

FIZIČKE OSOBINE ELASTOMERA U ZAVISNOSTI OD UDELA ETILEN-PROPILEN-DIEN I ETILEN-PROPILEN-DIEN-MALEIN ANHIDRID KAUČUKA U SMEŠI

Vladimir Milojević¹, Ljubiša Nikolić², Vesna Nikolić²,

¹Henkel Merima AD, Kruševac, Srbija

²Tehnološki fakultet, Leskovac, Srbija

U ovom radu je ispitivan uticaj udela etilen-propilen-dien (EPDM) kaučuka i udela etilen-propilen-dien-malein anhidrid (EPDM-MA) kaučuka u smeši na fizičke osobine i adheziju elastomera prema različitim kordovima. Korišćen je EPDM-MA sa sadržajem anhidrida maleinske kiseline od 0,57% i odnosom propilen/etilen 55/45. Ispitivana je promena prekidnog izduženja, prekidne čvrstoće i modula elastomera i viskoziteta kaučukove smeše po Muniju u zavisnosti od udela funkcionalizovanog EPDM-MA u kaučukovoj smeši i od ukupnog udela kaučuka u smeši. Rezultati pokazuju da povećanje udela EPDM-MA u kaučukovoj smeši dovodi do značajnog povećanja adhezionih osobina elastomera na bazi EPDM kaučuka. Vrednost prekidnog izduženja i prekidne jačine elastomera takođe rastu sa porastom udela EPDM-MA kaučuka u smeši. Brzina procesa vulkanizacije kaučukove smeše se smanjuje sa povećanjem udela EPDM-MA kaučuka u smeši.

Uvod

Etilen-propilen-dien terpolimer (EPDM) je polimer sa niskim sadržajem nezasićenih veza što mu omogućava stvaranje elastomera koji imaju visoku postojanost na oksidaciju, ozonsko i toplotno starenje, kao i prema dejstvu hemikalija [1 - 3]. Elastomer na bazi EPDM kaučuka ima mogućnost plastifikacije uljima i mogućnost korišćenja čađi kao punioca u visokom stepenu, što predstavlja još jednu u nizu dobrih osobina koju ova vrsta kaučuka poseduje. Elastomeri na bazi EPDM kaučuka se upotrebljavaju za izradu belih bokova automobilskih guma, hermetizujućih profila za stakla, gumenih creva za rad na visokim temperaturama (do oko 150°C), izolacionih obloga za provodnike i kablove, elektroizolatora, transportnih traka, cevovoda za agresivne tečnosti itd. Ipak, EPDM kaučuk je nekompatibilan sa polarnim tipovima polimera i otuda nije u stanju da sa njima formira stabilne smeše iz jednostavnog razloga što ne sadrži polarne grupe vezane za osnovni lanac [4 - 7]. Posledica ovakve strukture je spora vulkanizacija takve smeše, što je od posebnog značaja pri vulkanizaciji smeše EPDM kaučuka i drugih vrsti kaučuka. Zbog slabe mešljivosti EPDM i drugih kaučuka elastomeri dobijeni od njih imaju malu prekidnu jačinu i slabu adheziju kao i malu konfekcijsku lepljivost [8 - 10]. Hemijska modifikacija EPDM reakcijom sa malein anhidridom EPDM-MA, predstavlja najprimenjeniji način uvođenja dodatnih funkcionalnih grupa u osnovni lanac ove grupe polimera [11 - 13]. Na ovaj način mogu da se poprave fizičke osobine elastomera na bazi EPDM kaučuka.

Ekperimentalni deo

Materijali

Mora pune hemijske nazive pa skraćenice u zagradi

- EPDM Vistalon 5730, (Exxon) - sadržaj parafinskog ulja 30%.
- Butil-kaučuk Chlorobutyl-1066 (Exxon)
- EPDM-MA Royaltuf 485 (Crompton) - sa sadržajem anhidrida maleinske kiseline 0,57%; odnos propilen/etilen 55/45; viskozitet po Muniju ML(1+4)125°C=32,73.
- Punioc: aktivna čađ HAF N330 (Yaroslavskiy Tekn. Ugl.).
- Sistem za ubrzanje vulkanizacije: 2-Merkaptobenzotiazol MBT (Naugex MBT, Crompton) i Tetrametiltiuramdisulfid TMTD (Tuex powder, Crompton),
- Aktivatori: cink-oksidi (zlatni pečat, Zincol Ossidi, Italija) i stearinska kiselina (Tefacid RG, Tefac AB, Švedska).
- Sredstvo za umrežavanje: sumpor sa uljem, aktivni (70/75° Chancel, Solvay, Nemačka).
- Plastifikator: parafinsko ulje (Bazno ulje, INA, Hrvatska).
- Receptura primenjena u analizama izražena je u masenim delovima: kaučuk 100 (sa različitim odnosima pojedinih vrsta kaučuka), ZnO 5, stearinska kiselina 1, čađ 80, parafinsko ulje u zavisnosti od sadržaja EPDM kaučuka, sumpor 1.5, MBT 0.5 i TMTD 1.

Priprema uzoraka

Priprema uzoraka izvršena je u mikseru Farrel Pomini, brzinom obrtanja rotora 60 o/min i pri pritisku klipa 4.4 bar na temperaturi od 120°C, u toku 6 min. Najpre se umešavaju EPDM kaučuk i EPDM-MA funkcionalizovani kaučuk, a zatim se dodaju predviđene količine butil-kaučuka, praškastih komponenata (osim ubrzivača i sumpora), čađi i omekšivača.

Nakon hlađenja smeše, na dvovaljku (Heinrich Schirm K.G. Leipzig W33) pri odnosu brzina valjaka 7/8 o/min dodaje se sumpor i sistem za ubrzanje vulkanizacije na sobnoj temperaturi u toku 5-10 min.

Uzorci su pripremani u presi Berstorff, gde je vulkanizacija vršena na temperaturi od 160°C za 20 min.

Testiranje materijala

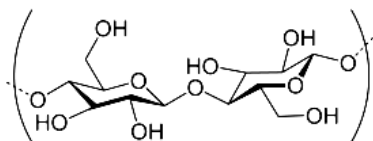
Svi testovi opterećenja vršeni su na dinamometru Monsanto T-10, izuzev histerezisa koji je određivan na uređaju Instron 1122. Tvrdća po Šoru određivana je na uređaju Franck, odbojna elastičnost na uređaju Zwick (Ulm, Nemačka). Abrazija je rađena na uređaju WPM VEB Thuringer, De Mattia na uređaju Zwick, specifična težina primenom uređaja Monsanto densitron. Za određivanje starenja korišćene su protočne sušnice Heraeus. Reološka ispitivanja vršena su na uređajima Monsanto Mooney 1500S (skorčing), Frank (viskozitet) i Monsanto Rheometer 100 (Reo-krive).

Reo-krive dobijene su izlaganjem uzoraka dejstvu oscilirajućeg diska sa uglom oscilovanja od 3 ° i temperaturi od 185 °C, tokom vremenskog perioda od 6 min. Sva testiranja materijala vršena su prema važećim standardima.

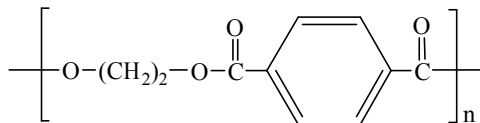
Rezultati i diskusija

EPDM predstavlja kaučuk niskog stepena nezasićenosti sa prisustvom izvesnog broja dvostrukih veza koje potiču iz dienskog komonomera. Postojanje malog broja nezasićenih veza ima za posledicu da elastomer na bazi EPDM-a ima značajnu otpornost na uticaje sredine, dobru ozonsku otpornost, otpornost na dejstvo svetlosti, atmosferilije, povišenu temperaturu i otpornost na dejstvo agresivnih tečnosti. Ipak, prilikom njegovog korišćenja za dobijanje elastomera na bazi više vrsta kaučuka („blend“), nizak stepen nezasićenosti predstavlja poseban problem u primeni EPDM kaučuka. Nedostatak funkcionalnih grupa i dominacija inertnog poliparafinskog lanca smanjuju mogućnost umešavanja sa drugim polarnim vrstama kaučuka, i daju mu slabe adhezione osobine na materijale i kordove koji sadrže prisutne funkcionalne grupe. Uvođenje polarnih grupa putem dodavanja funkcionalizovanog EPDM kaučuka (EPDM-MA) ostvaruje značajan pozitivan uticaj u pogledu otklanjanja navedenih nedostataka.

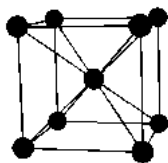
Analizirana je promena statičke adhezije na pamučni, najlon, rayon i čelični kord koji predstavljaju materijale sa polarnim grupama.



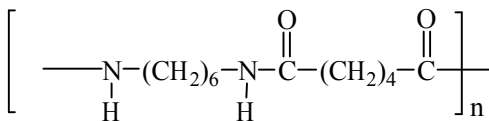
Pamuk



Poliester [poli(etilen-terefalat)]



Metalna rešetka čelika

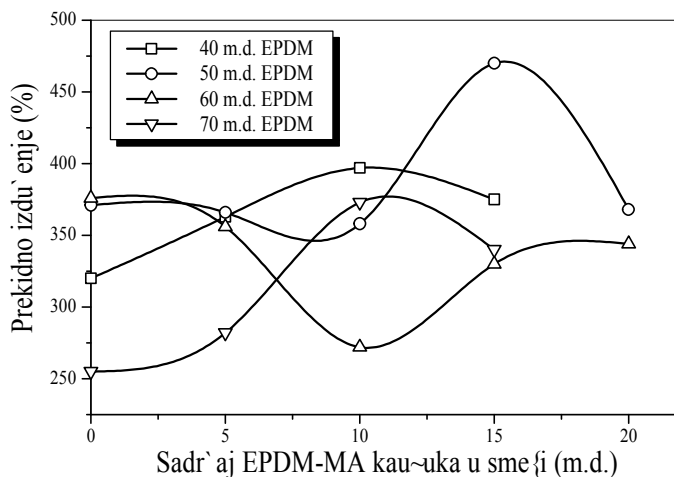


Najlon 6,6

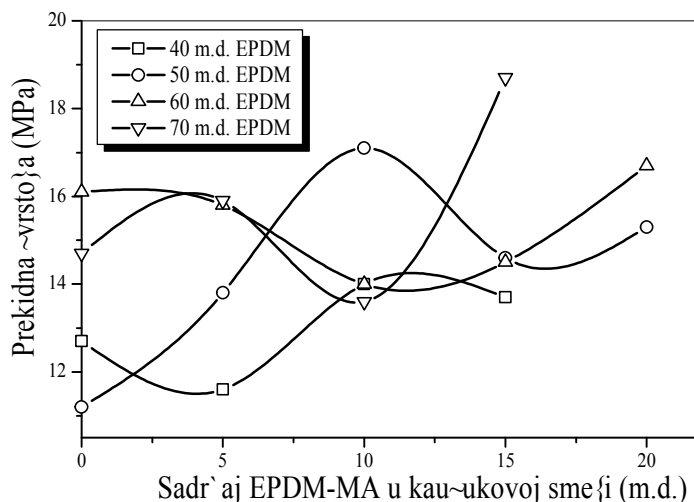
Primetno je da adhezija na kordove raste sa povećanjem sadržaja EPDM-MA od 0 do 20 m.d. računato na 100 m.d. ukupne količine kaučuka. U slučaju odnosa sadržaja CIIR/EPDM kaučuka 60/40 m.d. povećanje sadržaja EPDM-MA sa 0 na 5 m.d. dovodi do poboljšanja adhezije od 23,12% u slučaju rayon korda, preko 36,82% u

slučaju najlon korda, pa do 72,02% u slučaju čelika. U slučaju obrnutog odnosa sadržaja CIIR/EPDM 40/60, sa svakim povećanjem udela EPDM-MA od 5 m.d. dolazi do novog porasta adhezije na pomenute kordove. Najznačajniji rast postoji u slučaju čelika od 47,07%, a najmanji kod rayon korda - 2,03%. I u slučajevima drugih odnosa sadržaja CIIR/EPDM situacija je slična. Povećanje adhezije u svim slučajevima povezano je sa povećanjem broja mostova nastalih reakcijom funkcionalnih grupa polimernih materijala kordova i malein anhidrida nakalemljenog na EPDM polimerni lanac.

Vrednosti prekidne jačine i prekidnog izduženja elastomera povezane su sa brojem formiranih mostova, nastalih tokom procesa vulkanizacije u prisustvu umreživača, ali i mostova nastalih reakcijom funkcionalnih grupa polimernih materijala. Ipak, za ove dve karakteristike ne važi pravilo da sa povećanjem broja čvorova u mreži vrednosti monotono rastu, već one rastu do dostizanja maksimalne vrednosti nakon čega počinju da opadaju. Ovo pravilo može se primetiti kod smeša svih odnosa CIIR/EPDM. Tako, na primer, pri odnosu 40/60 m.d. vrednosti se kreću od 16,1 MPa u referentnom uzorku, da bi dalje opadale do vrednosti od 14 MPa kod uzorka sa sadržajem EPDM-MA od 10 m.d., a zatim ponovo počele da rastu i na kraju dostigle maksimalnu vrednost od 16,7 MPa pri sadržaju EPDM-MA od 20 m.d. Potpuno ista situacija je i kod odnosa CIIR/EPDM 50/50 m.d.

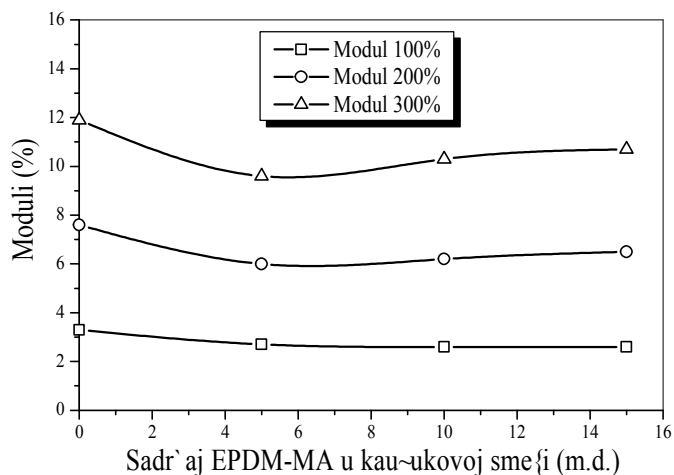


Slika 1. Vrednosti prekidnog izduženja za kaučukove smeše sa različitim masenim delovima (m.d.) EPDM i EPDM-MA kaučuka

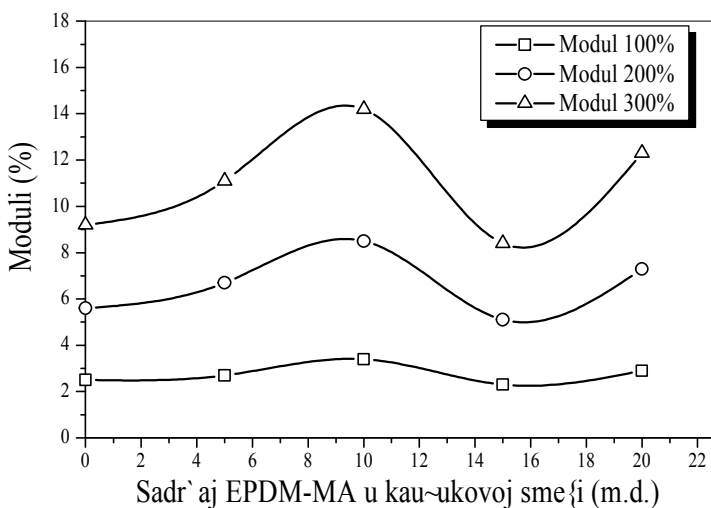


Slika 2. Vrednosti prekidne čvrstoće za kaučukove smeše sa različitim masenim delovima EPDM i EPDM-MA kaučuka

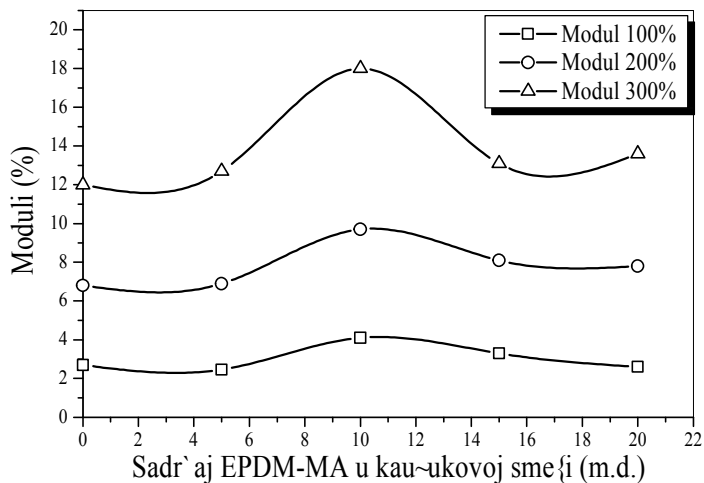
Moduli rastu do maksimalne vrednosti a zatim opadaju. U smešama sa odnosom sadržaja CIIR/EPDM 40/60 m.d. modul 300% kreće od vrednosti 12 MPa u referentnom uzorku, da bi u uzorku sa sadržajem EPDM-MA od 10 m.d. dostigao najvišu vrednost od 18 MPa, a zatim počeo da opada i na kraju pri sadržaju EPDM-MA od 20 m.d. dostigao vrednost od 13,6 MPa. Vrednosti modula u direktnoj su zavisnosti od broja nastalih mostova. Postojanje prevojne tačke ukazuje na to da postoji određena vrednost sadržaja EPDM-MA pri kojoj dolazi do saturacije smeše u delu koji pripada EPDM, tako da dalje povećanje broja funkcionalnih grupa koje potiču od malein anhidrida, zbog svoje polarnosti narušava stabilnost i kompaktnost domena. Ipak, i u takvoj situaciji, vrednost modula je veća kod smeša koje sadrže EPDM-MA u odnosu na referentni uzorak, što potvrđuje ulogu funkcionalnih grupa malein anhidrida u kreiranju dodatnih mostova i poboljšanju kompatibilnosti smeše.



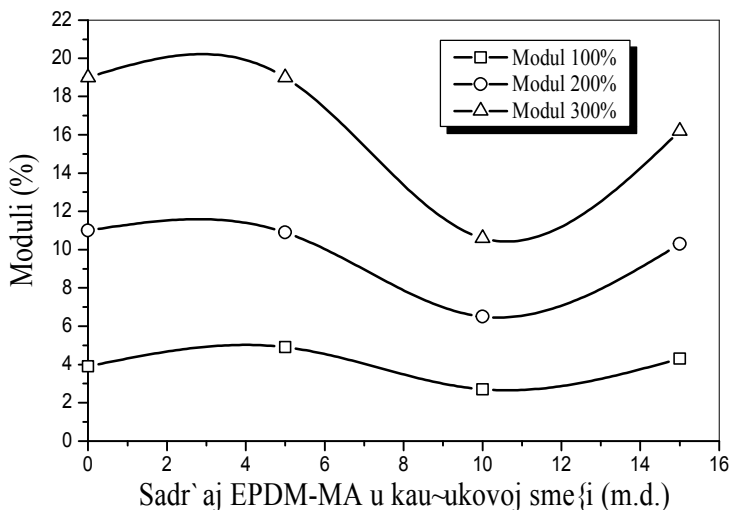
Slika 3. Vrednosti modula za kaučukove smeše sa 40 masena dela EPDM kaučuka i različitim masenim delovima EPDM-MA



Slika 4. Vrednosti modula za kaučukove smeše sa 50 masena dela EPDM kaučuka i različitim masenim delovima EPDM-MA

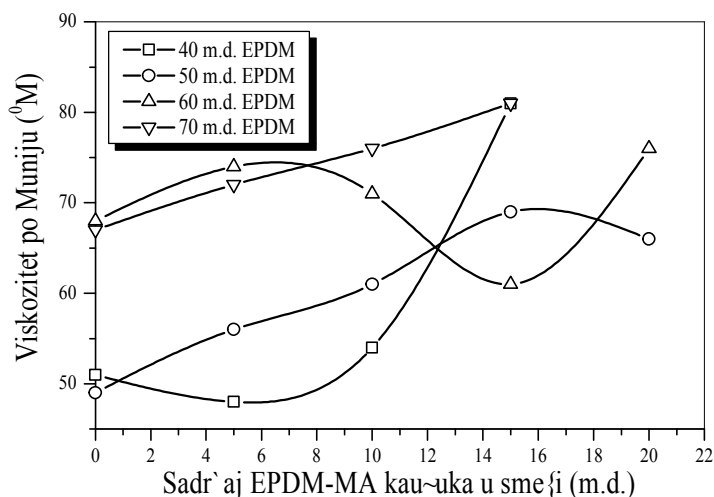


Slika 5. Vrednosti modula za kaučukove smeše sa 60 masena dela EPDM kaučuka i različitim masenim delovima EPDM-MA



Slika 6. Vrednosti modula za kaučukove smeše sa 70 masena dela EPDM kaučuka i različitim masenim delovima EPDM-MA

U smešama sa odnosom sadržaja CIIR/EPDM 30/70 m.d. povećanje udela EPDM-MA sa 0 na 5 m.d. dovodi do povećanja viskoziteta po Muniju od vrednosti 67 M na vrednost od 72 M, kod odnosa 40/60 m.d. od 68 M na 76 M, dok je kod odnosa 50/50 m.d. to povećanje iznosi od 49 M na 69 M (slika 7).



Slika 7. Vrednosti viskoziteta po Muniju za kaučukove smeše sa različitim masenim delovima EPDM i EPDM-MA kaučuka

Iz potpuno istog razloga dolazi i do povećanja maksimalnog i minimalnog momenta dobijenog na reometru, sa povećanjem sadržaja EPDM-MA.

Zaključak

Rezultati pokazuju da uvođenje i povećanje učešća EPDM-MA funkcionalizovanog kaučuka, ili bolje rečeno, učešća anhidrida maleinske kiseline, dovodi do značajnog povećanja adhezije elastomera prema kordovima od različitih materijala reagovanjem funkcionalnih grupa kalemljenog malein anhidrida i polimernih materijala. Kompatibilnost kaučukovih smeša takođe se povećava, u slučajevima kada je potrebno vršiti umešavanje polarnih i nepolarnih komponenata. Polimerni lanci funkcionalizovanog EPDM kaučuka u stanju su da delovima lanca koji sadrže polarne grupe prodiru u polimerne segmente polarne komponente smeše, dok na drugoj strani tu istu sposobnost pokazuju i kada je reč o njegovim nepolarnim delovima lanca i segmentima nepolarne faze smeše. Formiranje mostova od strane malein anhidrida dovodi do bolje međusobne disperzije kaučuka i otuda poboljšanja mehaničkih karakteristika smeše.

Sa povećanjem sadržaja malein anhidrida dolazi do povećanja broja mostova što dalje dovodi do porasta minimalnog i maksimalnog momenta prilikom vulkanizacije i povećanja viskoziteta smeše. Vrednosti prekidnog izduženja i prekidne jačine takođe rastu sa porastom učešća malein anhidrida, odnosno funkcionalizovanog kaučuka. Ipak, sam proces vulkanizacije biva usporen.

Vrednosti modula dostižu plato sa određenom vrednošću sadržaja EPDM-MA, a zatim ponovo počinju da rastu ili opadaju.

Literatura

- [1] V. Petković, Tehnologija polimera, Balkan Belt, Beograd, 1999
- [2] G. Kraus, Reinforcement of Elastomers, Interscience Publishers, Bertville, 1968
- [3] A. V. Pocius, Adhesion and Adhesives Technology, Hanser Publishers, New York, 1997, Chapter 6
- [4] J. Oderkerk, G. Groeninckx, M. Soliman, *Macromolecules*, 35 (2002) 3946
- [5] J. Oderkerk, G. Groeninckx, G. Schaetzen, B. Goderis, L. Hellemans, *Macromolecules*, 35 (2002) 6623
- [6] Y. Seo, S. M. Hong, K. U. Kim, *Macromolecules*, 30 (1997) 2978
- [7] L. Delay, F. Rodriguez, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 695
- [8] P. Agarwal, H. Makowski, R. Lundberg, *Macromolecules*, 13 (1980) 1679
- [9] F. Kalb, L. Leger, C. Creton, C. Plummer, P. Marcus, A. Magalhaes, *Macromolecules*, 34 (2001) 2702
- [10] C. Pagnouille, R. Jerome, *Macromolecules*, 34 (2001) 965
- [11] I. Aravind, P. Albert, C. Ranganathaiah, J.V. Kurian, S. Thomas, *Polymer* 45 (2004) 4925
- [12] H. Huang, J. Yang, X. Liu, Y. Zhang, *European Polymer Journal* 38 (2002) 857
- [13] X. Liu, H. Huang, Z.Y. Xie, Y. Zhang, Y. X. Zhang, K. Sun, L. N. Min, *Polymer Testing* 22 (2003) 9

Summary

PHYSICAL PROPERTIES OF ELASTOMER AS DEPENDANT ON THE SHARE OF ETHYLENE-PROPYLENE-DIEN AND ETHYLEN-PROPYLENE-DIEN-MALEIC ANHYDRIDE CAOUTCHOUC IN THE COMPOUND

Scientific paper

Vladimir Milojević¹, Ljubiša Nikolić², Vesna Nikolić²,

¹Henkel Merima AD, Kruševac, Serbia

²Faculty of Technology, Leskovac, Serbia

The influence of the caoutchouc ethylen-propylene-dien (EPDM) share and the caoutchouc ethylen-propylene-dien-maleic anhydride (EPDM-MA) share in the compound on physical properties and the elastomer adhesion according to different cords were investigated in this paper. EPDM-MA with anhydride-maleic-acid content of 0.57% and propylen/ethylen ratio 55/45 was used. The subject of the investigation were the change of the breaking strain, the breaking strength, the elastomer module and the viscosity of the caoutchouc compound according to Mooney, depending on the share of the functional EPDM-MA in the caoutchouc compound and the total share of the caoutchouc in the compound. The results show that the increased share of EPDM-MA in the caoutchouc compound leads to a significant increase in adhesion elastomer properties based on EPDM caoutchouc. The breaking strain and breaking strength values also increase with the increase of EPDM-MA caoutchouc in the compound. The process of the caoutchouc compound vulcanization is slowed down with the increase of the caoutchouc EPDM-MA share in the compound.