

Badania nad poprawą właściwości nanokompozytów elastomerowych poprzez modyfikację transpolioktenamerem oraz polietylenem funkcjonalizowanymi bezwodnikiem maleinowym

Teresa Kleps*

Małgorzata Piaskiewicz*

Teresa Parys*

Jan Mężyński*

Michał Lewandowski*

Marek Tulik*

Przedmiotem niniejszej publikacji są badania nad poprawą właściwości nanokompozytów elastomerowych zawierających montmorylonit, przez zastosowanie jako kompatybilizatora zmodyfikowanej postaci transpolioktenameru (TOR), otrzymanego w eksperymentalnie przeprowadzonej funkcjonalizacji metodą szczepienia bezwodnikiem maleinowym. Scharakteryzowano strukturę chemiczną zmodyfikowanego TOR oraz oceniono jego przydatność w nanokompozytach elastomerowych badając wpływ na kinetykę wulkanizacji mieszanek kompozytowych IR, SBR i EPDM oraz na podstawowe właściwości mechaniczne ich wulkanizatów. Stwierdzono korzystne, ale niewielkie zmiany w przebiegu wulkanizacji oraz bardzo istotną poprawę właściwości wytrzymałościowych kompozytów elastomerowych zawierających nanonapełniacz krzemianowy i zmodyfikowany TOR jako kompatybilizator. W badaniach uwzględniono również kompatybilizatory handlowe Fusabond® E EC 603D i Fusabond® MG 423D, stanowiące polietylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym, stosowane w przetwórstwie niektórych polimerów. Zastosowanie tych kompatybilizatorów w niewielkim stopniu poprawiało właściwości nanokompozytów elastomerowych.

Słowa kluczowe: nanokompozyty elastomerowe, modyfikacja, kompatybilizatory, szczepienie, transpolioktenamer, montmorylonit, właściwości mechaniczne

Research on improving the properties of elastomer nanocomposites by modification with transpolyoctenamer and polyethylene grafted by maleic anhydride

The subject of this publication is the research on improving the properties of elastomer nanocomposites containing montmorillonite through the use as compatibilizer of a modified form of transpolyoctenamer (TOR), which have obtained experimentally by grafting with maleic anhydride. The chemical structure of the modified TOR was characterized. Its usefulness in elastomer nanocomposites was evaluated on the base investigation the effect on the curing kinetics of IR, SBR and EPDM compounds and basic mechanical properties of their vulcanizates. It was found positive but small changes in the rubber vulcanization and the very important improvement in mechanical properties of composites containing elastomer and siliceous nanofillers and modified transpolyoctenamer. The resulting modified transpolyoctenamer characterized by favorable performance in the tested elastomer nanocomposites than commercial compatibilizers as Fusabond® E EC 603D i Fusabond® MG 423D based on

* IIMPiB, OZ Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

polyethylene grafted with maleic anhydride, which are intended for use in polymer systems.

Key words: *elastomer nanocomposites, modification, compatibilizers, grafting, transpolyoctenamer, montmorillonite, mechanical properties*

1. Wprowadzenie

Wśród wielu problemów związanych ze sporządzaniem i przetwórstwem kompozytów elastomerycznych zawierających nanonapełniacze szczególnie ważne jest uzyskanie kompatybilności nanonapełniaczy z elastomerami, przejawiającej się w ich dobrej dyspersji i eksfoliacji w ośrodku elastomerowym, co jest niezbędnym warunkiem dobrych właściwości mechanicznych – wytrzymałościowych, odpornościowych i barierowych usieciowanych kompozytów elastomerycznych w postaci finalnych wyrobów technicznych.

Stosowanie nanonapełniaczy w procesach przetwórczych elastomerów stwarza poważne problemy technologiczne z powodu niewystarczającego lub braku powinowactwa polarnych nanonapełniaczy do niepolarnych elastomerów, w związku z czym występują trudności w ich dyspergowaniu w środowisku elastomerowym. Powoduje to niekorzystną morfologię układu z nierównomiernym rozproszaniem nanonapełniaczy, co jest istotną przeszkodą w uzyskaniu doskonałych właściwości mechanicznych nanokompozytów. Odnosi się to między innymi do dostępnych już w handlu interkalowanych krzemianów warstwowych typu organomontmorylonitu (MMT), modyfikowanych przez hydrofobizację. W niektórych przypadkach wprawdzie udało się uzyskać dobre wyniki [1-4], jednak nie są to znaczące rezultaty adekwatne do oczekiwań nanotechnologii.

Wiele czynników ma istotny wpływ na jakość nanokompozytów, m.in. rodzaj elastomeru, jego polarność i lepkość, rodzaj substancji modyfikującej MMT, warunki mieszania, a także prawdopodobnie rodzaj zespołu sieciującego [5, 6].

W celu poprawy wzajemnej mieszalności układu polimer/MMT, stosuje się dodatkowe kompatybilizatory, stanowiące na ogół substancje wielkocząsteczkowe z wbudowanymi grupami polarnymi (oprócz niepolarnych wykazujących powinowactwo do kauczuku), które ułatwiają zdyspergowanie cząstek nanonapełniacza w ośrodku polimerowym powodując tworzenie się wiązań chemicznych lub fizycznych (zazwyczaj wodorowych) między płytkami MMT a grupami funkcyjnymi kompatybilizatora [3 – 5, 7].

Firma Hüls oferuje dwie odmiany handlowe specyficznych substancji wielkocząsteczkowych typu transpolioktenameru (TOR) poprawiających przetwórstwo kauczuków Vestenamer 8012 i Vestenamer 6213 o różnej zawartości merów trans:cis (odpowiednio 80:20 i 60:40 [8]).

Polioktenamery mają budowę zbliżoną do polietyleny, ale z wiązaniem podwójnym przy co ósmym atomie węgla. Obecność wiązań podwójnych umożliwia sieciowanie polimeru, również za pomocą siarkowych

zespołów sieciujących, powszechnie stosowanych w technologii gumy. Natomiast mniejszy stopień nienasylenia łańcuchów polioktenameru w porównaniu z kauczukami dienowymi zwiększa ich odporność chemiczną i termiczną.

Transpolioktenamery zawierają makrocząsteczki pierścieniowe i liniowe, o bimodalnym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego. Całkowity udział części pierścieniowej wynosi co najmniej 25 % masowych. Wykazują znaczny stopień krystaliczności, odznaczają się niskim ciężarem cząsteczkowym (ok. 10^5), niską temperaturą topnienia (ok. 50–56 °C) i małą lepkością powyżej temperatury topnienia, a w związku z tym dobrym płynięciem. Z tego względu producenci polioktenamerów zalecają ich wykorzystanie w przetwórstwie kauczuków, zwłaszcza w przypadku problemów przetwórczych.

W literaturze przedmiotu nie ma wzmianek na temat mieszalności transpolioktenameru z elastomerami w aspekcie termodynamicznym, ani na temat szczepienia. Istnieją natomiast doniesienia, że dodanie polioktenameru do mieszanek gumowych znacznie obniża ich lepkość w temperaturze przetwórstwa [8, 9] oraz wyraźnie wpływa na homogeniczność – lepsze zdyspergowanie napełniaczy mieszanin kauczuków o różnej polarności [10-12]. Potwierdziły to również nasze wcześniejsze badania [13-14].

Stwierdzono, że działanie plastyfikujące TOR powoduje istotne zmniejszenie zużycia energii podczas sporządzania mieszanek gumowych [9,15]. Zaobserwowano również wzrost stabilności wymiarów i kształtu formowanych półfabrykatów, wytrzymałości w stanie niewulkanizowanym (green strength) oraz zmniejszenie efektu kalandrowego [8-9, 16].

Chang i współautorzy [17], Setiawan i in. [18] przedstawili wpływ transpolioktenameru na homogeniczność i kowulkanizację mieszanin kauczuków naturalnego i terpolimeru etylenowo-propylenowo-dienowego, różniących się znacznie pod względem stopnia nienasylenia i szybkości sieciowania. Ponieważ układy takie nie są podatne na kowulkanizację, istnieją trudności w uzyskaniu dobrych właściwości mieszanin NR/EPDM.

Poprawa dyspersji i mieszalności składników mieszanek gumowych, dzięki dodaniu polioktenameru, ma duże znaczenie przede wszystkim w przypadku wprowadzania napełniaczy aktywnych o działaniu wzmacniającym, szczególnie nanonapełniaczy oraz sadzy przewodzącej.

Ornata, Stachowski i Kusztal [19] stwierdzili korzystny wpływ dodatku TOR (w ilości 5–20 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku) do mieszanek na bieżniki opon autobusowych, ciężarowych i rolniczych (NR, BR, SBR) na energochłonność sporządzania mieszanek. Stwierdzono korzystny wpływ TOR na właściwości zarówno mieszanek gumowych, jak i ich wulkanizatów: poprawę wytrzymałości na rozciąganie mieszanek nie-

zwulkanizowanych oraz odporności wulkanizatów na ścieranie. W ostatnim latach ukazały się doniesienia dotyczące możliwości zastosowania TOR w recyklingu opon oraz wykorzystania zmodyfikowanej transpolioktenamerem zmielonej gumy oponowej w nawierzchniach asfaltowych [20, 21].

Bieliński, Ślusarski i in. [13, 22-23] badając skład warstwy wierzchniej metodą spektrofotometrii FTIR-ATR zaobserwowali, że w usieciowanych mieszaninach NR/TOR zachodzi segregacja powierzchniowa makrocząsteczek transpolioktenameru oraz że makrocząsteczki pierścieniowe o niższym ciężarze cząsteczkowym migrują do warstwy powierzchniowych kompozycji. Struckmeyer i Hofmann zasugerowali [16], że TOR może stanowić składnik sieci przestrzennej poprzez tworzenie wiązań i mostków między jego makrocząsteczkami pierścieniowymi a liniowymi. Dzięki temu mogą powstawać dodatkowe węzły sieci.

Ostatnio ukazały się doniesienia na temat przeprowadzania funkcjonalizacji granulatu gumowego z opon metodą szczipienia. Furman i inni [25] przedstawili sposób uaktywnienia powierzchni granulatu polegający na reakcji szczipienia w wyniku działania metakrylanem glicylu oraz kwasem metakrylowym z zastosowaniem fotoinicjatora.

W wyniku funkcjonalizacji transpolioktenameru poprzez szczipienie bezwodnikiem maleinowym następuje uaktywnienie jego makrocząsteczek i zgodnie z teorią Struckmeyera i Hofmanna [16] powinno to stworzyć możliwość tworzenia dodatkowych wiązań i mostków z makrocząsteczkami kauczuku i nanonapełniacza, w rezultacie przyczyniając się do umocnienia sieci przestrzennej nanokompozytów i tym samym istotnej poprawy ich właściwości fizycznych.

Funkcjonalizacja przez szczipienie bezwodnikiem maleinowym jest stosowana na skalę produkcyjną przez firmę Du Pont w przypadku m. in. polietylenu. Na rynku są dostępne kompatybilizatory handlowe o nazwach Fusabond[®] E EC 603D i Fusabond[®] MG 423D [26], stanowiące szczipioną postać polietylenu, stosowane głównie w przetwórstwie polimerów ABS, PA, PCA w celu poprawy parametrów przetwórstwa i właściwości wytrzymałościowych, szczególnie adhezji. W publikacjach nie znaleziono doniesień dotyczących stosowania ich w procesach wytwarzania nanokompozytów elastomerowych.

W niniejszej pracy przeprowadzono modyfikację transpolioktenameru (TOR) poprzez wprowadzenie grup funkcyjnych metodą szczipienia, w celu nadania mu cech kompatybilizatora w układach elastomer/nanonapełniacz. Przetestowano różne procedury funkcjonalizacji polioktenameru; zmodyfikowany TOR scharakteryzowano metodami FTIR i DTA, zbadano wpływ nowego kompatybilizatora na właściwości reologiczne mieszanek kompozytowych IR, SBR i EPDM zawierających interkalowany montmorylonit (MMT) oraz na podstawowe właściwości mechaniczne usieciowanych nanokompozytów elastomerowych. W badaniach uwzględniono również kompatybilizatory handlowe Fusabond[®] E EC 603D i Fusabond[®] MG 423D.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

- Transpolioktenamer (TOR) – Vestenamer 8012 firmy Hüls [9] – węglowodór wielkocząsteczkowy o budowie zbliżonej do polietylenu, ale z wiązaniem podwójnym przy co 8. węglu, zawierający strukturę pierścieniową i liniową, a w nich mery *trans* i *cis* w stosunku 80:20 (temp. topn. fazy krystalicznej 54°C)
- Bezwodnik maleinowy
- Aktywator reakcji szczipienia – nadtlenuk dikumylu Di-cup 40 C
- Kompatybilizatory handlowe Fusabond[®] EEC 603D (t. topn. 108 °C) i Fusabond[®] MG 423D (t. topn. 62 °C) firmy Du Pont stanowiące funkcjonalizowane produkty na podstawie polietylenu szczipionego bezwodnikiem maleinowym [26]
- Mieszanki kompozytowe i kompozyty usieciowane (wulkanizaty kauczuków): IR, SBR i EPDM, napełnione krzemionką uwodnioną (Arsil) w ilości 30 cz./100cz. kauczuku, zawierające 10 cz. nanonapełniacza Cloisite[®] 15A i 10 cz. kompatybilizatora/100 cz. kauczuku oraz siarkowe zespoły sieciujące.

2.2. Metodyka

Modyfikacja transpolioktenameru bezwodnikiem maleinowym metodą szczipienia

Testowano 3 techniki szczipienia:

- *Szczipienie pod działaniem mikrofal:*
Do uplastycznionego na walcach Vestenameru 8012 w temperaturze 70 °C wprowadzano bezwodnik maleinowy i ujednorodniano w ciągu 10 min; uzyskane przedmieszki następnie poddawano działaniu mikrofal o mocy 150, 500 i 700 W.

- *Szczipienie z zastosowaniem sił ścinających i podwyższonej temperatury (metoda w stopie) w wytłaczarce:*

Użyto wytłaczarki dwuślimakowej o parametrach $D = 25$ mm, $L/D = 33$, temperatura wytłaczania wynosiła 160–170 °C; stosowano Vestenamer 8012 nieuplastyczniony, bezwodnik maleinowy i aktywator reakcji rodnikowej – nadtlenuk dikumylu Di-cup 40C (0,2%).

- *Szczipienie w podwyższonej temperaturze z zastosowaniem sił ścinających (metoda w stopie) na walcach laboratoryjnych:*

Vestenamer 8012 uplastyczniano na walcach o temp. 70 °C w ciągu 2 min, następnie wprowadzano bezwodnik maleinowy i aktywator reakcji rodnikowej – nadtlenuk dikumylu Di-cup 40C (0,2%); szczelina 0,2 mm, frykcja – 2, czas sporządzania – 15 min.

Badania struktury chemicznej metodami DTA i FTIR

Próbki TOR przed i po modyfikacjach badano metodą różnicowej analizy termicznej DTA i metodą spektrofotometryczną FTIR. Pomiary DTA prowadzono za pomocą Systemu Termoanalitycznego TGA/SDTA

STAR 851^o Mettler Toledo w atmosferze azotu; szybkość ogrzewania 10 °C/min. Badania FTIR wykonano za pomocą spektrofotometru z transformacją Fouriera FT IR – Genesis II – firmy Mattson w zakresie podczerwieni, z przystawką ATR. Widma FT IR rejestrowano techniką ATR (całkowitego wewnętrznego odbicia) na kryształach ZnSe w zakresie 4000 cm⁻¹ – 600 cm⁻¹, z rozdzielczością 4 cm⁻¹, przy liczbie scanów 32, następnie zinterpretowano rodzaj ugrupowań chemicznych.

Sporządzanie mieszanek kompozytowych

W mikserze lub na walcach sporządzono przedmieszki:

- kauczuk + TOR lub + TOR szczepiony + Cloisite[®] 15A, w temp. ok. 60 °C
- kauczuk + Fusabond[®] E EC 603 D (EC) + Cloisite[®] 15A, w temp. ok. 130 °C
- kauczuk + Fusabond[®] MG 423 D (MG) + Cloisite[®] 15A, w temp. ok. 100 °C

Z ww. przedmieszek sporządzono mieszanki kompozytowe z pozostałymi składnikami na walcach o temperaturze 60, 90 lub 110 °C; szczelina 0,2, frykcja 2.

Badanie kinetyki wulkanizacji mieszanek kompozytowych

Przebieg wulkanizacji badano w temperaturze 150 i 160 °C pomocą wulkametry bezrotorowego Reometer MDR 2000 zgodnie z zaleceniami normy PN-ISO 6502:2007. W badaniu oznaczano momenty skrętne (M_{min} i M_{maks}), ΔM oraz czas potrzebny do osiągnięcia określonej wartości procentowej postępu wulkanizacji (t_{90}), odniesiony do minimalnej wartości momentu skrętnego.

Badanie właściwości mechanicznych kompozytów usieciowanych

Wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, naprężenie przy 300% wydłużeniu (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, odporność na ścieranie Schoppera wg PN-ISO 4649:2007 Metoda A, odkształcenie trwałe po ścisaniu wg PN-ISO 815:98.

Badanie dyspersji kompozytów

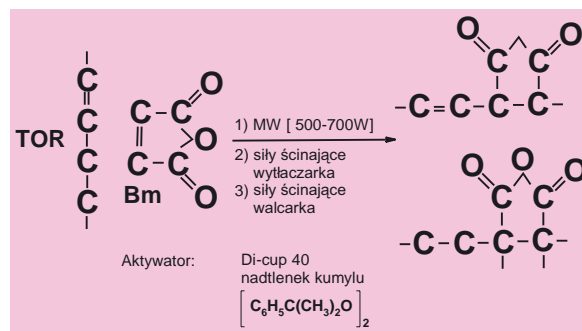
Badanie dyspersji napełniaczy – krzemionki i montorylonitu w kompozytach elastomerowych przeprowadzono metodą mikroskopii optycznej w świetle odbitym przy powiększeniu 150× według normy ISO 11345:1997, za pomocą mikroskopu BX-40 firmy Olympus, wyposażonego w kamerę wideo i program do analizy obrazu.

3. Wyniki badań

3.1 Charakterystyka struktury szczepionego transpolioktenameru

Z uwagi na fakt, że transpolioktenamer zawiera podwójne wiązania przy co 8. węglu, reakcja szczepienia zachodząca według mechanizmu rodnikowego może przebiegać dwukierunkowo: aktywne centra mogą powstawać przy węglach allilowych, jak również na węglach przy podwójnych wiązaniach.

Mechanizm reakcji szczepienia lub przyłączenia transpolioktenameru bezwodnikiem maleinowym wygląda następująco:



Badania struktury metodą spektrofotometrii FTIR transpolioktenameru Vestenamer 8012 przed i po reakcji szczepienia bezwodnikiem maleinowym, przykładowo metodą z działaniem mikrofal, przedstawiono na rys.1 i 2. Porównawczo zamieszczono również widmo bezwodnika maleinowego.

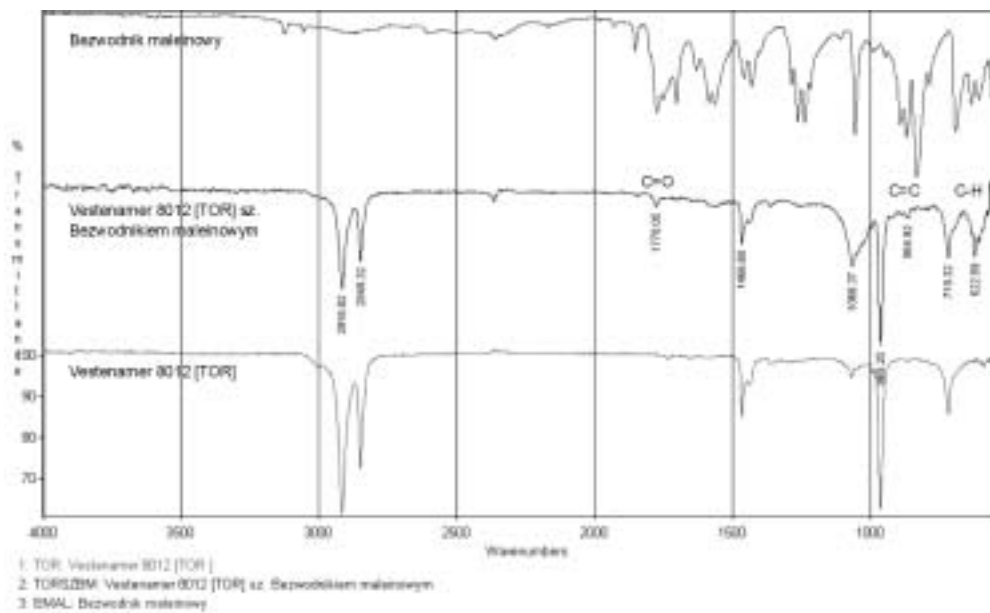
Brak różnic w widmach TOR/Bm1 i TOR/Bm2 oznacza, że mikrofały o mocy 150 W nie powodowały żadnych zmian, a więc reakcja nie zaszła. W wyniku stosowania mikrofal o różnej mocy stwierdzono, że optymalną mocą mikrofal wywołującą reakcję szczepienia lub przyłączenia było 700 W – krzywa TOR/Bm3.

Analiza widm FTIR wykazała, że widma transpolioktenameru po reakcji szczepienia bezwodnikiem maleinowym w przypadku wszystkich stosowanych technik szczepienia charakteryzują się obecnością dodatkowych pasm absorpcji, odpowiadających częstościom grupowym niektórych ugrupowań chemicznych występujących w bezwodniku maleinowym, z wyraźnym przesunięciem niektórych pasm.

Na widmie FTIR szczepionego Vestenameru 8012 widoczne jest dodatkowe pasmo przy 1778 cm⁻¹ odpowiadające obecności przyłączonej grupy C=O, której w bezwodniku maleinowym odpowiada pasmo położone przy 1790 cm⁻¹. Dodatkowe pasma 873 i 864 cm⁻¹ świadczą o obecności wiązań C=C lub C-C pochodzących od struktury cyklicznej bezwodnika maleinowego. Przesunięcie pasm -CH=CH- trans przy 962 cm⁻¹ i zmniejszenie ich intensywności świadczy o częściowym przyłączeniu się bezwodnika również do wiązań podwójnych.

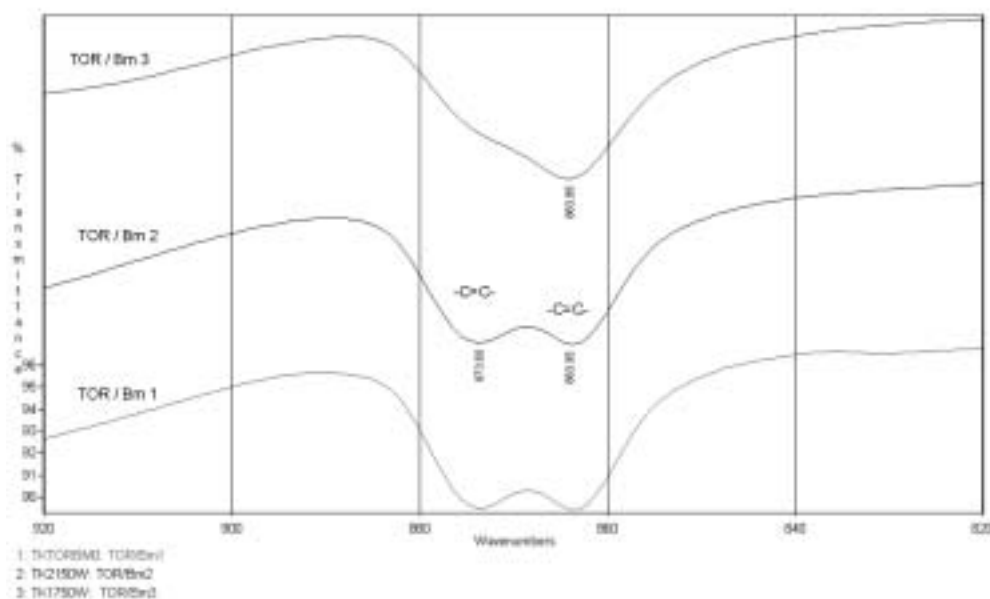
Uzyskane wyniki, w porównaniu z pasmami absorpcji zidentyfikowanymi w transpolioktenamerze nie-szczepionym, przedstawiono w tab. 1.

Zmiany w strukturze transpolioktenameru w wyniku reakcji szczepienia lub przyłączenia bezwodnika maleinowego potwierdzono również metodą DTA (rys. 3). Mieszanina fizyczna TOR – bezwodnik maleinowy wykazuje dwa oddzielne piki związane z przemianą topnienia w 132 i 156 °C odpowiadające po-



Rys. 1. Widma FTIR transpolioktenameru (TOR) szczepionego bezwodnikiem maleinowym w porównaniu z niemodyfikowanym

Fig. 1. FTIR spectra of: modified by maleic anhydride grafted and no modified TOR



Rys. 2. Widmo FTIR mieszaniny transpolioktenameru z bezwodnikiem maleinowym przed (TOR/Bm1) i po działaniu mikrofal o mocy 150 W (TOR/Bm2) i 700 W (TOR/Bm3)

Fig. 2. FTIR spectra of: mixture of TOR with maleic anhydride before (TOR/Bm1) and after action of microwave 150 W (TOR/Bm2) and 700 W (TOR/Bm3).

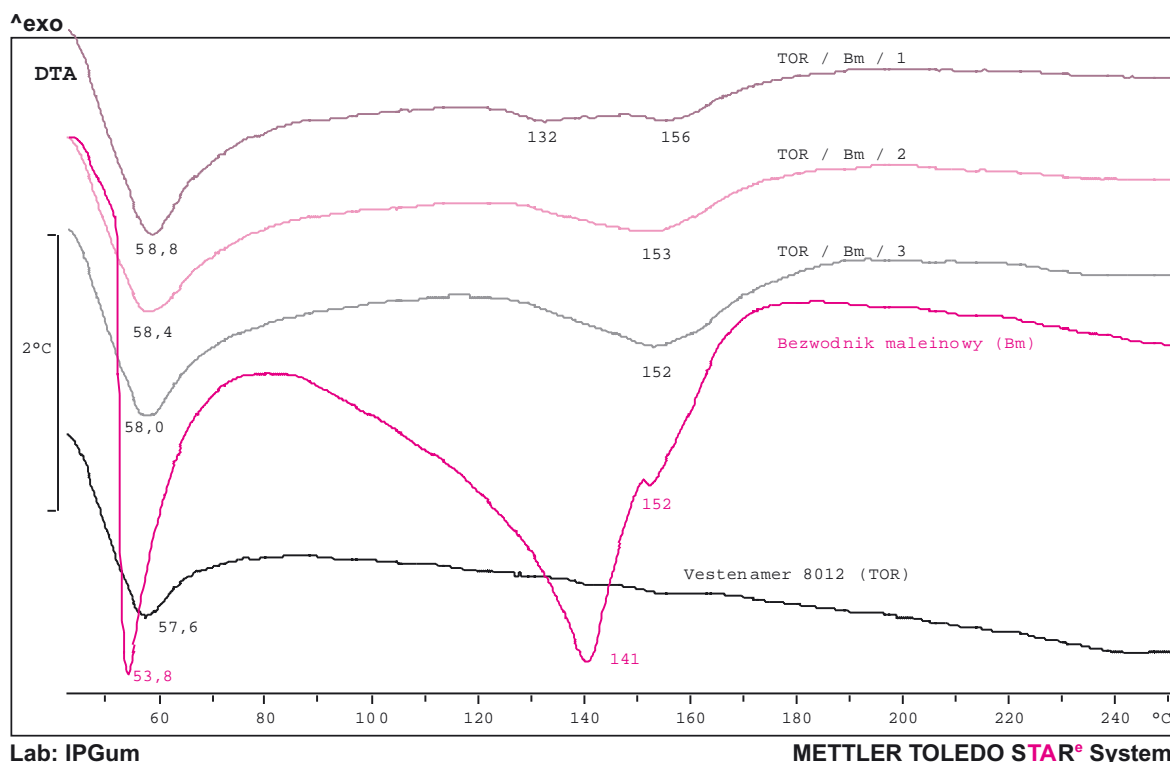
szczególnym składnikom, natomiast po szczepieniu widoczny jest jeden przesunięty pik z maksimum w temperaturze 152 °C.

Analiza efektów szczepienia transpolioktenameru bezwodnikiem maleinowym w zależności od zastosowanej techniki prowadzenia procesu wskazuje, że najkorzystniejsze rezultaty uzyskano w wyniku prowadzenia szczepienia w obecności aktywatora reakcji radicalowej na walcach laboratoryjnych w temperaturze 60–70 °C, stosując dużą frykcję (2) i bardzo małą szczelinę walców (0,2 mm), co pozwoliło uzyskać duże siły ści-

nające. Nie bez znaczenia jest fakt, że jest to urządzenie szeroko dostępne w technologii elastomerów.

Próby szczepienia w wyciarczarce stwarzały duże trudności techniczne, głównie z powodu gwałtownego wzrostu temperatury podczas reakcji, co powodowało przewagę reakcji sieciowania nad reakcją szczepienia, w związku z czym proces wymagał trudnego sterowania temperaturą.

Szczepienie za pomocą mikrofal wymagało każdorazowo eksperymentalnej optymalizacji parametrów procesu: wartości mocy mikrofal i czasu działania w



Rys. 3. Krzywe DTA mieszaniny TOR z bezwodnikiem maleinowym (TOR/Bm1) przed i po działaniu mikrofal o mocy 150 W (TOR/Bm2) i 700 W (TOR/Bm3)

Fig. 3. DTA curves of: mixture of TOR with maleic anhydride before (TOR/Bm1) and after action of microwave 150 W (TOR/Bm2) and 700 W (TOR/Bm3).

zależności od masy mieszaniny reakcyjnej, co było znacznym utrudnieniem przy jego powtarzaniu.

Tabela 1. Pasma absorpcji FT IR powstałe w wyniku modyfikacji TOR

Table 1. FTIR absorption bands forming in results of TOR modification

Lp.	Próbka TOR	Częstości grupowe (długość fali, cm^{-1}) i odpowiadające im ugrupowania
1	Vestenamer 8012	2918 i 2850 — C-H 1468 — CH_3 , CH_2 1070 — CH_2 - cykl. 962 — $\text{CH}=\text{CH}$ - trans 718 — CH_2 - łańcuch.
2	Vestenamer 8012 szczepiony bezwodnikiem maleinowym	2917 i 2850 — C-H 1778 — C=O 1467 — CH_3 , CH_2 1068 — CH_2 - cykl. 965 — $\text{CH}=\text{CH}$ - trans 873 i 864 — C=C lub C-C cykl 719 — CH_2 - łańcuch

3.3. Wpływ kompatybilizatorów na właściwości reologiczne i wytrzymałościowe nanokompozytów elastomerowych

Kinetyka wulkanizacji

Wpływ transpolioktenameru szczepionego bezwodnikiem maleinowym różnymi technikami oraz polietyle- nu szczepionego typu Fusabond[®] na przebieg wulkanizacji mieszanek kauczukowych ilustrują wskaźniki przebiegu wulkanizacji zestawione w tabeli 2.

Jak wskazują te dane, modyfikacja TOR w niewielkim stopniu wpływa na przebieg wulkanizacji mieszanek. W przypadku mieszanek SBR i EPDM stwierdzono niewielki wzrost M_{maks} , i ΔM , szczególnie w przypadku TOR szczepionego z użyciem mikrofal oraz aktywatora na walcach. W niektórych przypadkach obserwowano niewielkie zwiększenie wartości t_{90} w porównaniu z układem odniesienia (bez kompatybilizatora). Również w przypadku zastosowania kompatybilizatorów typu Fusabond nie stwierdzono istotnych zmian w kinetyce wulkanizacji tych elastomerów; zaobserwowano jedynie niewielkie zmniejszenie M_{maks} , i ΔM .

Właściwości mechaniczne

Wpływ szczepionego transpolioktenameru na podstawowe właściwości mechaniczne badanych nanokompozytów elastomerowych przedstawiono graficznie na rys. 4.

Jak widać, dodatek TOR szczepionego do mieszanek elastomerowych wpływał korzystnie na większość właściwości mechanicznych nanokompozytów. Największą poprawę właściwości stwierdzono w przypadku kompozytów IR modyfikowanych TOR szczepionym wg procedury 3 – z zastosowaniem aktywatora reakcji szczepienia, na walcach przy frykcji 2 i bardzo

Tabela 2. Wpływ kompatybilizatorów na przebieg wulkanizacji mieszanek kompozytowych zawierających Cloisite® 15A

Table 2. Effect of compatibilizers on vulcanization kinetics of composite mix containing Cloisite® 15A

Mieszanka	Parametry wulkanizacji				
	Moment skrętny		Przyrost, ΔM	t_2 , min	t_{90} , min
	minimalny, M_{min} , dNm	maksymalny, $M_{maks.}$, dNm			
IR / 150 °C					
IR/C	0,33	14,59	14,26	1,98	6,42
IR/CV	0,44	13,24	12,80	2,20	7,05
IR/CV sz 1	0,37	12,55	12,18	2,11	6,74
IR/CV sz	0,27	13,08	12,81	2,40	6,79
IR/CV sz 3	0,54	13,74	13,20	2,19	7,11
SBR / 150 °C					
SBR/CV	1,19	14,38	13,19	1,85	7,82
SBR/CV sz 1	1,26	15,05	14,24	1,70	9,41
SBR/CV sz 2	1,22	14,87	13,65	1,69	9,31
SBR/CV sz 3	1,31	15,44	14,13	1,70	9,40
EPDM / 160 °C					
EPDM/CV	1,28	15,73	14,45	1,06	8,25
EPDM/CV sz 1	1,50	17,06	15,56	1,10	8,49
EPDM/CV sz 2	1,54	17,38	15,84	1,09	8,33
EPDM/CV sz 3	1,41	17,64	16,23	1,05	9,05
IR / 150 °C					
IR/C/PE	0,33	14,59	14,26	1,98	6,42
IR/C/FMG-1	0,35	13,81	13,46	1,68	6,79
IR/C/FMG-3	0,44	14,13	13,69	1,99	6,96
IR/C/FEC-1	0,40	13,82	13,42	1,57	6,13
IR/C/FEC-3	0,58	14,18	13,60	1,60	6,21

Symbole stosowane w tab. 2:

C – Cloisite® 15A, B – bezwodnik maleinowy, V – Vestenamer 8012 (TOR)

FMG – Fusabond® MG 423D, FEC – Fusabond® E EC 603D
Vs1 – TOR szczepiony bezwodnikiem maleinowym pod działaniem mikrofal (MW) o mocy 700 W

Vs2 – TOR szczepiony bezwodnikiem maleinowym z aktywatorem w wylączarce

Vs3 – TOR szczepiony bezwodnikiem maleinowym z aktywatorem na walcach

małej szczeliny. Nastąpiło duże zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie (z 18,3 do 23,4 MPa), wydłużenia przy zerwaniu, wyraźna poprawa wytrzymałości na rozdzielanie. Obserwowano niewielki wzrost wartości modułów, twardości, zmniejszenie ścieralności, poprawę wskaźnika stabilności termicznej o ponad 10 °C, a także dosyć dobrą odporność na starzenie. Odkształcenie trwałe po ścisaniu nie uległo zmianie.

W przypadku wulkanizatów SBR i EPDM tendencje zmian były podobne, aczkolwiek uzyskano nieco mniejszą poprawę właściwości wytrzymałościowych. Pogorszeniu uległo natomiast odkształcenie trwałe po ścisaniu wulkanizatów EPDM oraz odporność na ścieranie wulkanizatów SBR.

Wpływ kompatybilizatorów typu Fusabond® na właściwości nanokompozytów IR i EPDM zilustrowano graficznie na rys. 5. W przypadku tego rodzaju modyfikatorów korzystnym zmianom ulegały tylko niektóre właściwości nanokompozytów.

Szczególnej poprawie uległa wytrzymałość na rozdzielanie i wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów zawierających Fusabond® E EC-603D – o ok.15%. Niewielkiemu zwiększeniu uległa twardość Shore'a, wskaźnik Et i wydłużenie przy zerwaniu.

Natomiast niekorzystne zmiany stwierdzono w zakresie odkształcenia trwałego po ścisaniu i odporności na ścieranie wulkanizatów, w przypadku stosowania obu modyfikatorów. Nie stwierdzono również korzystnego wpływu na poprawę odporności na starzenie cieplne wulkanizatów.

Badanie dyspersji

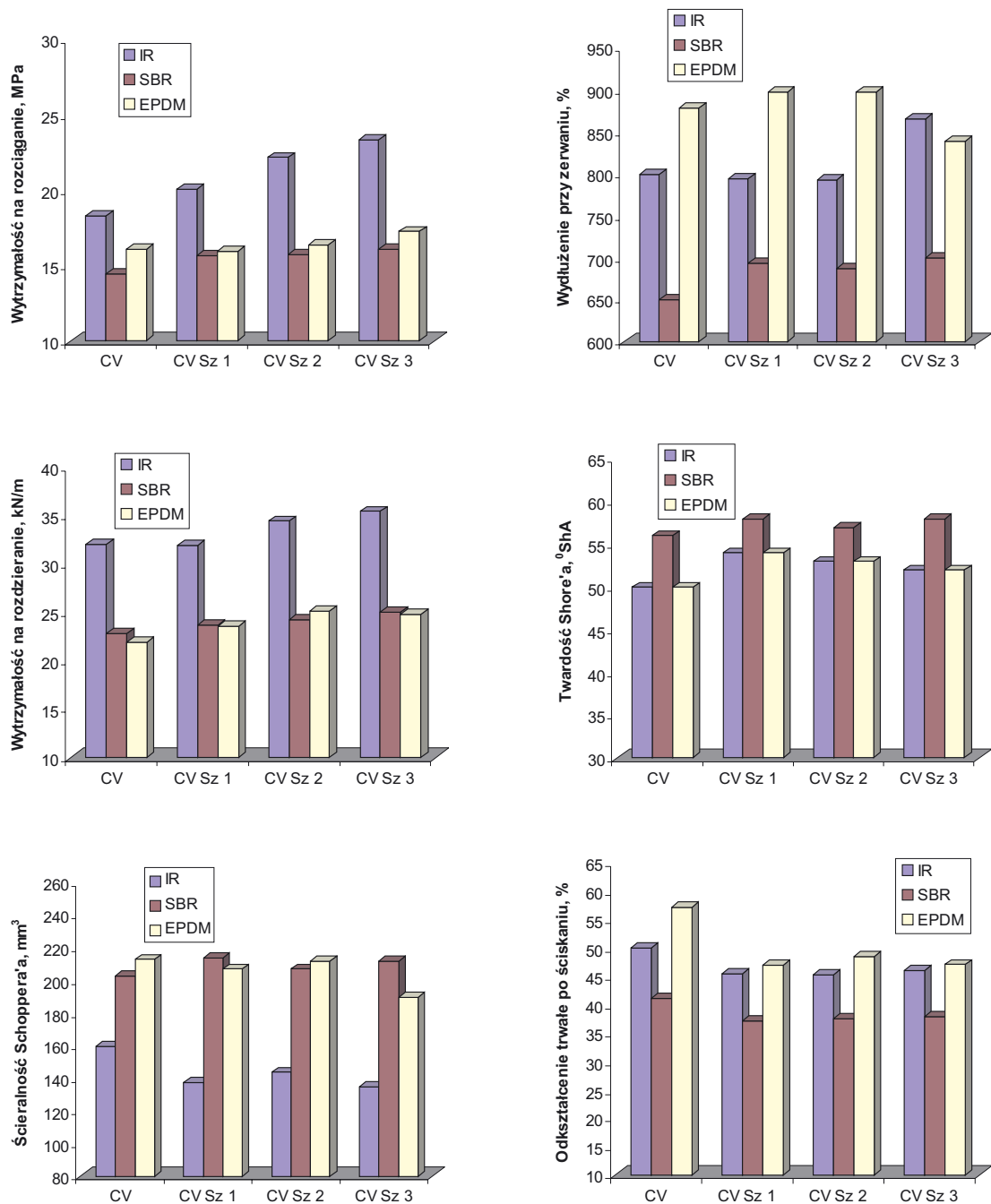
Badanie dyspersji napełniaczy – krzemionki i montmorylonitu w kompozytach elastomerowych przeprowadzone metodą mikroskopii optycznej w świetle odbitym wykazało, że transpolioktenamer szczepiony uzyskany w niniejszej pracy, szczególnie z zastosowaniem procedury 3 (na walcach), podobnie jak modyfikatory typu Fusabond®, wyraźnie poprawia rozprowadzenie napełniaczy i nanonapełniaczy w mieszkach elastomerowych.

Na rys. 6 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikroskopowe przekrojów wulkanizatów IR, które ilustrują rozproszenie fazy nieorganicznej w matrycy elastomerowej: napełniaczy (krzemionka Arsil i nanonapełniacz Cloisite® 15A) oraz ZnO w przypadku wulkanizatów niezawierających modyfikatora (IR/C), zawierających nieniemodyfikowany TOR (IR/VC), TOR szczepiony oraz Fusabond® E EC 603D. Jak można stwierdzić, kompatybilizatory te, a zwłaszcza TOR szczepiony, w sposób istotny wpływają na poprawę dyspersji fazy nieorganicznej w mieszkach.

4. Podsumowanie

Opracowano i przetestowano trzy procedury funkcjonalizacji transpolioktenameru (TOR) metodą szczepienia bezwodnikiem maleinowym, w celu nadania mu cech kompatybilizatora w układach elastomer – napełniacz/nanonapełniacz: procedurę szczepienia pod działaniem mikrofal, procedurę z zastosowaniem aktywatora reakcji rodnikowej w wylączarce dwuślimakowej i na walcach laboratoryjnych.

Najkorzystniejsze rezultaty uzyskano w wyniku prowadzenia szczepienia w obecności aktywatora reakcji rodnikowej na walcach laboratoryjnych w temperaturze 60–70 °C, stosując duże siły ścinające. Uzyskany



Rys. 4. Wpływ transpolioktenameru (TOR) szczepionego bezwodnikiem maleinowym na właściwości mechaniczne nanokompozytów elastomerowych zawierających Cloisite® 15A (C), w zależności od procedury szczepienia TOR. Oznaczenia symboli: V Sz 1 – TOR szczepiony MW, V Sz 2 – TOR szczepiony z aktywatorem w wylączarce, V Sz 3 – TOR szczepiony z aktywatorem na walcach.

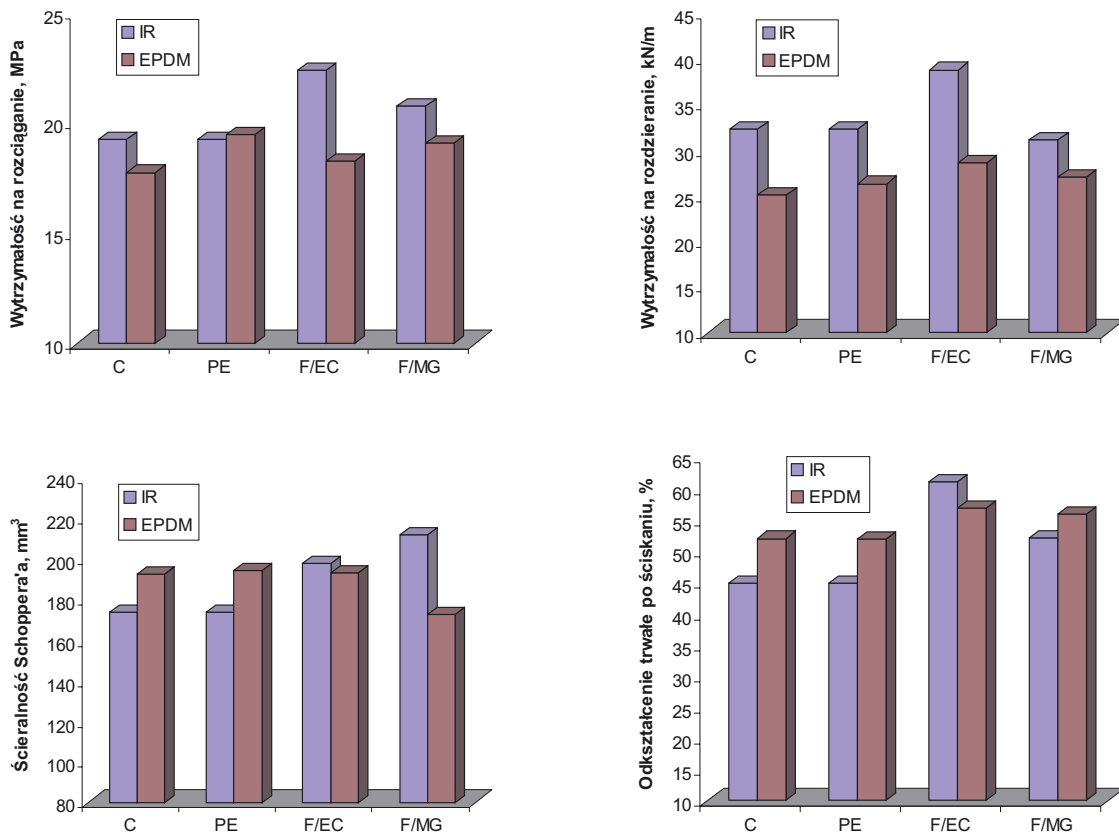
Fig. 4. Effect of grafted by maleic anhydride procedures and no grafted TOR on mechanics properties of elastomer nanocomposite containing Cloisite® 15A;

V Sz 1 – TOR grafted with use of MW, V Sz 2 – TOR grafted with use of activator in extruder, V Sz 3 – TOR grafted with use of activator in rolling mill.

zmodyfikowany transpolioktenamer charakteryzował się korzystniejszym działaniem w badanych nanokompozytach elastomerowych niż handlowe kompatybilizatory oparte na polietylenie szczepionym bezwodnikiem maleinowym, przeznaczone do zastosowań w układach polimerowych.

Dodatek TOR szczepionego do mieszanek kompozytowych badanych kauczuków zawierających nanona-

pełniacz typu krzemianu warstwowego wpływa korzystnie na kinetykę wulkanizacji oraz na poprawę kompatybilności kauczuku z nanonapełniaczem i lepszą dyspersją tego napełniacza w matrycy elastomerowej, z czym wiąże się poprawa właściwości fizycznych usieciowanych nanokompozytów. Sporządzanie kompozytów elastomerowych z nanonapełniaczami i transpolioktenamerem wymaga specjalnego reżimu techno-



Rys. 5. Właściwości mechaniczne wulkanizatów zawierających Cloisite[®] 15A (C) oraz Fusabond[®] E EC 603D i Fusabond[®] MG 423D

Fig. 5. Mechanical properties of IR I EPDM nanocomposites containing Cloisite[®] 15A (C) and Fusabond[®] E EC 603D and Fusabond[®] MG 423D

logicznego z uwzględnieniem sporządzania przedmiotów tych składników. Stosując optymalne warunki technologiczne uzyskano następującą poprawę głównych właściwości mechanicznych kompozytów:

- wytrzymałości na rozciąganie: maksimum o około 22 % w przypadku wulkanizatów IR, w przypadku SBR – o ok. 11% i dla EPDM o ok. 7,5 %,
- wytrzymałości na rozdzielanie o ok. 7,5 % dla IR, 10% – dla SBR i 13 % – dla EPDM,
- odporności na odkształcenie trwałe po ścisnieniu – odkształcenie trwałe uległo zmniejszeniu o ok. 8 % w przypadku wulkanizatów SBR i o ok. 20 % w przypadku EPDM; dla IR nie uległo zmianie
- niewielką poprawę stabilności termicznej.

Przedstawiona praca stanowi wkład naukowy i doświadczalny w rozwiązanie problemów technologii nanokompozytów elastomerowych związanych z brakiem kompatybilności nanonapełniaczy z elastomerami. Testowane metody otrzymywania szczepionego transpolioktenameru pełniącego rolę kompatybilizatora, który w wyniku funkcjonalizacji korzystnie wpływa na właściwości przetwórcze mieszanek i większość właściwości mechanicznych wulkanizatów, mogą stanowić podstawy do opracowania procesu technologicznego jego otrzymywania.

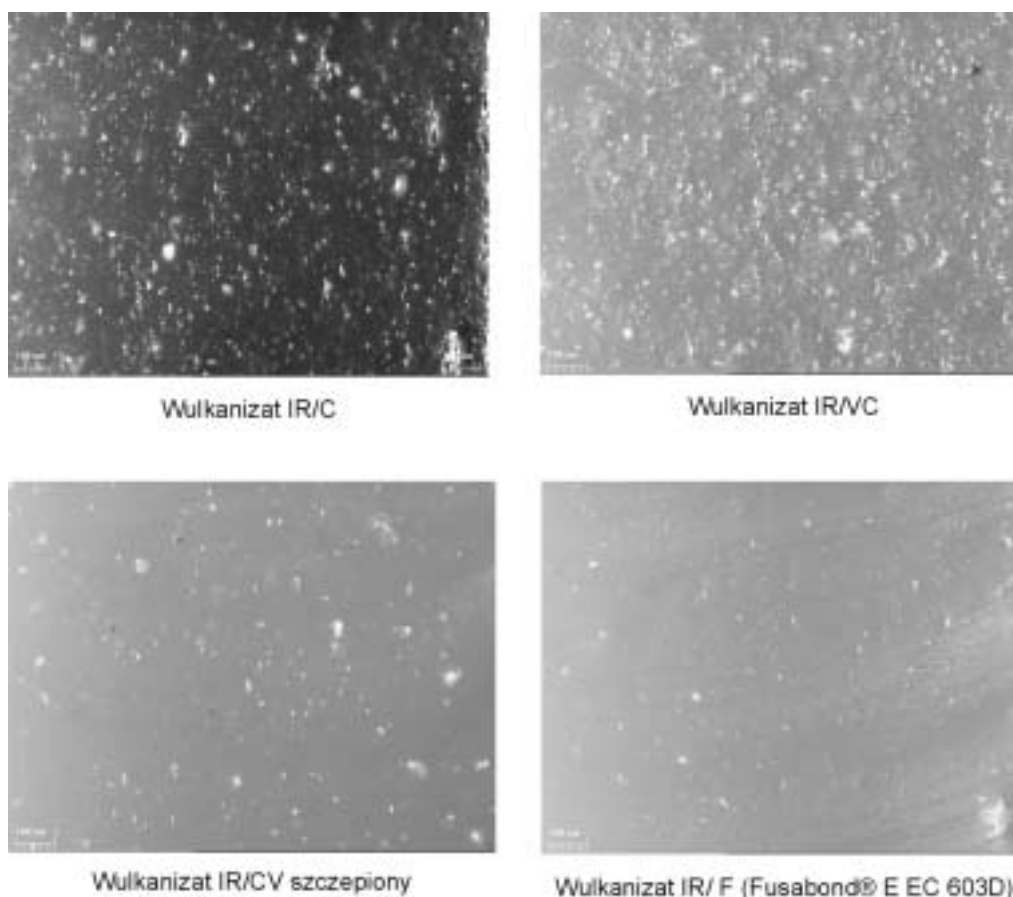
Uzyskane wyniki otworzyły możliwość wdrożenia funkcjonalizowanego transpolioktenameru w charakte-

rze kompatybilizatora do technologii wytwarzania nanokompozytów elastomerowych i były podstawą do zgłoszenia zastrzeżenia patentowego (Nr zgłoszenia patentowego: P-388180 z dnia 05.06.2009).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010, jako projekt badawczy rozwojowy nr R08 038 02.

Literatura

1. Varghese S., Karger-Kocsis J., *J. Appl. Pol. Sci.*, 2004, 91, 813.
2. Zheng H., Hang Y., Peng Z., Zhang Y.: *J. Appl. Pol. Sci.*, 2004, 92, 638.
3. Ahmadi S.A., Huang Y., Li W., *Comp. Sci. Technol.*, 2005, 65, 1069.
4. Gołębiewski J., Różański A., Gałęski A.: „Badanie procesu wytwarzania nanokompozytu polipropylenu z montmorylonitem”, *Polimery* 2006, 51, nr 5, s. 374-381.
5. Kunert A., Zaborski M.: *Elastomery* 2006, nr 2, 10, 3.
6. Ślusarski L., Zaborski M., Donnet J.B.: *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 1997, 50, 91.
7. Li W., Huang D., Ahmadi S.J., *J. Appl. Pol. Sci.*, 2004, 94, 440.



Rys. 6. Ocena dyspersji napełniaczy/nanonapełniaczy w kompozytach IR metodą mikroskopii optycznej, powiększenie 150×.

Fig. 6. Evaluation of dispersion of fillers / nanofillers in IR composites by method of optical microscopy, magnification 150×.

8. Diedrich K.M., Huhn G., Zur Nedden K.: *Materiały Konferencji „Elastomery'90”*, Piastów, 1990.
9. Vestanamer – Trans-polyoctenamer Rubber Tyre Application” Hüls AG, 1992.
10. Lohmar J.: *Technische Kunststoffe Abschnitt 553. Pomeruntersuchugen, FE 55*, Hüls AG., 1986.
11. Axtell F.H.: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1992, 18, 47.
12. Nah Ch., Rhee J. M., Lee J-H., Chang Y-W.: *Polymeric Materials: Science & Engineering 2001*, 84, 499.
13. Kleps T., Piaskiewicz M., Parasiewicz W., Ślusarski L.: „Modyfikacja kauczuku naturalnego polimerem o budowie makrocząsteczkowej”, *Polimery* 1997, 42, nr 1, 47.
14. Kleps T., Piaskiewicz M., Parasiewicz W., Ślusarski L.: „Badanie struktury mieszanin kauczuków z polimerami o budowie makrocząsteczkowej”, *Elastomery* 1998, 2, nr 4, 33.
15. Werner W., Heinz-Werner F.: *Makromol. Chem.* 1991, 192, 85.
16. Struckmeyer H.F., Hofmann W.: *Gummi Fasern Kunstst.* 1989, 42, 102; id. *International Polymer Science Technology* 1989, 16, T/1.
17. Chang Y-W., Young-Shink, Chun H.e, Nah Ch.: *J. Appl. Polym Sci.* 1999, 73, 749.
18. Setiawan L., Schönherr D., Roß B., Böhme A.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1992, 45, 820.
19. Ornata C., Stachowski M., Kunsztal P.: *Polimery* 1987, 32, 89.
20. Diedrich K.M., Burns B.J.: *Elastomery*, 2001, 4, 9.
21. Diedrich K.M., Burns B.J.: *Elastomery*, 2002, 5, 17.
22. Bieliński D., Ślusarski L., Kleps T., Parasiewicz W.: *Progress in Rubber and Plastics Technol.* 1999, 15, nr 3, 123.
23. Bieliński D., Głab B., Ślusarski L.: *Elastomery* 2001, 5, nr 2, 29.
24. Bieliński D., Ślusarski L., Kleps T., Parasiewicz W.: *International Rubber Exhibition and Conference IRE & C '99, Manchester, 1999, Materiały konferencyjne* 13.
25. Furmann I., Karger-Kocsis J., Kaiserslautern: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2003, 56, No1/2, 42
26. Dane internetowe DuPont Packing & Industrial Polymers