

## UTICAJ UDELA SREDSTVA ZA EKSPANDIRANJE NA SVOJSTVA MIKROPOROZNIH ELASTOMERNIH MATERIJALA

Jelena Pavličević\*, Mirjana Jovičić, Oskar Bera, Bojana Ikonić, Vesna Teofilović, Nevena Vukić, Jaroslava Budinski-Simendić

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija, jpavlicevic@uns.ac.rs

### ORIGINALAN NAUČNI RAD

ISSN 2637-2150

e-ISSN 2637-2614

UDK 678.4.046:66.018.9

DOI 10.7251/STED1901001P

Rad primljen: 22.04.2019.

Rad prihvaćen: 03.05.2019.

Rad publikovan: 13.05.2019.

<http://stedj-univerzitetpim.com>

### Korespondencija:

Jelena Pavličević, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija.

E-mail: [jpavlicevic@uns.ac.rs](mailto:jpavlicevic@uns.ac.rs)



Copyright © 2019 Jelena Pavličević et al; published by UNIVERSITY PIM. This work licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0 License.

### SAŽETAK

Mikroporozni elastomeri predstavljaju prostorno umrežene makromolekule sa izraženom ćelijskom strukturom. Količine izabranih komponenti umrežavajuće smese određuju eksploataciona svojstva ovih materijala. Za specifične primene elastomera neophodno je ostvariti željeni nivo umreženja kao i gustinu materijala. U ovom radu ispitan je uticaj sadržaja sredstva za ekspaniranje na svojstva mikroporoznih materijala na osnovu terpolimera poli(etilen-ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornen) kaučuka (EPDM)

umreženih sumporom i ojačanih česticama čađi. Variran je sadržaj sredstva za ekspaniranje (1,3; 1,8 i 2,0 phr). Ustanovljeno je da su dobijeni elastomerni materijali pogodni za primenu u oblasti proizvodnje zaptivnih profila za potrebe automobilske industrije.

**Cljučne reči:** mikroporozni elastomeri, guma, sredstvo za ekspaniranje, mehanička svojstva.

### UVOD

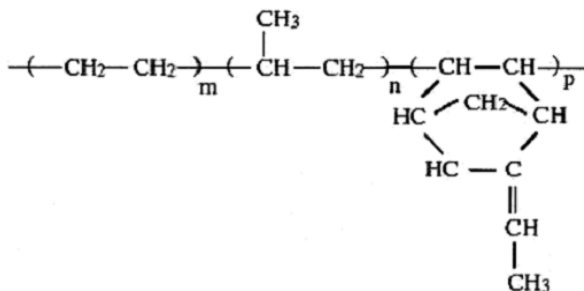
Pri projektovanju sirovinskog sastava elastomera važno je ustanoviti optimalni udeo komponenti kaučukovih smesa, kao i optimalne proizvodne parametre prilikom prerade kako bi se dobio proizvod željenog kvaliteta po najnižoj mogućoj ceni (Othmer, 2014). Fundamentalna istraživanja pokazuju da je moguće projektovati željena svojstva koristeći strukturiranje na nekoliko nivoa. Strukturiranje se može vršiti na nivou nadmolekulske strukture gde se željena svojstva dobijaju kombinacijom različitih tipova elastomera ili kombinacijom polimerne matrice i punila. Sledeći nivo podrazumeva projektovanje umrežene strukture preko hemijskih ili fizičkih čvorova, pri čemu je topologija čvorova određena njihovom funkcionalnošću, kao i dužinom lanaca između dva čvora. Molekulsko strukturiranje omogućava projektovanje elastičnosti lanca na nivou hemijske strukture makromolekula.

Mikroporozni elastomerni materijali predstavljaju prostorno umrežene makromolekule sa ćelijskom strukturom nastalom upotrebom sredstava za ekspaniranje koja na povišenim

temperaturama oslobađaju gasove formirajući ćelije. Zadržavanje gasne faze unutar polimernih ćelijskih zidova je vrlo pogodno za primene koje podrazumevaju udarno opterećenje (Najib i sar., 2009). Suštinska odlika mikroporoznih elastomera su mala gustina u odnosu na neupunjene elastomere, izuzetna svojstva prigušenja koja su direktna posledica ćelijske strukture, kao i velika čvrstoća u odnosu na masu. U toku proizvodnje mikroporoznih elastomera istovremeno se odvijaju dve reakcije koje su međusobno zavisne: umrežavanje i dekompozicija sredstva za ekspaniranje. Da bi se dobila željena morfologija mikroporozne strukture, potrebno je pažljivo odabrati sredstvo za ekspaniranje i sistem za umrežavanje. Vrste i dimenzije pora najviše zavise od izbora tih sredstava, od uslova njihove primene i karakteristike procesa umrežavanja. Gustina i morfologija omotača i mikroporoznog jezgra određuju svojstva mikroporoznih elastomera (Wang, 1982). Procesne promenljive koje utiču na kvalitet mikroporoznog elastomera su koncentracija sredstva za ekspaniranje, temperatura na kojoj se oslobađaju gasovi i vreme zadržavanja u ekstruderu. Sredstva za ekspaniranje, pored brojnih zahteva koja moraju ispuniti, ne smeju pogoršavati fizičko-mehanička svojstva gotovih materijala. Takođe, trebalo bi uzeti u obzir da se dodatkom sredstva za ekspaniranje i stvaranjem ćelija utiče na razređivanje čađi unutar matrice pa će njeno ojačavajuće dejstvo biti manje, a mehanička svojstva

materijala se mogu značajno promeniti (Lewindy i sar., 2002).

Mikroporozni elastomeri često pronalaze primenu u oblasti zaptivnih materijala. Zaptivanje ima za cilj da obezbedi učvršćivanje konstrukcionih elemenata, da spreči prolazak fluida između konstrukcionih elemenata, obezbedi amortizaciju mehaničkih naprezanja i da obezbedi svojstva prigušenja. Pri projektovanju sastava smese za proizvodnju zaptivaka trebalo bi uzeti u obzir mehanička dejstva na zaptivke kao što su pritisak, naprezanje i abrazija, kao i da se zaptivni profili mogu koristiti u uslovima statičkih i dinamičkih opterećenja. Za proizvodnju zaptivnih profila u automobilskoj industriji i građevinarstvu najčešće se koriste elastomeri na osnovu etilen propilendenskog kaučuka. Tehnološki proces proizvodnje mikroporoznih EPDM elastomera se odigrava u tri koraka. Prvi korak je predumrežavanje koje se dešava na nižim temperaturama na kojima sredstvo za ekspaniranje ne počinje da reaguje. Ovo je veoma važan korak jer se u toku predumrežavanja obrazuje matrica dovoljno jaka da podnese pritisak gasa koji će se osloboditi u sledećoj fazi, a to je ekspanzija. Na kraju procesa sledi krajnje umrežavanje. Elastomeri koji su ispitivani u okviru ovog rada su na osnovu poli(etilen-ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornena) i njihova struktura je prikazana na Slici 1 (Budinski-Simendić i sar., 2006).



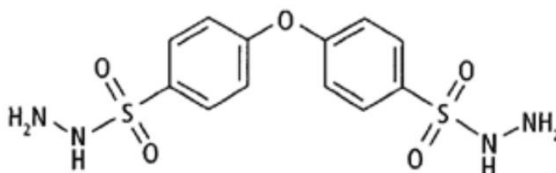
Slika 1. Strukturna formula poli(etilen-ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornena).  
Figure 1. Chemical structure of poly(ethylene-co-propylene-co-2-ethylidene-5-norbornene).

Udeli komponenata koje ulaze u sastav elastomernih materijala mogu se menjati u širokim granicama. Njihova optimalna količina određuje se na osnovu željenih primenskih svojstava umreženih materijala i podataka o ekonomičnosti procesa. Cilj ovog rada je bio da se ustanovi uticaj udela sredstva za ekspaniranje na fizičko-mehanička svojstva mikroporoznih elastomera na osnovu EPDM kaučuka.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Za dobijanje uzoraka korišćeni su: poli-(etilen-ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornen) kaučuk (EPDM) (100 phr) i silicijum dioksid (20 phr). Sistem za umrežavanje, pored sumpora (1,8 phr), sadržao je i aktivatore: cink oksid (5 phr) i

stearinsku kiselinu (1 phr). Upotrebljena je komercijalna visoko aktivna pečna čađ (60 phr). Kao sredstvo za ekspaniranje korišćen je oksibis(benzensulfonil hidrazid) u različitim udelima od 1,3; 1,8 i 2,0 phr. Strukturna formula oksibis(benzensulfonil hidrazida) je prikazana na Slici 2 (Stehr, 2015). Ovo sredstvo za ekspaniranje se prilikom prerade razgrađuju i otpušta azot koji obrazuje pore u materijalu. Takođe, korišćeni su i parafinsko ulje u funkciji omekšivača (70 phr) i kalcijum oksid (3,3 phr) kao sredstvo koje vezuje vlagu i sprečava pojavu pora pri ekstruziji. Sve komponente neophodne za formulaciju pripremljenih elastomera su uobičajenih specifikacija koje se koriste u gumarskoj industriji i dobavljene su od kompanije „Treleborg“, Slovačka.



Slika 2. Strukturna formula oksibis(benzensulfonil hidrazida).  
Figure 2. Chemical structure of oxybis(benzenesulphonyl hydrazide).

Za ispitivanje elastomernih materijala, napravljene su tri serije uzoraka na laboratorijskom dvovaljku (OBSH 1,3; OBSH 1,8 i OBSH 2,0) u kojima je variran udeo sredstva za ekspaniranje. Ekstruzija i kontinualna vulkanizacija dobijenih materijala izvršena je na Troister UHF liniji.

Reološka svojstva umrežavajućih sistema određena su pomoću reometra SG-S05A MovingDieRheometer, na temperaturi od 150 °C, u trajanju od 3 min. Svi uzorci su umreženi na temperaturi od 180 °C, a vreme

trajanja reakcije umrežavanja je bilo 4 ili 8 minuta.

Mehanička svojstva određena su na kidalici Bundy-LS2, proizvođača Qing Dao Machinery, Kina, sa brzinom istezanja od 500 mm/min prema standardu ISO 34-79. Tvrdća gume određena je pomoću uređaja za merenje tvrdoće po Shore A. Pripremljeni su odgovarajući uzorci presovanjem u alatu, a zatim je merena tvrdoća u pet tačaka. Rezultati predstavljaju srednju vrednost od pet merenja.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U Tabeli 1 su prikazani rezultati određivanja režima umrežavanja preko reometarskih ispitivanja, dok Slike 3, 4 i

5 prikazuju reometarske krive za sva tri pripremljena uzorka sa udelima sredstva za ekspaniranje od 1,3; 1,8 i 2,0 phr,

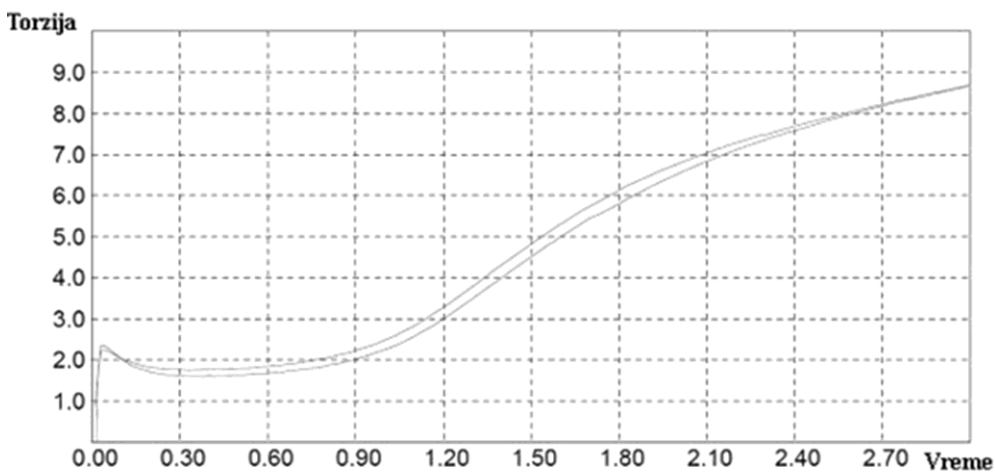
redom. U Tabeli 1, vrednost *ML* predstavlja najnižu tačku na reometarskoj krivi (minimalni obrtni moment) i najnižu viskoznost materijala. Vrednost *MH* je najviša tačka krive i predstavlja maksimalni obrtni moment. Na osnovu prikazanih rezultata može se odrediti režim umrežavanja ispitivanih materijala.

Proučavanjem dobijenih vrednosti za tačku *ML*, može se pretpostaviti opterećenje na pužu, grejanje kaučukove smese u ekstruderu usled trenja i pritisak na alatu. Maksimalno vreme zadržavanja u ekstruderu se može odrediti na osnovu podataka o vremenu početka umrežavanja ( $t_s$ ).

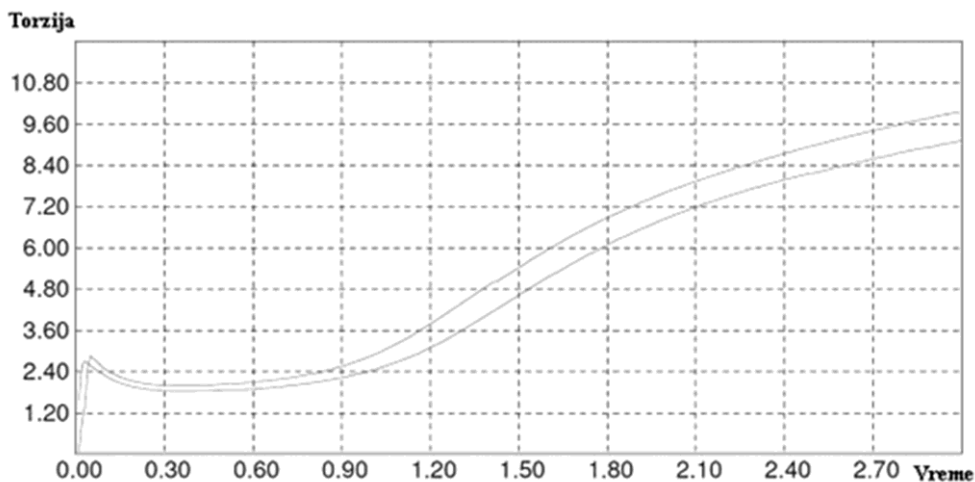
Tabela 1. Karakteristike umrežavanja uzoraka sa različitim udelima sredstva za ekspaniranje određene na 150 °C.

Table 1. Curing behaviour data for the samples with different amounts of blowing agent determined at 150 °C.

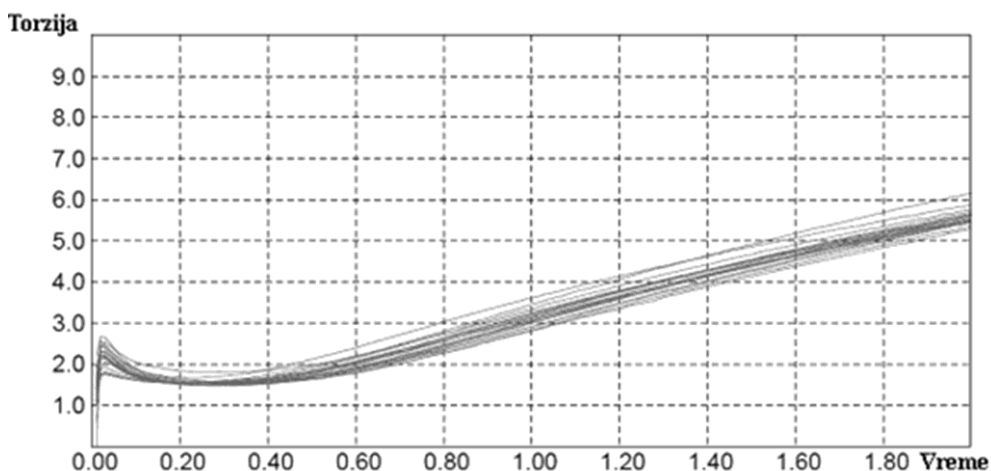
Uzorak Sample	Sadržaj sredstva za ekspaniranje					
	Blowing agent content (phr)	<i>ML</i> (dNm)	<i>MH</i> (dNm)	$t_{s1}$ (min)	$t_{s2}$ (min)	$t_{s3}$ (min)
OBSH 1,3	1,3	1,80	8,84	1,09	1,30	1,50
OBSH 1,8	1,8	1,90	9,52	1,03	1,29	1,47
OBSH 2,0	2,0	1,68	7,65	0,84	1,17	1,53



Slika 3. Određivanje karakteristika umrežavanja uzorka sa udelom sredstva za ekspaniranje od 1,3 phr.  
Figure 3. Curing behaviour determination for the sample with the blowing agent amount of 1.3 phr.



Slika 4. Određivanje karakteristika umrežavanja uzorka sa udelom sredstva za ekspaniranje od 1,8 phr.  
Figure 4. Curing behaviour determination for the sample with the blowing agent amount of 1.8 phr.



Slika 5. Određivanje karakteristika umrežavanja uzorka sa udelom sredstva za ekspaniranje od 2,0 phr.  
Figure 5. Curing behaviour determination for the sample with the blowing agent amount of 2.0 phr.

Rezultati ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava pripremljenih uzoraka elastomernih materijala su prikazani u Tabeli 2. Na osnovu dobijenih vrednosti, može se zaključiti da variranje udela sredstva za ekspaniranje ne izaziva značajne promene fizičko-mehaničkih svojstava. Epruvete za ispitivanje fizičko-mehaničkih svojstava pripremljene su u alatu gde se vulkanizacija odvijala u presi

pod pritiskom, tako da nije došlo do obrazovanja mikroporozne strukture, i samim tim, ne vidi se značajan uticaj različitih udela sredstva za ekspaniranje u smesi. Rezultati ispitivanja gustine uzoraka prikazani su u Tabeli 3. Ispitivanja gustine uzoraka pripremljenih na laboratorijskoj presi, vulkanizovanih u alatu pod pritiskom, pokazuju zanemarljive razlike u gustini, pošto zbog uslova

Pavličević, J. i sar. (2019). Uticaj udela sredstava za ekspaniranje na svojstva mikroporoznih elastomernih materijala. *STED Journal*. 1(1). str. 1-8.

vulkanizacije sredstvo za ekspaniranje nije moglo da razvije poroznu strukturu. Prikazane vrednosti gustina krajnjeg materijala dobijenog na liniji za ekstruziju, ukazuju na značajne razlike u zavisnosti od udela sredstva za ekspaniranje.

Tabela 2. Fizičko-mehanička svojstava uzoraka sa različitim udelima sredstva za ekspaniranje.  
Table 2. Physical-mechanical properties of the samples with different amounts of blowing agent.

Uzorak Sample	Tvrdoća Hardness (ShorA)	Prekidna jačina Tensile strength (MPa)	Prekidno izduženje Elongation (%)	Otpornost na cepanje Tear resistance (N/mm)	Promena tvrdoće posle starenja u toplom vazduhu Change of hardness after hot air ageing (100°C/72 h, Shor A)	Promena prekidne jačine posle starenja u toplom vazduhu Change of tensile strength after hot air ageing (100°C/72 h, %)
OBSH 1,3	65,33	8,22	179,67	33,87	2,00	4,18
OBSH 1,8	65,67	8,11	180	33,97	1,33	5,23
OBSH 2,0	65,67	8,19	180	33,90	2,00	4,42

Sa porastom koncentracije sredstva za ekspaniranje, više gasa je naknadno otpušteno, što je prouzrokovalo smanjenje gustine ispitivanih materijala. U realnim uslovima primene mikroporoznih elastomernih materijala postoje potrebe za različitim gustinama mikroporozne smese, u skladu sa namenama gotovog proizvoda.

Elastomeri gustine od 0,4-0,6 g/cm<sup>3</sup> mogu se koristiti za profil zaptivke, odnosno, statične delove koji nisu izloženi tangencijalnim udarima, ali za mikroporozne zaptivke pokretnih delova, poželjno je koristiti materijale veće gustine, odnosno smese sa manjim udelom sredstva za ekspaniranje.

Tabela 3. Rezultati ispitivanja gustine uzoraka dobijenih primenom laboratorijske prese ili ekstrudera.  
Table 3. Density test results for samples prepared using the laboratory press or extruder.

Gustina Density	Jedinica Unit	Uzorak Sample OBSH 1,3	Uzorak Sample OBSH 1,8	Uzorak Sample OBSH 2,0
Gustina uzoraka sa laboratorijske prese Density of samples from the laboratory press	(g/cm <sup>3</sup> )	1,18	1,16	1,14
Gustina uzoraka sa ekstrudera Density of samples from the extruder	(g/cm <sup>3</sup> )	0,81	0,71	0,54

## ZAKLJUČAK

Proces projektovanja sirovinskog sastava elastomernih materijala je složen postupak i zahteva pažljiv izbor vrsta i količina svih komponenata. Cilj ovog rada je

bio da se ispita uticaj udela sredstva za ekspaniranje na fizičko-mehanička svojstva elastomera dobijenih od EPDM kaučuka. U tu svrhu, pripremljene su tri smese sa različitim udelom sredstva za ekspaniranje.

Na osnovu reometarskih ispitivanja određen je režim umrežavanja materijala. Sva ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava su rađena na epruvetama dobijenim prema standardima koji se koriste u gumarskoj industriji. Pošto su epruvete pripremljene u alatu gde se vulkanizacija odvijala u presi pod pritiskom, nije došlo do obrazovanja mikroporozne strukture. Samim tim, nije uočen značajan uticaj različitih udela sredstva za ekspaniranje na promene fizičko-mehaničkih svojstava dobijenih elastomera. Ispitivanja gustine uzoraka pripremljenih na laboratorijskoj presi, vulkanizovanoj u alatu pod pritiskom, pokazuju zanemarljive razlike u gustini jer, usled uslova vulkanizacije, sredstva za ekspaniranje nisu mogla da razviju poroznu strukturu. Vrednosti gustina finalnog materijala, dobijenog na liniji za ekstruziju, ukazuju na značajne razlike u zavisnosti od udela sredstva za ekspaniranje. Dobijeni materijali manje gustine mogu se koristiti za profil zaptivke u oblasti automobilske industrije, odnosno, statične delove koji nisu izloženi tangencijalnim udarima, dok se za mikroporozne zaptivke pokretnih delova, mogu koristiti elastomeri veće gustine.

#### ZAHVALNICA

Rezultati ovog rada deo su projekta III45022 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

#### LITERATURA

- Budinski-Simendić, J., Milić, J., Cvetković, I., Radičević, R., Korugić-Karasz, Lj., Vukov, M. i Mirković, D. (2006). Uticaj punila na svojstva elastomernih materijala na bazi poli(etilen-ko-propilen-ko-2-etiliden-5-norbornen) kaučuka, *Hemijska industrija*, 60, 321-326.
- Lewindy, A. E., El-Kade, K. A., Mahmoud, W. & Hassan, H. (2002). Physical studies of foamed reinforced rubber composites, Part I. Mechanical properties of foamed ethylene-propylene-dien terpolymer and nitrile-butadiene rubber composites, *Polymer International*, 51, 601-606.
- Najib, N.N., Ariff, Z.M., Manan, N.A., Bakar, A.A. & Sipaut, C.S. (2009). Effect of Blowing Agent Concentration on Cell Morphology and Impact Properties of Natural Rubber Foam, *Journal of Physical Science*, 20(1), 13-25.
- Othmer, K. (2014) *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York.
- Stehr, J. (2015). Chemical blowing agents in the rubber industry. Past-present and future? *Gummi Fasern Kunststoffe*, 68, 12, 812-819.
- Wang, C. S. (1982). Effects of Foaming Variables on Density and Morphology of Expanded Ethylene-Propylene Terpolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 1205-1215.

## THE INFLUENCE OF THE BLOWING AGENT CONTENT ON THE PROPERTIES OF MICROPOROUS ELASTOMER MATERIALS

Jelena Pavličević\*, Mirjana Jovičić, Oskar Bera, Bojana Ikonić, Vesna Teofilović, Nevena Vukić, Jaroslava Budinski-Simendić

*University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Blvd cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia, jpavlicevic@uns.ac.rs*

### ORIGINAL SCIENTIFIC PAPER

ISSN 2637-2150

e-ISSN 2637-2614

UDC 678.4.046:66.018.9

DOI 10.7251/STED1901001P

---

*Paper recieved:* 22.04.2019.

*Paper accepted:* 03.05.2019.

*Published:* 13.05.2019.

*http://stedj-univerzitetpim.com*

---

#### **Corresponding Author:**

*Jelena Pavličević, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Blvd cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia.*

*E-mail: [jpavlicevic@uns.ac.rs](mailto:jpavlicevic@uns.ac.rs)*

#### **SUMMARY**

For the preparation of elastomer materials, besides the rubber and crosslinking system, a lot of additives are used, in order to improve the physical-mechanical properties, reduce the costs and achieve particular properties of the final material. The amounts of crosslinking compound components, determine the exploitation properties of elastomer materials. Microporous elastomer materials are crosslinked macromolecules with a cellular structure formed using blowing agents which form cells by releasing gases at higher temperatures. The most important properties of microporous elastomers are low density, excellent damping properties, owing to the cellular structure, as well as

high strength versus mass. In this work, the influence of the blowing agent content on the physical-mechanical properties of microporous elastomers based on terpolymer poly(ethylene-co-propylene-co-2-ethylidene-5-norbornene) rubber (EPDM) crosslinked with sulfur and reinforced with carbon black particles, was investigated. The content of a chemical blowing agent (oxybis(benzenesulphonyl hydrazide) was varied (1.3; 1.8 and 2.0 phr). Based on rheological measurements, the rubber compound curing behaviour was determined. The density of the final materials shows significant differences depending on the blowing agent content in the prepared samples. It was assessed that prepared cellular elastomer materials are suitable for use in the fabrication of sealing profiles the automotive industry. The obtained elastomers with lower density can be used for the profile seals, as for, static parts that are not exposed to tangential impacts, while for the microporous seals of movable parts, higher density elastomers can be used.

**Key words:** microporous elastomers, rubber, blowing agent, mechanical properties.