,5; 2; 5 – silica content in urethane matrix, M – silica modified with 3-methacryloxypropyltriethoxysilane, A – silica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane

Rodzaj poliuretanu	Chłonność wody po 7 dobach	Odchylenie standardowe	Chłonność wody po 14 dobach	Odchylenie standardowe
	% wag.	% wag.	% wag.	% wag.
PUI-0	1,84	0,11	1,91	0,09
PUII-0	1,62	0,12	1,69	0,07
PUI-0,5	1,63	0,13	1,69	0,08
PUII-0,5	1,41	0,20	1,47	0,11
PUI-0,5M	1,56	0,12	1,60	0,07
PUII-0,5M	1,34	0,09	1,38	0,10
PUI-0,5A	1,35	0,26	1,39	0,06
PUII-0,5A	1,19	0,23	1,23	0,14
PUI-2	1,40	0,14	1,44	0,09
PUII-2	1,25	0,09	1,29	0,12
PUI-2M	1,35	0,12	1,38	0,05
PUII-2M	1,18	0,06	1,21	0,08
PUI-2A	1,21	0,11	1,23	0,12
PUII-2A	1,09	0,08	1,10	0,04
PUI-5	1,23	0,04	1,26	0,07
PUII-5	1,14	0,09	1,17	0,05
PUI-5M	1,02	0,16	1,04	0,11
PUII-5M	0,98	0,11	1,01	0,08
PUI-5A	0,94	0,08	0,95	0,04
PUII-5A	0,91	0,05	0,92	0,06

Twardość kompozytów jest zależna przede wszystkim od sposobu modyfikacji użytej krzemionki. Największy wzrost twardości zanotowano po wprowadzeniu krzemionki niemodyfikowanej, natomiast w przypadku krzemionek modyfikowanych obserwuje się twardość porównywalną z twardością elastomeru bez



Rys. 3. Wpływ rodzaju krzemionki (zawartość 5%) na chłonność wody elastomeru PU I. Objasnienia: 1 – PU bez krzemionki, 2 – krzemionka niemodyfikowana, 3 – krzemionka modyfikowana metakryloksysilanem, 4 – krzemionka modyfikowana aminosilanem

Fig. 3. The effect of type of silica (at 5 wt.%) on water sorption of urethane elastomer PU I. Legend: TS_b – tensile strength at break, E_b – elongation at break, 1 – PU without silica, 2 – unmodified silica, 3 – silica modified with methacryloxy silane, 4 – silica modified with aminosilane

dotadku napełniacza, a niekiedy nawet mniejszą. Świadczy to o pozytywnym wpływie modyfikatorów na ruchliwość łańcuchów poliuretanu.

Większą elastycznością oraz wytrzymałością charakteryzują się kompozyty sporządzone zgodnie z recepturą II (z udziałem glikolu etylenowego jako przedłużacza łańcucha). Jest to najprawdopodobniej wynikiem zwiększenia odległości między węzłami sieci przy jednoczesnym powiększeniu udziału segmentu sztywnego w strukturze elastomeru.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań pęcznienia kompozytów w wodzie (po 7 i 14 dniach zanurzenia próbek w wodzie).

Stwierdzono, że równowaga sorpcyjna w badanych układach ustala się już po 7 dniach; wyniki pęcznienia po 14 dniach nie wykazują statystycznie istotnych różnic. Dodatek napełniaczy, zwłaszcza modyfikowanych, powoduje niewielki spadek sorpcji wody, co można przypisać dobremu współdziałaniu elastome-

ru z napełniaczem i zmniejszeniu sorpcji wody przez warstwę poliuretanu zaadsorbowaną na powierzchni cząstek krzemionki, zwłaszcza modyfikowanej silanami (rys. 3).

Należy zatem uznać, że zastosowany w niniejszej pracy sposób modyfikacji krzemionek daje dobre wyniki w przypadku ich zastosowania w poliuretanach, a znaczącą poprawę właściwości mechanicznych uzyskuje się już przy zawartości 2 – 5% wag. napełniacza modyfikowanego. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano modyfikując krzemionkę aminosilanem. Należy zaznaczyć, że wszystkie otrzymane elastomery są przezroczyste, co świadczy o dobrej dyspersji cząstek napełniacza krzemionkowego w ośrodku poliuretanowym.

Literatura

1. Żarczyński A., Dmowska A., *Napełniacze mieszanek gumowych*, WNT, Warszawa 1970
2. Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa 1995
3. Lipatow J. S., *Fizyczna chemia napożnennych polimerow*, Chimija, Moskwa 1977
4. Lipatow J. S., *Meżfaznyje jawlenia w polimerach*, Naukova Dumka, Kiew 1980
5. Shenoy A. V., *Rheology of Filled Polymeric Systems*, Kluwer, Dordrecht 1999
6. Wypych G., *Handbook of Fillers*, ChemTech Publishing, Toronto 2000
7. Nunes R.C.R., Fonseca J.L.C., Pereira M.R., *Polymer Testing* 2000, 19 (1), 93
8. Petrovic Z. S., Cho Y. J., Javni I., Magonov S., Yeri-na N., Schaefer D. W., *Polymer* 2004, 45 (12), 4285
9. Jesionowski T., Krysztafkiewicz A., *J.Non-Cryst. Solids* 2000, 277, 45
10. Jesionowski T., Żuławska J., Krysztafkiewicz A., Pokora M., Waszak D., Tylus W., *Applied Surface Science* 205 (2003), 212-224
11. Krysztafkiewicz A., Jesionowski T., Binkowski S., *Colloids and Surfaces* 173, 2000, 73-84

Pracę wykonano w ramach tematu BW 32.005.