

Cezary Dębek*

Wpływ silanów na właściwości kompozytów SBS modyfikowanych montmorylonitem interkalowanym polimerem rozpuszczalnym w wodzie

Według procedury własnej, w zawieszynie wodnej, otrzymano montmorylonit sodowy interkalowany dekstryną żółtą i plastyfikowany gliceryną. Zmodyfikowany montmorylonit zastosowano jako napętniacz termoplastycznego elastomeru SBS w ilości 1, 2 i 4 % mas. Kompozyty kompatybilizowano silanami: 3-chloropropylotrimetoksy-, 3-aminopropylotrietoksy- i n-oktadecylotrimetoksy-silanem. Zbadano właściwości mechaniczne kompozytów i porównano do niezawierających silanów.

W przypadku wszystkich zastosowanych silanów stwierdzono ich aktywność, przejawiającą się w poprawie właściwości mechanicznych kompozytów SBS z montmorylonitem interkalowanym polimerem rozpuszczalnym w wodzie.

Słowa kluczowe: kompozyt, SBS, montmorylonit, silan, dekstryna, właściwości mechaniczne, kompatybilizacja.

Influence of silanes on mechanical properties of SBS composites filled with montmorillonite intercalated by water soluble polymers

According to its own procedure, in aqueous suspension to give sodium montmorillonite intercalated yellow dextrin and plasticized with glycerol. The modified montmorillonite was used as a filler of SBS thermoplastic elastomer in an amount of 1, 2 and 4% by weight. The composites were compatibilized with silanes: 3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-aminopropyltrimethoxysilane, octadecyltrimethoxysilane. The mechanical properties of composites were examined and compared to composites not containing silanes.

For all applied silanes found to be active, resulting in improved mechanical properties of the composites SBS with montmorillonite intercalated water-soluble polymer.

Key words: composite, SBS, montmorillonite, silane, dextrin, mechanical properties, compatibilization.

*Instytut Inżynierii Materiałów
Polimerowych i Barwników,
Oddział Elastomerów i Technologii
Gumy,

05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
e-mail: c.debek@ipgum.pl

Dr inż. Cezary Dębek w 1993 roku ukończył studia na Wydziale Technologicznym Politechniki Brneńskiej w Czechach. W 2001 roku ukończył studia doktoranckie na Politechnice Warszawskiej i uzyskał stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Jest adiunktem i p.o. Kierownika Zakładu Badawczego Kompozytowych Materiałów Elastomerowych w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddziale Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie. Specjalność – chemia i technologia polimerów.



1. Wprowadzenie

Napełniacze są rozdrobnionymi ciałami stałymi wprowadzanymi do mieszanki kauczukowej zasadniczo w celu nadania mieszankom i wulkanizatom odpowiednich właściwości reologicznych, fizycznych i mechanicznych, a także w wielu przypadkach obniżenia ceny wyrobów.

Napełniacze, ze względu na ich wpływ na właściwości wytrzymałościowe gumy oraz jej odporność na ścieranie, dzieli się zwyczajowo na trzy grupy: aktywne (wzmacniające), półaktywne oraz nieaktywne [1–5].

Podstawowymi napełniaczami stosowanymi w przemyśle gumowym są sadze techniczne. Sadza jest zbudowana z tzw. cząstek pierwotnych, te zaś składają się z płaskich mikrokryształitów o strukturze podobnej do struktury grafitu. Cząstki pierwotne połączone ze sobą mostkami mikrokryształitów tworzą większe skupiska zwane agregatami, które następnie mogą łączyć się w większe struktury, tzw. aglomeraty. Aglomeraty są nietrwałe i w warunkach wytwarzania mieszanek kauczukowych mogą być rozbite do poziomu agregatów.

Zasadniczy wpływ na właściwości fizyczne mieszanek kauczukowych i wulkanizatów ma powierzchnia właściwa i struktura sadzy. Powierzchnia właściwa wynika z wielkości cząstek pierwotnych sadzy. Struktura jest pojęciem odnoszącym się do liczby cząstek pierwotnych wchodzących w skład agregatu oraz do nieregularności kształtu agregatu. W sadzy o niskiej strukturze liczba cząstek pierwotnych wchodzących w skład agregatu wynosi średnio 30, natomiast w przypadku sadzy o wysokiej strukturze liczba cząstek pierwotnych może być nawet większa niż 200. Wraz ze zwiększaniem się powierzchni sadzy rosną wytrzymałość na rozciąganie i rozdieranie oraz twardość i odporność na ścieranie wulkanizatów, maleje natomiast wydłużenie przy zerwaniu.

W przypadku wzrostu struktury sadzy zwiększa się twardość i odporność na ścieranie wulkanizatów, natomiast maleje wydłużenie przy zerwaniu i często także wytrzymałość na rozdieranie [1–11].

Oprócz sadzy w przemyśle gumowym są powszechnie stosowane napełniacze mineralne (jasne). Należą do nich krzemionka, kaolin, kreda, krzemiany, talk i inne. Napełniacze mineralne mają duże znaczenie technologiczne i mimo że są tańsze od sadzy, to jednak ze względu na słaby efekt wzmacniający rzadko kiedy stanowią główny napełniacz mieszanek kauczukowych. Wykorzystywane są przede wszystkim do wyrobu kolorowych produktów gumowych. Jednak dzięki temu, że napełniacze mineralne nadają dość odmienne właściwości mieszankom i wulkanizatom niż sadza, np. poprawiają odporność na działanie podwyższonej temperatury, zmniejszają podatność na palenie, a niektóre typy mają właściwości wzmacniające, zastosowanie napełniaczy mineralnych ma tendencję wzrostową [1, 3, 4, 7, 13, 14].

Krzemionka jest czystym bezwodnym lub uwodnionym, amorficznym ditlenkiem krzemu. Zwłaszcza krzemionka bezwodna należy do najbardziej aktywnych wśród napełniaczy mineralnych. Krzemionkę bezwodną (pirogeniczną) otrzymuje się przez spalanie tetrachloru krzemu w mieszaninie wodoru i suchego powietrza lub przez utlenianie krzemu zawartego w żelazokrzemie w temperaturze łuku elektrycznego do tlenku krzemu, który następnie utlenia się do ditlenku krzemu metodą elektrotermiczną. Krzemionki aktywne nadają mieszankom właściwości najbardziej zbliżone do właściwości uzyskiwanych w wyniku zastosowania sadzy (są niekiedy określane jako „biała sadza”). Jednakże mieszanki zawierające krzemionkę mają większą lepkość niż sadzowe (tym samym gorsze właściwości przerobowe), a wulkanizaty gorsze właściwości dynamiczne.

W celu poprawienia właściwości mieszanek i wulkanizatów napełnianych krzemionką stosuje się tzw. środki sprzęgające (*coupling agents*); są nimi różnego typu silany: najczęściej tetrasilarszczek di-3-trietoksylopropyloxy (Si-69), 3-merkaptopropylotrimetoksyloxy, 3-aminopropyloxytrietoksyloxy. Wprowadzenie środka sprzęgającego zmniejsza lepkość mieszanek i poprawia właściwości mechaniczne wulkanizatów, np. odporność na ścieranie, wytrzymałość na rozdieranie, i obniża odkształcenie trwałe oraz zmniejsza ilość wydzielanego ciepła w trakcie pracy dynamicznej materiału. Dzięki zastąpieniu w mieszankach biegnikowych części sadzy lub całej ilości krzemionką można uzyskać zmniejszenie oporu toczenia opon, poprawienie przyczepności do mokrej nawierzchni i w warunkach zimowych. Właściwości wulkanizatów napełnianych krzemionką aktywowaną silanami są zbliżone do właściwości wulkanizatów sadzowych. Poprawa właściwości wulkanizatów następuje dzięki reakcjom silanu z powierzchnią krzemionki i cząsteczką kauczuku dienowego [1–4].

Kaolin ilościowo jest drugim najchętniej używanym napełniaczem w przemyśle gumowym. Jest on produktem naturalnego wietrzenia skał magmowych. Kaolin, podobnie jak krzemionka, ma zdolność adsorbowania zasadowych związków chemicznych, czym może powodować spowolnienie wulkanizacji. Jako napełniacz stosuje się kaolin mielony (metodą suchą lub moką) i kalcynowany, oczyszczony na mokro i wyprażany w temp. 400–600 °C, z którego całkowicie lub częściowo usunięto wodę związaną. Używa się także kaolinu modyfikowanego powierzchniowo związkami organicznymi [1, 3, 4].

Kreda jako napełniacz to rozdrobniony węglan wapnia pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, zwykle zanieczyszczony niewielkimi ilościami związków żelaza, glinu, krzemu, magnezu. Kreda jest zaliczana do napełniaczy nieaktywnych, jednak modyfikowana kreda strącana w niektórych kauczukach polarnych wykazuje właściwości wzmacniające.

Z grupy krzemianów w przemyśle gumowym jako

napełniacze najczęściej są stosowane krzemiany glinu i wapnia. Otrzymuje się je przez działanie na wodny roztwór krzemianu sodu odpowiednimi metalami wielowartościowymi, powstają w ten sposób nierozpuszczalne w wodzie krzemiany. Cząstki krzemianów syntetycznych są większe niż cząstki krzemionki pirogenicznej czy strącanej o małych cząstkach. Aktywność krzemianów jest wyraźnie niższa od aktywności krzemionek, dlatego też mieszanie krzemianów z kauczukiem przebiega dość łatwo, zaleca się jednak dodawanie 3–4% dyspergatorów.

Krzemiany nadają wulkanizatom NR i SBR dobrą odporność na ścieranie, zginanie i wysoką twardość. Można ich używać do mieszanek z kauczuków nitrilowych przeznaczonych na olejoodporne wyroby techniczne lub do twardych mieszanek izolacyjnych na kauczuku chloroprenowym [1, 3, 4].

Talk jest minerałem o odcieniu szarozółtym, w zależności od ilości zanieczyszczeń, którymi mogą być tlenki żelaza, glinu lub niklu. Błazkowata struktura oraz właściwości hydrofobowe sprawiają, że wspomaga on odporność wyrobów na czynniki atmosferyczne i korozyjne. W przemyśle gumowym jest wykorzystywany jako napełniacz smarujący, poprawiający reologię mieszanek kauczukowych. Jest stosowany w wyrobach kwasoodpornych, stykających się z żywnością i przeznaczonych do aplikacji medycznych. W procesie technologicznym produkcji wyrobów gumowych talku używa się do pudrowania mieszanek, jest także stosowany w mieszanekach używanych w przemyśle kablowym [1, 4, 12–14].

W ostatnim okresie intensywnie rozwija się dziedzina nanokompozytów polimerowych, zarówno w zakresie badań podstawowych, jak i aplikacji praktycznych. Nanokompozyt polimerowy to m.in. materiał, w którym w polimerowej osnowie są rozproszone cząstki napełniacza, przy czym przynajmniej jeden z wymiarów jego cząstek nie przekracza kilkudziesięciu nm [15]. Ze względu na dostępność oraz stosunkowo niską cenę szczególnym zainteresowaniem cieszą się nanokompozyty z napełniaczami płytkowymi (montmorylonitem, hektorytem i saponitem). Najczęściej jest wykorzystywany montmorylonit. Jest to kopalina pochodzenia wulkanicznego o strukturze warstwowej. Cząstka pierwotna montmorylonitu ma grubość 7–12 nm. Z cząstek tych formują się aglomeraty [16].

Montmorylonit ma właściwości hydrofilowe, dlatego jest trudno mieszalny z większością polimerów. Dzięki łatwości jego modyfikacji za pomocą np. kationów alkiloamoniowych (wymiana jonowa) i związków powierzchniowo czynnych, w wyniku rozsunęcia warstw i hydrofobizacji, siłę oddziaływań jego cząstek z polimerem można znacznie poprawiać, ułatwiając jego dyspersję nawet do struktur o rozmiarach nanometrycznych. Powierzchnia montmorylonitu doskonale zdyspergowanego wynosi ok. 700–760 m²/g, co powoduje, że nawet nieznaczna zawartość montmorylonitu w kompozycji polimerowej jest zdolna zasadniczo zmienić jego właściwości mechaniczne (dynamiczne) [15, 17].

W pracy [17] otrzymano kompozyty trójblokowego kopolimeru SBS z zawartością 2–10 % mas. montmorylonitu modyfikowanego solą amoniową (Cloisite 15A). Zbadano właściwości wytrzymałościowe i morfologię kompozytów z modyfikowanym montmorylonitem i dla porównania, z krzemionką strącaną. Na podstawie zdjęć SEM stwierdzono, że otrzymane kompozyty SBS z montmorylonitem miały strukturę typu interkalowanego (płytki nanomateriału rozdzielone pojedynczymi łańcuchami polimeru, z zachowaniem struktury warstwowej).

W celu poprawy oddziaływań polarnego montmorylonitu z niepolarnym polimerem sporządzono kompozycje zawierające silany: 3-chloropropylotrimetoksy-, 3-aminopropylotrimetoksy- i oktadecylotrimetoksy-silan. Stwierdzono, że właściwości mechaniczne kompozytów zależą od zawartości montmorylonitu i użytego silanu. Najlepszą charakterystyką mechaniczną odznaczał się układ z zawartością 5% mas. montmorylonitu kompatybilizowany 3-aminopropylotrimetoksy-silanem. W porównaniu z próbkami z czystego SBS wytrzymałość na rozciąganie tego kompozytu wzrosła o 65%, a wydłużenie przy zerwaniu o 12%. Badania DSC wykazały, że nawet niewielki dodatek montmorylonitu wyraźnie wpływa na temperaturę zeszklenia fazy styrenowej, podwyższając jej wartość o około 8 °C, a jednocześnie nie zmieniając wartości temperatury zeszklenia fazy butadienowej, co jest zjawiskiem bardzo korzystnym.

Montmorylonit sodowy jest powszechnie znany ze swoich wybitnych zdolności do pęcznienia. Może adsorbować 5 razy więcej wody niż sam waży, a przy pełnym nasyceniu zajmuje objętość 12–15 razy większą niż w stanie suchym. Jest to możliwe dzięki wnikananiu wody w przestrzenie międzywarstwowe montmorylonitu. Przy maksymalnym spęcznieniu montmorylonitu pomiędzy jego warstwami może znajdować się nawet do 50 warstw cząsteczek wody, co powoduje znaczne ich rozsuniecie umożliwiające wnikanie innych cząstek, np. polimerów rozpuszczalnych w wodzie. Na krawędziach płytek krzemianu jest zlokalizowany ładunek ujemny, dlatego dodatek detergentów do systemu interkalującego jest korzystny [18–21].

W pracy [20] przedstawiono metodę interkalacji montmorylonitu sodowego w środowisku wodnym, za pomocą polimeru rozpuszczalnego w wodzie. Następnie tak zmodyfikowanego montmorylonitu użyto jako napełniacza NBR i zbadano właściwości dynamiczne jego wulkanizatów. W porównaniu z analogicznymi wulkanizatami zawierającymi sadzę aktywną wykazały one większe wartości kąta przesunięcia fazowego i modułu zespolonego oraz mniejszą zależność tych parametrów od amplitudy odkształcenia. Według badań WAXS otrzymano nanokompozyty eksfoliowane (pozbawione struktury warstwowej), w których przy małych zawartościach napełniacza oddziaływania kauczuk-napełniacz i napełniacz-napełniacz są silne, co znalazło potwierdzenie w wynikach badań dynamicznych.

Stwierdzono, że montmorylonit interkalowany polimerem rozpuszczalnym w wodzie może być zastosowany do modyfikacji właściwości dynamicznych NBR, gdzie istotne są dobre parametry tłumienia, ich mała zależność od amplitudy i zachowanie innych cech wulkanizatu, np. jasnego koloru lub znacznej przezroczystości, co przy zastosowaniu sadzy lub innych znanych napęniaczy jest raczej trudne.

W artykule [21] omówiono właściwości mechaniczne i morfologię kompozytów termoelastoplastów SBS oraz TPV (PP/EPDM) z niewielkimi ilościami interkalowanego montmorylonitu. Montmorylonit sodowy interkalowano dekstryną żółtą i plastyfikowano gliceryną. Proces interkalacji prowadzono w środowisku wodnym. Badania WAXS wykazały rozsuniecie odległości międzywarstwowych montmorylonitu. Zbadano wpływ napęniacza na właściwości mechaniczne termoelastoplastów. Interkalowany montmorylonit wykazywał działanie wzmacniające. Obok kompozytów interkalowanych w niektórych przypadkach uzyskano kompozyty eksfoliowane.

Kompozyty eksfoliowane, charakteryzujące się utratą struktury warstwowej i równomiernym rozmieszczeniem płytek montmorylonitu w osnowie polimerowej, odznaczają się lepszymi właściwościami mechanicznymi niż kompozyty z napęniaczem interkalowanym.

Upřednio [17] stwierdzono korzystne oddziaływanie silanów w kompozytach termoplastycznego elastomeru SBS z montmorylonitem interkalowanym solami amonowymi, w niniejszej pracy zbadano wpływ silanów na właściwości kompozytów SBS z montmorylonitem modyfikowanym wg własnej procedury za pomocą polimerów rozpuszczalnych w wodzie [19, 21].

2. Część doświadczalna

2.1. Stosowane materiały

- Elastomer termoplastyczny – trójblokowy kopolimer styren-butadien-styren o zawartości styrenu 27–31% mas., typ DST-30R-01, Woroneż, Rosja (oznaczenie SBS).
- Montmorylonit modyfikowany chlorkiem aminy $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{HT})_2]^+\text{Cl}^-$, HT-nasycone węglowodory C_{16} do C_{18} , Cloisite 15A, Southern Clay Product (oznaczenie MtC).
- 3-chloropropylotrimetoksylan, Unisilan U-311, Unisil, Polska (oznaczenie Chl).
- 3-aminopropylotrietoksylan, Unisilan U-13, Unisil, Polska (oznaczenie Am).
- *n*-oktadecylotrimetoksylan, Unisilan U-211, Unisil, Polska (oznaczenie Okt).
- Montmorylonit sodowy (MtS), Dellit HPS, prod. Laviosa Chimica Mineraria S.p.a., Włochy.
- Dekstryna żółta N, prod. WPZ SA Luboń.
- Gliceryna cz., plastyfikator, Alchem Grupa Sp. z o.o.

2.2. Interkalacja montmorylonitu sodowego za pomocą polimeru rozpuszczalnego w wodzie

Modyfikację MtS prowadzono w zawieszynie wodnej, stosując dekstrynę żółtą jako czynnik interkalujący. W celu plastyfikacji otrzymanych kompozytów dodawano glicerynę.

Sposób wykonania: w zlewce o pojemności 1 dm³ dyspergowano 6 g MtS w 400–600 g wody, dyspersję odstawiano na 24 h, następnie, przy stałym mieszaniu (1000–2000 rpm), dodawano 6 g dekstryny, po rozpuszczeniu całości polimeru dodawano 6 g gliceryny. Na drugi dzień dyspersję wylewano do kuwety, wstawiano do suszarki i odpędzono wodę (70 °C, 72 h), po powstaniu filmu dalej suszono przez 48 h pod próżnią w 70 °C. Wysuszony film rozdrobniono [21]. Uzyskany interkalowany montmorylonit oznaczano jako Mtm.

2.3. Skład i sposób otrzymywania kompozytów SBS

Kompozyty SBS zawierały 1, 2 i 4 % mas. montmorylonitu modyfikowanego w przeliczeniu na „czysty” składnik mineralny oraz 2 lub 3% mas. silanów, odpowiednio dla kompozytów z 1% mas. lub 2 i 4% mas. Mtm.

Kompozyty SBS/Mtm otrzymano, korzystając z laboratoryjnej wyciarkarki (Brabender, L/D = 22, D = 18 mm). Kompozyty wyciarkano 4–5 krotnie przez okrągłą dyszę (o średnicy 1,5 mm), w zakresie temperatury: sekcja początkowa 130–150 °C, sekcja środkowa 160–180 °C, głowica 170–190 °C. W celu zapewnienia równomiernej dyspersji składników po każdym wytłoczeniu otrzymaną żyłkę cięto na odcinki długości 20 cm i dokładnie mieszano. Prędkość obrotowa ślimaka wynosiła od 15 do 40 obr./min. Wytłaczane żyłki chłodzono w powietrzu [17].

2.4. Metodyka badań

- Właściwości wytrzymałościowe badano za pomocą zrywarki Zwick 1445. Wytrzymałość na rozciąganie (T_{S_b}), moduły S_c 100%, S_c 200%, S_c 300%, wydłużenie przy zerwaniu (E_b) oznaczano wg PN-ISO 37:98, wydłużenie trwałe (E_t) po zerwaniu oznaczano wg metody własnej.
- Twardość Shore’a A oznaczano wg PN-80/C-04 238 (Zwick 7201).
- Twardość IRH mikro °IRH oznaczano wg PN-ISO 48: 98, A1:2000, Met. M.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Wynik interkalacji montmorylonitu sodowego w zawieszynie wodnej za pomocą polimeru rozpuszczalnego w wodzie – dekstryny żółtej N i dodatku plastyfikatora – gliceryny omówiono w pracy [21]. Za pomocą badań WAXS stwierdzono rozsuniecie warstw w montmorylonicie.

Właściwości kompozytów SBR z montmorylonitem interkalowanym solą amoniową (MtC) oraz montmorylonitem interkalowanym dekstryną żółtą (Mtm) omówiono w pracy [21]. W celu ułatwienia porównania wyników właściwości mechaniczne kompozytów przedstawiono w Tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Właściwości mechaniczne SBS i jego kompozytów z Cloisite 15A (MtC)

Table 1. Mechanical properties of unfilled SBS and SBS/Cloisite 15A composites (MtC)

Właściwość	SBS-0	SBS-1 Cloisite 15A	SBS-2,5 Cloisite 15A	SBS-5 Cloisite 15A
TS_b [MPa]	8,4	8,2	8,1	6,9
S_e 100% [MPa]	2,1	2,3	2,5	2,6
S_e 200% [MPa]	2,5	3,5	3,6	3,4
S_e 300% [MPa]	3,1	4,9	4,9	4,5
E_b [%]	539	486	453	448

Tabela 2. Właściwości mechaniczne kompozytów SBS z Mtm

Table 2. Mechanical properties of SBS composites with Mtm

Właściwość	SBS-1 Mtm	SBS-2 Mtm	SBS-4 Mtm
TS_b [MPa]	10,1	9,7	10,6
S_e 100% [MPa]	2,2	1,8	2,1
S_e 200% [MPa]	2,3	2,3	2,2
S_e 300% [MPa]	2,5	2,8	2,4
E_b [%]	705	752	787
E_t [%]	12,5	12,5	12,5
Twardość IRH mikro [°IRH]	80	81	83

Wprowadzenie do SBS 1, 2,5 lub 5% mas. komercyjnego montmorylonitu Cloisite 15A powodowało pogorszenie właściwości mechanicznych. Natomiast Mtm okazał się napelniaczem wzmacniającym, prawdopodobnie dyspergował się w matrycy polimerowej lepiej niż Cloisite 15 (MtC). Na podstawie badań WAXS kompozytu SBS z zawartością 2% mas. Mtm [21, rys. 3] stwierdzono znaczne rozsuniecie warstw montmorylonitu, do 5 nm,

przy czym intensywność pików nie była duża, co może oznaczać, że znaczna część modyfikowanego montmorylonitu uległa eksfoliacji.

Kompozyty SBS zawierające montmorylonit modyfikowany wg własnej procedury polimerem rozpuszczalnym w wodzie wykazywały lepsze właściwości wytrzymałościowe, w zależności od zawartości napelnacza, o około 23–50%.

W pracy [17] stwierdzono, że właściwości kompozytów SBS z Cloisite 15A kompatybilizowanych silanami, zwłaszcza z podstawnikiem aminowym były wyraźnie lepsze od próbek wyjściowych. Kompozyt z 5 % mas. napelnacza kompatybilizowany silanem z grupą aminową osiąga TS_b 13,9 MPa, jest to wzrost aż o 70 % w stosunku do SBS z tą samą zawartością Cloisite 15A.

W tabelach 3–5 przedstawiono wpływ dodatku silanów na właściwości mechaniczne kompozytów SBS z montmorylonitem modyfikowanym według własnej procedury.

Tabela 3. Właściwości mechaniczne kompozytów SBS/Mtm kompatybilizowanych 3-chloropropylotrimetoksylanem

Table 3. Mechanical properties of SBS/Mtm composites with 3-chloropropyltrimethoxysilane

Właściwość	SBS-1Mtm- Chl	SBS-2Mtm- Chl	SBS-4Mtm- Chl
TS_b [MPa]	10,9	9,4	9,6
S_e 100% [MPa]	2,5	2	2
S_e 200% [MPa]	2,9	2,1	2,1
S_e 300% [MPa]	3,3	2,2	2,3
E_b [%]	929	800	872
E_t [%]	10		
Twardość IRH mikro [°IRH]	80	82	79

Tabela 4. Właściwości mechaniczne kompozytów SBS/Mtm kompatybilizowanych 3-aminopropylotrietoksylanem

Table 4. Mechanical properties of SBS/Mtm composites with 3-aminopropyltriethoxysilane

Właściwość	SBS-1Mtm- Am	SBS-2Mtm- Am	SBS-4Mtm- Am
TS_b [MPa]	11,7	11,8	12,0
S_e 100% [MPa]	2,3	2,5	2,8
S_e 200% [MPa]	2,6	3,0	3,5
S_e 300% [MPa]	3,1	3,5	4,3
E_b [%]	765	756	759
E_t [%]	10	10	10
Twardość IRH mikro [°IRH]	87	82	83

Tabela 5. Właściwości mechaniczne kompozytów SBS/Mtm kompatybilizowanych *n*-oktadecylotrimetoksylanem**Table 5.** Mechanical properties of SBS/Mtm composites with *n*-octadecyltrimethoxysilane

Właściwość \ symbol	SBS-1Mtm-Okt	SBS-2Mtm-Okt	SBS-4Mtm-Okt
TS _b [MPa]	10,1	9,9	10,2
S _e 100% [MPa]	2,3	2,3	2,3
S _e 200% [MPa]	2,4	2,3	2,4
S _e 300% [MPa]	-	-	2,5
E _b [%]	959	947	919
E _t [%]	-	10	--
Twardość IRH mikro [°IRH]	80	80	81

Wszystkie zastosowane silny aktywnie oddziałują na granicy faz elastomer/napełniacz, co przejawia się poprawą właściwości mechanicznych kompozytów. Najbardziej efektywny jest 3-aminopropylotrietoksylan. Efekt nie jest tak znaczny jak w przypadku MtC, ale jest wyraźny, wytrzymałość na zerwanie z wartości 10,6 MPa wzrasta do 12,0 MPa. Najbardziej efektywne działanie kompatybilizujące silanu aminowego można wiązać z tworzeniem się w trakcie sporządzania kompozytów kationu amoniowego 3-aminopropylotrietoksylanu, który może łatwo dyfundować w przestrzeń między warstwami (galeriami) montmorylonitu, powodując dodatkowe ich odsunięcie i ułatwienie wnikania makrocząstek polimeru.

4. Podsumowanie

Według procedury własnej, w zawiesinie wodnej, otrzymano montmorylonit sodowy interkalowany dekstryną żółtą i plastyfikowany gliceryną. Zmodyfikowany montmorylonit zastosowano jako napełniacz elastomeru termoplastycznego SBS w ilości 1, 2 i 4 % mas (w przeliczeniu na montmorylonit). W celu poprawy oddziaływań niepolarny polimer – polarny napełniacz użyto silanowych kompatybilizatorów w ilości 2 i 3 % mas.

W przypadku wszystkich zastosowanych silanów stwierdzono ich aktywność, przejawiającą się w poprawie właściwości mechanicznych kompozytów SBS z interkalowanym montmorylonitem.

Praca finansowana ze środków na działalność statutową Oddziału Elastomerów i Technologii Gumy Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników.

Literatura

1. Praca zbiorowa, *Guma, poradnik inżyniera i technika*, WNT, wydanie 2, Warszawa 1981.
2. Praca zbiorowa, *Poradnik Technologa Gumy* – przekład z *Rubber Technologist's Handbook*, wyd. RAPRA Technology Limited, pod red. J.R. White i S.K. De; wyd. I, 2001 r.
3. Dębek C., *Kompozycje napełniaczy mineralnych do gumowych wyrobów wytłaczanych*, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń 2014.
4. Żarczyński A. i Dmowska A., *Napełniacze mieszanek gumowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1970.
5. Magryta J., Dębek C., Potocki K. i Makuła K., *Napełniacze węglowe we wzmacnianiu elastomerów*, monografia, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, 2006.
6. Ostaszewska U., Dębek C. i Magryta J., *Piroliza odpadów gumowych źródłem węgla surowca wtórnego*, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń 2014.
7. Dębek C., Instytut IMPiB, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy „Niepublikowane materiały z wykładów szkoleniowych dotyczących technologii gumy”.
8. Magryta J., Dębek C. i Dębek D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **51**, 58.
9. Dębek C. i Magryta J., *Polimery*, 2010, **55**, 201.
10. Dębek C., Magryta J. i Dębek D., *Polimery*, 2006, **51**(1), 58.
11. Magryta J., Dębek C. i Dębek D., *Elastomery*, 2005, **9**(2), 3.
12. H.H. Murray, *Applied Clay Science*, 2000, **17**, 207.
13. Dębek C., Niciński K. i Potocki K., *Elastomery*, 2008, **12**(5–6), 11.
14. PL 213434 (B1).
15. Gołębiowski J., *Przem. Chem.* 2004, **83**(1), 15.
16. LeBaron P.C., Wang Z. i Pinnavaia T.J., *Appl. Clay Sci.* 1999, **15**, 11.
17. Dębek C., *Elastomery*, 2006, **10**(5), 3.
18. <http://www.structum.com.pl/hydrrotechnika/bentonit.shtml>
19. PL 400170 (A1).
20. Dębek C., *Przem. Chem.*, 2012, **8**, 1524.
21. Dębek C. i Rajkiewicz M., *Przem. Chem.*, 2012, **8**, 1528.