

JAROSLAVA  
BUDINSKI-SIMENDIĆ<sup>1</sup>  
JELENA MILIĆ<sup>1</sup>  
IVANA CVETKOVIĆ<sup>2</sup>  
RADMILA RADIČEVIĆ<sup>1</sup>  
LJILJANA  
KORUGIĆ-KARASZ<sup>3</sup>  
MIODRAG VUKOV<sup>4</sup>  
DESA MIRKOVIĆ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Novi Sad,  
Srbija

<sup>2</sup>Polymer Research Center,  
Pittsburg State University,  
Kansas, USA

<sup>3</sup>Department of Polymer Science  
and Engineering, University of  
Massachusetts, USA

<sup>4</sup>"Gumaplast" a.d. Industrija  
zaptivnih profila, Inđija, Srbija

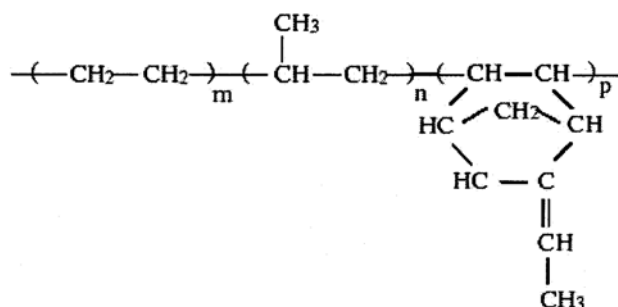
NAUČNI RAD

678.046:678.074:678.4:541.57.6

## UTICAJ PUNILA NA SVOJSTVA ELASTOMERNIH MATERIJALA NA BAZI POLI(ETILEN-ko-PROPILEN-ko-2-ETILIDEN- 5-NORBORNEN) KAUCUKA

Napravljena je serija elastomernih kompozita na bazi poli(etilen-ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornena) EPDM, čađi kao aktivnog i krede kao neaktivnog punila. U uzorcima sa 100 pph kaučuka je variran sadržaj krede od 0 do 100 pph i čađi od 100 do 200 pph. U jednoj seriji uzoraka variran je sadržaj parafinskog ulja u količinama od 73 do 118 pph. Smese su pripremljene na laboratorijskom dvovaljku. Umrežavanje je vršeno u presi na temperaturi 180°C. Korišćen je veći broj standardizovanih metoda za ispitivanje fizičkih i mehaničkih svojstava materijala u uslovima pre i posle starenja. Dinamičko-mehaničke karakteristike materijala su određivane u temperaturnom opsegu od -120°C do 80°C.

Zaptivni profili za automobilsku industriju se prave najčešće u kombinaciji upenjenih i neupenjenih elastomernih materijala uz upotrebu metalnih uložaka. Dobra elastičnost, svojstva prigušenja i termička i hemijska stabilnost su ključni faktori za primenu elastomera kao zaptivnih materijala. Podešavanje željenih svojstava elastomernih materijala se postiže adekvatnim izborom sirovinskog sastava i izborom optimalnih uslova procesa umešavanja i umrežavanja. Izbor kaučuka je dominantan za eksploatacioni vek i temperaturni opseg primene gotovih proizvoda. Elastomeri na bazi etilenpropilendienskog kaučuka imaju odlične eksploatacione karakteristike kao što su elastičnost, otpornost na ozon i hemikalije. Izborom kaučuka poli(etilen-ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornena) sa visokim sadržajem diena (11%) se postižu velike brzine umrežavanja. Variranjem sirovinskog sastava smesa upotrebna svojstva elastomernih zaptivnih materijala se mogu menjati u širokim granicama. Na slici 1 je data strukturna formula kaučuka poli(etilen-ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornena) koji je korišćen u ovom radu. U zavisnosti od brojnih vrednosti m, n i p naznačenih u strukturnoj formuli i broja ponavljanja određenih merova će zavisi finalna svojstva elastomernih materijala. Parametri koji imaju primaran uticaj na svojstva i upotrebu finalnih zaptivnih materijala su: molarna masa, raspodela molarnih masa, odnos etilena i propilena i tip i količina dienskog monomera u kaučuku [1].



Slika 1. Strukturna formula kaučuka poli(etilen-ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornena)

Figure 1. Structure of poly(ethylene-co-propylene-co-2-ethylidene-5-norbornene) rubber

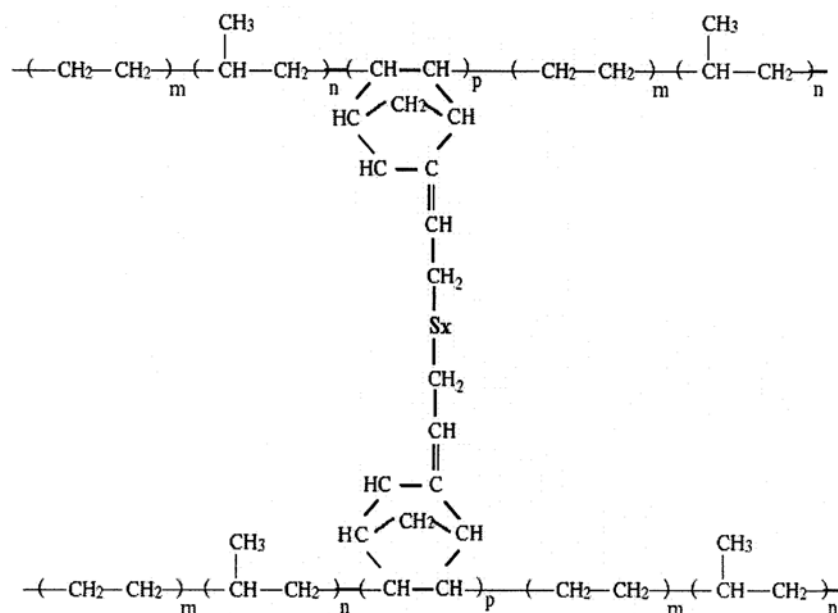
Udeo etilena i propilena u toku reakcije polimerizacije se može kontrolisati. Linearni polietilen je visoko kristalan materijal i dodatkom propilena smanjuje mu se stepen kristaliničnosti. U komercijalnoj upotrebi su kaučuci sa udelom etilena od 50-75%, najčešće je ta vrednost 60%. Vrste sa nižim udelom etilena su uglavnom amorfni materijali i lakši su za preradu. Veći udeo etilena utiče na mogućnost nastajanja kristalne strukture u umreženom materijalu i utiče na veću žilavost. Uvođenjem nezasićenih mesta u bočne lance omogućava se reakcija umrežavanja. Nasumična struktura lanca terpolimera je najpovoljnija za sprečavanje nastajanja kristalnih domena. Visoki udeli diena u strukturi EPDM kaučuka se postižu terpolimerizacijom monomera u rastvoru uz prisustvo metalocenskih katalizatora. Prosečni sadržaj diena u komercijalnim tipovima EPDM kaučuka je između 1,5 i 7,0%. Za umrežavanje EPDM kaučuka se najčešće koristi sumpor, jer čvorovi koji nastaju obezbeđuju dobra dinamička svojstva elastomernih materijala [2]. Reakcija

Adresa autora: J. Budinski-Simendić, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

E-mail: jarkamer@gmail.com

Rad podnet: Oktobar 16, 2006

Rad prihvaćen: Oktobar 20, 2006



Slika 2. Sematski prikaz čvora mreže koji nastaje u hemijskoj reakciji makromolekula EPDM kaučuka sa sumporom  
Figure 2. Structure of crosslink in polymer networks prepared by sulphur vulcanization of EPDM rubber

umrežavanja se odigrava reakcijom na alilnom vodoničkom atomu. Na slici 2 je dat prikaz čvora koji se ostvaruje umrežavanjem sa sumporom.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Materijali i sirovine

Kao polazni kaučuk za dobijanje elastomernih materijala za proizvodnju zaptivaka izabran je poli(etilen-

ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornen) kaučuk tipa Vistalon 9500, (proizvođač Exxonmobil Chemical France). Odabrani tip kaučuka je sa tzv. "srednjim" sadržajem etilena i visokim sadržajem diena. Kao umrežavajuće sredstvo je korišćen elementarni sumpor S8 u obliku granulata (80% aktivne materije). Za ubrzivače umrežavanja su korišćeni tiazoli (merkaptobenzotiazol i dibenzotiazol-disulfid). Cink oksid u kombinaciji sa stearinskom kiselinom je korišćen kao aktivator reakcije umre-

Tabela 1. Prikaz količina sastojaka koji su varirani u ispitivanim serijama uzoraka  
Table 1. Content of components in rubber compound formulations

Serija uzoraka I									
Kreda	pph	0	10	20	30	40	50	60	100
	mas. %	0	2.72	5.29	7.73	10.1	12.3	14.4	21.8
Čađ	pph	140	140	140	140	140	140	140	140
	mas. %	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
Parafinsko ulje	pph	93	93	93	93	93	93	93	93
	mas. %	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6
Serija uzoraka II									
Kreda	pph	20	20	20	20	20	20	20	20
	mas. %	5.29	5.29	5.29	5.29	5.29	5.29	5.29	5.29
Čađ	pph	100	120	140	150	160	170	180	200
	mas. %	29.6	33.5	37.0	38.7	40.2	41.7	43.1	45.7
Parafinsko ulje	pph	93	93	93	93	93	93	93	93
	mas. %	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6
Serija uzoraka III									
Kreda	pph	20	20	20	20	20	20	20	20
	mas. %	5.29	5.29	5.29	5.29	5.29	5.29	5.29	5.29
Čađ	pph	140	140	140	140	140	140	140	140
	mas. %	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
Parafinsko ulje	pph	73	83	93	98	103	108	113	118
	mas. %	20.4	22.6	24.6	25.6	26.6	27.5	28.4	29.3

žavanja. Za ispitivanje uticaja visokoaktivnog punila na svojstva elastomernih materijala je korišćena čađ GPF N-660 Stalex (proizvođač Columbian Chemical Company). Kao neaktivno punilo je korišćen kalcijum karbonat (prirodna kreda), Kredafil 150 extra"S" (proizvođač Industrochem Pula). Kao omekšivač korišćeno je parafinsko procesno ulje Texpar 460 (proizvođač Texaco PSI). Prva serija uzoraka je napravljena sa varijacijom količine krede da bi se ustanovio uticaj krede kao inertnog punila. Količina krede je varirana od 0 do 100 pph, količina čađi je u svim uzorcima iznosila 140 pph, a parafinskog ulja 93 pph. U drugoj seriji je varirana količina visoko aktivne čađi. Količina čađi je varirana od 100 do 200 pph, pri čemu su količine krede i parafinskog ulja iznosile 20 pph i 93 pph. Treća serija uzoraka je napravljena sa različitim količinama omekšivača koje su varirane od 73 pph do 118 pph. U trećoj seriji uzoraka količina krede je iznosila 20 pph, a čađi 140 pph. U tabeli 1 su prikazane količine sastojaka koje se varirane u napravljenim serijama preračunate na procentualne udele.

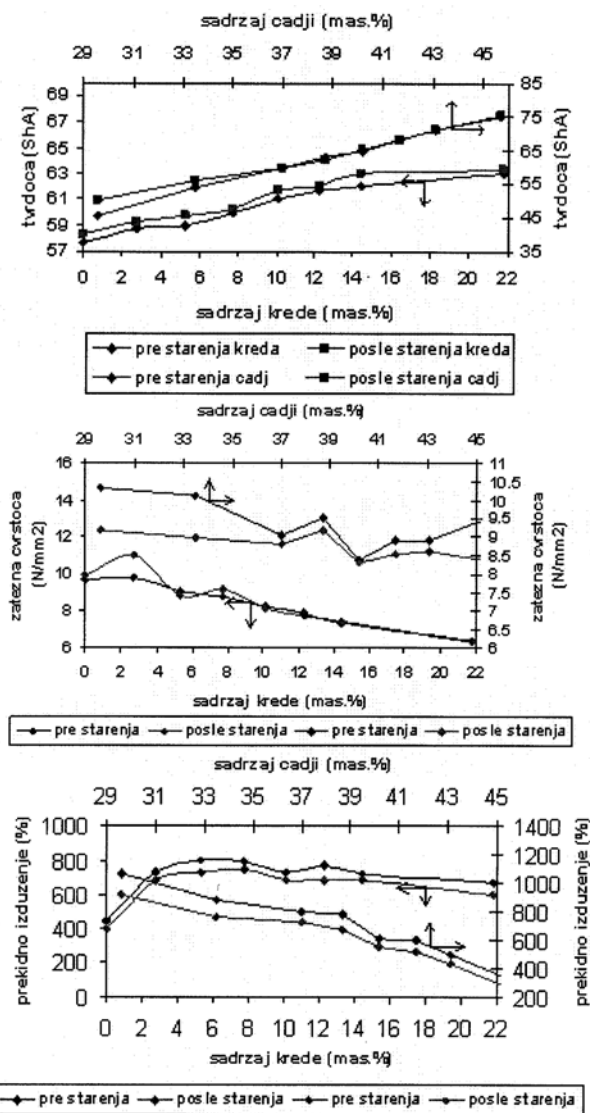
## Metode

Tvrdoća uzoraka je određivana metodom po Šoru. Ispitivanja zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja su vršena na kidalici tipa Karl Frank na sobnoj temperaturi. Zatezna čvrstoća,  $\sigma_{max}$  je izračunata kao količnik izmerene maksimalne sile  $F_{max}$  i početnog preseka  $A_0$  epruvete. Prekidno izduženje,  $\epsilon_R$  je određeno kao količnik promene  $(L_R - L_0)$  dužine merenja u trenutku prekida i početne dužine  $L_0$ . Merenja su ponovljena nakon starenja uzoraka u komori za starenje (temperatura vazduha 70°C; vreme trajanja starenja 46 h). Za određivanje temperature prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ) korišćen je modulirani diferencijalni skanirajući kalorimetar MDSC (Q100, TA-Instrument, USA). Uslovi pod kojima su vršena ispitivanja u temperaturnom režimu sa stepenastom promenom temperature od -80 do 180°C bili su: protok azota 50 ml/min; brzina zagrevanja 10°C/min. Za ispitivanje dinamičko-mehaničkih svojstava korišćen je dinamičko-mehanički analizer (DMA) (Dynamic Mechanical Analyzer 2980, TA Instruments). Hlađenje je ostvareno tečnim azotom uz automatizovano upravljanje protokom. Uzorci su bili izloženi sinusoidalnoj oscilirajućoj deformaciji smicanja. Merenja su vršena u opsegu temperatura od -120 do 80°C na 6 frekvencija u opsegu od 1 do 200 Hz.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Fizičko mehanička svojstva elastomera

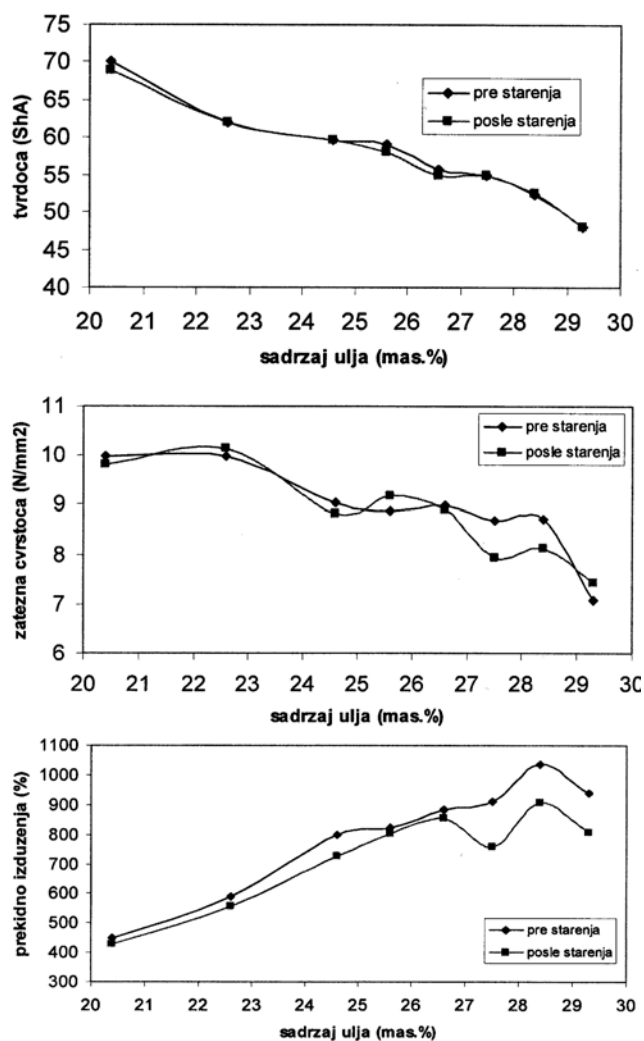
Na slici 3 su dati uporedni prikazi rezultata merenja tvrdoće, zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja pre i posle starenja za serije uzoraka sa variranim količinama krede i čađi. Uočava se da tvrdoća elastomera raste sa dodatkom punila i da se ne menja značajno ni nakon



Slika 3. Uporedni dijagrami zavisnosti svojstava elastomera (tvrdoće, zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja) od sadržaja punila (na sobnoj temperaturi).

Figure 3. Comparative diagrams for dependences of elastomers properties (hardness, tensile strength and elongation at break) on filler content (at ambient temperature).

starenja u standardizovanim uslovima. Nakon starenja materijal postaje neznatno tvrdi. Zatezna čvrstoća elastomera se smanjuje sa povećanjem sadržaja punila i to na uzorcima pre i posle starenja. Prekidno izduženje ima izražen maksimum sa povećanjem sadržaja krede. Maksimum prekidnog izduženja odgovara količini krede od 5.29 mas.%, a vrednost prekidnog izduženja u ovoj tački iznosi 799.3% i opada daljim dodatkom punila. Nakon starenja se smanjuje vrednost prekidnog izduženja. Čađ pokazuje veliki uticaj na veličinu prekidnog izduženja i za sve udele čađi vrednost prekidnog izduženja pokazuje opadajući trend. Promene svojstava nakon starenja nisu značajne zato što je osnovni lanac EPDM kaučuka zasićen i ne podleže reakcijama oksidacije i termičke



Slika 4. Uporedni dijagrami zavisnosti tvrdoće, zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja od sadržaja parafinskog ulja (na sobnoj temperaturi).

Figure 4. Comparative diagrams for dependences of elastomers properties (hardness, tensile strength and elongation at break) on paraffin oil content (at ambient temperature).

degradacije. Na slici 4 se može uočiti da parafinsko ulje kao omekšivač ima obrnuti uticaj na fizičko mehanička svojstva elastomernih kompozita.

#### Određivanje temperature prelaska u staklasto stanje

Temperature prelaska u staklasto stanje  $T_g$  određene iz DSC termograma su prikazane u tabeli 2. Vrednost za čist neumrežen kaučuk iznosi  $-8,95^\circ\text{C}$ . Na

Tabela 2. Vrednosti temperatura prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ) dobijenih primenom MDSC metode za uzorak čistog EPDM kaučuka i umreženih materijala na bazi EPDM kaučuka (sa 37 mas.% čađi i 24.6 mas.% parafinskog ulja) u kojima je variran sadržaj krede.  
Table 2. Values of glass transitions temperatures ( $T_g$ ) obtained by MDSC method for row EPDM rubber and crosslinked materials based on EPDM (37 mas.% of carbon black and 24.6 mas.% of paraffin oil) with different content of chalk.

	Čist kaučuk	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4
Sadržaj krede (mas.%)	0	2.72	5.29	14.4	21.8
$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	-8.95	-20.37	-21.63	-21.10	-22.04

osnovu određenih temperatura prelaska u staklasto stanje umreženih materijala zaključuje se da donja granica temperaturnog intervala primene za elastomere na bazi EPDM krede i čađi iznosi  $-20^\circ\text{C}$ .

#### Dinamičko-mehanička svojstva elastomera

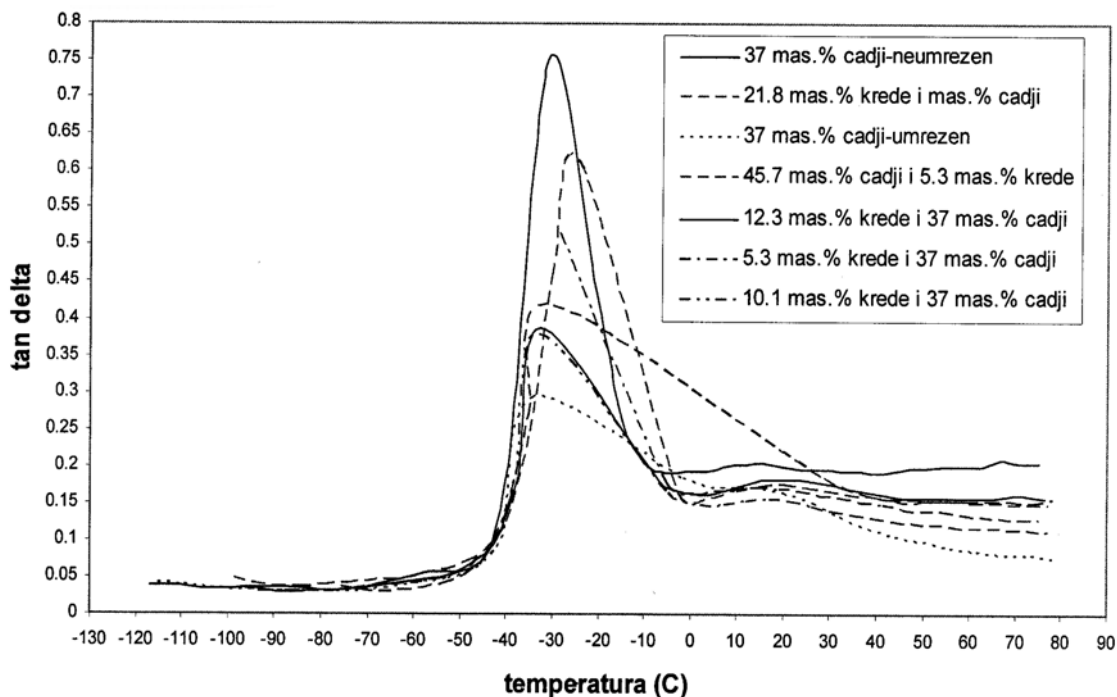
Na slici 5 su prikazani rezultati određivanja dinamičko-mehaničkih svojstava dobijeni za frekvenciju od 1 Hz. Kod umreženih materijala na dijagramu zavisnosti tangensa ugla faznog pomaka od temperature uočava se da se položaj maksimuma pomera ka nižim temperaturama sa povećanjem sadržaja krede.

Dodatkom punila utiče se na vrednost prigušenja. Čađ kao aktivno punilo pokazuje izraženiji uticaj i ima veliki uticaj na ponašanje elastomera u uslovima dinamičkih opterećenja. Ovo se može objasniti velikom površinskom aktivnošću čađi. Površinska aktivnost punila ima značajnu ulogu u interakcijama koje se ostvaruju između punila i polimerne matrice. Na slici 6 je prikazan uticaj frekvencije na zavisnost modula akumulacije od temperature za uzorak koji sadrži 21.8 mas.% krede i 37 mas.% čađi. Modul akumulacije se povećava sa povećanjem frekvencije u celom temperaturnom opsegu merenja. Vrednost  $T_g$  se pomera ka višim vrednostima sa povećanjem frekvencije. Na visokim frekvencijama (200 Hz) se uočava fenomen poznat kao "pseudokrutost".

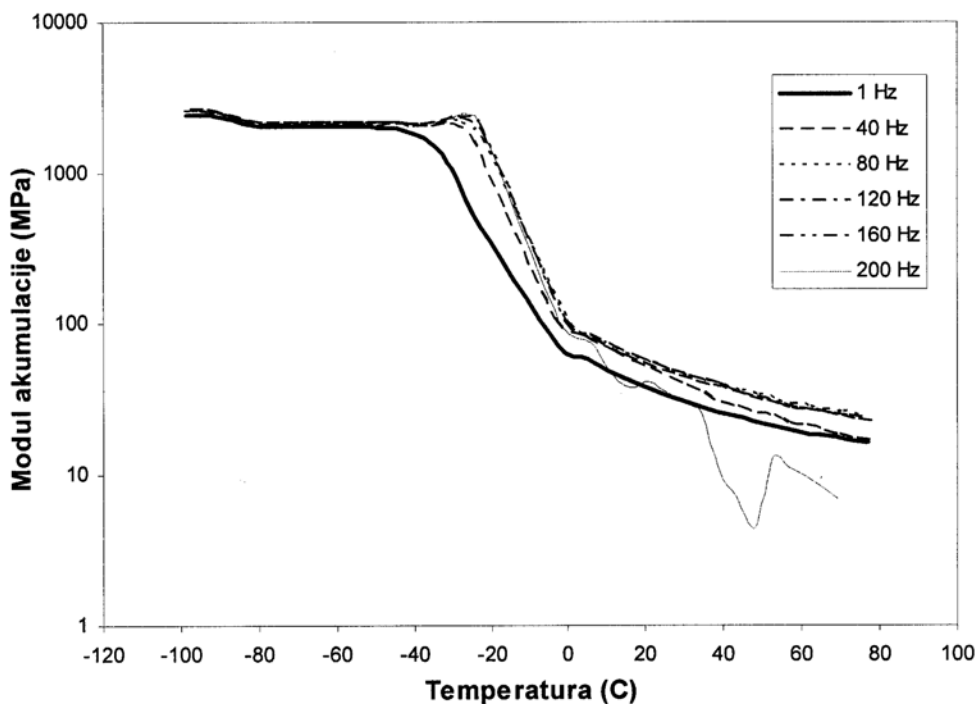
Rezultati dinamičko-mehaničkih ispitivanja su pokazali da se reakcijom umrežavanja ostvaruje znatna promena modula akumulacije i modula gubitaka u celom temperaturnom opsegu ispitivanja. Vrednost modula akumulacije u oblasti staklastog stanja za neumreženi uzorak iznosi  $2 \times 10^9$  Pa, dok za umrežene uzorke ova vrednost iznosi  $8 \times 10^9$  Pa. Plato visoke elastičnosti za neumrežene elastomere odgovara modulu akumulacije od  $5 \times 10^6$  Pa, a za umrežene je reda veličine  $10 \times 10^6$  Pa.

#### ZAKLJUČCI

Na osnovu određenih temperatura prelaska u staklasto stanje ustanovljeno je da donja granica temperaturnog intervala primene za ispitivane elastomerne materijale na bazi EPDM krede i čađi iznosi  $-20^\circ\text{C}$ . Pokazano je da se nakon starenja na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$ , veličine kao što su tvrdoća, zatezna čvrstoća i prekidno izduženje ne menjaju drastično. Dodatkom krede se povećava tvrdoća elastomera. Prekidno izduženje pokazuje maksimum za udeo krede od 5.29 mas.%. Kao što se



Slika 5. Zavisnosti  $\tan \delta$  od temperature za elastomere sa različitim udelom punila  
 Figure 5. Dependences of  $\tan \delta$  vs. temperature for elastomers with different filler content



Slika 6. Zavisnosti modula akumulacije ( $E'$ ) od temperature za uzorak sa 37 mas.%, i krede od 21.8 mas.% za 6 različiti frekvencija deformacije.  
 Figure 6. Storage modulus ( $E'$ ) vs. temperature for sample filled with 37 mas.%, of carbon black and 21.8 mas.% of chalk at 6 different deformation frequencies.

i očekivalo, čađ, kao visokoaktivno punilo pokazuje značajno ojačavajuće dejstvo na elastomerni materijal. Uzorci sa većim udelom parafinskog ulja pokazuju pogoršanje mehaničkih svojstava. Na osnovu rezultata se može ustanoviti da količina parafinskog ulja ne treba da

bude veća od 25 mas.%. Dinamičko-mehanička ispitivanja su pokazala da se reakcijom umrežavanja ostvaruje znatna promena modula akumulacije i modula gubitaka u celom temperaturnom opsegu ispitivanja.

## LITERATURA

- [1] Z. Tao, N. Viriyabanthorn, B. Ghumman, C. Barry, J. Mead, Heat Resistant Elastomers, Rubber Chemistry and Technology, 2005, Vol. 78, 489-515
- [2] A.S. Aprem, K. Joseph, S. Thomas, Recent Development in Crosslinking of Elastomers, Rubber Chemistry and Technology, 2005, Vol. 78, 458-484
- [3] K. Menard, Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, CRC Press, Boca Raton 1999
- [4] C.M. Blow, Rubber Technology and Manufacture, Newnes- Butterworths, Sec. ed. 1975.

## SUMMARY

## THE INFLUENCE OF FILLER ON THE PROPERTIES OF ELASTOMERIC MATERIALS BASED ON POLY(ETHYLENE-co-PROPYLENE-co-2-EHYLIDENE-5-NORBORNENE) RUBBER

(Scientific paper)

Jaroslava Budinski-Simendić<sup>1</sup>, Jelena Milić<sup>1</sup>, Ivana Cvetković<sup>2</sup>, Radmila Radičević<sup>1</sup>, Ljiljana Korugić-Karasz<sup>3</sup>, Miodrag Vukov<sup>4</sup>, Desa Mirković<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

<sup>2</sup>Polymer Research Center, Pittsburg State University, Kansas, USA

<sup>3</sup>Department of Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts, USA

<sup>4</sup>"Gumaplast" a.d. Industrija zaptivnih profila, Indija, Srbija

Crosslinked samples based on poly(ethylene-co-propylene-co-2-ehylidene-5-norbornene) EPDM rubber, carbon black as active filler and natural chalk as inactive filler were cured with sulphur. The content of carbon black was varied from 100 to 200 pph. The content of chalk was varied from 0 to 100 pph. The content of paraffin oil was also varied in some samples. The compounds were prepared by mixing ingredients on a laboratory two-roll mill. Vulcanizates were prepared by curing at 180°C. Various methods were used for the physical and mechanical characterizations. The dynamic mechanical properties of the elastomers were measured in the temperature range from -120 to 80°C.

Key words: Elastomer • Rubber reinforcement • Fillers •

Ključne reči: Elastomer • Ojačanje elastomera • Punila •