

LUDWIK DOMKA*, ZENON FOLTYNOWICZ**, WŁODZIMIERZ URBANIAK*,
KRZYSZTOF WIENSKOWSKI**

MODYFIKOWANE KAOLINY - NAPEŁNIACZE PCW

W pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem modyfikowanych kaolinów w PCW. Wykorzystano w tym celu kaolin krajowy ze złoża Maria III. Do modyfikacji zastosowano aminosilany z grupy silanowych związków wiążących. Wykazano wyraźny wpływ użytych silanów na parametry fizykochemiczne kaolinu, szczególnie przy dodatkowej modyfikacji silanów acetyloacetonem. Modyfikowane kaoliny wyraźnie poprawiają wytrzymałość PCW, szczególnie przy 10 i 15% zawartości w mieszaninie kaolinów modyfikowanych silanami (przede wszystkim poprawie ulega wydłużenie względne PCW).

Słowa kluczowe: kaolin, chemiczna modyfikacja powierzchni, PCW

WPROWADZENIE

Kaoliny jako napełniacze wzmacniające są to środki pomocnicze pochodzenia naturalnego, które po wprowadzeniu do matrycy polimerowej tworzą kompozyty o polepszonych właściwościach fizyko mechanicznych. Zastosowanie kaolinów wpływa na poprawę parametrów wytrzymałościowych mieszanek polimerowych, takich jak udarność, wydłużenie względne, wytrzymałość na zerwanie oraz właściwości użytkowe (odporność na światło, suchy dotyk powierzchni, zmniejszenie palności, poprawa przetwarzalności). Uzyskane parametry eksploatacyjne w dużym stopniu uzależnione są od oddziaływań pomiędzy napełniaczem a polimerem, które limitowane są naturą powierzchni napełniacza (Domka 1983, 1990, 1994). Dla zwiększenia wzajemnych oddziaływań w napełnianych układach powierzchnię napełniaczy poddaje się modyfikacji substancjami zwiększającymi to oddziaływanie - tzw. promotorami adhezji, najczęściej związkami krzemooorganicznymi (Mittal 1992).

Aktywność napełniaczy kaolinowych zależy od wielkości powierzchni właściwej, stopnia dyspersji w ośrodku elastomerowym, oddziaływań napełniacz-polimer oraz

* Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

** Katedra Towaroznawstwa Artykułów Przemysłowych, Wydział Towaroznawstwa, Akademia Ekonomiczna, al. Niepodległości 10, 60-967 Poznań

napełniacz-napełniacz (Pluedemmann 1974). Silne oddziaływania między poszczególnymi cząstkami np. typu wiązań wodorowych mogą być przyczyną tworzenia w ośrodku elastomerowym własnej sieci przestrzennej napełniacza czyli „struktury”. Właściwości adsorpcyjne kaolinów zależą przede wszystkim od ilości grup silanowych lub aluminowych na ich powierzchni. Kaoliny stosowane w przetwórstwie PCW powinny spełniać takie wymagania jak: całkowita obojętność chemiczna w stosunku do tworzywa i stosowanych środków pomocniczych, termostabilność, zdolność do szybkiej dyspersji w tworzywie, niska zdolność adsorpcji zmiękczaczy, białość i jednorodność. Ponadto powinny możliwie jak najmniej pogarszać własności mechaniczne tworzywa oraz być stosunkowo tanie. Korzyści ekonomiczne wynikające ze stosowania modyfikowanych napełniaczy mineralnych w tworzywach zależą od: ceny polimeru i napełniacza, poziomu zawartości napełniacza i ilości produkowanego tworzywa. W zależności od tych danych zastosowanie modyfikowanych napełniaczy może zwiększyć lub zmniejszyć całkowity koszt tworzywa.

W niniejszych badaniach oparto się głównie na modyfikacji kaolinu silanowymi związkami wiążącymi, syntezowanymi w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM. Dodatkowym bodźcem do wykorzystania tych związków jest fakt pojawienia się ich na polskim rynku (Unisil Tarnów).

W pracy przedstawiona zostanie fizykochemiczna ocena kaolinu surowego i modyfikowanego aminosilanami jako napełniacza PCW.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiały

Badaniom poddano kaolin szlamowany pozyskiwany wyłącznie z rozsypliwego, słabo związanego piaskowca kaolinowego, ze złoża Maria III w Nowogrodzcu koło Bolesławca. Obecnie Kopalnia Surowców Mineralnych „SURMIN-KAOLIN” Spółka Akcyjna specjalizuje się w produkcji kaolinów (roczna produkcja 50 tys. Mg) i wysokogatunkowych itów ceramicznych biało wypalających się (6 tys. Mg itów, 120 tys. Mg piasków). Do badań użyto kaolin przesiany przez sito 0,63 μm .

Skład chemiczny i podstawowe właściwości fizykochemiczne kaolinu przedstawiono w tabeli 1

Do modyfikacji powierzchni kaolinu zastosowano następujące silanowe związki wiążące (firmy Witco oraz Unisil Tarnów):

A-1100 3-aminopropylotrietoksysilan (Witco),

A-1160 N-[3-(trimetoksysililo)propyl]dietylenotriamina (Witco),

U-15 N-[2-(aminoetylo)]-3-aminopropylotrimetoksysilan (Unisil Tarnów),

a także do modyfikacji silanów użyto dodatkowo acetyloaceton uzyskując ketoiminy.

Tab. 1. Skład chemiczny i właściwości fizykochemiczne surowego kaolinu ze złoża Maria III

Tab. 1. Chemical composition and physicochemical properties of raw kaolin from Maria III deposit

Składnik / parametr	Wartości
SiO ₂ [%]	48,52
Al ₂ O ₃ [%]	37,31
CaO [%]	0,33
Fe ₂ O ₃ [%]	1,50
H ₂ O [%]	1,0
pH roztworu wodnego	6,0
ciężar właściwy [g/cm ³]	2,6
powierzchnia właściwa [m ² /g]	12,6
średnia wielkość cząstek [μm]	0,6
absorpcja wody [g/100g]	60,0
absorpcja oleju parafinowego [g/100g]	72,0

Metody

Modyfikację przeprowadzono w różnych warunkach doświadczalnych zmieniając silany, oraz ich ilości (1 i 3 cz. wag. silanu na 100 cz. wag. kaolinu). Modyfikację powierzchni zrealizowano kosztem grup silanolowych (lub aluminolowych) obecnych na powierzchni kaolinu. Istotną sprawę stanowi dobór ilości roztworu związku modyfikującego w stosunku do ilości kaolinu. Przyjęto, że modyfikację prowadzi się wyłącznie przez powierzchniowe zwilżanie kaolinu do momentu uzyskania jednorodnej zwilżonej masy (około 150 cm³ roztworu związku modyfikującego na 1 kg kaolinu) (DOMKA 1983). Silany rozpuszczono w odpowiedniej ilości mieszaniny woda-metanol (1:4 objętości), w ten sposób aby nastąpiło powierzchniowe zwilżenie kaolinu. Dodatek wody okazał się niezbędny do hydrolizy grup alkoksylowych w cząsteczce silanu. Modyfikację przeprowadzono w kolbie kulistej o pojemności 1 dm³ w wyparce w czasie 3 godzin zmieniając temperaturę procesu od 20 do 90°C. Następnie zmodyfikowany kaolin suszono w temperaturze 100°C. Wysuszony kaolin rozdrabniano w młynku i przesiewano przez sito 0,63 μm. Zawartość cząstek gruboziarnistych uniemożliwia użycie kaolinu jako średnioaktywnego wypełniacza. W szczególności gruboziarniste zanieczyszczenia powodują obniżenie wartości wytrzymałościowych mieszanek, pękanie tworzywa PCW podczas zginania itp.

Silan i acetyloaceton mieszano w benzenie w ten sposób aby produkt reakcji tworzył z benzenem mieszaninę o stężeniu 50% wag. Ubocznym produktem reakcji była woda. Powstały azeotrop woda-benzen oddestylowano, a z mieszaniny odzyskiwano benzen.

Ocenę modyfikowanych kaolinów prowadzono następującymi metodami: analiza elementarna, badania mikroskopowo-elektronowe, badania derywatograficzne oraz chłonności plastyfikatora przez określoną masę kaolinu. Przeprowadzono badania aplikacyjne modyfikowanych kaolinów w PCW oraz podstawowe badania parametrów wytrzymałościowych napelnionego PCW. Sporządzono pasty PCW napelnione modyfikowanym kaolinem (w ilościach 5, 10 i 15% kaolinu) oraz próbki kontrolne zawierające niemodyfikowany, wysuszony kaolin w tych samych ilościach. Pasty sporządzono za pomocą homogenizatora, wkraplając plastyfikator (ftalan dioktylu) do naczynia zawierającego mieszaninę kaolinu z PCW. Mieszanie prowadzono na zimno aż do uzyskania jednolitej konsystencji. Pasta zawierała 40% wag. plastyfikatora. W wyniku wytłaczania otrzymano taśmy plastyfikowanego PCW, które klimatyzowano przez 48 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie pocięto na odcinki o długości 10 cm przeznaczone do badań wytrzymałościowych.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań przedstawiono w tabelach (2-4). W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań analizy elementarnej modyfikowanego kaolinu silanem A-1100 również w obecności acetyloacetonu.

Tab. 2. Analiza elementarna modyfikowanych kaolinów

Tab. 2. Elementary analysis of modified kaolins

typ promotora adhezji	% wag. C	% wag. H	% wag. N
kaolin niemodyfikowany	0,09	1,228	0,012
kaolin modyfikowany			
(+ 1 cz. A-1100)	0,1235	1,220	0,03
(+ 1 cz. A-1100 + acetyloaceton)	0,1465	1,293	0,04
(+ 3 cz. A-1100)	0,1615	1,257	0,075
(+ 3 cz. A-1100 + acetyloaceton)	0,1985	1,293	0,009

Analiza elementarna próbek kaolinu modyfikowanego silanem A-1100 oraz porównanie jej wyników z próbą kontrolną pozwala stwierdzić zmianę w składzie próbki. Widoczne jest zwiększenie zawartości węgla oraz azotu, co świadczy o naniesieniu silanu na powierzchnię. Zawartość wodoru nie różni się w sposób zasadniczy od próby kontrolnej. Może to być spowodowane obecnością wody w mikroporach kaolinu niemodyfikowanego i niecałkowitym jej usunięciem w procesie suszenia.

W tabeli 3 podano charakterystyczne wartości pików derywatograficznych uzyskane po modyfikacji powierzchni kaolinu różnymi silanami w ilości 1-3 części wagowych. Badania derywatograficzne próbek kaolinu (tabela 3) modyfikowanego

silanami A-1100, A-1160 i U-15 nie wykazały znaczących różnic między badanymi próbkami.

Tab. 3. Analiza derywatograficzna modyfikowanych kaolinów

Tab. 3. Thermographic analysis of modified kaolins

Typ promotora adhezji	Pik temperaturowy [°C]
A-1110 1%	524,09
A-1100 1% + acetyloaceton	532,56
A-1100 3%	536,15
A-1100 3% + acetyloaceton	528,56
A-1160 1%	528,26
A-1160 1% + acetyloaceton	527,86
A-1100 3%	507,59
A-1100 3% + acetyloaceton	523,00
U-15 1%	512,52
U-15 1% + acetyloaceton	504,11
U-15 3%	522,95
U-15 3% + acetyloaceton	520,16
kaolin niemodyfikowany	524,18

Dane w niewielki sposób odbiegają od wartości próby kontrolnej (kaolin niemodyfikowany). Utwierdza to w przekonaniu o tym, że wprowadzone promotory adhezji nie wywołują zmian fazowych.

W tabeli 4 scharakteryzowano wyniki badań wykonanych przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego.

Tab. 4. Charakterystyka badań mikroskopowo-elektronowych kaolinów

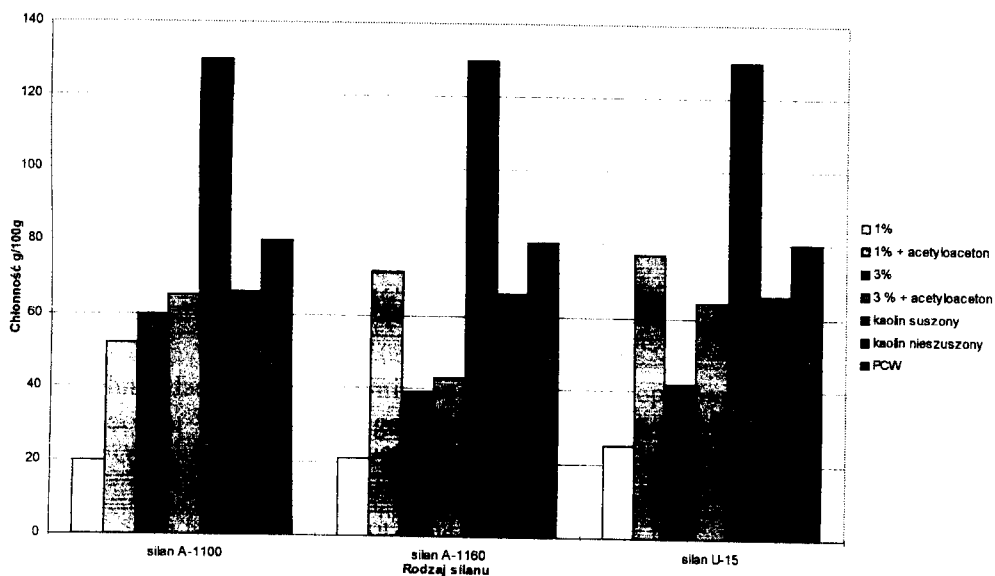
Tab. 4. Characterization of microscopic investigation of kaolins

Próbka	Wielkość cząstek [μm]	Średnia wielkość cząstek [μm]
kaolin po mikronizacji	0,2 - 1	0,6
kaolin Maria III	1,0 - 10	3,0
kaolin modyfikowany		
1 cz. wag. A-1100	0,2 - 1,0	0,6
1 cz. wag. A-1100 + acetyloaceton	0,2 - 1,5	1,0
3 cz. wag. A-1100	0,2 - 1,0	0,8
3 cz. wag. A-1100 + acetyloaceton	0,2 - 1,5	1,0

Badania mikroskopowo-elektronowe kaolinu modyfikowanego i niemodyfikowanego różnymi związkami proadhezyjnymi dowiodły, że wszystkie próbki, oprócz znacznej ilości fazy drobnokrystalicznej, zawierają pewną ilość dużych kryształów (powyżej 1 μm). Fakt ten wpływa na obniżenie parametrów wytrzymałościowych próbek PCW. Modyfikowana powierzchnia kaolinu w zasadzie nie zmienia wielkości

powierzchni właściwej, przyczynia się natomiast do poprawy morfologii jego cząstek. Próbkę kaolinu modyfikowanego silanem A-1100 poddano badaniom za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Na mikrofotografiach elektronowych dominuje heksagonalna forma cząstek kaolinu o gładkiej powierzchni. Można zauważyć silną tendencję do tworzenia aglomeratów w przypadku próbek (A-1100 1% i 3% + acetyloaceton). Próbkę niemodyfikowaną acetyloacetonem wykazują mniejszą tendencję do aglomeracji niż próbki kaolinu modyfikowanego acetyloacetonem.

Na rys. 1 przedstawiono wyniki badań nad chłonnością plastyfikatora przez zmodyfikowaną powierzchnię kaolinu [g/100g].



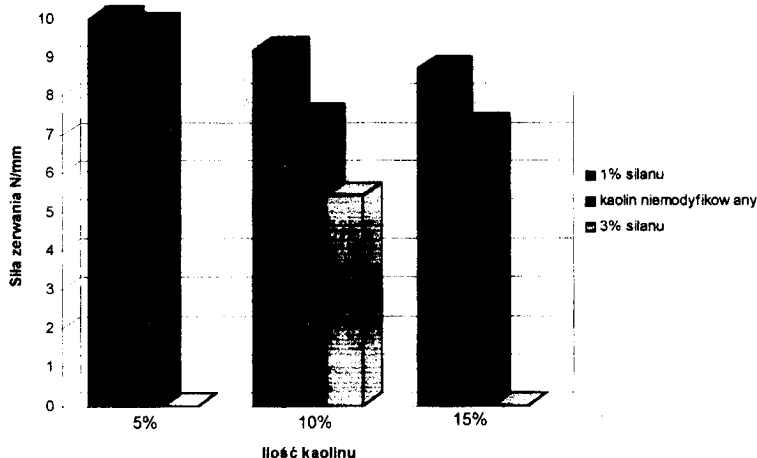
Rys. 1. Chłonność plastyfikatora przez kaolin [g/100g]

Fig. 1. Absorbency of plasticizer by kaolin

Kolejną metodą oceny modyfikacji powierzchni było badanie chłonności plastyfikatora (rys. 1). Plastyfikator ftalan dibutyłu stosowany do oceny chłonności jest substancją o charakterze hydrofobowym. Kaolin dzięki obecności grup OH na powierzchni jest substancją o charakterze hydrofilowym. Posiada również pewną ilość wody (około 18%), którą można usunąć w procesie suszenia. W badaniach jako odnośników użyto kaolinu suszonego i niesuszonego. Kaolin suszony wykazuje większą chłonność plastyfikatora dzięki usunięciu wody blokującej jego mikropory. Porównując wyniki badań można wnioskować, że każdy rodzaj modyfikacji powierzchni silanem spowodował spadek chłonności plastyfikatora. Jest to wywołane osadzaniem substancji modyfikującej w mikroporach kaolinu i ich blokowaniu oraz zmianie natury powierzchni. Przyłączenie cząsteczek acetyloacetonu do grup aminowych silanów podwyższa chłonność w stosunku do tych samych stężeń silanów

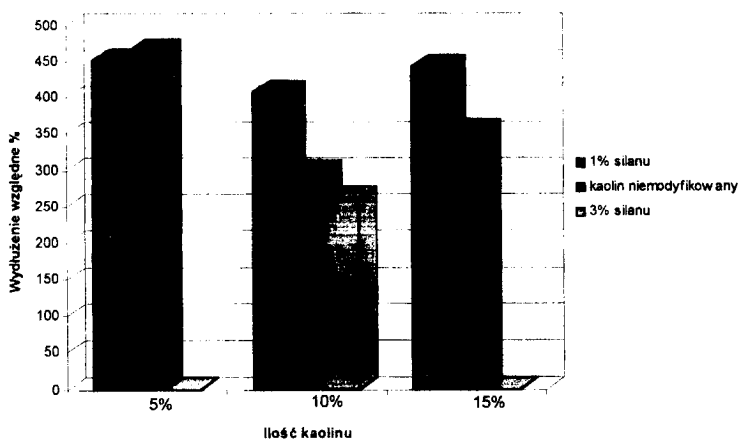
bez acetylosilanu. Može to być spowodowane większym powinowactwem przyłączonych cząsteczek acetyloacetonu niż grup $-NH_2$ do plastyfikatora.

Na rysunkach 2-5 przedstawiono zmiany podstawowych parametrów fizyko-mechanicznych napelnicznych PCW w zależności od stopnia modyfikacji kaolinu.



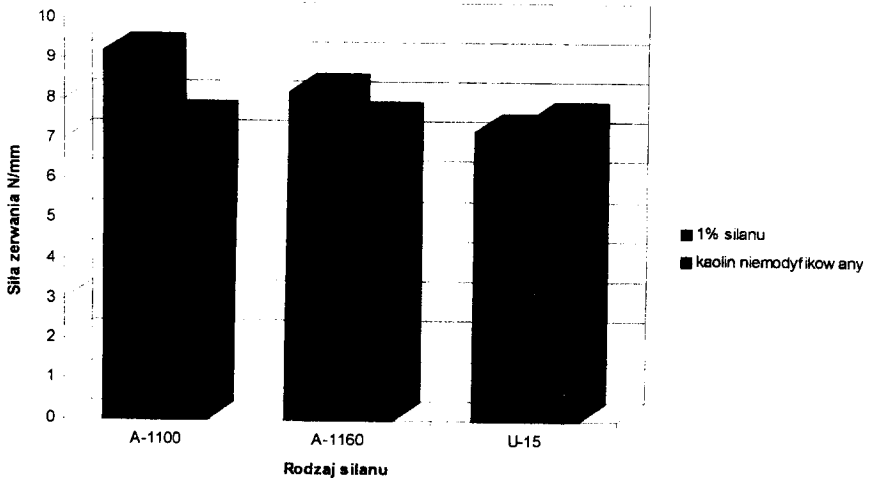
Rys. 2. Siła zerwania dla próbek PCW zawierających 5%, 10% i 15% kaolinu modyfikowanego silanem A-1100

Fig. 2. Rupture force for PCV samples containing 5, 10 and 15% of kaolin modifying by silane A-1100



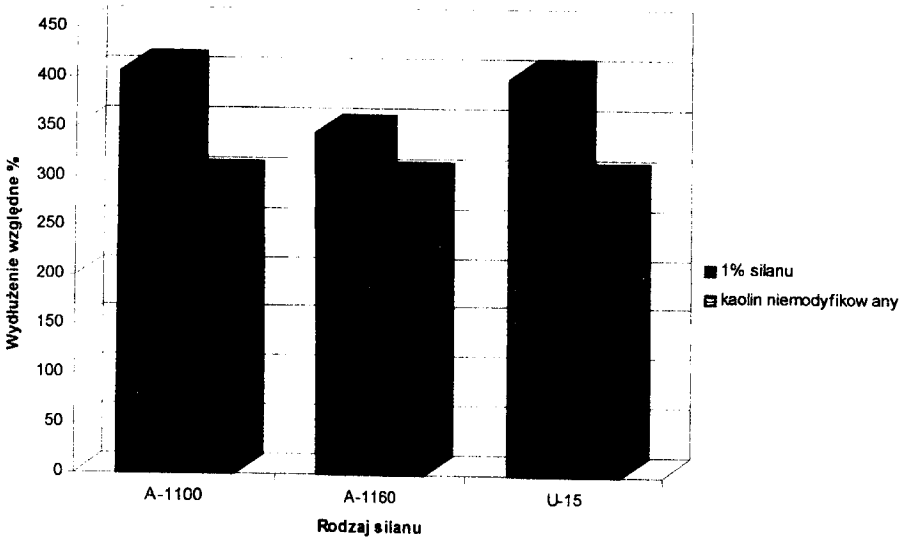
Rys. 3. Wydłużenie względne próbek PCW zawierających 5%, 10% i 15% kaolinu modyfikowanego silanem A-1100

Fig. 3. Plastic deformation of PCV samples containing 5, 10 and 15% of kaolin modifying by silane A-1100



Rys. 4. Siła zerwania dla próbek PCW zawierających 10% kaolinu modyfikowanego silanami A-1100, A-1160, U-15

Fig. 4. Repture force for PCV samples containing 10% of kaolin modifying by A-1100, A-1169 and U-15 silanes



Rys. 5. Wydluzenie względne próbek PCW zawierających 10% kaolinu modyfikowanego silanami A-1100, A-12160, U-15

Fig. 5. Plastic deformation of PCV samples containing 10% of kaolin modifying by A-1100, A-1160 and U-15 silanes

Badania próbek wykazały, że w przypadku kaolinu modyfikowanego silanem A-1100 nie zaobserwowano istotnych różnic w wydłużeniu względnym próbek w stosunku do próby kontrolnej. Próbki zawierające kaolin modyfikowany silanem A-1100 i U-15 wykazują większe wydłużenie względne niż próba kontrolna oraz próba modyfikowana silanem A-1160. Nie ma różnicy w wydłużeniu próbek z kaolinem modyfikowanym A-1100 i A-1100 + acetyloaceton.

W przypadku badania siły zerwania nie zaobserwowano istotnych różnic wartości dla silanów A-1100 i U-15. Większe różnice wartości występują w przypadku silanu A-1100, przy czym modyfikacja acetyloacetonem zwiększa siłę zerwania w porównaniu z próbą zawierającą kaolin modyfikowany tylko samym silanem.

Podsumowując wyniki badań wytrzymałościowych można stwierdzić, że prawdopodobnie wpływ na ich wartość może mieć wielkość cząsteczki modyfikującej, optymalna ilość grup aktywnych, ewentualnie inne nieznanne czynniki.

Większą wartość wydłużenia względnego dla próbek PCW zawierających 10% i 15% kaolinu niż dla próbek zawierających 5% kaolinu modyfikowanego można tłumaczyć większą plastyfikacją PCW. Większa ilość modyfikowanego kaolinu w mieszance pozwala danej ilości PCW pochłonąć znaczną ilość plastyfiaktora, co skutkuje wzrostem wartości wydłużenia względnego.

Siła zerwania dla powyższych próbek jest największa w przypadku 10% zawartości modyfikowanego kaolinu w PCW. Przy porównaniu próbki kontrolnej o 5% zawartości kaolinu modyfikowanego z próbą badaną, dana ilość kaolinu może być zbyt małą aby wychwycić różnice wytrzymałości. Natomiast dla próbki o 15% zawartości kaolinu, jego zawartość może być zbyt duża, co może częściowo maskować widoczny efekt wzmacniający modyfikacji. Dla próbek modyfikowanych silanem i silanem z acetyloacetonem w ilości 3% zaobserwowano spadek własności wytrzymałościowych mieszanki. Modyfikowanie silanem w takiej ilości nie powoduje efektywnego wzmocnienia mieszanki, jest też nieekonomiczne.

Stwierdzono, że modyfikacja powierzchni wypełniacza zwiększa wytrzymałość wyrobu. Najlepsze efekty uzyskano stosując 1% silanu i 10% wypełniacza.

Związanie z powierzchnią grup ketoiminowych (w wyniku obróbki acetyloacetonem) w większości badanych przypadków zwiększa wytrzymałość wyrobów w porównaniu z modyfikacją grupami aminowymi.

Zaobserwowano, że modyfikując powierzchnię aminosilanem i acetyloacetnem oraz jego pochodnymi można w pewnym zakresie regulować wchłanianie plastyfiaktora przez wypełniacz.

LITERATURA

- DOMKA L., 1983, *Kaoliny jako wypełniacze mieszanek gumowych*, Chemik 36, 65-69
DOMKA L., 1990, *Silane-modified kaolines as fillers in rubber compositions*, J. Adhesion Sci. Technol. 4,1-6

- DOMKA L., 1994, *Modification estimate of kaolin, chalk and precipitated calcium carbonate as plastomer and elastomer fillers*, Colloid Polym. Sci. 272, 1190-1202
- DOMKA L., MARCINIEC B., KRYSZTAFKIEWICZ A., 1983, *Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych*, Pat. PRL 115671
- MITTAL K.L., 1992, *Silane and Other Coupling Agents*, Utrecht, VSP
- PLUEDEMANN E.P., 1974, *Interfaces in Polymer Composites*, New York, Academic Press.

Domka L., Foltyniowicz Z., Urbaniak W., Wienskowski K., Modified kaolins - fillers of PVC, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 23-32, (Polish text)

Results of studies of the application of modified kaolins to PVC were presented. Polish kaolin from deposit Maria III was used for this purpose. The modification was performed by using aminosilanes of the silane coupling agent group. A clear effect of the silanes on physicochemical parameters of kaolin, especially after an additional modification of silanes with acetylacetone, was proved. The modified kaolins clearly improve unit elongation, particularly in the presence of 10 and 15% of silane-modified kaolins in the mixture.