

BLAGA STOJČEVA
RADOVANOVIĆ¹
GORDANA S. MARKOVIĆ²

MILENA
MARINOVIĆ-CINCOVIĆ³
DRAGAN BABIĆ³
JOVAN NEDELJKOVIĆ³

¹Filozofski fakultet, Niš

²AD "Tigar", Pirot

³Institut za nuklearne nauke,
Vinča – Beograd

NAUČNI RAD

546.284-37:678.063:620.17

UTICAJ PUNIOCA NA PARAMETRE SUVE I BUBRENE MREŽE POLIMERNE MATRICE

Ispitivan je uticaj nano- i mikro- čestica silicijum-dioksida (SiO_2) na parametre neubrene i bubrene mreže polimerne matrice blendi butadien-akrilonitrila (NBR) i hlorsulfonovanog polietilena (CSM), kao što su: zapreminski i maseni stepen bubrenja R_v i R_w , zapreminski udeo bubrene NBR-CSM polimerne mreže v_2 u nabubrelom gelu, G modula elastičnosti, parametar interakcije polimerne NBR-CSM matrice sa metil- etil ketonom χ i gustine umreženja ν . Takođe je ispitivan uticaj nano- i mikro- čestica SiO_2 na vrednost fizičko-mehaničkih svojstava, kao i na vrednost efektivnog zapreminskog udela punila u NBR-CSM vulkanizatu pri izduženju od 300% po Einstein-Guth-Gold-ovoj jednačini. Primenjena je Krausova jednačina za test bubrenja NBR-CSM polimerne mreže u metil-etil ketonu.

Modifikacija polimera korišćenjem punila standardna je industrijska praksa [1-3]. Nano-punila u odnosu na mikro-punila su jedinstvena, jer u malom zapreminskom udelu ostvaruju veliku površinu kontakta sa polimernom matricom. Uticaj punila na osobine kompozita zavise od njihove koncentracije, veličine i oblika, i interakcije sa polimernom matricom [4-5]. Kada se čestice punila redukuju do nano-veličina, dobijamo materijal sa sasvim izmenjenim osobinama u odnosu na materijale sa punilima mikro-veličine.

Čestice nano-punila su mnogo manje od talasne dužine vidljive svetlosti, pa je rasipanje svetlosti minimalno, a punjeni uzorci zadržavaju svoju transparentiju [6].

Prethodna istraživanja pojačavajućeg efekta punila u elastomerima, zasnovana su na Einstein-ovoj jednačini viskoziteta [6]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varnothing) \quad (1)$$

odnosno jednačine:

$$E = E_0 (1 + 2,5\varnothing) \quad (2)$$

gde je E , Young-ov modul, koji se primenjuje za male deformacije punjenih elastomera, sa malim udelima punila (\varnothing -zapreminski udeo punila).

Kvadratna zavisnost udela punila i modula, definisana je jednačinom [6]:

$$E = E_0 (1 + 2,5\varnothing + 14,1\varnothing^2) \quad (3)$$

koja je zatim transformisana u izraz:

$$E = E_0 (1 + 0,67f\varnothing + 1,62 f^2 \varnothing^2) \quad (4)$$

koji uključuje i faktor oblika f , punila.

Umesto zapreminske frakcije punila \varnothing (jednačina 3), Medallia [6] je uveo efektivnu zapreminsku frakciju \varnothing_{ef} :

$$E = E_0 (1 + 2,5\varnothing_{ef} + 14,1\varnothing_{ef}^2) \quad (5)$$

kao meru povećane zapremine punila za deo fizički i hemijski adsorbovanog polimera na površini, kao i u šupljinama agregata i aglomerata punila. Efektivna zapremina punila proporcionalna je strukturi i površini punila, kao i prostornom rasporedu čestica punila.

Jedan od važnih problema u oblasti gumene elastičnosti je povezanost između elastičnih osobina polimerne mreže i njegove molekulske strukture [7-8].

Određivanje molekulske mase između premošćenja, M_c , i definicija molekulske strukture je precizna, samo kada su u pitanju krajevi makromolekulskog lanaca, gde su poznati molekulska masa i njena distribucija, $M_c = M_n$. Tako su proučavani parametri bubrenja etilen-propilen-dien kaučuka (EPDM) u različitim rastvaračima različitim metodama [4].

Makromolekulsko umrežavanje je nekontrolisana pojava, jer makromolekulski lanci imaju intermolekulsko umrežavanje, sadrže viseće lance i dolazi do prepletanja lanaca [9].

NBR-MQ blendove i bubrenja u toluenu, izučavani su u radu [5], a efekat sekventnog blendovanja akrilonitrilnog kaučuka (NBR) sa hlorsulfonovanim polietilen kaučukom (CSM), sa čađima kao puniocima u radu [14]. Utvrđeno je da se sa povećanjem sadržaja hlorsulfonovanog polietilena smanjuje bubrenje NBR-CSM blendova u etil acetatu i metil etil ketonu.

Takođe je ispitivan i uticaj nano-silike na fizičko-mehanička svojstva i temperature staklastog prelaza transparentnih i elastomernih poliuretana, proučavao je [3].

Cilj ovog rada je da se ispita uticaj nano- i mikro-čestica SiO_2 u polimernoj matrici blendi butadien-akrilonitrila i hlorsulfonovanog polietilena na parametre suve i bubrene mreže i neka fizičko-mehanička svojstva.

EKSPRIMENTALNI DEO

Materijali

- Butadien-akrilonitrilni kaučuk, tipa Europren N3345, Enichem, Italija

Adresa autora: G.S. Marković, A.D."Tigar", Nikole Pašića 213, 18300 Pirot

Rad primljen: April 20, 2002.

Rad prihvaćen: Oktobar 31, 2002.

- Hlorsulfonovani polietilen kaučuk, tipa Hypalon 40S, Du Pont, USA
 - Silicijum dioksid, aktivno belo punilo, tipa:
 - Itrasil VN₃(15nm);
 - hidratirani SiO₂;
 - taložni, Degussa AG, Nemačka;
 - Celite 281 (28μm), Kalifornija.
 - Aktivator:
 - Cink oksid, Bayer, Nemačka
 - Stearinska kiselina, Češka
 - Omekšivač na bazi nafte, tipa Tephil Naphtene P.O. 100, Grčka
 - Magnezijum oksid, tipa Anscor P, Engleska
 - Ubrzivači:
 - TMTD, tetrametiltiuram disulfid, Bayer, Nemačka
 - N-cikloheksil-2-benzotiazol sulfenamid, Vulkacit CZ, Bayer, Nemačka
 - Sumpor, Češka
 - Dietilen glikol, NIS, Beograd.
 - Metil etil keton (Tklj=79,3°C)

Priprema uzoraka

Smeše su pripremljene na laboratorijskom dvovaljku dimenzija 400x160mm, sa brzinom valjaka $n_1/n_2 = 28/22$ o/min, i frikcijom $f=1,23$, pri temperaturi valjaka 30–40 °C. Vreme umešavanja je oko 20 minuta.

Tabela 1. Recepture kod pripremanja NBR–CSM smeša
Table 1. NBR–CSM compound formulations

Komponente (pphr) ^a	
Butadien–akrilonitrilni kopolimer ^b	50
Hlorsulfonovani polietilen ^c	50
Cink oksid	2.5
Stearinska kiselina	2
Belo punilo (15 nm) ^d	promenljivo
Belo punilo (28 μm) ^g	promenljivo
Naftenski omekšivač ^h	promenljivo
Magnezijum oksid ⁱ	2
Ultrabrzi ubrzivač ^j	2.5
Spori ubrzivač ^k	1
Sumpor	0.75
Dietilen glikol	promenljivo

^aDeo na 100 delova kaučuka

^bButadien–akrilonitrilni kopolimer – EUROPREN N3345

^cHlorsulfonovani polietilen – HYPALON 40S

^dBelo punilo (15 nm) – ULTRASIL VN 3, sa 0,2, 5, 10, 20 i 35 phr

^gBelo punilo (28 μm) – CELITE 281, sa 0,2, 5, 10, 20 i 35 phr

^hNaftenski omekšivač – TEPHIL NAPHTENE P.O.100

ⁱMagnezijum oksid – ANSCOR P

^jUltrabrzi ubrzivač – tetrametiltiuram disulfid (TMTD)

^kSpori ubrzivač – N-cikloheksil-2-benzotiazol sulfenamid (VULKACIT CZ)

Sve su smeše vulkanizovane presovanjem u obliku ploče debljine oko 2mm, pri uslovima (t_{c90}), određenim iz vulkanizacionih krivih, dobijenih sa Monsanto reometra R-100, na 160°C.

Formulacija sastava ispitivanih materijala prikazane su u tabeli 1.

Merenje napon–deformacija

Merenje napon–deformacija nano– i mikro–punjenih NBR–CSM vulkanizata vršena su na Elektronskom dinamometru 1445 za brzinom razdvajanja od 500mm/min na 25°C prema JUS.G.S2.123. Pri ispitivanju svi podaci se beleže na dijagramu zavisnosti napona od deformacije (izduženja).

Određivanje parametara bubrene mreže nano– i mikro– punjenih NBR–CSM vulkanizata

Vulkanizovani uzorci težine oko 1,3 g bubreni su u 25 cm³ metil–etil ketona (MEK) 48h na 25°. Nakon sušenja 2h na 70 °C, uzorci su mereni u zatvorenoj posudi sa tačnošću od ±0,0001g. Ravnotežno bubrenje se postiže kada uzorak ne menja težinu.

Na osnovu gustine rastvarača (ρ_1) i polimera (ρ_2), određuju se zapreminski stepen (R_v) i maseni stepen burenja (R_w), kao i zapreminski udeo vulkanizata u nabubrelom gelu, v_2 , (jednačine 6–8).

$$R_v = 1 + \frac{(w' - w) \rho_2}{w \rho_1} \quad (6)$$

$$R_w = \frac{w'}{w} \quad (7)$$

$$v_2 = \frac{1}{R_v} \quad (8)$$

gde su w i w' težine vulkanizovanog uzorka pre i posle burenja.

Određivanje parametara nebubrene mreže nano– i mikro– punjenih NBR–CSM vulkanizata

Za određivanje gustine umreženja NBR–CSM polimerne matrice, koriste se vrednosti modula G , dobijene iz početnog dela krive (< 30% deformacija; brzina istezanja 500 mm/min) Neo–Hooke–ove relacije napon–istezanje [6]:

$$\sigma = G (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (9)$$

α – udeo izduženja (L/L_0).

Iz statističke teorije gumolike elastičnosti za idealne mreže, statički modul G , izračunava se iz jednačine:

$$G = g\nu RT \quad (10)$$

g – numerički faktor blizak jedinici [5]

ν – gustina umreženja

R – univerzalna gasna konstanta

T – temperatura

Iz jednačine 11 [4], određuje se \bar{M}_c – srednja brojna molska masa elastično-aktivnih lanaca mreže

$$v = \frac{\rho_2}{2\bar{M}_c} \quad (11)$$

Flory-Huggins-ov parametar interakcije polimerne NBR-CSM matrice sa metil-etil ketonom kao rastvarača χ , izračunat je na osnovu Flory-Rehner-ove jednačine:

$$\chi = - \frac{[vV_1(v_2^{1/3} - 0,5v_2) + \ln(1-v_2) + v_2]}{v_2^2} \quad (12)$$

V_1 – molarna zapremina metil-etil ketona

v_2 – zapreminski udeo nabubrele NBR-CSM polimerne matrice u metil-etil ketonu

Interakcija polimer-punilo

U ovom radu korišćena je Kraus-ova relacija za proučavanje bubrenih punjenih NBR-CSM vulkanizata, koja je posledica Lorentz i Parks-ovog modela. Ukoliko postoji uzajamno dejstvo između čestica punila i polimerne matrice, gde je prisutna puna adhezija, Kraus [11] je predložio:

$$v_{r0}/v_{rf} = 1 - [m\phi/(1-\phi)] \quad (13)$$

$$m = 3C(1 - v_{r0}^{1/3}) + v_{r0} - 1 \quad (14)$$

v_{r0} i v_{rf} zapreminski udeo nepunjenog i punjenog vulkanizata koji su bubreni u MEK (metil-etil keton)

C – konstanta karakteristična za punilo, ali zavisi od rastvarača i ϕ – zapreminski udeo punila u polimernoj matrici.

Parametar m se dobija iz dijagrama v_{r0}/v_{rf} u funkciji $\phi/(1-\phi)$, a opisuje koliko se bubrenje smanjuje sa povećanjem zapreminskog udela punila.

v_{r0} određuje interakciju polimer-rastvarač, egzaktno, relacijom koja je data Flory-Rehner-ovom teorijom [10]. U gumenoj matrici, odnos v_{r0}/v_{rf} biće 1, a povećava se sa povećanjem udela punila. Kao uvek, većina punila ne bubri, a kada je njihovo kretanje smanjeno zbog vezanosti polimera na površini punila, onda će odnos v_{r0}/v_{rf} opadati sa povećanjem udela punila. Ovaj se odnos povećava sa povećanjem udela punila, kada je punilo neaktivno (pripada tzv. grupi punila sa ovim karakteristikama) i nije obuhvaćeno Krausovom jednačinom.

Određivanje efektivne zapremine nano- i mikro-čestice SiO_2 u NBR-CSM polimernoj matrici

Pojačavajući efekat punila u polimernoj matrici zavisi od efektivne zapremine punila, a određuje se Einstein-Guth-Gold jednačinom [6]:

$$\sigma = \sigma_0(1 + 2,5f\phi + 14,1f^2\phi^2) \quad (15)$$

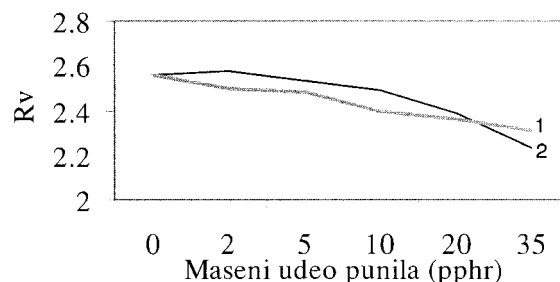
gde se proizvod $f \cdot \phi$ definiše kao ϕ_{eff} – efektivna zapreminska frakcija punila, a σ i σ_0 moduli punjenog i nepunjenog vulkanizata i određuje se iz krive napon-istezanje.

Praktično se f – faktor korekcije, određuje iz dijagrama zavisnosti $\sigma/\log(f\phi)$ u funkciji istezanja.

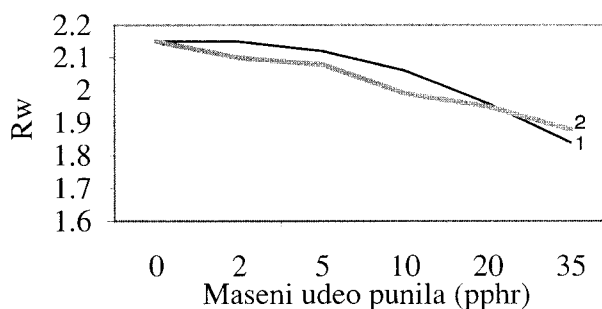
REZULTATI I DISKUSIJA

Uticao nano i mikro-čestice SiO_2 na karakteristike bubrene NBR-CSM polimerne mreže

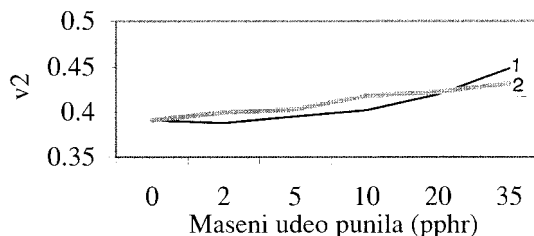
Preko eksperimenata bubrenja dobijeni su podaci o masenom i zapreminskom stepenu bubrenja, kao i zapreminskom udelu polimera u nabubreloj mreži, koji su prikazani na slikama 1, 2 i 3.



Slika 1. Uticaj nano- i mikro-silike na promenu zapreminskog odnosa bubrenja NBR-CSM vulkanizata: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28nm)
Figure 1. Effect of nano- and micro-silica on volume proportion swelling change of NBR-CSM vulcanizates: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)



Slika 2. Uticaj nano- i mikro-silike na promenu masenog odnosa bubrenja NBR-CSM vulkanizata: 1) NBR+CSM+ULTI SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELI 281 (28 nm)
Figure 2. Effect of nano- and micro-silica on mass proportion swelling change of NBR-CSM vulcanizates: 1) NBR+CSM+ULTI SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELI 281 (28 nm)



Slika 3. Uticaj nano- i mikro-silike na promenu zapreminskog udela bubrenih NBR-CSM vulkanizata: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELI 281 (28 nm)
Figure 3. Effect of nano- and micro-silica on volume fraction change of swelling NBR-CSM vulcanizates: 1) NBR+CSM+ULTI SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELI 281 (28 nm)

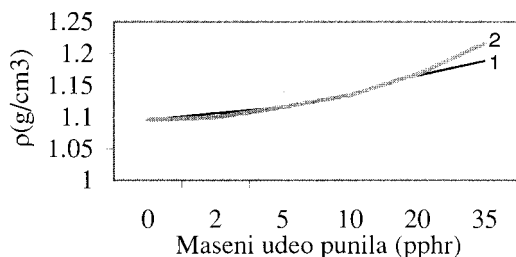
Sa povećanjem masenog udela SiO_2 vrednosti masenog i zapreminskog stepena bubrenja R_w i R_v se smanjuju. Veće vrednosti za R_w i R_v imaju nano- punjeni od mikro- punjenih NBR-CSM vulkanizata. Zapreminski udeo NBR-CSM polimerne matrice u metil-etil ketonu, v_2 , povećava se punjenjem. Veće vrednosti v_2 imaju mikro- od nano- punjenih NBR-CSM vulkanizata. Pri masenom udelu SiO_2 od 20 pphr, vrednosti R_w , R_v i v_2 za nano- i mikro- punjene NBR-CSM vulkanizate su približno iste. U svom radu R.S. Popović [5] daje vrednosti za R_w , R_v i v_2 blendi butadien-akrilonitrilnog (NBR) i silikonskog kaučuka (MQ) umreženih efikasnim sumpornim sistemom za vulkanizaciju i punjenih nano-silikom. NBR-MQ (50:50) blende imaju niže vrednosti za R_w i R_v , dok je vrednost za v_2 približno dva puta veća od NBR-CSM blendi.

Bubrenje je posledica difuzije relativno malih molekula rastvarača u sistem makromolekulskih lanaca i segmenata polimerne matrice. Zbog jakih valentnih veza, kao i veza sa površinom punila SiO_2 , koje su znatno veće kod nano- nego kod mikro- čestica, obrazuje se nerastvorna trodimenzionalna mreža, što se odražava na vrednost R_w , R_v i v_2 . Da bi mreža ispoljila elastomerno ponašanje, potrebno je da gustina umreženja bude relativno mala i da lanci imaju veliku segmentalnu pokretljivost. U sistemu gde je v_2 bliska nuli ($\approx 0,2-0,3$), postoji dobra interakcija rastvarača sa polimernom matricom, i obrnuto, u sistemu gde je v_2 bliska jedinici, postoji mala interakcija rastvarača-polimerna matrica.

Uticao nano i mikro-čestica SiO_2 na karakteristike nebubrene NBR-CSM polimerne mreže

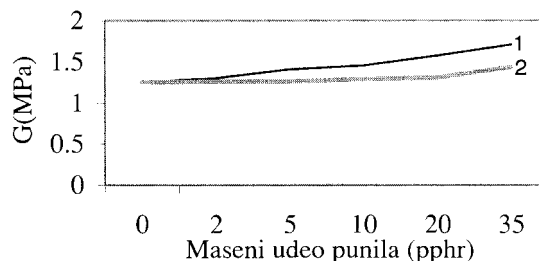
Na slici 4 prikazana je promena gustine nano- i mikro- punjenih NBR-CSM vulkanizata.

Sa povećanjem masenog udela SiO_2 povećava se i gustina nano- i mikro- punjenih NBR-CSM polimernih mreža. Razlike u gustini nano- i mikro- punjenih NBR-CSM polimernih mreža, nastaju pri punjenjima većim od 20 pphr, gde mikro- punjeni u odnosu na nano- punjene NBR-CSM polimerne matrice imaju veće vrednosti gustine, odnosno dolazi do povećanja mase isih u istoj zapremini.



Slika 4. Uticaj nano- i mikro- silike na promenu gustine NBR-CSM vulkanizata: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)

Figure 4. Effect of nano- and micro- silica on density change of NBR-CSM vulcanizates: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)



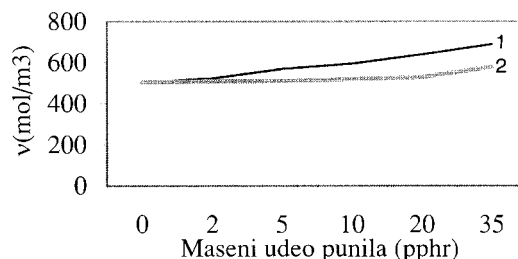
Slika 5. Uticaj nano- i mikro- silike na promenu G modula NBR-CSM vulkanizata: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)

Figure 5. Effect of nano- and micro- silica on modulus G change of NBR-CSM vulcanizates: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)

Iz početnog dela krive Neo-Hook-eve relacije (<30% deformacije) napon-istezanje (jednačina 9) određene su vrednosti modula G , i prikazane na slici 5.

Sa povećanjem masenog udela SiO_2 , vrednosti modula G se povećavaju. Veće vrednosti modula G imaju nano- punjeni NBR-CSM vulkanizati.

Na osnovu relacije 10, iz statističke teorije gumolike elastičnosti, određena je gustina umreženja v , prikazana na slici 6.



Slika 6. Uticaj nano- i mikro- silike na promenu gustine umreženja NBR-CSM vulkanizata: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)

Figure 6. Effect of nano- and micro- silica on crosslinking density change of NBR-CSM vulcanizates: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)

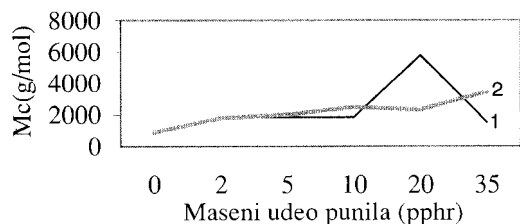
Vrednosti gustine umreženja se uvećavaju sa punjenjem NBR-CSM vulkanizata, i veće su vrednosti kod nano- punjenih NBR-CSM vulkanizata.

Gustina umreženja, dobijena iz modula elastičnosti G , ima visoke vrednosti. U vrednost gustine umreženja ulazi i formiranje intra-molekulskih umreženja, i niz fenomena koji ne doprinose elastičnosti polimerne mreže.

Srednja brojna molekulska masa elastično-aktivnih lanaca mreže M_c određena je iz relacije 11, i prikazana je na slici 7.

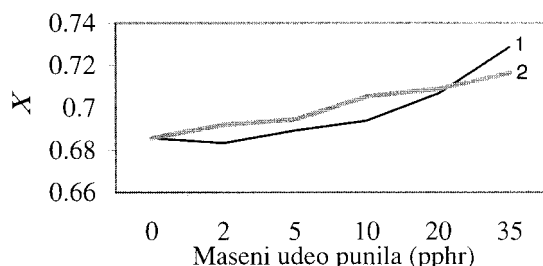
Sa punjenjem NBR-CSM vulkanizata, vrednosti M_c se uvećavaju. Pri masenom udelu od 20 pphr SiO_2 , nano- punjeni NBR-CSM vulkanizati imaju maksimalnu vrednost, što se odražava na vrednost prekidnog izduženja.

U Flory-Rehner-ovoj jednačini (jednačina 12, slika 8) prvi deo odgovara promeni slobodne energije sistema, kao rezultat elastičnih deformacija mreže. Drugi deo



Slika 7. Uticaj nano- i mikro- silike na promenu srednje brojne molekulske mase NBR-CSM vulkanizata: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)

Figure 7. Effect of nano- and micro- silica on average molecular weight change of NBR-CSM vulcanizates: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)



Slika 8. Uticaj nano- i mikro- silike na promenu parametra interakcije χ NBR-CSM vulkanizata: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)

Figure 8. Effect of nano- and micro- silica on parameter interaction χ change of NBR-CSM vulcanizates: 1) NBR+CSM+ULTRA SIL VN3 (15 nm); 2) NBR+CSM+CELITE 281 (28 nm)

je razlika hemijskog potencijala i potiče od mešanja rastvarača sa velikom molekulskom masom polimera (11). U sistemu gde je dobra interakcija vulkanizata sa rastvaračem prvi i drugi deo Flory-Rehner-ove jednačine daju određeni doprinos vrednosti parametra χ . Doprinos gustine umreženja je značajna i menja vrednost parametra χ . U sistemu gde postoji mala interakcija sa rastvaračem drugi deo u Flory-Rehner-ovoj jednačini, ima značajni doprinos vrednosti parametra χ , a prvi deo je zanemarljiv, tako da gustina umreženja nema uticaja na χ .

Sa povećanjem masenog udela silike parametar interakcije, χ , NBR-CSM vulkanizata sa metil-etil ketonom se uvećava. Evidentno je da za dati rastvarač, mikro- punjeni NBR-CSM vulkanizati imaju veće vrednosti χ od nano- sistema.

Uticaj nano- i mikro- čestica SiO_2 na fizičko-mehanička svojstva NBR-CSM vulkanizata

Ispitivan je uticaj nano- i mikro- silike na prekidnu jačinu i prekidno izduženje NBR-CSM vulkanizata, tabela 2 i 3.

Nano- punjeni NBR-CSM vulkanizati daju vrednosti prekidne jačine, koje su pri udelu od 20 pphr SiO_2 , 10 puta, a pri udelu od 35 pphr, pet puta veće od vrednosti prekidne jačine mikro- punjenih NBR-CSM vulkanizata

Vrednosti prekidnog izduženja se sa punjenjem povećavaju, i veće je kod nano- punjenih NBR-CSM vulkanizata nego kod mikro- punjenih NBR-CSM vulkanizata.

Tabela 2. Uticaj nano- i mikro- silike na prekidnu jačinu NBR-CSM vulkanizata

Table 2. Effect of nano- and micro- silica on tensile strength of NBR-CSM vulcanizates

Udeo punila (pphr)	Prekidna jačina NBR-CSM polimerne matrice (MPa)	
	Nano-silika	Mikro-silika
0	2.8	2.8
2	3.1	2.9
5	3.9	3.4
10	5.4	3.2
20	10.3	3.0
35	14.8	3.4

Tabela 3. Uticaj nano- i mikro- silike na prekidno izduženje NBR-CSM vulkanizata

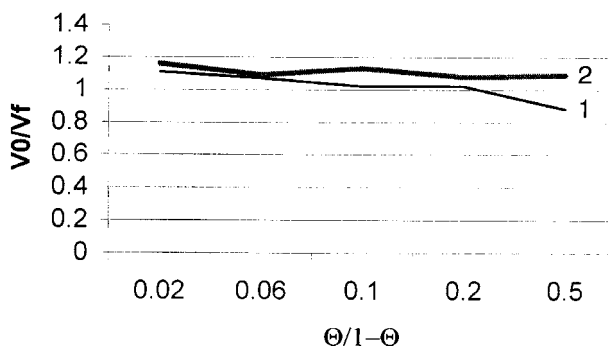
Table 3. Effect of nano- and micro- silica on elongation at break of NBR-CSM vulcanizates

Udeo punila (pphr)	Prekidno izduženje NBR-CSM polimerne matrice (%)	
	Nano-silika	Mikro-silika
0	289	289
2	256	286
5	300	315
10	341	300
20	429	285
35	479	346

Interakcija nano- i mikro- čestica SiO_2 sa NBR-CSM polimernom matricom

Na slici 9 prikazana je Kraus-ova jednačina, grafik v_{r0}/v_{rf} u funkciji $\Theta/(1-\Theta)$, za test bubrenja NBR-CSM vulkanizata koji sadrže nano- i mikro- siliku.

Može se videti da sa povećanjem masenog udela SiO_2 v_{r0}/v_{rf} opada ($v_{r0}/v_{rf} < 1$) i veće se vrednosti dobija-



Slika 9. Kraus-ova relacija bubrenja nano- i mikro- punjenih NBR-CSM vulkanizata: 1) Matrica (NBR+CSM)+Ultrasil VN3 (15nm); 2) Matrica (NBR+CSM)+Celite 281 (28nm)

Figure 9. Kraus equation for swelling test of NBR-CSM vulcanizates: 1) Matrica (NBR+CSM)+Ultrasil VN3 (15nm); 2) Matrica (NBR+CSM)+Celite 281 (28nm)

ju za mikro- punjene NBR-CSM vulkanizate. Smanjenje bubrenja, Kraus [12] objašnjava da se ono dešava u blizini površine punila. Boonstra i Taylor [10], smanjenje bubrenja vulkanizata objašnjavaju sa dva mehanizma: 1) punilo ima katalitički uticaj na vulkanizaciju, pa se očekuju različita stanja umrežavanja zavisno da li su vulkanizati punjeni ili nisu; 2) formira se dodatno umreženje sa površinom punila.

Punila se klasifikuju u dve grupe: 1) one koje imaju slabu silu adhezije sa okolnim polimerom, a koje se narušavaju silama između rastvarača i polimera (pritisak bubrenja); i 2) one koje imaju jaku silu adhezije sa okolnim molekulima polimera koja se u potpunosti ne uklanja molekulima rastvarača [13].

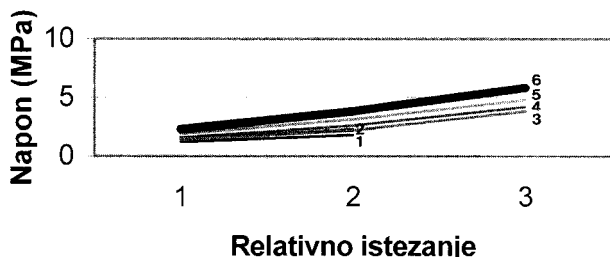
Sa slike 9 se vidi da pri manjim punjenjima NBR-CSM polimerne matrice do 20 pphr, više bubre nano-punjeni od mikro-punjenih NBR-CSM vulkanizata. Kod 35 pphr SiO_2 , je obrnuto. Pri većim udelima SiO_2 , raspodela u polimernom NBR-CSM blendu je ravnomernija, pa je interakcija sa polimernom matricom veća.

Pomoću jednačine 14 određena je konstanta C, a ona je karakteristična za svako punilo i njena vrednost zavisi jedino od pojačavajućeg uticaja punila na kaučuk. $C=1,41$ za nano - punilo (15 nm), dok je za mikro- punilo (28 μm) $C=1,42$.

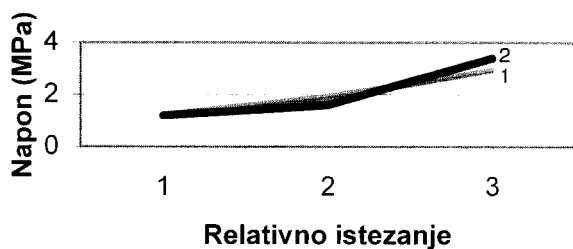
To govori da između čestica nano-punila i polimerne NBR-CSM matrice postoje jake adhezivne sile.

Efektivna zapremina nano- i mikro-čestica SiO_2 u NBR-CSM vulkanizata

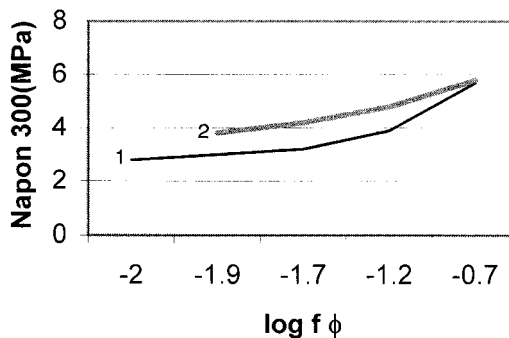
Na slikama 10 i 11 prikazane su krive napon-istezanje za nano- i mikro- punjene NBR-CSM vulkanizate.



Slika 10. Krive napon-istezanje za nano- punjene NBR-CSM vulkanizate za $f=1$; maseni udeo: 1-0; 2-2; 3-5; 4-10; 5-20; 6-35%.
Figure 10. Stress-strain curves of nano-filled NBR-CSM vulcanizates for $f=1$; mas%, 1-0 and 2-35.

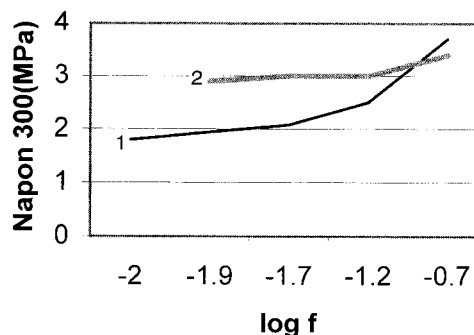


Slika 11. Krive napon-istezanje za mikro- punjene NBR-CSM vulkanizate za $f=1$; 1-maseni udeo 0; 2-maseni udeo 35%.
Figure 11. Stress-strain curves of micro-filled NBR-CSM vulcanizates for $f=1$; mas%, 1-0 and 2-35.



Slika 12. Efektivni faktor zapreminskog udela nano-silike za NBR-CSM vulkanizate; 1-izračunata vrednost; 2-eksperimentalno određena

Figure 12. The effectiveness factor for volume fraction of nano-silica filled NBR-CSM vulcanizates; 1-calculated; 2-experimentally determined



Slika 13. Efektivni faktor zapreminskog udela mikro-silike za NBR-CSM vulkanizate; 1-izračunata vrednost; 2-eksperimentalno određena

Figure 13. The effectiveness factor for volume fraction of mikro-silica filled NBR-CSM vulcanizates; 1-calculated; 2-experimentally determined

Pomoću jednačine 15 i sa slika 12 i 13, određena je efektivna zapremina nano- i mikro-čestice SiO_2 NBR-CSM vulkanizata za istezanje od 300%.

Utvrđeno je da veći efektivni faktor zapreminske frakcije daju mikro čestice SiO_2 (kod istezanja od 300% prema slikama 12 i 13).

ZAKLJUČAK

Veća interakcija nano-čestica SiO_2 sa polimernom NBR-CSM matricom od mikro- čestica SiO_2 , je posledica veće kontaktne površine i adsorpcije polimernog lanca na površinu punila, na šta ukazuju veće vrednosti gustine umreženja v i manje vrednosti za srednju brojnu molekulsku masu elastično aktivnih lanaca mreže \bar{M}_c . Samim tim, smanjena je i interakcija nano-punjene polimerne NBR-CSM matrice sa rastvaračem (manja vrednost parametra interakcije χ). Na osnovu veće vrednosti efektivnog faktora zapreminskog udela za nano-čestice SiO_2 u odnosu na makro-čestice SiO_2 za 300% istezanja, veća je vrednost aktivne površine punila.

Površina nano-čestice SiO₂ prekrivena je silanolnim grupama, čija je koncentracija 8–12 grupa po nm² (kod makro-čestica SiO₂ 4–8 grupa po nm²), koje stupaju u hemijsku reakciju sa hlorsulfonovanim grupama iz CSM-a i akrilonitrilnim grupama iz NBR-a, formirajući hemijske veze. One pored fizičke adsorpcije NBR–CSM polimerne matrice, doprinose poboljšanju fizičko–mehaničkih osobina (prekidna jačina i prekidno izduženje).

LITERATURA

- [1] J.E. Mark, ANTEC'97, Toronto, **2** (1997) 1810
 [2] C–C. Sun, J.E. Mark, Polymer, **30** (1989) 104
 [3] Z.S. Petrović, W. Zhang, Material Science Forum **352** (2000) 171
 [4] Z.H. Murgić, J. Jelencić, M. Bravar, Kautsch.Gummi, Kunstst. **11** (1992) 939.
 [5] R.S. Popović, Kautsch.Gummi, Kunstst. **43** (1990) 970
 [6] P.J. Flory, J.Chem.Phys. **66** (1997) 5720
 [7] A.T. Coshy, B. Kuriakose, S. Thomas, Kautsch.Gummi, Kunstst. **10** (1992) 852.
 [8] H.M.da Costa, Kautsch.Gummi, Kunstst. **5** (2001) 242.
 [9] S. Wolff, J.B. Donnet, Rubber Chem.Technol. **63** (1990) 32
 [10] B. Boonostra, G.L. Taylor, Rubber Chem.Technol. **38** (1965) 943
 [11] G. Kraus, J. Appl. Polym.Sci., **7** (1963) 861.
 [12] B. Boonostra, Polymer, **20** (1979) 691
 [13] P.K. Pal, S.K. De, Rubber Chem.Technol. **55** (1982) 1370
 [14] A.R. Tripathy, M.K. Ghosh i C.D. Das, Kautsch.Gummi, Kunstst. **8** (1992) 626.

SUMMARY

EFFECT OF FILLERS ON PARAMETERS OF DRY AND SWOLLEN POLYMER MATRIX NETWORKS

(Scientific paper)

Gordana Marković¹, Blaga Radovanović–Stojčeva², Milena Marinović–Cincović³, Dragan Babić³, Jovan Nedeljković³

¹Rubber products Enterprise "Tigar", Pirot, Yugoslavia, ²Faculty of Science, Niš, Yugoslavia

³Vinča Institute of Nuclear Science, Belgrade, Yugoslavia

The effect of nano- and micro- particle size of SiO₂ on dry and swollen parameter network of the polymer matrix blends of acrylonitrile–butadiene (NBR) and chlorosulphonated polyethylene (CSM) such as: volume and mass degree of swelling R_v and R_w; volume fraction of NBR–CSM polymer matrix in swollen gel v₂; elasticity modulus G; interaction parameter between NBR–CSM polymer matrix and solvent χ and crosslinking density ν , was tested. The influence of nano- and micro- particle size of SiO₂ on physical and mechanical properties, as well as effectiveness volume ratio of fillers in NBR–CSM polymer matrix at 300% elongation was tested using Einstein–Guth–Gold equation. The Kraus equation for swelling test of NBR–CSM polymer matrix containing nano- and micro- particle size of SiO₂.

Test results have shown that a greater interaction of nano-particle size of SiO₂ with NBR–CSM polymer matrix, and possible chemical bonding, than the one of micro-silica was a consequence of a greater contact area. This results in better physical and mechanical properties.

Key words: Dry and swelling parameter • Volume and mass degree of swelling • Volume fraction of NBR–CSM polymer matrix • Elasticity modulus G • Interaction parameter between polymer matrix and solvent • Crosslinking density • Effectiveness volume ratio of fillers • Ključne reči: Parametri suve i bubrene mreže • Zapreminski i maseni stepen bubrenja • Zapreminski udeo bubrene NBR–CSM polimerne matrice • G modul elastičnosti • Parametar interakcije polimerne matrice i rastvarača • Gustina umreženja • Efektivni zapreminski udeo punila •

