

ISPITIVANJE UTICAJA SREDINE NA PROMENU FIZIČKO-MEHANIČKIH SVOJSTAVA BLENDI POLIIZOPRENSKOG I HLORSUFONOVANOG POLIETILEN KAUČUKA

Rezultati ispitivanja su pokazali da vulkanizat pripremljen od smeše prirodnog kaučuka (NR) i hlorsulfonovanog polietilena (CSM) u odnosu 20:80 pokazuje optimalne vrednosti za module 200 i 300, jačinu, istezanje, tvrdoću, cepanje i habanje. Takođe je smeša sa tim odnosom pokazala optimalne vrednosti fizičko-mehaničkih svojstava koje su pogodne za praktičnu primenu, nakon ispitivanja starenja u smeši izooktan:toluen (50:50), pH=6; 96% etanolu, pH=5; i 50% HCl, pH=1.

Širenje primene kaučuka izvan tradicionalnih područja, omogućuje izradu novih proizvoda sa svojstvima prilagođenim specifičnim zahtevima. Zato se neprekidno istražuju mogućnosti proizvodnje i primene kako novih tipova kaučuka, tako i njihovih blendi [1-5]. Blende kaučuka su poslednjih godina postale sve značajnije, naročito kada do izražaja dolazi sinergistički efekat pojedinih ili svih osobina dobijenih blendi.

Prirodni kaučuk (NR) je tipični predstavnik nehomogenih strukturnih sistema, čija je nehomogenost posledica nejednakog hemijskog sastava, dužine poprečnih veza i njihove neravnomerne raspodele. Starenjem vulkanizata prirodnog kaučuka, njegova makromolekulska struktura se razara, brže nego kod ostalih (4). Neke fizičko-mehaničke osobine prirodnog kaučuka, kao što je čvrstoća, mogu da se poboljšaju dodatkom kaučuka sa izuzetnom otpornošću na toplotu, hemikalije, ozon i atmosferske uticaje, kao što je hlorsulfonovani polietilen (CSM) [5-9].

Dosadašnja ispitivanja otpornosti blendi prirodnog kaučuka (NR) sa hlorsulfonovanim polietilenom (CSM) na agresivne medije pretežno su patenti [6].

U cilju pronalazaženja najboljih rešenja u tehnologiji izrade novih proizvoda kao i u ekonomiji poslovanja, urađene su blende sa različitim masenim udelima prirodnog i hlorsulfonovanog polietilen kaučuka. Takođe je ispitivano starenje blendi u vazduhu, ispitivanje njihove otpornosti na medijume različite kiselosti preko promena fizičko-mehaničkih svojstava vulkanizata.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Za ispitivanja prikazana u ovom radu korišćeni su sledeći materijali:

Adresa autora: G.S.Marković, A.D. "Tigar", Nikole Pašića 213, 18300 Pirot, Srbija
Rad primljen: Mart 14, 2001.
Rad prihvaćen: Septembar 24, 2001.

- Prirodni kaučuk (NR), tipa SMR CV60, Malezija;
- Hlorsulfonovani polietilen kaučuk (CSM), tipa HYPALON 40S, Du Pont, USA;
- Poluaktivno crno punilo, tipa N-772, Degussa, Nemačka;
- Naftenski omekšivač, tipa TEPHIL NAPHTENE P.O. 100 - Grčka;
- Stearinska kiselina, Jugoslavija;
- Zink oksid - Bayer, Nemačka;
- Ultrabrzni ubrzivač, tipa PERKACIT, TETRAMETILTIURAMDISULFID - Flexys, Engleska;
- Magnezijum oksid, tipa ANSCOR P - Engleska;
- Sumpor - Zorka, Šabac;
- 96% Etanol, Paraćin, Jugoslavija;
- 50% Hlorovodonična kiselina, Jugoslavija;
- Izooktan: toluen (50:50), Jugoslavija;

Priprema smeša i izrada uzoraka za ispitivanje

Smeše su pripremljene pod istim uslovima mešanjem na laboratorijskom dvovaljku, po internoj metodi na temperaturi od 313 K.

Recepturni sastav smeša prikazan je u tabeli 1.

Vulkanizacija smeša je izvršena u laboratorijskoj presi tipa 2PHPVE 100 na temperaturi od 430 K i pod pritiskom od 19,6 MPa. Vreme vulkanizacije je određeno sa reometarskih kriva, a ostale karakteristike prema odgovarajućim standardima, i to:

- fizičko-mehanička ispitivanja (JUS G.S2.119),
- viskozitet ispitivane smeše (JUS G.S2.117),
- ispitivanje vulkanizacionih osobina pomoću reometra (JUS G.S2.118),
- zatezna svojstva vulkanizata (JUS G.S2.127),
- tvrdoća gume (JUS G.S2.125),
- rascepnja sila vulkanizata (JUS G.S2.121),
- otpornost vulkanizata prema habanju (JUS G.S2.301),
- otpornost vulkanizata prema tečnostima (JUS G.S2.129),
- ispitivanje vulkanizata veštačkim starenjem u vazduhu (JUS G.S2.126).

Tabela 1. Recepture kod pripremanja NR-CSM smeša
Table 1. NR-CSM compound formulations

	Komponente (pphr) ^a	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
1.	Prirodni kaučuk ^b	100	80	60	50	40	20	/
2.	Hlorsulfonovani polietilen kaučuk ^c	/	20	40	50	60	80	100
3.	Zink oksid	5	4	3	2,5	2	1	/
4.	Stearinska kiselina	2	2	2	2	2	2	2
5.	Poluaktivno crno punilo ^d	30	30	30	30	30	30	30
6.	Naftenski omekšivač ^e	10	10	10	10	10	10	10
7.	Magnezijum oksid ^f	/	0,8	1,6	2	2,4	3,2	4
8.	Tetrametiltiuram disulfid ^g	0,6	0,9	1,2	1,3	1,4	1,7	2
9.	Sumpor	2	1,8	1,6	1,5	1,4	1,2	1

^adeo na 100 dela kaučuka

^bPrirodni kaučuk – SMR CV60a

^cHlorsulfonovani polietilen – HYPALON 40S

^dPoluaktivno crno punilo N-772

^eNaftensko ulje – TEPHIL NAPHTENE PO 100

^fUbrzivač – Magnezijum oksid – ANSCOR P

^gUbrzivač – tetrametiltiuram disulfid (TMTD)

REZULTATI I DISKUSIJA

Vulkanizacione karakteristike blenda prirodnog i hlorsulfonovanog polietilen kaučuka

Analizom reometarskih kriva, određene su vulkanizacione karakteristike (tabela 2).

Analizom dobijenih vrednosti, utvrđeno je da se minimalni i maksimalni obrtni momenat (M_i i M_h), kao i njihova razlika (ΔM) i obrtni momenat pri optimumu vulkanizacije (M_{t90}), sa povećanjem masenog udela hlorsulfonovanog polietilen kaučuka (CSM) u blendi prirodnog i hlorsulfonovanog polietilen kaučuka povećavaju. Maksimalnu vrednost ima smeša sastava NR:CSM = 40:60.

Tabela 2. Vulkanizacione karakteristike NR-CSM smeša
Table 2. NR-CSM compound vulcanization characteristics

	Vulkanizacione karakteristike	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
1.	M _i	4	5,5	5	4,5	4,5	4	4
2.	M _h	23,5	23	30	32,5	35	34	32
3.	ΔM	19,5	18,5	25	28	30,5	30	28
4.	M _{t90}	21,5	22,2	27,5	29,7	27,5	31	29,2
5.	T _{s2}	105	82,5	90	105	135	180	240
6.	T _{c90}	165	285	330	375	322,5	510	1170
7.	tv(T _{c90} -T _{s2})	60	192,5	240	270	187,5	330	930
8.	Rc(100/tv)	1,67	0,52	0,42	0,37	0,53	0,30	0,11

M_i – minimalna vrednost torzionog momenta, dNm

M_h – maksimalna vrednost torzionog momenta, dNm

ΔM – razlika maksimalne i minimalne vrednosti torzionog momenta, dNm

M_{t90} – vrednost torzionog momenta pri optimumu vulkanizacije, dNm

T_{s2} – vreme početka vulkanizacije, s

T_{c90} – optimalno vreme vulkanizacije, s

tv(T_{c90}-T_{s2}) – brzina vulkanizacije izražena kao vremenski period između optimalnog vremena i početka vulkanizacije (očitan sa krive vulkanizacije), s

Rc(100/tv) – indeks brzine vulkanizacije, s⁻¹

Optimum vulkanizacije (T_{c90}) se produžava, kao i početak vulkanizacije (t_{s2}) i maksimalne vrednosti se postižu kod A7 smeše (NR:CSM = 0:100).

Sa povećanjem masenog udela CSM (hlorsulfonovanog polietilen kaučuka), indeks brzine vulkanizacije (Rc) se smanjuje, a najmanju vrednost od 0,11 s⁻¹ postiže kod A1 smeše (NR:CSM = 0:100) (tabela 2).

Fizičko-mehanička svojstva vulkanizata blendi prirodnog i hlorsulfonovanog polietilen kaučuka pre i posle starenja u vazduhu u toku 72 časa na 343 K

Sa povećanjem masenog udela hlorsulfonovanog polietilen kaučuka, modul 200 (tj. napon u materijalu pri istezanju 200%) se povećava do smeše A6 (NR:CSM = 20:80), od vrednosti 9,3 MPa pre do 11,5 MPa, posle starenja u vazduhu. Modul 300 se takođe povećava i

Tabela 3. Fizičko–mehanička svojstva NR–CSM smeša
Table 3. The physical and mechanical properties of NR–CSM compounds

	Fizičko–mehanička svojstva	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
1.	Modul 200 (MPa)	3,0	3,9	6,6	7,6	8,3	9,3	8,1
2.	Modul 300 (MPa)	4,5	6,6	/	/	/	/	16,1
3.	Prekidna jačina (MPa)	18,3	13,7	9,3	9,7	13,2	15,9	19,8
4.	Istezanje (%)	610	509	264	243	289	287	353
5.	Tvrdoća (Sh–A)	51	52	57	59	59	60	59
6.	Cepanje (N/mm)	57	30,6	15,9	17,9	15,7	16,7	28,2
7.	Habanje (mm ³)	54	89	272	219	173	117	97

maksimum dostiže kod A7 smeše (NR:CSM = 0:100), sa vrednostima od 16,1 MPa pre, i 19,4 MPa, posle starenja u vazduhu. Prekidna jačina se sa povećanjem masenog udela hlorsulfonovanog polietilen kaučuka (CSM), smanjuje do A3 smeše (NR:CSM = 40:60) od 9,3 MPa na 11,3 MPa nakon starenja u vazduhu. Istezanje se sa povećanjem masenog udela hlorsulfonovanog polietilen kaučuka, smanjuje do A4 smeše (NR:CSM=50:50) od 243% pre, do 260%, posle starenja u vazduhu. Tvrdoća se sa povećanjem masenog udela hlorsulfonovanog polietilen kaučuka, povećava i maksimum ima kod A6 smeše (NR:CSM = 20:80) od 60 Sh–A pre, do 62 Sh–A, posle starenja. Cepanje se smanjuje do A3 smeše (NR:CSM = 40:60) pre, i posle starenja u vazduhu. Habanje se povećava do A3 smeše (NR:CSM = 40:60) od 272 mm³ pre, do 259,6 mm³, posle starenja (tabela 3, slike 1–7).

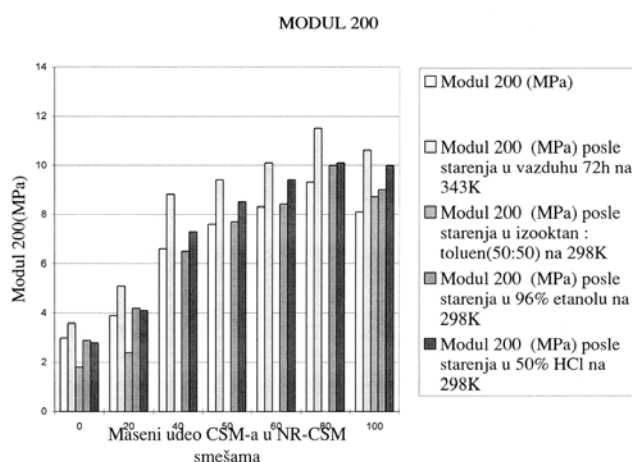
Starenjem u vazduhu na povišenoj temperaturi dolazi do nepovratne reakcije kiseonika iz vazduha i dvostrukih veza prisutnih u makromolekulima kourneženog prirodnog i hlorsulfonovanog polietilen kaučuka, kao i produžene vulkanizacije preostale količine sredstava za vulkanizaciju, pri čemu dolazi do povećanja gustine umreženosti, destrukcije i restrukturiranja makromolekula polimera, a kao posledica toga vrednosti za fizičko–mehanička svojstva vulkanizata se povećavaju.

STARENJE VULKANIZATA

Starenje vulkanizata blendi prirodnog i hlorsulfonovanog polietilen kaučuka u agresivnim medijumima : izooktan:toluen (50:50); 96% etanol i 50% HCl u toku 72 časa na 298 K i ispitivanje uticaja pH sredine analizirano je putem promene fizičko–mehaničkih svojstava istih.

Promena modula 200

Nakon starenja u izooktan:toluen (50:50), pri pH=6 u toku 72 časa na 298 K, modul 200 se povećava, a maksimalnu vrednost od 8,7 MPa dostiže kod A7 smeše (NR:CSM = 0:100). Starenjem u 96% etanolu u toku 72 časa na 298 K i pH=5, modul 200 se povećava i dostiže maksimalnu vrednost od 10 MPa kod A6 smeše (NR:CSM = 20:80), a na 298K i pH=1 starenjem u 50% HCl–u u periodu od 72 časa, modul 200 se povećava i dostiže maksimalnu vrednost od 10,1 MPa kod A6 smeše (NR:CSM = 20:80) (slika 1).



Slika 1. Promena modula 200 sa masenim udelom CSM-a u NR–CSM smešama u raznim sredinama

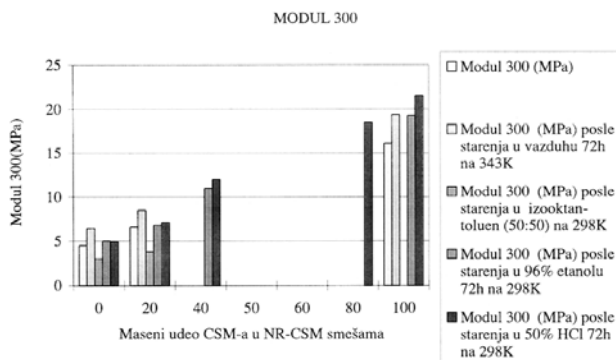
Figure 1. Change of the 200 modulus as a function of the mass ratio of CSM in NR–CSM compounds in various media

Promena modula 300

Nakon starenja u toku 72 časa u izooktan:toluen (50:50), na 298 K i pH=6, modul 300 se uvećava. Zbog izraženog bubrenja vulkanizata sa većim udelom hlorsulfonovanog polietilen kaučuka (CSM), modul 300 je određen samo kod A2 smeše (NR:CSM=80:20) i ima vrednost od 3,8 MPa. Starenjem u 96% etanolu u toku 72 časa na 298 K i pH=5, modul 300 ima maksimalnu vrednost od 19,3 MPa kod A7 smeše (NR:CSM=0:100). Kod iste smeše postiže se maksimum od 21,5 MPa nakon starenja u 50% HCl u periodu od 72 časa na 298 K i pH=1 (slika 2).

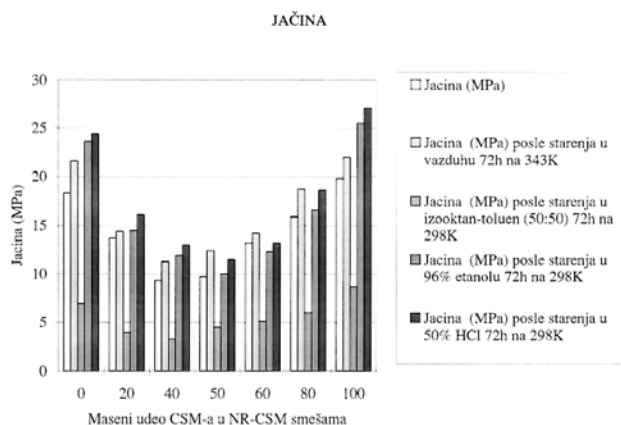
Promena prekidne jačine

Prekidna jačina se smanjuje nakon starenja od 72 časa u izooktan:toluen (50:50) na 298 K i pH=6, sa povećanjem masenog udela hlorsulfonovanog polietilen kaučuka (CSM) u blendi. Najmanja (3,3 MPa) je kod A3 smeše (NR:CSM = 60:40), nakon čega se povećava do A7 blende (8,7 MPa). Starenjem u 96% etanolu u toku 72 časa na 298 K i pH=5, prekidna jačina se smanjuje do 10 MPa kod smeše A4 (NR:CSM = 50:50), a zatim povećava do 25,5 MPa kod A7 smeše (NR:CSM = 0:100). Nakon starenja u periodu od 72 časa u 50% HCl i pH=1,



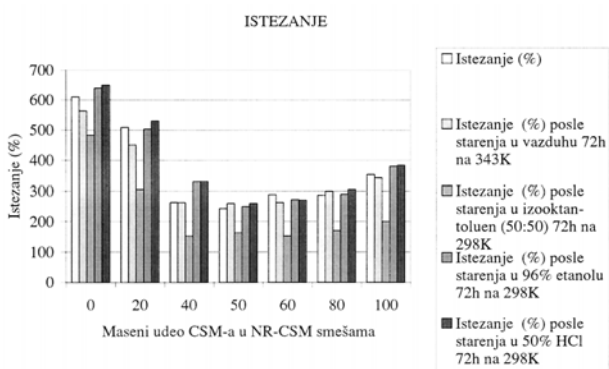
Slika 2. Promena modula 300 sa masenim udelom CSM-a u NR-CSM smešama u raznim sredinama

Figure 2. Change of the 300 modulus as a function of the mass ratio of CSM in NR-CSM compounds in various media



Slika 3. Promena jačine sa masenim udelom CSM-a u NR-CSM smešama u raznim sredinama

Figure 3. Change of the breaking strength as a function of the mass ratio of CSM in NR-CSM compounds in various media



Slika 4. Promena istezanja sa masenim udelom CSM-a u NR-CSM smešama u raznim sredinama

Figure 4. Change of elongation at break as a function of the mass ratio of CSM in NR-CSM compounds in various media

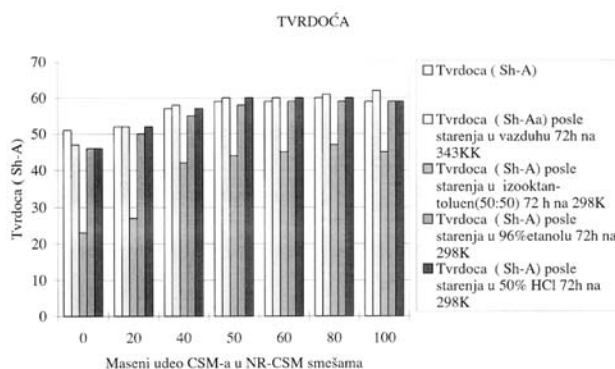
na 298 K prekidna jačina se smanjuje do A4 smeše (NR:CSM = 50:50), a zatim se povećava do A7 smeše (slika 3).

Promena istezanja

Sa povećanjem masenog udela hlorsulfonovanog polietilen kaučuka (CSM) i starenja u toku 72 časa u izooktan:toluen (50:50) na 298 K i pH=6, istezanje se menja na sledeći način: smanjuje se do smeše A3 (NR:CSM=60:40) sa vrednošću od 153%, a zatim se povećava; u 96% etanolu na 298 K i pH=5, smanjuje se do A4 smeše (NR:CSM=50:50) sa vrednošću od 250% a od 260% kod iste smeše u 50% HCl na 298 K i pH=1 (slika 4).

Promena tvrdoće

Ispitivanja promene tvrdoće vulkanizata izvršena su nakon starenja u periodu od 72 časa na 298K i postignuti su sledeći rezultati: tvrdoća se sa povećanjem masenog udela hlorsulfonovanog polietilen kaučuka (CSM) nakon starenja u izooktan:toluen (50:50) pri pH=6 uvećava do A6 smeše (NR:CSM = 20:80) do 47 Sh-A; starenjem u 96% etanolu na pH=5 se povećava do A5 smeše (NR:CSM = 40:60) do 59 Sh-A, a starenjem u 50% HCl na pH=1, do 60 Sh-A kod A4 smeše (NR:CSM = 50:50) (slika 5).



Slika 5. Promena tvrdoće sa masenim udelom CSM-a u NR-CSM smešama u raznim sredinama

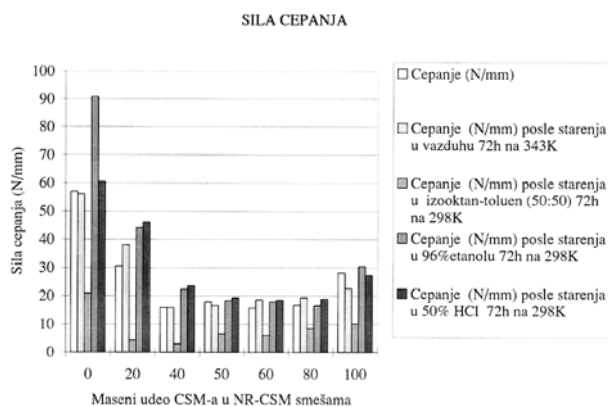
Figure 5. Change of the hardness as a function of the mass ratio of CSM in NR-CSM compounds in various media

Promena sile cepanja

Utvrđeno je da se sila cepanja pri starenju ispitivanih vulkanizata u toku 72 časa na 298K u izooktan:toluen (50:50), pri pH=6 smanjuje do 2,9 N/mm kod A3 smeše (NR:CSM=60:40), a zatim raste. Pri pH=5 starenjem u 96% etanolu, sila cepanja se smanjuje do 16,6 N/mm kod A6 smeše (NR:CSM=20:80), a do 18,4 N/mm za A5 smešu (NR:CSM=40:60) nakon starenja na pH=1 u 50% HCl (slika 6).

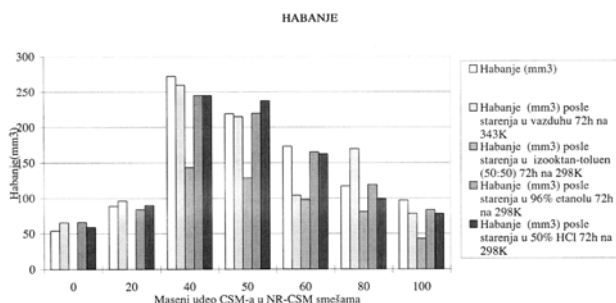
Promena habanja

Uticaj procesa starenja na habanje, ispitivano je u toku 72 časa na 298K. Rezultati ukazuju da se sa povećanjem masenog udela hlorsulfonovanog polietilen kaučuka (CSM) bilo da se starenje prati u izooktan:toluen (50:50), pri pH=6; u 96% etanolu pri pH=5 i u 50% HCl na pH=1, povećava do A3 smeše (NR:CSM = 60:40) do vrednosti od 143 mm³, 245 mm³ odnosno 245 mm³ (slika 7).



Slika 6. Promena sile cepanja sa masenim udalom CSM-a u NR-CSM smešama u raznim sredinama

Figure 6. Change of tear as a function of the mass ratio of CSM in NR-CSM compounds in various media



Slika 7. Promena habanja sa masenim udalom CSM-a u NR-CSM smešama u raznim sredinama

Figure 7. Change of abrasion as a function of the mass ratio of CSM in NR-CSM compounds in various media

Starenjem u agresivnim medijumima različitog pH kumreženog prirodnog i hlorsulfonovanog polietilen kaučuka, dolazi do apsorpcije, ekstrakcije i hemijskih reakcija. U izooktan:toluen (50:50) na pH= 6, apsorpcija molekula od strane vulkanizata je veća od ekstrakcije usled čega se njegova površina povećava tj. dolazi do bubrenja, međumolekulske sile slabe; strukturalna mreža se narušava, a vrednosti fizičko-mehaničkih osobina vulkanizata su smanjene. Intenzitet interakcija se smanjuje sa povećanjem kiselosti sredine, a vrednosti fizičko-mehaničkih osobina se uvećavaju [7].

SUMMARY

TESTING OF THE INFLUENCE OF MEDIUM ON CHANGES IN THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NR-CSM COMPOUNDS

(Scientific paper)

Blaga Stojčeva Radovanović¹, Gordana S. Marković²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Niš, Yugoslavia,

²Rubber Products Plant, "Tigar", Pirot, Yugoslavia

Test results have shown that NR-CSM compounds in the mass ratio 20:80 give maximum values for the modul 200 and 300, breaking strength, elongation at break, hardness, tearing and abrasion. The compounds with the above ratio also showed maximum values of the physical and mechanical properties, by ageing in the solvent mixture iso-octane:toluene (50:50) at pH=6, in 96% ethanol at pH=5 and in 50% hydrochloric acid at pH=1.

UTICAJ SREDINE NA VULKANIZATE PRIPREMLJENE OD RAZLIČITIH BLENDI

Ispitivan je uticaj sredine na promenu fizičko-mehaničkih svojstava dobijenih smeša. Analizom dobijenih rezultata pokazano je da kiseonik iz vazduha nakon 72 časa i na temperaturi od 343 K dovodi do drastične promene svih ispitivanih fizičko-mehaničkih svojstava, ali su promene manje izražene kod smeša sa povećanim masenim udalom hlorsulfonovanog polietilen kaučuka. Starenje pod uticajem kiseonika i na povišenoj temperaturi najviše je izraženo kod prirodnog kaučuka (NR), jer vulkanizat sa prirodnim kaučukom ima najveći sadržaj dvostrukih veza te najbrže reaguje sa kiseonikom iz vazduha. Ispitivan je i uticaj polarnosti i pH vrednosti sredine na fizičko-mehanička svojstva istih vulkanizata, i pokazano je da oba parametra uvećavaju fizičko-mehanička svojstva, kao posledica interakcije karakterističnog medijuma sa vulkanizatom.

ZAKLJUČAK

U ovom radu su pripremljene blende prirodnog i hlorsulfonovanog polietilen kaučuka različitih masenih odnosa i ispitivana su njihova fizičko-mehanička svojstva. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da bi vulkanizati pripremljeni od smeše sa masenim odnosom 20:80 imali najoptimalnija svojstva poželjna za daju primenu.

LITERATURA

- [1] D.R. Kuespert, Technical reports, Du Pont, USA, 1958, BL-308, 1-3.
- [2] B.J. Mc Martin, Technical reports, Du Pont, USA, 1958, BL-339,1-10.
- [3] F.N. Kresge in D.R. Paul and S. Newman-Polimer Blends, Vol. 2, Academic Press, New York, 1987. Chap.20
- [4] K. Shurmann, Savetovanje, "Sirovine za gumarsku industriju", Dubrovnik, 1987.
- [5] R. Popović, M. Plavšić, "Tehnologija prerade polimera", Viša Tehničko-tehnološka škola, Kruševac, 1995.
- [6] B. Stojčeva Radovanović, G. Jovanović, *Plastika i guma*, 1-2 (1993) 24
- [7] A.R. Trpathy, M.K. Ghosh, C.K. Das, *Kauts., Gummi und Kunststoffe*, **11** (1992) 626.
- [8] Z.H. Murgić, J. Jelenčić and M. Bravar, *Kauts., Gummi und Kunststoffe*, **11** (1992) 939.
- [9] A. Roychoudhury, P.P.De, *Rubb., Chem. and Technol.* **68** (1995) 815.

Key words: NR-CSM compounds
 • Ageing • Physical characteristics •
 Ključne reči: NR-CSM smeše •
 Starenje • Fizičke karakteristike •