

DINAMIČNE MEHANIČNE LASTNOSTI ELASTOMERNIH KOMPOZITOV S POLNILI NANOVELIKOSTI

DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITES WITH NANO-SCALE FILLERS

Zoran Šušterič, Tomaž Kos, Marija Šuštar

Savatech, d. o. o., Razvojni inštitut, Škofjeloška 6, 4502 Kranj, Slovenija
zoran.susteric@sava.si

Prejem rokopisa – received: 2006-09-18; sprejem za objavo – accepted for publication: 2006-10-12

V delu je prikazan način preučevanja reoloških lastnosti elastomernih kompozitov z organsko modificirano montmorillonitno glino kot nanopolnilom z uporabo deformacijskih, temperaturnih in količinskih odvisnosti njihovih dinamičnih mehaničnih funkcij, tj. dinamičnega prožnostnega modula in modula izgub. Pri tem je uporabljen teoretični model, ki poleg razlage vedenja dinamičnih funkcij omogoča tudi določitev značilnih energij za deformacijski in toplotni razpad notranje sekundarne strukture teh nanokompozitov.

Ključne besede: elastomer, glina, nanokompozit, reološke lastnosti

The work presents an approach of studying rheological properties of elastomeric composites with organically modified Montmorillonite clay, as nanofiller, by deformational, temperature and content dependence of their dynamic mechanical functions, i.e. the storage and loss moduli. Within this frame a theoretical model has been used, which, apart from elucidation of dynamic functions, also enables determination of characteristic energies for deformational and thermal breakdown of the nanocomposite internal secondary structure.

Keywords: elastomer, clay, nanocomposite, rheological properties

1 UVOD

V zadnjih nekaj letih se je zanimanje za uporabo nanopolnil, posebno določenih vrst gline¹ kot ojačevalnih in toplotnostabilizacijskih dodatkov elastomerom močno povečalo. Nanopolnila imajo veliko specifično površino in zato lahko v elastomerih že v razmeroma majhnih količinah učinkovito nadomestijo klasična aktivna polnila, na primer saje ali siliko. Poleg kemijske sestave, zgradbe, velikosti in površinskih značilnosti delcev nanopolnil to dejstvo potrjujejo tudi reološke analize nastalih elastomernih nanokompozitov^{1,2}.

To delo podaja rezultate reološkega preučevanja kompozitov iz naravnega kavčuka in organsko modificirane montmorillonitne gline, dobljenih z mešanjem v talini. S sekundarnimi interakcijami delci gline med seboj in s kavčukovimi molekulami ustvarjajo vezi ter tako sekundarno mrežo. Ker je zaradi površinsko aktivne gline gostota nastalih vezi velika, so prožnostni moduli takšnih mrež pri majhnih deformacijah in zmernih temperaturah visoki. Vendar zaradi šibkosti sekundarnih vezi z večanjem deformacije in/ali temperature začne mreža razpadati v energijsko disipacijskem procesu, kar je reološko možno spremljati. V ta namen je posebno primerna periodična deformacija z merjenjem kompozitovih dinamičnih mehaničnih funkcij, to je dinamičnega prožnostnega modula in modula izgub, v odvisnosti od deformacije in temperature. Za razumevanje

rezultatov je uporabljen statističnomehانيčni model^{3,4}, s katerim je omogočena tudi določitev značilnih energij mehaničnega in toplotnega razpada mreže in s tem kvantitativna označba teh nanovelikostnih učinkov v elastomerih.

2 TEORETIČNI DEL

Z interkalacijo elastomernih molekul v glini in eksfoliacijo delcev gline med mešanjem se zaradi medsebojnih elektrostatičnih interakcij v snovi ustvarijo multifunkcionalne vezi in s tem ustrezna tridimenzionalna mreža. Ker so tovrstne interakcije kratkega dosega van der Waalove vrste, so nastale vezi v primerjavi s kovalentnimi ali ionskimi vezmi šibke⁵ z značilnimi energijami v območju 5–50 kJ mol⁻¹. Mehanični in toplotni učinki zato močno vplivajo na stabilnost posledične sekundarne mreže. Že pri majhnih deformacijskih in/ali temperaturnih dvigih začnejo vezi in s tem sekundarna mreža razpadati, kar je jasno razvidno iz poteka dinamičnih mehaničnih funkcij nanokompozita, saj je po teoriji gumene prožnosti prožnostni modul sorazmeren z gostoto vezi⁶, modul izgub pri danih pogojih pa z njeno spremembo. Za takšne mreže pa je pri tem značilno, da se v mirovanju po določenem času reformirajo, kar se sicer pri porušeni mreži s kovalentno vezavo ne zgodi nikoli.

2.1 Vpliv deformacije

Načelno je vseeno, katere vrste oscilirajoča deformacija se uporabi pri preučevanju odvisnosti dinamičnih mehaničnih funkcij nanokompozitov od njene velikosti. Da bi se izognili določenim teoretičnim in tudi merilnim nerodnostim, zlasti pri velikih deformacijah, je ugoden strig, saj so strižni prožnostni moduli, nasprotno od nateznih ali kompresijskih, dobro definirani v znatno širšem deformacijskem območju⁷.

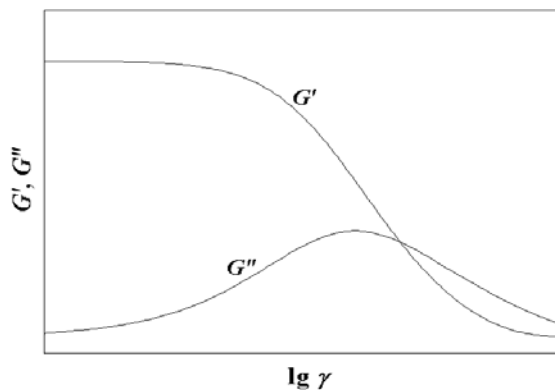
Tako ima pri majhnih (strižnih) deformacijah dinamični (strižni) prožnostni modul kompozita G' visoko vrednost, saj je gostota sekundarnih vezi visoka. Z naraščajočo deformacijo (ker gre za periodično deformiranje, je mišljena amplituda strižne deformacije γ) se zaradi razpadanja vezi njihova gostota manjša in G' monotono pojema z začetne proti nizki končni vrednosti, ko je sekundarna mreža v celoti porušena. Ker je razpad sekundarne mreže disipacijski proces, pa (strižni) modul izgub G'' po drugi strani, z začetne nizke vrednosti naraste in preide maksimum, ko je razpad najmočnejši, ter nato pojema, podobno kot G' . Pri tem pa je treba opozoriti tudi na disipacijo energije zaradi notranjega trenja, ki je močno odvisna od frekvence in vpliva na vrednost G'' , zlasti pri majhnih deformacijah. Deformacijski potek dinamičnih mehaničnih funkcij pri razpadu sekundarne mreže je shematično prikazan na **sliki 1**.

S statistično mehaniko verigastih molekul in statično razpada sekundarne mreže je možno priti do naslednjih analitičnih izrazov deformacijske odvisnosti dinamičnih mehaničnih funkcij $G'(\gamma)$ in $G''(\gamma)$ ^{3,4}:

$$G'(\gamma) = G'(0) (1 + W_r \gamma / RT) \exp(-W_r \gamma / RT) \tag{1}$$

$$G''(\gamma) = G''(\gamma_{\max}) (W_r \gamma / RT) \exp(1 - W_r \gamma / RT) \tag{2}$$

kjer sta $G'(0)$ in $G''(\gamma_{\max})$ maksimalni vrednosti dinamičnih strižnih modulov, R plinska konstanta, T temperatura in W_r značilna energija za deformacijski razpad sekundarne mreže, ki jo je možno določiti iz enačb (1) in (2) ter meritev $G'(\gamma)$ in $G''(\gamma)$. Energija W_r je odvisna



Slika 1: Deformacijska odvisnost dinamičnih mehaničnih funkcij nanokompozitov

Figure 1: Deformational dependence of nanocomposites' dynamic mechanical functions

še od vsebnosti polnila in temperature, vendar je deformacijsko neodvisna pri majhnih deformacijah. Z večanjem deformacije postane odvisna tudi od slednje $W_r = W_r(\gamma)$:

$$W_r(\gamma) = W_r(\infty) + \{1/[W_r(0) - W_r(\infty)] + \gamma/3RT\}^{-1} \tag{3}$$

kjer sta $W_r(0)$ in $W_r(\infty)$ za dano sekundarno mrežo od deformacije neodvisni konstanti s pričakovanimi vrednostmi v območju, značilnem za energije sekundarnih interakcij.

Enačbi (1) in (2) napovedujeta asimptotično deformacijsko pojemanje strižnih modulov proti ničli, namesto proti nizkima, vendar končnima vrednostima $G'(\infty)$ in $G''(\infty)$. Strogo vzeto bi bilo to treba upoštevati, v resnici pa je nebitveno, ker sta ti vrednosti zelo majhni in praviloma doseženi zunaj merilnega območja praktičnega pomena.

2.2 Vpliv temperature

Pri dani temperaturi sekundarne vezi nastajajo in razpadajo v dinamičnem ravnovesju, tako da njihova povprečna gostota ostane konstantna. S spremembo temperature se gostota ustali pri drugi vrednosti, nižji, če je temperatura višja, saj je med spremembo zaradi močnejšega termičnega gibanja molekul razpad vezi verjetnejši od nastanka. Za takšno dogajanje statistična mehanika napoveduje termično aktivacijsko temperaturno odvisnost gostote vezi $n(T)$ Arrheniusove oblike: $n(T) \propto \exp(E_a/RT)$, kjer je E_a aktivacijska energija za toplotni razpad sekundarne mreže.

Po drugi strani teorija gumene prožnosti napoveduje premo sorazmernost prožnostnega modula z gostoto vezi in temperaturo⁶ $G' \propto nT$. Z upoštevanjem $n(T)$ za temperaturno odvisnost modula izhaja⁴:

$$G'(T) \propto T \exp(E_a/RT) \tag{4}$$

Izkaže se, da ta zveza drži z visoko natančnostjo. Vrednosti aktivacijske energije za toplotni razpad mreže E_a so prav tako v območju, značilnem za energije sekundarnih interakcij. Podobna temperaturna odvisnost velja tudi za G'' , le da ima aktivacijska energija zaradi notranjega trenja nekoliko drugačno vrednost.

2.3 Vpliv vsebnosti polnila

Glina kot nanopolnilo v elastomeru deluje ojačevalno, tako zaradi nastanka sekundarnih vezi kot tudi zaradi povečanega notranjega trenja. Delovanje je obenem toplotno stabilizacijsko, saj vezi omejujejo molekulsko gibljivost. Podrobna analiza pokaže, da je za ne prevelike koncentracije polnila ojačevalni učinek, izražen z odvisnostjo dinamičnega prožnostnega modula kompozita od volumenskega deleža gline ϕ_v , naslednji⁴:

$$G'(\phi_v) \approx G'(0) \exp(\kappa \phi_v) \tag{5}$$

kjer je κ snovna konstanta, značilna za sistem elastomer/nanopolnilo.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Eksperimentalni del zajema pripravo vzorcev nanokompozitov in merjenje dinamičnih mehaničnih funkcij v različnih odvisnostih.

3.1 Snovi in priprava vzorcev

Vzorci so bili pripravljani z mešanjem elastomerne taline z organsko modificirano montmorillonitno glino in premreževalnim sistemom v gnetilnem mešalniku (Brabender Plastograph) 10 min ob začetni temperaturi glave mešalnika 60 °C in hitrosti 60 r/min, pri čemer so bile uporabljene naslednje snovi:

- naravni kavčuk SMR 10 z viskoznostjo po Mooneyu (ML (1+4) 100 °C) 89
- kemijsko modificirana montmorillonitna glina (Dellite 67G)
- nemodificirana glina (Dellite LVF)
- premreževalni sistem (žveplo, cinkov oksid, stearinska kislina, TBBS)

Tako so bili narejeni kompoziti z 10, 25 in 35 masnimi deli gline na 100 delov kavčuka, količinska sestava premreževalnega sistema pa je bila v skladu s standardom ISO 1659. Za odpravo morebitnih notranjih napetosti, nastalih med mešanjem, so vzorci počivali najmanj 24 h pred preskušanjem.

3.2 Merjenje

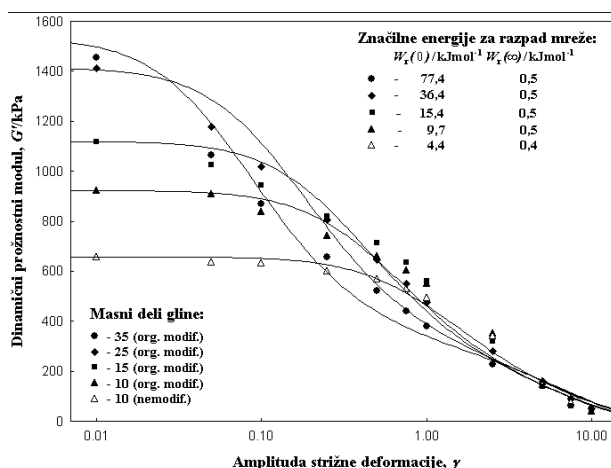
Merjenje dinamičnih mehaničnih funkcij je bilo izvedeno z instrumentom Rubber Process Analyser RPA 2000 (Alpha Technologies) v območju amplitud strižne deformacije 0,01–10 ter v temperaturnem območju 40–100 °C, vse pri frekvenci 0,3 Hz. Ta frekvenca je dovolj nizka, da lahko med meritvijo molekularni deli med topološko sosednjimi vezmi nemoteno spreminjajo svoje konformacije, s čimer je zagotovljena varnost pred neželenimi pojavi, na primer elastičnim izbruhom⁸.

Predhodno premreženje (vulkanizacija) vzorcev je bilo izvedeno z istim instrumentom pri temperaturi 160 °C v trajanju do dosega 90-odstotne stopnje premreženja (t_{90}).

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

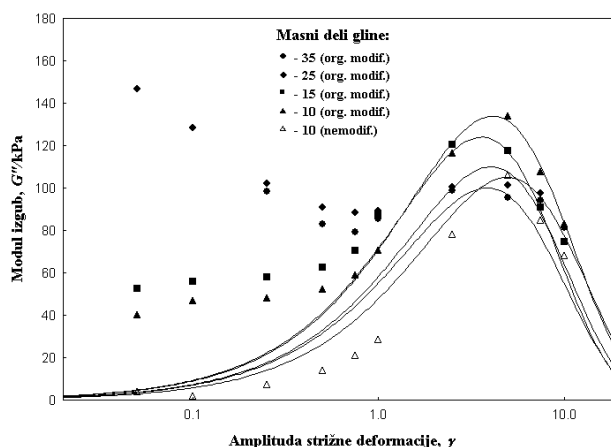
4.1 Vpliv deformacije

Na slikah 2 in 3 sta prikazani dinamični mehanični funkciji $G'(\gamma)$ in $G''(\gamma)$ kovalentno premreženih nanokompozitov z različnimi vsebnostmi gline, pri čemer so točke dobljene eksperimentalno, krivulje pa so izračunane z enačbama (1) in (2). Razmeroma dobro ujemanje modela z eksperimentom je doseženo v primeru $G'(\gamma)$, ujemanje $G''(\gamma)$ pa je slabše, in pri nizkih deformacijah ga sploh ni. Razlog je v tem, da model ne zajema notranjega trenja, ki je pri nizkih deformacijah znatno, pri visokih pa se manjša. Zaradi tega je ujemanje izračunane $G''(\gamma)$ z izmerjenim nekoliko boljše pri višjih deformacijah.



Slika 2: Deformacijska odvisnost dinamičnega prožnostnega modula elastomernih nanokompozitov z različnimi vsebnostmi gline pri frekvenci 0,3 Hz in temperaturi 40 °C

Figure 2: Deformational dependence of storage modulus for elastomeric nanocomposites of different clay contents at frequency of 0.3 Hz and temperature of 40 °C



Slika 3: Deformacijska odvisnost modula izgub elastomernih nanokompozitov z različnimi vsebnostmi gline pri frekvenci 0,3 Hz in temperaturi 40 °C

Figure 3: Deformational dependence of loss modulus for elastomeric nanocomposites of different clay contents at frequency of 0.3 Hz and temperature of 40 °C

S slike 2 je razviden močan vpliv vsebnosti gline na $G'(\gamma)$ pri nizkih deformacijah. Poleg ojačevalnega učinka, ki je sicer eksplicitno opisan z enačbo (5), je opazno hitrejše pojanje G' pri deformiranju kompozitov z višjimi vsebnostmi gline. To je posledica gostejše sekundarne mreže, v kateri je povprečna razdalja med vezmi krajša, porazdelitev razdalj pa ožja kot pri redkejših mrežah. Zato začne gostejša mreža razpadati pri nižjih deformacijah in hitreje. To se izraža tudi v velikostih za mehanični razpad značilnih energij $W_r(0)$ (slika 2). Odvisnost od vsebnosti gline pa se z naraščajočo deformacijo manjša in pri velikih deformacijah popolnoma izgine. To je razumljivo, saj je v tem deformacijskem stanju mreža praktično porušena in

nizke vrednosti značilne energije $W_r(\infty)$ so za različne vsebnosti glin enake.

Z vidika aktivnih polnil v elastomerih so nekoliko presenetljivi poteki $G''(\gamma)$, predvsem vrednosti $G''(\gamma_{\max})$, glede na vsebnost glin. Pri kompozitih s sajami ali siliko $G''(\gamma_{\max})$ z vsebnostjo narašča, tako zaradi razpada vezi kot zaradi notranjega trenja. Pri kompozitih z organsko modificirano glino pa velike gostote nastalih sekundarnih vezi očitno tako omejuje notranje trenje, da so $G''(\gamma_{\max})$ kompozitov z večjimi vsebnostmi glin, kljub obsežnejšemu deformacijskemu razpadanju vezi in s tem ustrezni energijski disipaciji, nižji od $G''(\gamma_{\max})$ manjših vsebnosti. Takšno vedenje je še ena reološka posebnost elastomernih nanokompozitov.

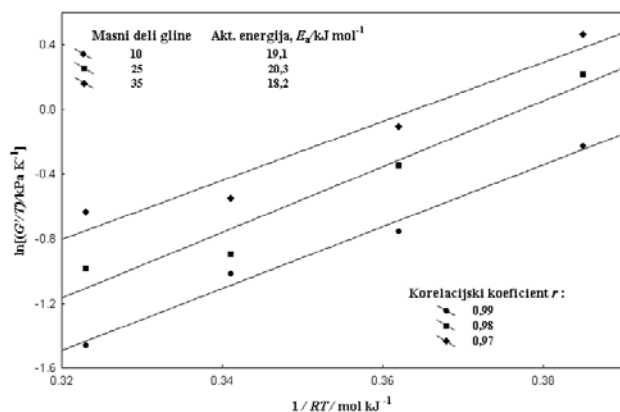
4.2 Vpliv temperature

Na **sliki 4** je predstavljena temperaturna odvisnost dinamičnega prožnostnega modula elastomernih kompozitov z različnimi vsebnostmi glin. Glede na sorazmerje (4) je odvisnost podana v obliki $\ln[G'(T)/T]$ kot funkcija $1/RT$, pri čemer so za G' vzete začetne deformacijske vrednosti, tj. pri $\gamma = 0$.

Kot prikazuje slika, je eksperimentalno ujemanje s sorazmerjem (4) dobro, z visoko korelacijo. Aktivacijske energije, podane na sliki, so v značilnem območju energij vezi van der Waalove vrste, dobro ujemanje pa obenem potrjuje napoved, da je toplotna porušitev sekundarne mreže termično aktiviran proces. Pri tem podobne vrednosti aktivacijske energije za kompozite različnih vsebnosti glin pomenijo, da vsebnost nanopolnila bistveno ne vpliva na kinetiko toplotnega razpada.

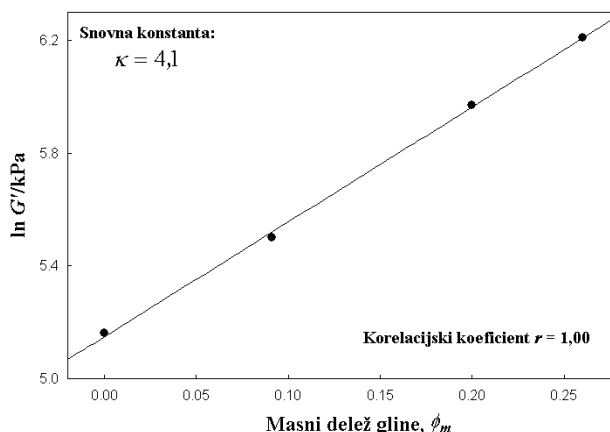
4.3 Vpliv vsebnosti polnila

Ojačevalni učinek glin v elastomeru je podan v obliki eksponentne odvisnosti dinamičnega prožnostnega



Slika 4: Temperaturna odvisnost dinamičnega prožnostnega modula elastomernih kompozitov z različnimi vsebnostmi glin pri amplitudi deformacije nič in frekvenci 0,3 Hz

Figure 4: Temperature dependence of storage modulus for elastomeric composites of different clay contents at zero strain amplitude and frequency of 0.3 Hz



Slika 5: Odvisnost dinamičnega prožnostnega modula elastomernih kompozitov od vsebnosti glin pri amplitudi deformacije nič in frekvenci 0,3 Hz

Figure 5: Dependence of storage modulus for elastomeric composites on clay content at zero strain amplitude and frequency of 0.3 Hz

modula G' od volumenskega deleža glin ϕ_v z enačbo (5). V sistemih elastomer/polnilo je volumenske deleže polnila težko določiti z merjenjem, enostavno pa jih je izračunati z masnim deležem ϕ_m in gostoto. Vendar, ker se gostote kompozitov z različnimi vsebnostmi glin med seboj le malo razlikujejo, je razlika med ϕ_v in ϕ_m dovolj majhna, da je ϕ_v možno nadomestiti z ϕ_m . Zato je na **sliki 5** odvisnost G' (vrednosti pri $\gamma = 0$) od vsebnosti glin podana kar z napovedano (z enačbo 5) linearno zvezo $\ln G' - \phi_m$, pri čemer naklon podaja za dan sistem elastomer/glina značilno konstanto κ .

S slike je razvidno, da je napoved potrjena z visoko korelacijo, kar je dodatni pokazatelj ustreznosti modela za obravnavo reoloških lastnosti mrež s sekundarno vezavo.

5 SKLEP

Način reološkega preučevanja nanokompozitov elastomer/glina z dinamičnimi mehaničnimi funkcijama, tj. z dinamičnim prožnostnim modulom in modulom izgub, se je pokazal kot primeren. Vsaka sprememba v sekundarni tridimenzionalni mreži, ki jo z van der Waalovo vezavo glin ustvarja z elastomernimi molekulami in ki je glavni nosilec obremenitev nanokompozita, se izraža v vedenju dinamičnih funkcij, kar je eksperimentalno možno učinkovito spremljati.

Za razumevanje dogajanja na nanoravni je pri tem prav tako učinkovita uporaba teoretičnega modela deformacijskega in toplotnega razpada sekundarnih mrež v elastomernih sistemih z nanopolnilom, saj razmeroma dobro ujemanje njegovih napovedi z izmerjenimi dinamičnimi mehaničnimi funkcijami, posebno v primeru dinamičnega prožnostnega modula, potrjuje ne le obstoj takšnih mrež, temveč tudi verodostojnost samega modela. Vsekakor pa je ob tem najpomembnejše, da model, sprejet z navedenimi pokazatelji kot prepričljiv, omogoča zanesljivo določitev dveh energij, ki kvanti-

tativno označujeta sekundarne mreže: značilne energije za mehanični razpad in aktivacijske energije za toplotno porušitev mreže. Njune vrednosti so v območju, značilnem za energije sekundarnih interakcij.

Končno, izkazalo se je, da je z uporabljenim modelom možna tudi kvantitativna karakterizacija tovrstnih nanokompozitov z ozirom na vsebnost gline, kar lahko neposredno koristi pri načrtovanju uporabe.

6 LITERATURA

- ¹R. Krishnamoorti, A. S. Silva in Polymer-clay nanocomposites (T. J. Pinnavaia and G. W. Beall Eds.), Wiley, New York, 2000, Chap. 15
- ²L. H. Sperling, Introduction to physical polymer science, Wiley, New York, 2006, Chap. 13.
- ³Z. Susteric et al., Acta Chim. Slov. 46 (1999), 69
- ⁴Z. Susteric, I. Dimitrievski, Int. J. Polym. Materials 52 (2003), 527
- ⁵D. Frenkel in Soft and fragile matter (M. E. Cates, M. R. Evans Eds.), SUSSP Publications and Institute of Physics Publishing, Edinburg, London, 2000, 115
- ⁶I. M. Ward, J. Sweeney, An introduction to the mechanical properties of solid polymers, Wiley, New York, 2004, Chap. 3
- ⁷C. W. Macosco, Rheology: principles, measurements and applications, Wiley, New York, 1994, Chap. 1
- ⁸M. Kralj Novak et al., Kovine zlit. tehnol. 29 (1995), 251