

STRUKTURIRANJE OJAČANIH ELASTOMERNIH MATERIJALA ZA DOBIJANJE PNEUMATIKA

STRUCTURING REINFORCED ELASTOMERIC MATERIALS FOR TYRES PRODUCTION

Dejan Kojić¹⁸

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

Univerzitet za poslovni inženjering i menadžment, Tehnički fakultet

Nada Lazić¹⁹

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

Jelena Pavličević²⁰

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

Vojislav Aleksić²¹

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik

Pero Dugić²²

Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet

Gordana Marković²³

Tigar Pirot, Srbija

Jaroslava Budinski-Simendić²⁴

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

Sažetak

Koncept ekološki prihvatljivih pneumatika zahteva: smanjenje emisije štetnih gasova, povećanje ekonomičnosti potrošnje goriva, povećanje trajnosti proizvoda i poboljšanje sigurnosti vožnje, naročito u uslovima vlažnog kolovoza. Tipovi emulzionog stiren-butadienskog kaučuka (SBR) sa različitim sadržajem stirena mogu da se kombinuju i sa drugim prekursorima mreža kako bi se u umreženom hibridnom materijalu za proizvodnju

¹⁸ Despota Stefana Lazarevića bb, 78000 Banja Luka, Republika Srpska, BiH, Email: kojic.d@hotmail.com

¹⁹ Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, Email: nadaozrenka@gmail.com

²⁰ Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, Email: jelenapavlicevic@gmail.com

²¹ Email: profvaleksic@gmail.com

²² Email: perodugic@gmail.com

²³ Email: gordana1markovic@gmail.com

²⁴ Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, Email: jarkamer@gmail.com

pneumatika ostvarile adekvatne temperature prelaska u staklasto stanje i obezbudile željene karakteristike otpornosti na kotrljanje kao i proklizavanje pneumatika na mokrom kolovozu. Nano balansirana tehnologija predstavlja ključ razvoja materijala za dostizanje zahtevanih specifičnih svojstava. Izbor tipa punila zavisi od zahtevanih svojstava, različito za šaru, bočnu stranu i vrh pneumatika. Cilj ovog rada je bio da se primenom dinamičko- mehaničke spektroskopije ustanovi uticaj modifikovanih nanočestica silicijum-dioksida na dinamički modul gubitaka pri različitim frekvencijama kod elastomera na osnovu SBR. Umrežavana je standardizovana smeša uz dodavanje komercijalnog ili modifikovanog punila silicijum dioksida. Modifikacijom punila broj OH grupa na površini je ostao na istom nivou, ali je ostvareno veliko povećanje karakteristike tzv. strukture koja je određena metodom absorpcije DBP. Modifikacija punila pokazala se kao dominantan faktor u poboljšanju dinamičko-mehaničkih svojstava dobijenih elastomernih nano-kompozita.

Ključne riječi: umrežavanje, aktivna punila, pneumatici, SBR, ojačanja elastomera

Summary

The concept of eco-friendly tyres demands: reducing emissions of harmful gases, increasing fuel consumption economy, increasing product durability and improving driving safety, especially in wet conditions. Types of the emulsion styrene-butadiene rubber (SBR) with different styrene content may be combined with other network precursors in order to achieve adequate glass transition temperatures of the crosslinked hybrid material for tyres production and provide desired characteristics to the rolling resistance and tyres spinning in wet conditions. Nano balance technology is the key to developing materials optimized for achieving specific tyre performance requirements. Choosing the type of fillers depends on required properties, for different tyre apex, sidewall and tread. The aim of this study was to determine the influence of modified silica nanoparticles on the dynamic loss modulus at different frequencies in the elastomer, based on the SBR by dynamic mechanical spectroscopy. The standard rubber compound with commercial or modified silica filler was crosslinked by sulfur. After filler modification the number of OH groups on the surface remained at the same level, but the significant increase the structure was obtained and determined by the absorption of DBP. It was assessed that the filler modification was the dominant factor for the enhancement of the dynamic-mechanical properties of obtained elastomeric nano-composites.

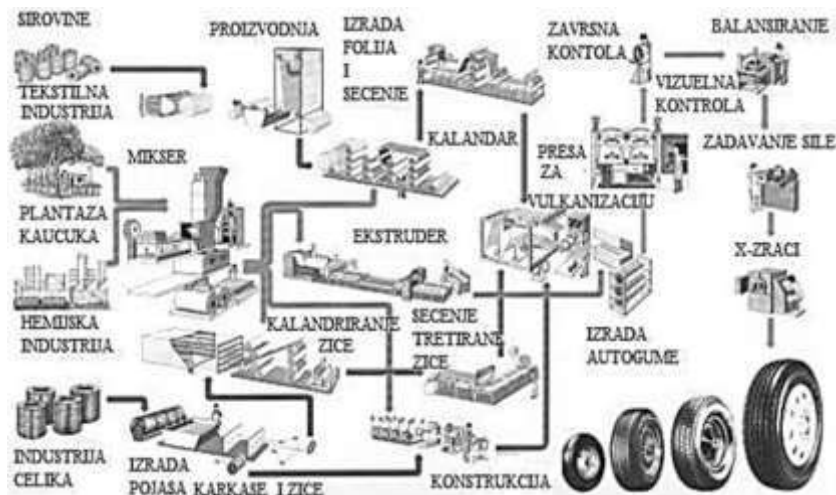
Keywords: crosslinking, active fillers, tyres, SBR, reinforced elastomers

1 Uvod

Danas se pneumatici koriste u velikom broju različitih vozila: putničkim automobilima, autobusima, kamionima, traktorima, industrijskim mašinama, biciklima, motociklima, avionima i drugim vozilima. Procenjuje se da će potražnja za pneumaticima u 2019. godini biti tri milijarde pneumatika po godini, što znači da će globalno tržište pneumatika imati prihod od oko 258 miliona dolara (Rubber World Magazine, 2015). Bez obzira na razvoj automobilske industrije u budućnosti, pneumatik još uvek ostaje jedna od ključnih komponenti. Međutim, veliki rast proizvodnje vozila dovodi do velike potrošnje pneumatika i problema odlaganja otpadnih guma i njihov negativan uticaj na životnu sredinu. Dobijanje

pneumatika sa optimalnim performansama postiže se razvojem tehnološkog procesa baziranog na nano tehnologiji u istraživanju, analizi, projektovanju i proizvodnji. Na Slici 1 je prikazana šema dobijanja pneumatika. Specifičnost tehnološkog procesa proizvodnje elastosomernih materijala za pneumatike se odnosi na projektovanje proizvoda bazirano na nanotehnologiji. Integrisanjem četiri elementa (istraživanje, projektovanje, analiza, i proizvodnja) u razvoj tehnološkog procesa, mogu se postići zahtevane optimalne karakteristike gotovih proizvoda. Nano-balansirana tehnologijapredstavlja ključ razvoja materijala za dostizanje zahtevanih specifičnih svojstava ekološki prihvatljivih pneumatika. Uobičajeno je da se kod projektovanja sirovinskog sastava upotrebljavaju četiri tipa prekursora mreža: prirodni kaučuk (NR), stiren-butadienski kaučuk (SBR), polibutadienski kaučuk (BR) i butil kaučuk (uključujući halogenovani butil kaučuk). Prva tri se upotrebljavaju u smesama za gazeći sloj i bočne strane pneumatika, dok se butil kaučuk i halogenovani butil kaučuk upotrebljava za unutrašnju oblogu. Izbor tipa punila zavisi od zahtevanih karakteristika, različito za šaru, bočnu stranu i vrh pneumatika. Elastomeri su viskoelastični materijali te se prilikom deformacije deo energije elastično sačuva, dok se ostatak rasprši kao toplotna energija, i taj deo se definiše kao histerezisni gubitak. Pod otpornošću na kotrljanje se podrazumeva potrošnja energije po jedinici pređenog puta tokom vožnje. Za vučnu snagu pneumatika u mokrim uslovima neophodna je što manja vrednost tanđ na niskim temperaturama. Cilj ovog aplikativnog rada je bio da se ispituju dinamičko-mehanička svojstva elastomera na osnovu SBR ojačanih sa modifikovanim nanočesticama silicijum-dioksida.

SLIKA 1. ŠEMATSKI PRIKAZ TEHNOLOŠKOG PROCESA DOBIJANJA PNEUMATIKA



2 Ojačanje elastosomernih materijala

Poznavanje detalja globalnog mehanizma ojačanja je ključno za razvoj novih sistema koji omogućavaju potrebno ojačanje. Na stvaranje mreže punila utiče aktivnost i morfologija punila. Tako na primer, redukovanje umrežavanja punilo-punilo sa zadržavanjem svih ostalih svojstava otvara efikasan put za poboljšanje histerezisnih rezultata u smanjenju otpornosti na

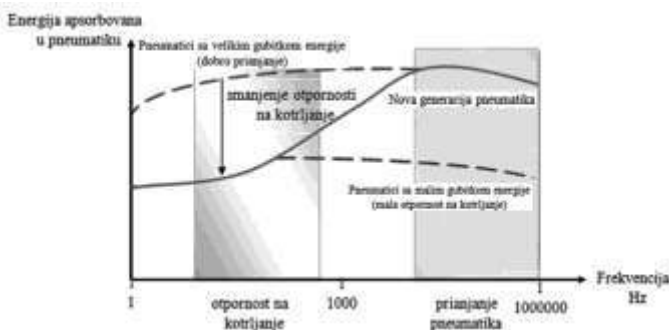
Kojić, D., Lazić, N., Pavličević, J., Aleksić, V. Dugić, P., Marković, G. i Budinski-Simendić, J. (2017). Strukturiranje ojačanih elastosomernih materijala za dobijanje pneumatika. *Anali poslovne ekonomije*, br. 17, str. 67–74

kotrljanje kod pneumatika (Jovanović, 2010). Napredak u razumevanju mehanizma ojačanja polimerne matrice punilima predstavlja strateški interes za poboljšanje industrijskog procesa dobijanja novih materijala i njihovog dizajna, naročito u industriji pneumatika. Jedno od ključnih otkrića je mogućnost da se ustanovi opšta i lokalna struktura punila (individualna disperzija, povezivanje u mrežu, aglomerati ili agregati), polimernih lanaca (nemodifikovanih, istegnutih ili komprimovanih) i njihova korelacija sa makroskopskim mehaničkim svojstvima materijala kao što su ojačanje, linearne ili nelinearne deformacije (Jancar et al., 2010; Tjong, 2006).

2.1 Silicijum dioksid kao ojačavajuće punilo kod elastomera za pneumatike

Silicijum dioksid ispoljava izuzetnu polarnost i hidrofilnost površine usled silanolnih grupa i usled toga je nekompatibilan sa nepolarnim prekursorima mreža (prirodni kaučuk, butadienski kaučuk, stiren-butadienski kaučuk). Danas je dostupno nekoliko komercijalnih tipova silicijum dioksida (SiO_2) za različite industrijske primene. Najčešće su u upotrebi dva tipa koja se proizvode postupkom taloženja ili pirogenim procesom (Gamero, Carmen, 2016; Rothon, 2002). Silicijum dioksid je punilo čijom primenom se znatno poboljšavaju performanse pneumatika, pri čemu se postiže dobar balans između otpornosti na povećanje toplote, otpornosti na habanje i otpornosti na opterećenje pneumatika. Upotreba silicijum dioksida kao punila u stalnom je porastu od ranih devedesetih godina prošlog veka, kada je prvi put upotrebljen u pneumaticima za putnička vozila. Kao osnovno punilo za proizvodnju gazećeg sloja pneumatika, poboljšava kontakt pneumatika sa podlogom u vlažnim uslovima i smanjuje otpornost na kotrljanje, a otpornost na habanje je na prihvatljivoj nivou u odnosu na čađ kao punilo (slika 2). Osnovna svojstva za karakterizaciju silicijum dioksida su: veličina primarnih čestica, njihova struktura i disperzija, kao i površinska aktivnost. Veličina primarnih čestica silicijum dioksida je od 20 do 100 nm što zavisi od načina dobijanja. Nedostatak silicijum dioksida kao punila u pneumaticima su veći troškovi sirovina i procesa proizvodnje (White, De, Naskar, 2009). Čestice taložnog silicijum dioksida su mnogo poraznije od čestica čađi. SiO_2 punilo karakteriše velika energija specifične površine sa komponentom nisko disperzivne energije što uslovljava jake međusobne interakcije između čestica, a posledica su loša ojačavajuća svojstva (Ignatz-Hoover, Rodgers, 2004; Visakh, 2013). Kada se primarne čestice dovoljno približe grade agregate i aglomerate veličine 100 do 200 nm.

SLIKA 2. ZAVISNOST APSORBOVANE ENERGIJE OD FREKVENCIJE KOJA SE OSTVARUJE KOD PNEUMATIKA KAO POSLEDICA IZBORA PREKURSORA MREŽE I AKTIVNOG PUNILA

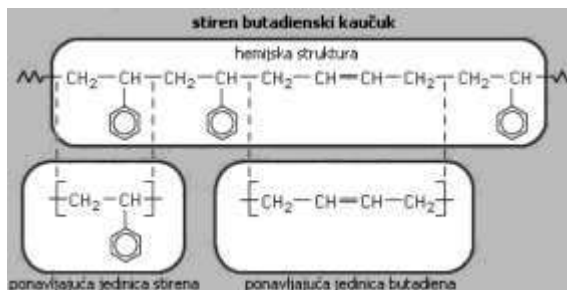


3 Eksperimentalni deo

3.1 Materijali

Kao prekursor mreže je upotrebljavan stiren butadienski kaučuk (SBR1500). Ovaj prekursor mreže je blok kopolimer koji se dobija kopolimerizacijom stirena i butadiena emulzionim postupkom. Njegova struktura je prikazana na slici 3. SBR je najčešće upotrebljavani sintetski kaučuk, zbog relativno niskih troškova, dobre preradljivosti i lakoće mešanja sa prirodnim i drugim sintetskim kaučucima. Kao punilo je primenjen taložni silicijum dioksid (Vulkasil S) sa veličnom primarnih čestica 22 nm. Ovaj tip punila je amorfan, sastoji se od vrlo malih čestica koje formiraju aggregate. Agregati mogu da sadrže nekoliko stotina primarnih čestica i predstavljaju adekvatne jedinice za ojačanje elastomernih materijala. Formiranjem agregata dobijaju se različiti oblici koji jako utiču na fizička svojstva silicijum dioksida. Modifikacija punila je ostvarena termičkom obradom na 660°C ili hidrotermičkom obradom u autoklavu na 200°C.

SLIKA 3. PRIKAZ STRUKTURE STIREN-BUTADIENSKOG KAUČUKA



3.2 Priprema uzoraka

Dobijeni su elastomerni uzorci na osnovu stiren-butadienskog kaučuka bez punila (uzorak SBR), zatim elastomer na osnovu komercijalnog punila (uzorak SBR/SiO₂) i uzorci elastomera na osnovu modifikovanih nanočestica označeni kao SBR/SiO₂(HT200) ako je punilo modifikovano hidrotermički, a kao SBR/SiO₂(T660) ukoliko je modifikovano termički. Umrežavana je standardizovana smeša kaučuka uz dodavanje komercijalnog ili modifikovanog punila silicijum. Umrežavanje je ostvareno sumporom.

3.3 Dinamičko-mehanička analiza

Dinamičko-mehanička analiza (DMTA) uradjena je u temperaturnom rasponu od -120°C do 60°C, fekvenciji od 1Hz na DMA2980 uređaju (TA instruments). Amplituda deformacije je iznosila 3%.

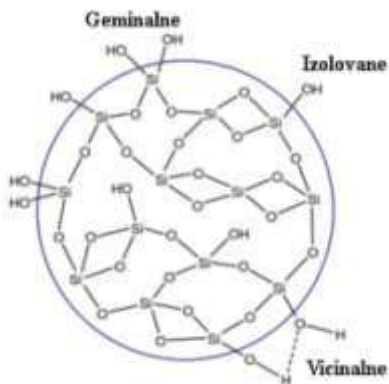
4 Rezultati i diskusija

Jedan od ključnih koraka ka dobijanju tzv. “zelenih pneumatika” je primena čestica silicijum (IV) oksida kao punila, umesto do sada dominantno primenjivanih čestica čađi. U ovom radu su nanokompozitni materijali (pogodni za dobijanje ekološki prihvatljivih pneumatika) na

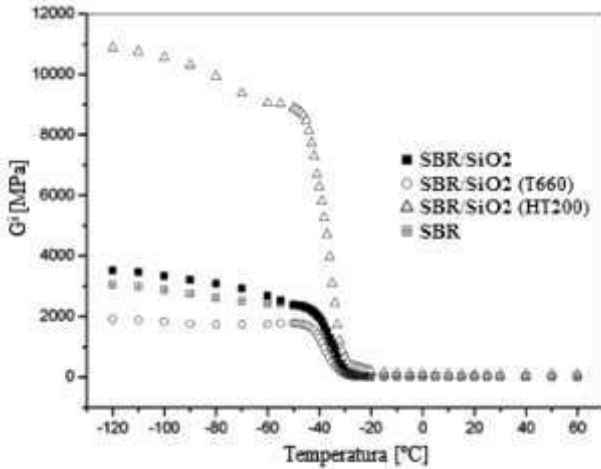
osnovu SBR i nanočestica silicijum dioksida koji su imali različite morfološke parametre i površinsku aktivnost dobijeni umrežavanjem sumporom. Adekvatna disperzija čestica punila je veoma važan faktor u postizanju minimalizacije energetskih gubitaka, pa je čestice silicijum-dioksida pre upotrebe bilo neophodno modifikovati. Kako silicijum dioksid ima izrazito polarnu i hidrofilnu površinu njegova disperzija je otežana, naročito u nepolarnim kaučucima, kao što je stiren-butadienski kaučuk. Razmatrana je mogućnost poboljšavanja dinamičkih svojstava elastomernih materijala, naročito smanjenje faktora gubitaka na povišenim temperaturama, a povećanja na niskim temperaturama. Modifikacijom punila. broj hidroksilnih grupa na površini je ostao na istom nivou, ali je ostvareno veliko povećanje karakteristike tzv. strukture koja se određuje DBP absorpcijom. Modifikacija čestica silicijum dioksida se pokazala kao dominantan faktor u poboljšanju dinamičkih svojstava dobijenih materijala. Zavisno od načina modifikacije silicijum dioksida, mogu da se menjaju ne samo morfološka svojstva silicijum dioksida već i hemija površine koja je prikazana na Slici 4. čime se ostvarila promena dinamičko-mehaničkih svojstava dobijenih elastomernih materijala. Površina silicijum dioksida sadrži različite funkcionalne grupe. Sadržaj silanolnih grupa uz stepen hidradacije, količinu adsorbovane vode i kiselosti su ključni su parametri koji utiču na svojstva ovog punila.

Na površini mogu da se nalaze tri kategorije hidroksilnih grupa: izolovane (pojedinačne hidroksilne grupe), vicinalne (dve hidroksilne grupe na susjednim atomima silicijuma) i geminalne (dve hidroksilne grupe na istom atomu silicijuma). Na Slici 5 je prikazana zavisnost dinamičkog modula akumulacije od frekvencije koja se ostvaruje kod elastomernog materijala za pneumatike kao posledica izbora prekursora mreže i komercijalnih i modifikovanih nanočestica silicijum dioksida. Na Slici 6 prikazana je zavisnost dinamičkog modula gubitaka od frekvencije za dobijene uzorke elastomernih materijala. Elastomeri su visokoelastični materijali te se prilikom deformacije deo energije elastično sačuva, dok se ostatak rasprši kao toplotna energija, i taj deo se definiše kao histerezisni gubitak. Histerezisni gubitak kao i aerodinamično odstupanje i trenje sa podlogom se ne mogu nadoknaditi i utiču na ukupnu vučnu snagu vozila u pokretu. Za vučnu snagu pneumatika u mokrim uslovima kolovoza neophodna je niska vrednost tanđ na niskim temperaturama, što podrazumeva niža elastična svojstva elastomernog materijala.

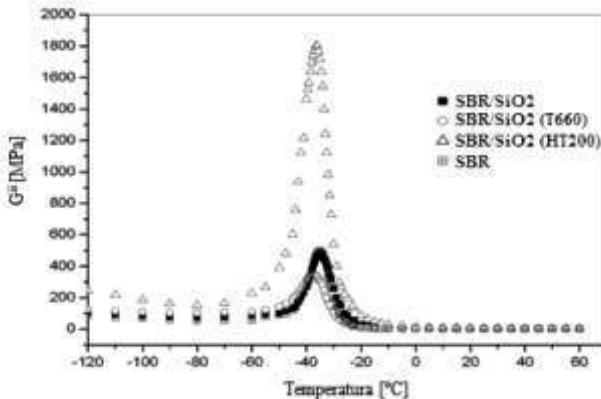
SLIKA 4. ŠEMATSKI PRIKAZ SILANOLNIH GRUPA PRISUTNIH NA POVRŠINI AKTIVNOG PUNILA SILICIJUM DIOKSIDA



SLIKA 5. ZAVISNOST DINAMIČKOG MODULA AKUMULACIJE OD FREKVENCIJE KOJA SE OSTVARUJE KOD ELASTOMERA ZA PNEUMATIKE KAO POSLEDICA IZBORA SBR KAO PREKURSORA MREŽE I SILICIJUM DIOKSIDA KAO AKTIVNOG PUNILA



SLIKA 6. ZAVISNOST DINAMIČKOG MODULA GUBITKA OD FREKVENCIJE KOJA SE OSTVARUJE KOD ELASTOMERA ZA PNEUMATIKE KAO POSLEDICA IZBORA SBR KAO PREKURSORA MREŽE I SILICIJUM DIOKSIDA KAO AKTIVNOG PUNILA



5 Zaključak

U ovom radu razmatrana je mogućnost poboljšavanja dinamičko-mehaničkih svojstava elastosernih materijala, naročito smanjenje faktora gubitaka na povišenim temperaturama a povećanja na niskim temperaturama. Upotrebljena je standardizovana smeša na osnovu SBR sa komercijalnim i modifikovanim česticama silicijum dioksida kako bi se dobili materijali

Kojić, D., Lazić, N., Pavličević, J., Aleksić, V. Dugić, P., Marković, G. i Budinski-Simendić, J. (2017). Strukturiranje ojačanih elastosernih materijala za dobijanje pneumatika. *Anali poslovne ekonomije, br. 17*, str. 67–74

pogodni za proizvodnju ekološki prihvatljivih pneumatika. Smanjenje potrošnje energije vozila ostvaruje se preko smanjenja otpornosti na kotrljanje, što se postiže kroz izbor aktivnih nano-punila i adekvatnih prekursora mreža Modifikacijom aktivnog punila, termičkim ili hidrotermičkim postupkom mogu da se menjaju ne samo morfološka svojstva već i hemija njihove površine čime se postiže promena dinamičko-mehaničkih svojstava dobijenih elastosernih materijala.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije na finansijskoj pomoći tokom izrade ovog rada (Projekat broj III 45022).

6 Popis literature

- Rubber World Magazine. (2015). World Demand For Tires To Reach 3 Billion Units In 2019.
- Jovanović, V. (2010). *Uticaj nanočestica punila na svojstva elastosernih materijala dobijenih od različitih prekursora mreža*. Doktorska disertacija. Tehnološki fakultet u Novom Sadu.
- Jancar, J., Douglas, J. F., Starr, F. W., Kumar, S. K., Cassagnau, P., Lesser, A. J. & Buehler, M.J. (2010). Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer, 51(15)*, pg. 3321–3343.
- Tjong, S.C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering. Reports, 53(3)*, pg. 73–197.
- Gamero Rodriguez, M.D.C. (2016). *Studies on the rubber-filler interactions in tyre tread compounds*. Master of Science thesis. Tampere University of Technology.
- Rothon, R.N. (2002). *Particulate fillers for polymers, Volume 12*. London: Smithers Rapra Publishing.
- White, J., De, S. K. & Naskar, K. (2009). *Rubber Technologist's Handbook, Volume 2*. London: Smithers Rapra Technology.
- Ignatz-Hoover, F., To, B. H. & Rodgers, B. (2004). *Rubber compounding: chemistry and applications*. London: Smithers Rapra Publishing.
- Visakh, P.M., Thomas, S., Chandra, A. K. & Mathew, A.P. (Eds.). (2013). *Advances in elastomers I: blends and interpenetrating networks*. London: Springer Science & Business Media.