

Ludwik DOMKA*, Bogdan MARCINIEC**

MODYFIKOWANE KAOLINY ZE ZŁOŻA TUROSZOWSKIEGO JAKO NAPEŁNIACZE ELASTOMERÓW

Podano wyniki badań nowego kaolinu pochodzącego ze złoża zalegającego pod pokładem węgla brunatnego w Turoszowie. Wykonano podstawowe analizy chemiczne i fizykochemiczne tego kaolinu. Oczyszczone na drodze suchej kaoliny poddano powierzchniowej modyfikacji przy użyciu silanowych czynników proadhezyjnych. Otrzymane napełniacze kaolinowe testowano w mieszankach kauczukowych oraz w poliuretanach. Kaoliny ze złoża turoszowskiego porównywano z powszechnie stosowanymi w Polsce kaolinami z Niecki Bolesławieckiej.

1. WSTĘP

Kaolin należy do najtańszych napełniaczy mieszanek gumowych, dlatego jest chętnie i powszechnie stosowany w przemyśle gumowym. W mieszankach gumowych kaolin spełnia jednak nie tylko funkcję napełniacza obniżającego cenę wyrobów, ale ma również szereg właściwości, które wyróżniają go spośród innych napełniaczy i czynią niezastąpionym w odniesieniu do wielu mieszanek (Domka, 1990). Do takich cech należy zaliczyć jego jasną barwę, stosunkowo małą gęstość, odporność na rozcieńczone kwasy i zasady, działanie usztywniające i wzmacniające w mieszankach gumowych i nadawanie gumie odporności na ścieranie (Domka, 1983).

Błaszczkowaty kształt cząstek kaolinitu zawartego w kaolinie ma charakterystyczny wpływ na własności surowych mieszanek gumowych. W wyniku działania sił zgniatających na mieszanekę podczas jej walcowania, kalandrowania lub wytłaczania, układ cząstek kaolinu w mieszanke nie jest całkowicie nieuporządkowany, lecz w pewnym stopniu zorientowany. Stąd wynikają dostrzegalne właściwości anizotropowe mieszanek i wulkanizatów. Mieszanki gumowe w stanie surowym odznaczają się stałością zachowania kształtów, są jednak suche w dotyku, a wulkanizaty z nich otrzymane stosunkowo mało elastyczne. Kaolin może być przyczyną wykwitania (zapęcherzenia) surowych mieszanek.

* Zakład Chemii Metalooorganicznej, Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań

Kaolin używany jest w dużych ilościach do wszystkich tanich mieszanek, od których wymaga się odporności na ścieranie, a więc przeznaczonych na takie wyroby, jak np. obcasy zelówek, obuwie, wykładziny podłogowe, bieżniki opon rowerowych i taśm przenośnikowych (Domka, 1983). Usztywniające działanie kaolinu w mieszanke gumowej wykorzystywane jest w produkcji węży, detek, sznurów wytłaczanych, pierścieni. Ze względu na nieszkodliwość dla zdrowia kaolin jest stosowany do wyrobu artykułów sanitarnych, sprzętu domowego, zabawek itp. Odporność kaolinu na kwasy umożliwia stosowanie go do mieszanek ebonitowych, wykładzin antykorozyjnych, niektórych artykułów technicznych i odzieży ochronnej.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały

Badaniom poddano dwa rodzaje kaolinów: kaolin turowski oraz, w celach porównawczych, kaolin stosowany w przemyśle gumowym pochodzący ze złoża bolesławieckiego (oznaczony symbolem KOG-kaolin do gumy) (Domka, 1990). Kaolin turowski wstępnie wzbogacono na sucho. Kaolin poddawano mieleniu w młynach wyposażonych w separatory powietrzne w celu usunięcia krzemionki i zanieczyszczeń gruboziarnistych. Następnie kaolin przesiewano przez sito 0,3 μm .

Do modyfikacji powierzchni kaolinów zastosowano następujące związki proadhezyjne firmy Union Carbide (Krysztafkiewicz, 1989): A-189- γ -merkaptopropylotrimetoksylsilan, A-174- γ -metakryloksypropylotrimetoksylsilan, A-1120-N- β -(aminoetylo)- γ -aminopropylotrimetoksylsilan-(aminosilan) oraz syntezowane w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej silany zawierające siarkę: odpowiedniki Si-69 firmy Degussa - tetrasiarczek bis-3-trietoksylilopropylu (tetra-siarczek) i A-189 Union Carbide, których produkcja jest wdrażana aktualnie w firmie polskiej - Unisil: γ -merkaptopropylotrimetoksylsilan-(merkaptosilan I) γ -merkaptopropylotrietoksylsilan-(merka-tosilan II).

2.2. Opis badań

Kaoliny użyte do badań przesiano przez sito o średnicy oczek 63 μm . Zawartość cząstek gruboziarnistych uniemożliwia użycie kaolinu jako napełniacza do mieszanek gumowych o dobrej jakości. W szczególności gruboziarniste zanieczyszczenia powodują obniżenie wytrzymałości gumy na rozciąganie, pękanie podczas zginania, a także trudności natury

technicznej, jak np. tępienie noży i wykrojników, niszczenie dysz wytłaczarek, ścian wewnętrznych mieszarek itp. (Kraus, 1965).

Powierzchnię właściwą kaolinów wyznaczano metodą chromatograficzną (Paryjczak, 1975) z zachowaniem następujących parametrów: nawązka 0,002g, temperatura desorpcji 260°C , ciśnienie podczas desorpcji 10^{-1} mmHg, gaz absorbowany azot, temperatura desorpcji azotu 195°C .

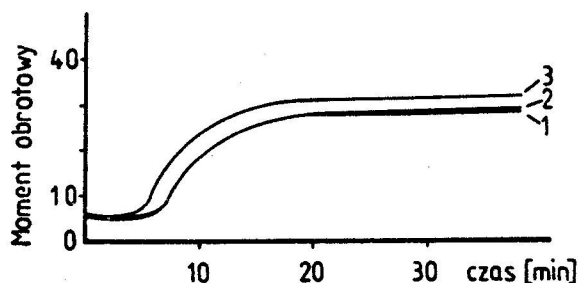
Ciężar nasypowy oznaczono za pomocą wolumetru elektromagnetycznego WE-5. Stopień białości mierzono leukometrycznie z wykorzystaniem świeżo wyprażonego BaSO_4 jako wzorca białości. Oznaczono również chłonność wody, oleju parafinowego i ftalanu dibutyłu przez powierzchnię badanych kaolinów (Katz, 1978).

Prowadzono badania mikroskopowe w celu określenia stopnia rozdrobnienia z podziałem na poszczególne frakcje (Krysztafiewicz, 1981). Strukturę krystaliczną napełniaczy kaolinowych oznaczono metodą dyfraktometryczną. Dyfraktogramy wykonano za pomocą aparatu rentgenowskiego typ TUR, wyposażonego w horyzontalny goniometr.

Do modyfikacji powierzchni kaolinów w skali laboratoryjnej i półtechnicznej zastosowano mieszarkę własnej konstrukcji (Domka, 1982; Domka, 1983). Modyfikację prowadzono przy użyciu od 1 do 3 cz. wag. związków proadhezyjnych na 100 cz. wag. kaolinu. Związki proadhezyjne o pożądanym stężeniu przygotowano w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych. Merkapto-, metakryloksy- i amino—silany rozpuszczono w mieszaninie woda-alkohol metylowy w stosunku 5:1, natomiast tetrasiarczek bis-3-trietoksylilopropylu Si-69 w tetrachlorku węgla. Silany rozpuszczono w mieszaninie woda-alkohol metylowy w stosunku 5:1. Istotną sprawą 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 100 cm^3 roztworu związku proadhezyjnego na 1 kg kaolinu).

Mieszanki kauczukowe w warunkach laboratoryjnych wykonywano na walcach o następujących parametrach: średnica walców 8 cm, długość walców 16 cm, frykcja 1,1-1,0, liczba obrotów 18/min, temperatura walców 70°C . Skład mieszanki był następujący: kauczuk butadienowo-styrenowy Ker-1500, 100cz.wag.; kwas stearynowy, 2 cz.wag.; żywica kumaronowo-indenowa, 6 cz.wag.; ZnO , 5cz.wag.; kaolin 50 cz.wag.; przyspieszacz D, 1,20 cz.wag.; przyspieszacz DM, 0,60 cz.wag; siarka, 1,0 cz.wag. Mieszankę wykonywano w ten sposób, że kauczuk uplastyczniano na obracających się i ogrzanych walcach, a następnie dodawano kolejno składniki mieszanki. Po wymieszaniu wszystkich składników, mieszanki leżały przez 24 h w temperaturze pokojowej, a następnie poddawano je wulkanizacji.

Wulkanizację prowadzono w temperaturze 145 °C. Warunki wulkanizacji ustalono na drodze doświadczalnej za pomocą reometru oscylacyjnego (rys. 1). Otrzymane gummy poddawano badaniom fizykomechanicznym.



Rys. 1 Krzywe reometryczne przebiegu wulkanizacji mieszanek kau czukowych napełnionych badanymi kaolinami (czas wulkanizacji 25 min), 1 - kaolin bolesławiecki KOG, 2 - kaolin turoszowski niemodyfikowany, 3 - kaolin turoszowski modyfikowany, 1 cz.wag. A-189

Fig. 1 Reometric curves for vulcanization of rubber blends filled with kaolins examined; 1 - kaolin from Bolesławiec (KOG) 2 - kaolin from Turoszów (unmodified) 3 - kaolin from Turoszów (modified with 1 part per weight. A-189)

W badaniach technologicznych wykonanych w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Stomil w Poznaniu stosowano badane kaoliny w mieszankach o składzie: kauczuk butadienowo-styrenowy Ker-1500, 100 cz.wag.; kwas stearynowy, 2 cz.wag.; ZnO, 5 cz.wag.; badany kaolin, 28 cz.wag.; żywica kumaronowo-indenowa 6, cz.wag.; przyspieszacz D, 1,3 cz.wag.; przyspieszacz DM, 0,7 cz.wag.; siarka, 2,0 cz.wag.

Otrzymywane modyfikowane i niemodyfikowane kaoliny testowano również w mieszankach poliuretanowych. Polimer uretanowy otrzymywano metodą dwuetapową prepolimerową (Domka, 1993). Prepolimer otrzymywano w wyniku reakcji addycji diizocyjanianu toluilenu z glikolem polioksypropylenowym w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu w przeliczeniu na grupy funkcyjne NCO:OH = 2:1. Syntezę prowadzono w temp. 50 °C w czasie 2 h przy ciągłym mieszaniu. Na podstawie zawartości wolnych grup NCO obliczono ilość triolu polioksypropylenowego potrzebnego do sieciowania prepolimeru. Obliczoną ilość triolu wprowadzono w reaktorze do prepolimeru i dodawano katalizator - oleinian fenylortęci w ilości 0,3%. Napełniacz (kaolin) wprowadzono do prepolimeru w trakcie sieciowania. Zawartość napełniacza przeliczono w stosunku do ogólnej masy polimeru. Po zakończeniu reakcji polimer wlewano do formy i pozostawiono do sezonowania na okres 1 doby.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań przedstawiono w tabelach 1-6. Kaolin turowski wzbogacony metodą suchą oraz kaolinu KOG (powszechnie stosowany w przemyśle gumowym) mają zbliżone właściwości fizykochemiczne (tabela 1).

Tabela 1

Charakterystyka kaolinów
Characteristics of kaolins

Lp	Skład chemiczny	Kaolin	
		turoszowski (wzbogacony)	bolesławiecki (KOG)
1	Straty prażenia [%]	10,37	9,02
2	SiO ₂ [%]	54,83	50,55
3	Al ₂ O ₃ [%]	29,71	34,64
4	Na ₂ O [%]	0,56	-
5	K ₂ O [%]	1,78	-
6	Fe ₂ O ₃ [%]	0,33	0,60
7	MnO [%]	0,0021	0,0010
8	CuO [%]	0,00056	0,00035
9	TiO ₂ [%]	-	-
10	CaO [%]	-	0,18
11	MgO [%]	-	0,25
12	Pozostałość nierozpuszcz. w HCl, nie mniej niż [%]	96,7	-
13	Odsiew na sicie 0,063 mm [%]	0,3	0,1
14	pH zawiesiny wodnej	-	6,52

Kaolin turowski wzbogacony metodą suchą odznacza się większą powierzchnią właściwą (tabela 2) oraz co, jest z tym bezpośrednio związane, nieco wyższą chłonnością ftalanu dibutyli. Stopień białości jest porównywalny w obu typach kaolinów. Stopień rozdrobnienia (tabela 3) jest podobny, jednak w przypadku kaolinu turowskiego znajduje się nieco mniej frakcji poniżej 2 μ m. Wpływa to na pogorszenie parametrów wytrzymałościowych wulkanizatów.

Nie pokazane w tej pracy wyniki badań dyfraktometrycznych kaolinów pobranych w czterech punktach złoża wykazały, że różnią się one w niewielkim stopniu. Wszystkie próbki wzbogaconego na sucho kaolinu odpowiadają frakcjom kaolinitu i muskowitu. Pewne różnice w

Tabela 2

Podstawowe parametry fizykochemiczne badanych kaolinów
Fundamental physicochemical parameters of kaolins examined

Napełniacz	Powierzchnia właściwa	Gęstość	Gęstość nasypowa	Gęstość usadowa	Chłonność wody	Chłonność ftalanu dibutyli	Stopień białości
	[m ² /g]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[g/100g]	[g/100g]	[%]
Kaolin bolesławiecki (KOG)	10,8	2,58	296,0	639,3	220	210	71,0
Kaolin turowski (wzbogacony)	14,1	2,60	301,8	642,9	180	220	71,9
Kaolin turowski modyfikowany:							
+ 2cz. A-189	-	2,60	296,5	640,0	170	230	-
+ 2cz. merkaptosilanu I	-	2,60	297,1	641,2	160	230	-
+ 2cz. merkaptosilanu II	18,2	2,60	297,5	641,5	160	240	-
+ 2cz. Amino-silanu	-	2,60	-	-	190	210	-
+ 2cz. A-174	-	2,60	-	-	160	230	-
+ 2cz. tetra-siarczku silanu	-	2,60	-	-	160	230	-

Tabela 3

Stopień rozdrobnienia kaolinów oznaczony metodą Sartoriusa
Degree of kaolin powdering determined by Sartorius method

Kaolin	% frakcji (wag.) średnio				
	< 45μm	< 20μm	< 10μm	< 5μm	< 2μm
kaolin bolesławiecki (KOG)	99,98	95,50	91,52	48,21	25,70
kaolin turowski wzbogacony na sucho	99,15	95,35	89,45	44,15	21,52

intensywności poszczególnych pasm dla badanych kaolinów świadczą o tym, że najprawdopodobniej obecna jest faza amorficzna.

Badania mikroskopowo-elektronowe kaolinu turowskiego modyfikowanego i niemodyfikowanego różnymi związkami proadhezyjnymi dowiodły (tabela 4-6), że wszystkie próbki, oprócz znacznej ilości fazy drobnokrystalicznej, zawierają pewną ilość dużych kryształów. Fakt ten wpływa na obniżenie parametrów wytrzymałościowych wulkanizatów napełnionych tymi kaolinami. Modyfikacja powierzchni kaolinu w zasadzie nie zmienia wielkości powierzchni właściwej, przyczynia się natomiast do poprawy morfologii jego cząstek.

Tabela 4

Właściwości fizykochemiczne wulkanizatów napełnionych różnymi odmianami kaolinów
 Physicomechanical properties of vulcanizates filled with different types of kaolins

Parametr		Wulkanizat z kaolinem KOG	Wulkanizat z kaolinem turoszowskim
Kaoliny niemodyfikowane			
M-100	MPa	1,3	1,2
M-200	MPa	2,3	1,4
M-300	MPa	3,1	1,7
Rr	MPa	4,3	4,6
Er	%	415	455
Et	%	9	22
Kaoliny modyfikowane + 2cz.wag. silanu A-189			
M-100	MPa	2,2	1,5
M-200	MPa	4,3	2,7
M-300	MPa	5,7	3,2
Rr	MPa	5,7	5,5
Er	%	390	470
Et	%	2	10
Kaoliny modyfikowane + 2cz. wag. aminosilanu			
M-100	MPa	2,9	1,2
M-200	MPa	4,5	1,8
M-300	MPa	5,7	2,8
Rr	MPa	6,3	5,0
Er	%	425	425
Et	%	2	13
Kaoliny modyfikowane + 2cz. wag. tetrasilarczku silanu			
M-100	MPa	-	1,6
M-200	MPa	-	3,0
M-300	MPa	-	3,8
Rr	MPa	-	4,2
Er	%	-	455
Et	%	-	6
Kaoliny modyfikowane + 3cz. wag. tetrasilarczku silanu			
M-100	MPa	-	2,4
M-200	MPa	-	4,1
M-300	MPa	-	4,9
Rr	MPa	-	7,8
Er	%	-	840
Et	%	-	15
Kaoliny modyfikowane + 2cz. wag. merkaptosilanu I			
M-100	MPa	-	1,9
M-200	MPa	-	3,7
M-300	MPa	-	4,6
Rr	MPa	-	4,7
Er	%	-	420
Et	%	-	10
Kaoliny modyfikowane + 2cz. wag. merkaptosilanu II			
M-100	MPa	-	1,5
M-200	MPa	-	2,8
M-300	MPa	-	3,6
Rr	MPa	-	4,6
Er	%	-	525
Et	%	-	10

Tabela 5

Właściwości fizycznomechaniczne poliuretanów napełnionych badanymi kaolinami niemodyfikowanymi i modyfikowanymi (30 cz. wag. napełniacza w mieszance uretanowej)

Physicomechanical properties of polyurethanes filled with unmodified and modified kaolins examined

Napełniacz	M-100 [MPa]	Rr [MPa]	Er [%]	H [%]
Kaolin turowski niemodyfikowany	0,80	1,20	200	60
Kaolin turowski + 2cz.wag. A-189	1,65	1,95	200	60
Kaolin turowski + 2cz.wag. aminosilanu	4,80	4,75	230	60
Kaolin KOG + 2cz.wag. A-189	1,82	2,08	200	60
Kaolin KOG + 2cz.wag. aminosilanu	5,22	5,25	200	61

Tabela 6

Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatorów napełnionych kaolinem KOG oraz kaolinem turowskim

Physicomechanical properties of vulcanizates filled with kaolin KOG and kaolin from Turows

Właściwości	Kaolin KOG	Kaolin turowski
Optymalny czas wulkanizacji [min]	2,5	25
Rr [MPa]	5,5	4,5
M-300 [MPa]	4,5	3,8
Er [%]	500	450
Et [%]	8	8
Twardość wg Shore'a [Sh]	52	51
Plastyczność Sełoba [%]	43	45
Ścieralność [cm ³]	0,1763	0,1850

Badania wytrzymałościowe wulkanizatów na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego napełnionych kaolinem turowskim oraz kaolinem KOG dowiodły, że kaoliny te dają porównywalne efekty wzmacniające. Modyfikacja kaolinów turowskich silanowymi czynnikami proadhezyjnymi prowadzi do wyraźnej poprawy parametrów fizyko-mechanicznych wulkanizatów. Szczególnie dobre wyniki osiąga się przy zastosowaniu

merkaptosilanów, aminosilanów, a przede wszystkim tetrasilarszczku. W niektórych przypadkach osiągnięto prawie 100%-wą poprawę wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z mieszankami napełnionymi kaolinami niemodyfikowanymi. Kaolin turosszowski wpływa również na poprawę parametrów wytrzymałościowych poliuretanów. Zaznacza się tu dodatni wpływ modyfikacji kaolinu silanowymi związkami proadhezyjnymi na parametry fizykomechaniczne kompozytów uretanowych (szczególny wpływ mają aminosilany). Stwierdzono bardzo dobre wrabianie się kaolinów w mieszankach z kauczuku butadienowo-styrenowego, porównywalne z wrabianiem kaolinu KOG. Kaoliny turosszowskie wrabiają się w tym samym czasie jak kaolin KOG. Uzyskano we wszystkich przypadkach mieszanki suche, nie zawierające pęcherzy. Przebieg wulkanizacji jest podobny, zarówno dla kaolinu turosszowskiego, jak i kaolinu KOG (na rys.1 krzywe Monsanto pokrywają się).

Parametry wytrzymałościowe są również porównywalne z parametrami wulkanizatów napełnionych kaolinem KOG testowanych w skali przemysłowej. Pewne zaniżone wartości parametrów wytrzymałościowych mogą być spowodowane niejednorodnością kaolinu turosszowskiego.

W świetle otrzymanych efektów wzmacniania wulkanizatów zawierających kaolin turosszowski modyfikowany silanami w skali laboratoryjnej, a także w świetle porównywalnej przydatności niemodyfikowanych kaolinów KOG i turosszowskiego (skala przemysłowa), wskazane wydaje się wykonanie prób przemysłowych z zastosowaniem kaolinu turosszowskiego modyfikowanego szczególnie siarkofunkcyjnymi silanami.

LITERATURA

- Domka L., Krysztafkiewicz A., Krysztafkiewicz W, (1982), Pat.PRL 119358.
Domka L., Marciniec B., Krysztafkiewicz A., (1983), Pat PRL 115671.
Domka L., (1983), *Chemik*, 36, 65.
Domka L., (1990), *J. Adhesion Sci. Technol.*, 4, 1.
Domka L., (1993), *Colloid Polymer Sci.* (w druku)
Katz H.S., Milewski J.V., (1978), *Handbook of fillers and reinforcements for plastics*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1978).
Kraus G., (1965), *Reinforcement of elastomers*, Interscience Publishers, New York.
Krysztafkiewicz A., Wieczorek W., (1981), Domka L., *Polimery*, 26, 175.
Krysztafkiewicz A., (1989), *Chemia Stosowana*, 33, 561.
Paryjczak T., (1975), *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, Warszawa, PWN.

Domka L., Marciniak B., (1993), Modified kaolins from Turossów deposit as fillers of elastomers, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 231-240 (Polish text)

The paper reports on the results of investigation of a new type of kaolin coming from the deposits from under the bed of brown coal in Turossów. Fundamental chemical and physicochemical analyses of this kaolin were performed. After a dry purification procedure, kaolin was subjected to a surface modification with the use of silane coupling agents. The obtained kaolin fillers were tested in a rubber mix and in polyurethanes. The properties of kaolin from the Turossów deposit was compared with that of kaolin from the deposit near Bolesławiec which is commonly used in Poland.