



DOKTORSKA DISERTACIJA

UTICAJ NANOČESTICA PUNILA NA SVOJSTVA ELASTOMERNIH MATERIJALA ZA SPECIJALNE NAMENE

Mentori:

dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor

dr Jelena Pavličević, vanredni profesor

Kandidat:

mr Nada Lazić

Novi Sad, 2018.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA
--

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska publikacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Autor: AU	mr Nada Lazić
Mentor: MN	dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor dr Jelena Pavličević, vanredni profesor
Naslov rada: NR	Uticaj nanočestica punila na svojstva elastomernih materijala za specijalne namene
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2018
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Srbija
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 7 Broj strana: 125 Lit. Citata: 113

Tabela: 27
Slika/Grafikona: 86

Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica / ključna reč: PO	Elastomerni nanokompoziti, Stirenbutadienski kaučuk, Segmentirani poliuretani, Karakterizacija hibridnih materijala, "Zelene" gume
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod/apstrakt: IA	<p>Strukturiranje elastomernih kompozita dodavanjem različitih vrsta nanopunila je dovelo do značajnog poboljšanja njihovih primenskih svojstava, a samim tim i do povećanja njihove potencijalne primene kao pogodnih materijala za specijalne namene. U ovom radu, dobijene su dve grupe elastomernih hibridnih materijala za specijalne namene (na osnovu stirenbutadienskog elastomera i na osnovu termoplastičnih poliuretana).</p> <p>U prvom delu istraživanja, veliki doprinos u razvoju industrije gume je postignut strukturiranju stirenbutadienskih nanokompozita primenom nanočestica punila silicijum(IV)oksida različitih morfoloških svojstava, dobijenih hidrotermičkom i termičkom obradom, primenom tri eksperimentalno modelovana punila silicijum(IV)oksida (dobijena taloženjem iz Na-vodenog stakla sa sumpornom kiselinom), kao i hibridnog punila (kombinacije čestica aktivne čađi i SiO₂ optimalnih svojstava). Izvršena je analiza uticaja strukture, površine i površinske aktivnosti nanopunila na ojačanje elastomera, kao i provera koncepata, modela i teorija ojačanja na neumreženim i umreženim sistemima stirenbutadienskih elastomera ojačanih modifikovanim punilima SiO₂. Primenom mnogobrojnih metoda karakterizacije, sveobuhvatno je ispitan uticaj nanopunila na karakteristike mešanja, reološka svojstva pripremljenih hibridnih nanokompozita, sposobnost umrežavanja u neumreženom materijalu, kao i na toplotna, dinamičko-mehanička i mehanička svojstva umreženih nanokompozita, radi projektovanja i optimizovanja sastava SBR hibridnih materijala za razvoj modelnog protektora sa optimalnim svojstvima za ekološke ili "zelene pneumatike".</p> <p>Drugi deo istraživanja je bio posvećen dobijanju</p>

segmentiranih poliuretanskih elastomernih nanokompozita primenom alifatičnih polikarbonatnih diola i nanočestica bentonita, koji nalaze primenu u medicini, građevinarstvu, u industriji nameštaja i sportske opreme. Primenom mnogobrojnih metoda za karakterizaciju, ispitan je složen mehanizam uticaja tvrdih segmenata, termodinamičke nekompatibilnosti i prisustva nanočestica punila bentonita na strukturu i morfologiju, kao i na toplotna i dinamičko-mehanička svojstva pripremljenih poliuretanskih termoplastičnih elastomera. Dobijeni podaci o obrazovanju vodoničnih veza, termičkoj stabilnosti i termičkoj dekompoziciji, kao i o temperaturama prelaska u staklasto stanje i oblasti raskidanja čvorova fizičkih veza, predstavljaju značajan doprinos napretku strukturiranja poliuretanskih elastomera i nanokompozita na osnovu alifatičnih polikarbonatnih diola, i omogućavaju primenu ovih materijala za specijalne namene.

Datum prihvatanja teme od strane Senata: 15.10.2012.
DP

Datum odbrane:
DO

Članovi komisije:
(naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)
KO

Predsednik:
dr Branka Pilić, redovni profesor,
Tehnološki fakultet Novi Sad.

Mentor/Član:
dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor,
Tehnološki fakultet Novi Sad.

Mentor/Član:
dr Jelena Pavličević, vanredni profesor,
Tehnološki fakultet Novi Sad.

Član:
dr Mirjana Jovičić, docent
Tehnološki fakultet Novi Sad.

Član:
dr Sebastian Baloš, vanredni profesor,
Fakultet Tehničkih nauka, Novi Sad.

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY**

KEY INFORMATION DOCUMENTATION

Ordinal number: ON	
Identification number: IN	
Document type: DT	Monographic publication
Type of record: TR	Textual printed material
Type of work: TW	Ph.D. Thesis
Author: AU	Nada Lazić
Mentor: MN	Dr Jaroslava Budinsk-Simendić, Full professor Dr Jelena Pavličević, Associate professor
Title of work: TI	The influence of filler nanoparticles on the properties of elastomeric materials for special applications
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	Serbian / English
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2018
Publisher: PB	Author's reprint
Place and address: PA	21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1 Serbia

Physical description: PD	Number of chapters: 7 Number of pages: 125 Lit. quote: 113 Table: 27 Image / Graph: 87
Scientific field: SF	Chemical-Technological Sciences
Scientific discipline: SD	Materials Engineering
Subject / keyword: SKW	Elastomeric nanocomposites, Styrene-butadiene rubber, Segmented polyurethanes, Characterization of hybrid materials, "Green tires"
Holding data: HD	Library of the Faculty of Technology, Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Serbia
UC:	
Important note: IN	No
Abstract: AB	<p>The structuring of elastomeric composites by addition of different nanofillers has led to a significant improvement of their end-use properties, and therefore, to their potential application as suitable materials for special applications. In this work, two types of elastomeric hybrid materials for special purposes were obtained (based on styrene-butadiene elastomer or on segmented thermoplastic polyurethanes).</p> <p>In the first part of the study, a major contribution to the development of the rubber industry was achieved by structuring styrene-butadiene nanocomposites, applying silica nanoparticles of various morphological properties: prepared by hydrothermal or thermal treatment, three experimentally prepared SiO₂ fillers (obtained by precipitation from sodium silicate with sulfuric acid), as well as a hybrid filler (combination of carbon black and SiO₂ fillers with optimal properties). The analysis of the influence of the nanoparticles structure, surface and surface activity on the reinforcement of SBR elastomers, as well as the verification of concepts, models and reinforcement theories on non-cross-linked and cross-linked systems of styrene-butadiene nanocomposites was performed. Using the numerous characterization methods, the influence of nanofillers on the mixing characteristics, the rheological properties of the</p>

prepared hybrid nanocomposites, as well as the thermal, dynamic-mechanical and mechanical properties of cross-linked SBR nanocomposites was studied, in order to design and optimize the composition of SBR hybrid materials for development of environmental friendly or "green" tyre protector model.

The second part of the research was devoted to the preparation of segmented polyurethane elastomeric nanocomposites using aliphatic polycarbonate diols and bentonite nanoparticles, that have found the significant application in the medicine, construction, the furniture and sports equipment industry. Applying numerous characterization methods, a complex mechanism of the influence of the hard segments, thermodynamic incompatibility and the presence of bentonite filler on the structure and morphology, as well as on the thermal and dynamic-mechanical properties of the synthesized thermoplastic elastomers was studied. The obtained data on the hydrogen bonds formation, thermal stability and thermal decomposition, as well as the glass transition temperature and physical crosslink disruption temperature range, makes a significant contribution to the progress in structuring of polycarbonate-based polyurethane elastomers and their hybrid materials, and improves their potential applications for the special purposes.

Accepted on Senate on:
AS

15.10.2012.

Defended on:
DE

Thesis Defend Board:
DB

Dr Branka Pilić, Full Professor,
Faculty of Technology Novi Sad, President

Dr Jaroslava Budinski-Simendić, Full Professor,
Faculty of Technology Novi Sad, Menthor/Fellow

Dr Jelena Pavličević, Associate Professor,
Favulty of Tecnology Novi Sad, Menthor/Fellow

Dr Mirjana Jovičić, Assistant professor,
Faculty of Technology, Fellow

Dr Sebastian Baloš, Associate Professor,
Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, Fellow

SPISAK SLIKA:

Slika 2.1. Šematski prikaz klasifikacije punila na primarne čestice, agregate i aglomerate.

Slika 2.2. Šematski model ljuske elastomera oko čestica punila, okludovanog elastomera oko aglomerata i zarobljenog unutar aglomerata.

Slika 2.3. Šematski prikaz četiri oblika agregata punila: a) globularni, b) lančasti, c) zvezdasti i d) razgranati.

Slika 2.4. Zavisnost apsorbirane energije od frekvencije koja se ostvaruje kod pneumatika na bazi različitih elastomera kao posledica izbora prekursora mreže i aktivnog punila.

Slika 2.5.a) reaktivne grupe na površini čestice SiO₂ punila i b) šematski prikaz mogućih vrsta silanolnih grupa na površini amorfnog silicijum(IV)oksida.

Slika 2.6. Šematski model hijerarhijske strukture nanopunila u elastomernoj matrici.

Slika 2.7. Model strukture čestica čađi.

Slika 2.8. Dijagram promene obrtnog momenta ili momenta sile mešanja, sa vremenom mešanja u mikseru.

Slika 2.9. Prikaz delova pneumatika.

Slika 2.10. Šematski prikaz strukture dobijenih lineranih segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih elastomera na osnovu polikarbonatnog diola.

Slika 2.11. Šematski prikaz strukture linearnih segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih elastomera sa: a) velikim i b) malim udelom mekih segmenata.

Slika 2.12. Šematski prikaz vodoničnih veza u strukturi poliuretanskih segmentiranih elastomera na osnovu polikarbonatnog diola.

Slika 2.13. Šematski prikaz uzajamnog dejstva korišćenog alifatskog polikarbonatnog diola oznake T5652 (molekulske mase oko 2000 g/mol) i slojeva organski modifikovanog bentonita.

Slika 2.14. Šematski prikaz strukture bentonita.

Slika 3.1. Šematski prikaz hemijske strukture površine korišćenih punila (čađi tipa N220 i Sil 3) za dobijanje hibridnih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka.

Slika 3.2. Hemijska struktura korišćenih komponenti u sintezi segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih nanostrukturnih materijala: a) 1,4-butandiola, b) 1,6-heksametilen-diizocijanata, c) dibutil-kalaj-dilaurata i d) bentonita.

Slika 4.1. Promena obrtnog momenta, temperature i utrošenog rada mešanja u zavisnosti od vremena mešanja kod dobijanja SBR nanokompozita ojačanih nanočesticama punila aktivne čađi tipa N220

Slika 4.2. Promena obrtnog momenta, utrošenog rada i temperature, kao i mešanja u zavisnosti od vremena mešanja kod dobijanja SBR nanokompozita ojačanih hibridnim punilom.

Slika 4.3. SEM mikrografi umreženog SBR 1500 bez punila (pri uvećanju od 5000 i 50000 puta).

Slika 4.4. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa kontrolnim Vulkasil S, (oznaka smese SBR1500/VS), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.5. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 120 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 120), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.6. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 150 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 150), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.7. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa nanočesticama Vulkasil S nakon hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 180 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 180), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.8. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 200 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 200), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.9. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 220 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 220), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.10. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 170 °C (oznaka smese SBR 1500/TO 170), pri uvećanju od 50000 i 100000 puta.

Slika 4.11. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 240 °C (oznaka smese SBR1 500/TO 240), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.12. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 400 °C (oznaka smese SBR 1500/TO 400), pri uvećanju od 25000 i 100000 puta

Slika 4.13. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 520 °C (oznaka smese SBR 1500/TO 520), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.14. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 660 °C (oznaka smese SBR 1500/TO 660), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.15. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog modelovanim silicijum(IV)oksidom iz Navodenog stakla (oznaka smese SBR 1500/Sil 1), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.16. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog modelovanim silicijum(IV)oksidom iz Navodenog stakla (oznaka smese SBR1500/Sil 2), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.17. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog modelovanim silicijum(IV)oksidom iz Navodenog stakla (oznaka smese SBR 1500/Sil 3), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

Slika 4.18. Korelacija procenjene vrednosti srednjeg rastojanja između agregata punila u stirenbutadienskom kaučuku i specifične površine za kontrolnu smesu bez punila (AS), sa punilom (VS) i tri serije SBR kaučuka modifikovanih punilima silicijum(IV)oksida (HTO, TO i Sil).

Slika 4.19. Korelacija procenjene vrednosti srednjeg rastojanja između agregata punila u stirenbutadienskom kaučuku i strukture punila za kontrolnu smesu bez punila (AS), sa punilom (VS) i tri serije SBR kaučuka modifikovanih punilima silicijum (IV)oksida (HTO, TO i Sil).

Slika 4.20. SEM mikrografi stirenbutadienskog kaučuka samo sa nanočesticama silicijum(IV)oksida (uzorak čađ/Sil 3 0/50), pri uvećanju od 10000 puta, 100000 puta i 300000 puta.

Slika 4.21. SEM mikrografi: a) pri uvećanju od 50000 puta neojačanog stirenbutadienskog kaučuka, b) pri uvećanju od 100000 puta uzorka oznake čađ/Sil 3 25/25 i c) pri uvećanju od 300000 puta uzorka oznake čađ/Sil 3 0/50)

Slika 4.22. SEM mikrografi stirenbutadienskog kaučuka ojačanog samo sa nanočesticama aktivne čađi tipa N220 (uzorak čađ/Sil 3 0/50), pri uvećanju od 10000 puta, 100000 puta i 300000 puta.

Slika 4.23. DTG krive uzoraka nepunjenog uzorka SBR1500, kontrolnog SBR uzorka sa komercijalnim punilom Vulkasil S i SBR uzorka oznake SBR 1500 /Sil 3.

Slika 4.24. MDSC krive derivativnog toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za elastomere sa dodatim silicijum(IV)oksidom koji je hidrotermički tretiran.

Slika 4.25. MDSC krive derivativnog toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za sa dodatim silicijum(IV)oksidom koji je termički tretiran.

Slika 4.26. MDSC diferencijali zavisnosti signala povratnog toplotnog kapaciteta od vremena za nepunjeni stirebutandieski elastomer SBR 1500 (gum) i SBR nanokompozite sa silicijum(IV)oksidom serije Sil i kontrolnog Vulkasila S.

Slika 4.27. MDSC krive diferencijala zavisnosti signala povratnog nereverzibilnog toplotnog kapaciteta od vremena hibridnih nanokompozita na osnovu stiren-butadienskog elastomera modifikovanih sa hibridnim punilom (kombinacijom aktivne čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim phr masenim delovima).

Slika 4.28. Zavisnost derivativnog reverzibilnog toplotnog kapaciteta od temperature za različite vrste stirenbutadienskih hibridnih nanokompozita, u temperaturnom opsegu od -80 °C do -70 °C.

Slika 4.29. a) Dinamički modul akumulacije i b) dinamički modul gubitaka dobijenih nanokompozitnih elastomera na osnovu SBR1500 i hidrotermički tretiranog silicijum(IV)oksida, pri frekvenciji od 1Hz i deformaciji od 0,1%.

Slika 4.30. a) Dinamički modul akumulacije i b) dinamički modul gubitaka za SBR elastomer bez punila i za SBR sa nanočesticama silicijum(IV)oksida serije Sil i kontrolnog Vulkasila S.

Slika 4.31. Tangens gubitaka za nepunjeni elastomer SBR1500 (gum) i nanokompozite sa česticama silicijum(IV)oksida serije Sil i kontrolnog Vulkasila S.

Slika 4.32. zavisnost dinamičkog modula akumulacije od temperature za elastomere na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i hibridnog punila (dobijenog kombinacijom čađi N220 i Sil 3, u različitim masenim udelima), pri frekvenciji od 10 Hz, i deformaciji od 10%.

Slika 4.33. Zavisnost tangensa gubitaka od deformacije (od 0,1 do 10%) za elastomere na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i hibridnog punila (dobijenog kombinacijom čađi N220 i Sil 3, u različitim masenim udelima),pri frekvenciji od 1 Hz i temperaturi od 30 °C.

Slika 4.34. Cole-Cole dijagram SBR nanokompozita ojačanih hibridnim punilom (kombinacijom aktivne čađi N220 i Sil 3, pri različitim masenim delovima).

Slika 4.35. Zavisnost rastezних svojstava SBR nanokompozita sa hibridnim punilom u zavisnosti od udela Sil 3 u hibridnom punilu, pri različitim vrednostima deformacije (100, 300 i 500 %).

Slika 4.36. Zavisnost prekidnog izduženja elastomernih nanokompozita na osnovu SBR od sadržaja Sil 3 (u phr) u hibridnom punilu.

Slika 4.37. Zavisnost gubitka pri abraziji stirenbutadienskih elastomernih nanokompozita od Sil 3 (u phr) u hibridnom punilu.

Slika 4.38. Šematski prikaz strukture dobijenih segmentiranih poliuretanskih elastomernih materijala.

Slika 4.39. Šematski prikaz strukture termoplastičnih segmentiranih poliuretana sa: a) velikim i b) malim udelom mekih segmenata (MS).

Slika 4.40. Šematski prikaz vodoničnih veza u strukturi poliuretanski elastomera na osnovu polikarbonatnog diola.

Slika 4.41. FTIR spektri uzoraka poliuretanskih elastomera dobijenih na osnovu polikarbonatnog diola 5652 diola sa različitim udelima tvrdih segmenata, oznaka: a) 5652/ 1/2/18 b) 5652/0,3/1/35 i c) karbonilne grupe uzorke oznake 5652/0,3/1/35.

Slika 4.42. 3D i 2D AFM mikrografi površine poliuretanskih uzoraka sa različitim udelima tvrdih segmenata: 35 mas. % (uzorak oznake 5652/0,3/0/35); 19 mas. % (uzorak oznake 5652/1/0/19) i 8 mas. % (uzorak oznake 5652/1/0/8).

Slika 4.43. 2D AFM mikrograf površine poliuretanskog elastomera na osnovu polikarbonatnog diola sa sa 2 mas. % bentonita (udeo tvrdih segmenata iznosi 19 mas. %, uzorak oznake 5652/1/2/19).

Slika 4.44. Istovremene TG/DTG i odgovarajuće DSC krive nemodifikovanog poliuretanskog elastomera strukturiranog na osnovu 5652 polikarbonatnog diola (uzorak oznake 5652/ 0,5/0/27). Brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min.

Slika 4.45. DTG kive dekompozicije segmentiranih poliuretana na osnovu 5652 polikarbonatnog diola i različitim udela tvrdih segmenata: a) 5652/∞/0/8, b) 5652/10/0/9, c) 5652/ 2/0/14, d) 5652/ 1/0/19, e) 5652/ 0,5/0/27 i f) 5652/0,3/0/35. Brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min.

Slika 4.46. DTG kive dekompozicije segmentiranih poliuretana na osnovu 4672 polikarbonatnog diola i različitih udela tvrdih segmenata: a) 4672/∞/0/8, b) 4672/10/0/9, c) 4672/ 2/0/14, d) 4672/1/0/18, e) 4672/ 0,5/0/26 i f) 4672/0,3/0/34. Brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min.

Slika 4.47. Zavisnost toplotne stabilnosti (onset temperature) poliuretanskih elastomera dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola od: a) sadržaja nastalih uretanskih NHCOO grupa (mmol/g) i b) od udela tvrdih segmenata.

Slika 4.48. Određivanje visine karakterističnih temperatura na DTG krivama poliuretana na osnovu 5652 polikarbonatnog diola i sa različitim udelima tvrdih segmenata: a) 9 i b) 35 mas. %.

Slika 4.49. Linearna zavisnost odnosa DTG visina (hrel) poliuretanskih elastomera dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola od: a) sadržaja nastalih uretanskih NHCOO grupa (mmol/g) i b) od udela tvrdih segmenata.

Slika 4.50. Zavisnost derivativnog toplotnog kapaciteta od temperature za različite vrste polikarbonatnih diola: a) 4672 i b) 5652.

Slika 4.51. MDSC krive ukupnog protoka toplote u zavisnosti od temperature za poliuretane sa različitim udelom tvrdih segmenata i njihove nanokompozite dobijene na osnovu različitih polikarbonatnih diola: a) oznake 5652 i b) oznake 4672. Brzina zagrevanja je iznosila 3 °C/min.

Slika 4.52. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote za poliuretanski uzorak na osnovu polikarbonatnog diola oznake 5652 i sa 19 mas. % tvrdih segmenata (5652/1/-/19).

Slika 4.53. Diferencijal zavisnosti signala povratnog toplotnog kapaciteta od vremena za poliuretane i njihove nanokompozite sa različitim udelima tvrdih segmenta, strukturiranih na osnovu različitih polikarbonatnih diola: a) oznake 5652 i b) oznake 4672.

Slika 4.54. Promena modula akumulacije G' segmentiranih poliuretanskih elastomera strukturiranih primenom polikarbonatnog diola oznake 5652 od temperature pri: a) različitim udelima tvrdih segmenata i b) različitim dodatkom nanočestica bentonita u poliuretanski uzorak sa 19 mas. % (dodatak 1 mas. % i 2 mas. % gline sa slojevitom strukturom).

Slika 4.55. Krive zavisnosti logaritma mehaničkog faktora gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature za segmentirane poliuretanske elastomere strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake 5652 pri različitim udelima tvrdih segmenata

Tabela 4.12. Karakteristike površine neojačanih poliuretana, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka 5652, određene pomoću AFM metode.

Slika 7.1. Kumulativna promena utrošenog rada mešanja u zavisnosti od vremena mešanja hibridnih nanokompozita sa različitim udelima (phr)N220 čađi i Sil 3 punila.

Slika 7.2. Promena obrtnog momenta smeše u zavisnosti od vremena mešanja hibridnih nanokompozita sa različitim udelima (phr) N220 čađi i Sil 3 punila.

Slika 7.3. TG i DTG krive silicijum(IV)oksida, komercijalnog naziva Vulkasil S, snimljene u temperaturnom opsegu od 20 °C do 700 °C.

Slika 7.4. DTG krive elastomera oznake SBR 1500 (gum), kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i DTG krive uzoraka na osnovu SBR1500 i silicijum(IV)oksida dobijenog hidrotermičkom obradom.

Slika 7.5. DTG krive elastomera oznake SBR 1500 (gum), kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i DTG krive uzoraka na osnovu SBR1500 i silicijum(IV)oksida dobijenog termičkom obradom.

Slika 7.6. Krive derivativnog povratnog toplotnog kapaciteta elastomera oznake SBR 1500, kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i serije uzoraka na osnovu SBR1500 i silicijum(IV)oksida dobijenog hidrotermičkom obradom.

Slika 7.7. Krive derivativnog povratnog toplotnog kapaciteta elastomera oznake SBR 1500, kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i serije uzoraka na osnovu SBR1500 i silicijum(IV)oksida dobijenog termičkom obradom.

Slika 7.8. Krive derivativnog povratnog toplotnog kapaciteta elastomera oznake SBR 1500, kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i serije stirenbutadienskih nanokompozita na osnovu Sil 1, Sil 2 i Sil 3 punila.

Slika 7.9. MDSC krive diferencijala zavisnosti signala nereverzibilnog toplotnog kapaciteta od vremena hibridnih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i hibridnog punila (kombinacije čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr).

Slika 7.10. Tangens gubitaka elastomera oznake SBR, kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i serije stirenbutadinskih nanokompozitnih elastomera (na osnovu SBR1500) primenom hidrotermičkog tretmana silicijum(IV)oksidnog punila, pri frekvenciji od 1Hz i deformaciji od 0,1%.

Slika 7.11. Dinamički modul akumulacije elastomera oznake SBR 1500 (gum), kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i stirenbutadinskih nanokompozitnih elastomera (na osnovu SBR1500) sa različito tretiranim tretiranim silicijum(IV)oksidnim punilima, pri frekvenciji od 1Hz i deformaciji od 0,1%.

Slika 7.12. Dinamički modul akumulacije nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i hibridnog punila (kombinacije čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr).

Slika 7.13. Tangens gubitaka elastomera oznake SBR 1500 i nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera sa hibridnim punilom (kombinacijom čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr).

SPISAK TABELA:

Tabela 2.1. Pregled morfologije punila i njenog uticaja na svojstva ojačanog elastomera.

Tabela 2.2. Metode koje se koriste za karakterizaciju punila i informacije koje se dobijaju datom metodom.

Tabela 3.1. Oznake dobijenih elastomera na osnovu SBR1500 ojačanih hidrotermički tretiranim nanopunilom silicijum(IV)oksida (na različitim temperaturama).

Tabela 3.2. Oznake dobijenih elastomera na osnovu stirenbutadiena (SBR1500) ojačanih termički tretiranim nanopunilom silicijum(IV)oksida (na različitim temperaturama).

Tabela 3.3. Recepturni sastav korišćen za pripremanje nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i silicijum(IV)oksida (prema ISO 5794.2.II standardu).

Tabela 3.4. Opis postupka i toka umešavanja smeša pri dobijanju nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i silicijum(IV)oksida.

Tabela 3.5. Svojstva čestica aktivne čađi tipa N220 i silicijum(IV)oksida oznake Sil 3, koja su korišćena za dobijanje hibridnog punila (smesa čađi i Sil 3, pri različitim masenim delovima, phr).

Tabela 3.6. Recepturni sastav i oznake modelne smese gazećeg sloja pneumatika ojačanog hibridnim punilom (smesom aktivne čađi tipa N220 i Sil 3, pri različitim masenim delovima).

Tabela 3.7. Opis postupka i toka umešavanja smesa pri dobijanju nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i hibridnog punila (smese aktivne čađi tipa N220 i Sil 3, pri različitim masenim delovima).

Tabela 3.8. Igleđ, sadržaj OH grupa, sadržaj vode i viskoznost alifatičnih polikarbonatnih diola molekulske mase oko 2000 g/mol.

Tabela 3.9. Oznaka i sastav poliuretanskih elastomera na osnovu alifatičnih polikarbonatnih diola.

Tabela 4.1. Svojstva/karakteristike mešanja SBR nanokompozita ojačanih hibridnim punilom.

Tabela 4.2. Viskoznost i karakteristike umrežavanja sirove smese na osnovu SBR kaučuka i hibridnog punila.

Tabela 4.3. Polazne strukturne i površinske karakteristike silicijum(IV)oksida i procenjene vrednosti hidrodinamičkih parametara za SBR kontrolnu smesu i tri serije stirenbutadienskog kaučuka sa modifikovanim punilima silicijum(IV)oksida (HTO, TO i Sil).

Tabela 4.4. Termogravimetrijski podaci za seriju SBR uzoraka ojačanog silicijum(IV)oksidom dobijenim hidrotermičkom obradom (opseg temperature, relativni gubitak mase i ostatak).

Tabela 4.5. Termogravimetrijski podaci za seriju SBR uzoraka ojačanog silicijum(IV)oksidom dobijenim termičkom obradom i za uzorak SBR1500/Sil 3 (opseg temperature, relativni gubitak mase i ostatak).

Tabela 4.7. Termogravimetrijski podaci (opsezi temperatura i relativni gubici mase pri termičkoj razgradnji SBR nanokompozita koji sadrži hibridno punilo (Sil 3 i aktivnu čađ tipa N220), pri različitim phr masenim delovima).

Tabela 4.8. MDSC svojstva i deformativna/relaksaciona energija pri temperaturi prelaska u staklasto stanje (oko $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$) nanokompozita na osnovu stirenbutadienskih kaučuka i hibridnog punila (dobijenog kombinacijom dva ojačavajuća punila (čadi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima).

Tabela 4.9. Dinamički moduli akumulacije iz podataka u funkciji od temperature, očitani sa DMA krivih modula akumulacije SBR nanokompozita

Tabela 4.10. Temperature prelaska u staklasto stanje, kao i visina modula gubitaka i mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ pri T_g , na $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ i na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, za materijale dobijene na osnovu SBR 1500, bez punila (gum) i sa modifikovanim nanočesticama silicijum(IV)oksida.

Tabela 4.11. Mehanička svojstva SBR nanokompozita ojačanih hibridnim punilom.

Tabela 4.12. Karakteristike površine neojačanih poliuretana, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka 5652, određene pomoću AFM metode.

Tabela 4.13. Toplotna svojstva segmentiranih poliuretana i njihovih nanokompozita, sa različitim udelima tvrdih segmenata (temperatura prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, temperatura relaksacije, entalpija relaksacije, temperature i entalpije topljenja).

Tabela 4.14. Temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, kao i visina mehaničkog faktora gubitaka $\log \tan \delta$ za segmentirane poliuretanske materijale dobijene na osnovu različitih polikarbonatnih diola.

Tabela 7.1. Mehanički faktor gubitaka nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera modifikovanih sa hibridnim punilom (kombinacijom čadi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr), pri različitim deformacijama i frekvencijama.

Tabela 7.2. Mehanički faktor gubitaka, $\tan \delta$, nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera modifikovanih sa hibridnim punilom (kombinacijom čadi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr) pri temperaturi: prelaska u staklasto stanje, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 7.3. Dinamičko mehanički modul gubitaka, G'' , nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera sa hibridnim punilom (kombinacijom čadi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr) pri temperaturi: prelaska u staklasto stanje, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je rađena u laboratoriji Instituta za opštu i fizičku hemiju, Beograd, u laboratoriji za inženjerstvo materijala Tehnološkog fakulteta Novi Sad, u laboratoriji Instituta za hemiju makromolekula češke akademije nauka, u laboratoriji Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, kao i u laboratoriji fabrike "Borič (Zvornik, BiH). Ovim putem se zahvaljujem svima koji su mi mnogo pomogli i olakšali eksperimentalni rad u toku izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem se mentorima rada dr Jaroslavi Budinski-Simendić, redovnom profesoru, i dr Jeleni Pavličević, vanrednom profesoru, na nesebičnom pružanju naučne, stručne i tehničke podrške u svima fazama izrade ovog rada.

Zahvaljujem se članovima komisije, dr Branki Pilić, redovnom profesoru, dr Mirjani Jovičić, docentu i dr Sebastianu Balošu, vanrednom profesoru, na datim konstruktivnim savetima i sugestijama u toku završne faze izrade ovog rada.

Zahvaljujem se porodici na neizmerno velikoj pomoći i podršci u toku svih uspona i padova na profesionalnom i privatnom planu.

Haksli: "Samo je jedan kutak svemira koji mozete sigurno popraviti-to ste vi sami."

SADRŽAJ

1. UVOD I CILJ RADA	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Karakteristike punila za dobijanje nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka	4
2.2. Određivanje parametara punila	6
2.3. Agregati i njihov uticaj na ojačanje	13
2.4. Uticaj površine i njene modifikacije ojačavajućih punila na dinamička svojstva	15
2.5. Strukturiranje materijala za proizvodnju pneumatika	17
2.6. Struktura hibridnih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka	18
2.7. Tehnološki postupak dobijanja pneumatika	22
2.8. Poliuretanski segmentirani elastomeri na osnovu alifatičnog polikarbonatnog diola	25
2.9. Strukturiranje poliuretanskih nanokompozita na osnovu alifatičnog polikarbonatnog diola	28
2.10. Struktura i svojstva bentonita	29
3. EKSPERIMENTALNI DEO	31
3.1. Organizacija eksperimentalnog rada	31
3.2. Dobijanje nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i različitog punila	32
3.2.1. Materijali za strukturiranje SBR nanokompozita	32
3.2.2. Recepturni sastav ojačanih elastomera na osnovu stirenbutadienskog kaučuka	34
3.2.3. Metode ispitivanja svojstava dobijenih SBR elastomernih materijala	38
3.3. Strukturiranje i karakterizacija termoplastičnih poliuretanskih elastomera i nanokompozita dobijenih na osnovu polikarbonatnih diola	40
3.3.1. Materijali	40
3.3.2. Postupak sinteze termoplastičnih poliuretanskih elastomera i nanokompozita dobijenih na osnovu polikarbonatnih diola	41
3.3.3. Metode ispitivanja svojstava termoplastičnih poliuretanskih elastomera i nanokompozita dobijenih na osnovu polikarbonatnih diola	43
4. REZULTATI I DISKUSIJA	45
4.1. Karakteristike pripremljenih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i različitih punila	45
4.1.1. Analiza parametara umešanja punila u stirenbutadienski kaučuk primenom Haake rheocord 90 sistema	45
4.1.2. Analiza karakteristika umrežavanja	48
4.1.3. Analiza morfologije SBR nanokompozita primenom SEM metode	49
4.1.4. Analiza efektivne zapremine punila, srednjeg rastojanja između agregata i srednjeg prečnika agregata u elastomeru	55
4.1.5. Analiza toplotne postojanosti stirenbutadienskih elastomernih nanokompozita	59
4.1.6. Analiza toplotnih svojstava SBR elastomera i njihovih nanokompozita na osnovu različitih punila	62
4.1.7. Analiza dinamičko-mehaničkih svojstava SBR elastomera i njihovih nanokompozita na osnovu različitih punila	68
4.1.8. Mehanička svojstva SBR elastomera sa hibridnim punilom	75
4.2. Analiza svojstava termoplastičnih segmentiranih poliuretanskih elastomera na osnovu polikarbonatnih diola	78
4.2.1. Struktura termoplastičnih alifatičnih poliuretanskih elastomera	78
4.2.2. Analiza hemijske strukture segmentiranih poliuretanskih elastomera na osnovu polikarbonatnog diola i njihovih nanokompozita primenom FTIR metode	80
4.2.3. Analiza morfologije poliuretanskih elastomera i nanokompozita primenom mikroskopije atomskih sila	81

4.2.4. Analiza termičke stabilnosti i dekompozicije poliuretanskih materijala dobijenih na osnovu ploikarbonatnih diola	84
4.2.5. Analiza toplotnih svojstava segmentiranih poliuretana i njihovih nanokompozita.....	90
4.2.6. Analiza dinamičko-mehaničkih svojstava alifatičnih poliuretanskih materijala	98
5. ZAKLJUČCI	102
6. LITERATURA	108
7. PRILOG	117
7.1. Ispitivanje parametara mešanja punila u SBR primenom Haake rheocord 90 sistema	117
7.2. Termogravimetrijska analiza nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i različitih punila	118
7.3. MDSC analiza nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i različitih punila .	120
7.4. DMA analiza nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i različitih punila ...	122

1. UVOD I CILJ RADA

Nanotehnologije predstavljaju jedno od najpopularnijih područja istraživanja i razvoja u svim tehničkim disciplinama. Intenzivnim razvojem ove naučne discipline, postignuta su izuzetna dostignuća u oblasti primene elastomernih nanokompozita za specijalne namene. Elastomeri predstavljaju veoma značajnu vrstu polimernih materijala, i strukturiranje elastomernih kompozita dodavanjem različitih vrsta nanopunila u polimernu mrežu je dovelo do značajnog poboljšanja njihovih svojstava, a samim tim i do povećanja njihove potencijalne primene kao materijala za specijalne namene u različitim savremenim industrijskim granama (u automobilske industriji, medicini, industriji nameštaja i građevinarstvu).

Nova inženjerska filozofija u razvoju automobilske gume (pneumatika) ili koncept tzv. "zelenih pneumatika", usvojen krajem prošlog veka, zahteva kontinualan razvoj u pogledu bolje ekonomičnosti potrošnje goriva, smanjenja emisije štetnih gasova, poboljšanja sigurnosti u vožnji i povećanja trajnosti proizvoda. Ovi zahtevi mogu se postići poboljšanjem otpora pri kotrljanju, kao i otpornosti na klizanje i na trošenje pneumatika, naročito pri mokrim uslovima vožnje. Dobro je poznato da je otpornost na trošenje suštinski određena sa interakcijama polimer-punilo. Za punila koja imaju istu morfologiju, porast interakcija polimer-punilo, poboljšanje fizičke adsorpcije polimernih lanaca na površini punila ili stvaranje hemijskih veza između punila i polimera, je veoma važno za povećanje trajnosti elastomernih materijala. U brojnim istraživanjima je dokazano da postoji dobra korelacija između otpora pri kotrljanju pneumatika i histerezijskog sloja (protektora), karakterisanog sa faktorom gubitaka ($\tan \delta$) pri visokim temperaturama. Histerezis je određen sa obrazovanjem i razaranjem mreže punila, koja se javlja kao posledica interakcija između njihovih čestica.

Punila aktivne čađi i silicijum(IV)oksida imaju jedinstvenu sposobnost poboljšanja mehaničkih svojstva umreženih materijala značajnih za primenu gumenih proizvoda. Efekti ojačavanja gume punilima su se znatno poboljšali poslednjih godina, zahvaljujući primeni savremenih tehnologija u proizvodnji čađi i silicijum(IV)oksida, koje se zasnivaju na razumevanju mehanizma dobijanja punila i omogućavaju optimizovanje primarnih svojstava, kao što su veličina, struktura i raspodela čestica, kao i aktivnost površine.

Prateći razvoj automobilske industrije, u savremenoj industriji pneumatika su, istovremeno poštujući ekološke i ekonomske principe, postavljeni veoma rigorozni standardi u pogledu kvaliteta i zahteva koji se odnose na primenska svojstva pneumatika (mali otpor pri kotrljanju, malo trošenje i dug eksploatacioni vek), kao i na malu potrošnju goriva i emisiju štetnih gasova, udobnu i sigurnu vožnju u svim vremenskim uslovima. Za postizanje svih ovih zahteva potreban je integralni pristup, kako sa stanovišta konstrukcionih rešenja, tako i sa stanovišta svojstava materijala. Osnovni zahtevi se rešavaju projektovanjem i optimizacijom sirovinskog sastava materijala koji trpe najveće dinamičke deformacije, a to je pre svega protektor, deo pneumatika koji dolazi u kontakt sa putem. Sa gledišta viskoelastičnih svojstava, idealni materijali koji bi mogli da postignu ove zahteve trebalo bi imati mali tangens gubitaka pri temperaturama od 50 °C do 100 °C, koji korelira sa optimalnim otporom pri kotrljanju, a istovremeno ispoljava visok histerezis pri temperaturama između -30 °C i 5 °C, u cilju postizanja visoke otpornosti na klizanje na ledu i mokrom kolovozu.

Ključna komponenta ovih elastomernih kompozita su ojačavajuća nanopunila, a projektovanjem i optimizovanjem smesa sa različitim kombinacijama nanopunila čađi i silicijum(IV)oksida, tj. stvaranjem hibridnog punila, mogu se optimizovati dinamičko-mehanička svojstva. Delimičnom zamenom čađi sa silicijum(IV)oksidom može znatno da se smanji tangens gubitaka, u gazećem sloju pneumatika pri višim temperaturama, a samim tim, da se optimizuje otpor pri kotrljanju.

Iz tih razloga, jedan od osnovnih ciljeva istraživanja ove doktorske disertacije je analiza uticaja strukture, površine i površinske aktivnosti nanopunila na ojačanje elastomera i provera koncepata, modela i teorija ojačanja na neumreženim i umreženim sistemima stirenbutadienskih elastomera ojačanih punilima na osnovu silicijum(IV)oksida različitih struktura, specifične površine i aktivnosti površine. Takođe, cilj je da se primenom hibridnog punila (kombinacijom nanočestica aktivne čađi i silicijum(IV)oksida optimalnih svojstava) strukturiraju stirenbutadienski nanokompoziti za razvoj modelnog protektora sa optimalnim svojstvima za ekološke ili "zelene pneumatike". Prioritet je da se primenom mnogobrojnih metoda karakterizacije sveobuhvatno ispita i proceni uticaj nanopunila na karakteristike mešanja, reološka svojstva pripremljenih hibridnih nanokompozita, sposobnost umrežavanja u neumreženom materijalu, kao i na toplotna, dinamičko-mehanička i mehanička svojstva umreženih nanokompozita.

Drugi deo doktorske disertacije je posvećen strukturiranju segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih elastomernih materijala dobijenih na osnovu alifatičnih polikarbonatnih diola, u cilju proširivanja postojećih znanja o njihovim odličnim toplotnim i dinamičko-mehaničkim karakteristikama, koji im omogućuju širok opseg primene kao materijali za specijalne namene (u medicini, industriji nameštaja i građevinarstvu). Kod ovako složenih poliuretanskih elastomernih materijala, usled prisustva termodinamički nekompatibilne tvrde i meke faze, veoma je važno poznavati njihovu morfologiju, koja utiče na stepen razdvajanja segmenata, od čega zavisi i nastajanje vodoničnih veza (fizičkih čvorova mreže) između uretanskih grupa.

Zbog toga, jedan od ciljeva je i praćenje uticaja hemijske strukture alifatičnih polikarbonatnih diola, kao i odnosa mekih i tvrdih segmenata u sintetisanim materijalima na morfologiju, fazno razdvajanje, termičku stabilnost, kao i na toplotna i dinamičko-mehanička svojstva. Takođe, dobijeni su i poliuretanski nanokompoziti dodatkom čestica bentonita, organski modifikovane gline, radi ispitivanja uticaja modifikacije na svojstva površine i strukturu, kao i na primenska svojstva (toplotne i dinamičko-mehaničke karakteristike) dobijenih poliuretanskih hibridnih sistema.

2. TEORIJSKI DEO

Elastomeri nastaju u procesu umrežavanja, tokom kojeg se prekursori mreža, a najčešće makromolekuli kaučuka, spajaju hemijskim ili fizičkim vezama u prostorno umreženu trodimenzionalnu strukturu fleksibilnih lanaca. Velike povratne deformacije su svojstva elastomera koja omogućavaju njihovu upotrebu u mnogim granama industrije. Ponašanje punjenih elastomera zavisi prvenstveno od molekulskih specifičnih interakcija na granici punila i polimera [1]. Naučna istraživanja ukazuju na to da je moguće projektovati željena svojstva elastomernih materijala (visok odnos čvrstoće i fleksibilnosti) koristeći strukturiranje na nekoliko nivoa, pri čemu je omogućeno projektovanje umrežene strukture preko hemijskih ili fizičkih čvorova, a topologija čvorova je određena njihovom funkcionalnošću, kao i dužinom lanaca između dva čvora. Molekulskim strukturiranjem je moguće projektovati elastičnost lanca na nivou hemijske strukture makromolekula. Fizička i dinamičko-mehanička svojstva elastomera se menjaju dodavanjem nanočestica (material postaje jači, a elastičnost se smanjuje).

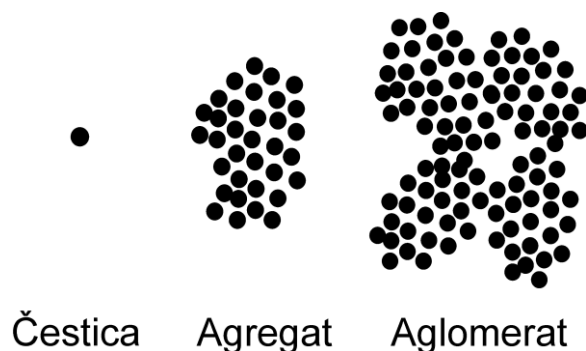
Uobičajeni sastav umrežavajućeg sistema (smese, eng. compound) sadrži kaučuke kao prekursore mreža, punila, ubrzivače i aktivatore, kao i aditive koji olakšavaju preradu i poboljšavaju svojstva pri starenju. Imajući u vidu širok spektar kaučuka, umrežavajućih sistema i ostalih dodataka, proces projektovanja sirovinskog sastava elastomernih materijala je složen postupak i zahteva pažljiv izbor svih navedenih komponenata. Pravilan izbor vrste i količine polaznih komponenata omogućava projektovanje sirovinskog sastava materijala sa željenim elastičnim, dinamičko-mehaničkim i toplotnim svojstvima, i zbog toga je istraživanje u oblasti ojačanja elastomera od izuzetnog značaja za strukturiranje materijala za specijalne namene koji nalaze primenu u savremenim tehnologijama.

2.1. Karakteristike punila za dobijanje nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka

Sa stanovišta projektovanja sirovinskog sastava, polimer i punilo igraju podjednako važnu ulogu pri modelovanju svojstava kompozitnih materijala koji će omogućiti dobijanje željenih performansi pneumatika. U tom smislu, punilo nije materijal koji samo povećava zapreminu i smanjuje cenu proizvoda, ili "ojačavajuće sredstvo" u svrhu povećanja modula i

prekidne čvrstoće umreženih elastomera, već predstavlja funkcionalni materijal ili komponentu koja ima značajan uticaj na svojstva automobilskih pneumatika, gumenih transportnih traka, gumenih klinastih kaiševa i raznih drugih gumenih proizvoda [2,3].

Punila silicijum(IV)oksida i aktivne čađi imaju veoma složenu strukturu koja se može opisati na različite načine u zavisnosti od skale posmatranja. U standardnoj praksi industrija guma/elastomera i boja, klasifikacija punila po strukturi je izvršena na primarne čestice, agregate i aglomerate (slika 2.1.) [2].



Slika 2.1. Šematski prikaz klasifikacije punila na primarne čestice, agregate i aglomerate [4].

Jedan od razloga uvođenja punila u elastomerne materijale je značajna promena dinamičkih svojstava gume, modula i histerezisa [5]. Poznato je da za dati prekursor mreže i sistem za umrežavanje, parametri punila utiču na mehanička i dinamička svojstva na različite načine, tj. mogu biti upleteni višestruki mehanizmi. Pored ostalih, nastajanje mreže punila, njegova arhitektura i jačina, su glavni (ali ne jedini) parametri koji utiču na dinamičko ponašanje punjene gume [6].

Dokazano je da agregati punila u polimernoj matrici teže da se povezuju u aglomerate, naročito pri većim masenim udelima punila, prouzrokujući lančastu strukturu punila ili obrazovanje klastere. To se, uopšteno, može smatrati nastajanjem sekundarne strukture, ili, u nekim slučajevima, mreže punila, iako ova mreža nije uporediva sa trodimenzionalnom strukturom polimerne mreže [7].

U pogledu složenih i neregularnih oblika agregata, neophodno je fokusirati pažnju na morfološke karakteristike koje su najvažnije sa stanovišta ojačanja, i dva načina se mogu primeniti za određivanje istih. Jedan od načina je da se uzmu sva moguća merenja na agregatima različitih gradacija punila, koristeći najnapredniju opremu koja je komercijalno dostupna, i da se vide statističke korelacije između tih merenja i svojstava ojačanih elastomera [8]. Drugi način je optimizovanje karakteristika za koje se očekuje da bi mogle

imati uticaja na svojstva elastomera i, nakon toga, testiranje hipoteze u odnosu na pretpostavljeni željeni uticaj punila. Ovaj metod je otežan, kako zbog teškoća merenja nekih konceptualnih karakteristika, tako i usled nedostatka adekvatne teorije ojačanja, ali ipak, omogućava dobijanje više podataka o mehanizmu ojačanja.

Sa stanovišta samog prepoznavanja šablona postoji veliki broj načina karakterizacije oblika agregata, kao što je broj centara grananja, projektovana površina, Feret-ov dijametar projektovane slike, zapremina konveksne ljuske, itd. [9]. Sa stanovišta ojačanja poželjno je izabrati konceptualne parametre koji mogu da posluže kao osnova za teorijski tretman svojstava elastomer-punilo sistema, ne zaboravljajući da su zbog složenosti ovih sistema, neophodna značajna pojedostavljenja. Na toj osnovi, izabrana su četiri značajna parametra:

1. veličina čestice od koje su agregati sastavljeni,
2. količina čvrstog materijala koji one sadrže,
3. radijalna funkcija raspodele čvrstog materijala unutar agregata, i
4. anizometrija.

Prvi problem je precizno definisanje parametara za (hipotetičke) agregate poznate morfologije. Drugi problem je naći eksperimentalne metode merenja ovih parametara za aktuelne agregate. Konačno ponašanje punila u elastomeru/gumi, se mora tumačiti posmatrajući i njegove morfološke parametre.

2.2. Određivanje parametara punila

Veličina čestice, d , odnosi se na prečnik kvazisfernih primarnih čestica od kojih su agregati sastavljeni. U stvarnim agregatima čestice delimično gube svoj identitet zbog fuzije, i iz istog razloga, sugerisani su različiti drugi nazivi za čestice uključujući "čvorići" (eng. Nodules), "domeni rotaciono orijentisanih grafitnih slojeva", kao i za agregate ("kinetički aktivne čestice", ili "grafitne parakristalne jedinice") [10]. Kako god nazvane, to su čestice prepoznatljive na osnovu kontura na skenirajućem elektronskom mikrografu što je od velike važnosti pri definisanju mehanizma formiranja i ključnih svojstava punila, uključujući specifičnu površinu i masu (eng. bulkness). Pri tome, važno je da se razvije zadovoljavajuća definicija i određivanje veličine čestica bilo kog agregata i njena raspodela unutar elastomernog uzorka.

Postoji nekoliko načina određivanja prečnika čestice punila primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Najčešće se mere prečnici nekoliko stotina čestica. Iako se maksimalni broj informacija izvodi iz krive raspodele veličine čestica, rezultati se konvencionalno izražavaju pomoću usrednjene vrednosti prečnika kao što je brojčani srednji prečnik (d_{sr}), koji se može dobiti na osnovu jednačine 2.1. [6]:

$$d_{sr} = \frac{n_1 \cdot d_1 + n_2 \cdot d_2 + \dots + n_n \cdot d_n}{n_1 + n_2 + \dots + n_n} = \frac{\sum nd}{\sum n} \quad \text{jednačina (2.1.)}$$

gde n_1 , n_2 i n_n predstavljaju broj čestica sa pripadajućim odgovarajućim prečnicima d_1, d_2 i d_n , redom.

Drugi način izračunavanja srednjeg prečnika čestica punila, koji se još i naziva srednji zapreminsko-površinski prečnik čestice, d_{zs} , (usrednjen od prečnika čestica od kojih je agregat sastavljen) predstavljen je jednačinom 2.2. [11]. Vrednost prečnika d_{zs} predstavlja dijametar čestice koja ima specifičnu površinu jednaku usrednjenom izračunatoj za sve izmerene čestice. Zbog jasnog poređenja ovog prečnika sa prečnikom izračunatim iz BET adsorpcionih merenja, upotreba ovog prečnika je sasvim uobičajena za opisivanje veličine u ojačavajućim punilima.

$$d_{zs} = \frac{\sum d_v^3 \cdot N_i}{\sum d_s^2 \cdot N_i} = 6 \cdot V / S \quad \text{jednačina (2.2.)}$$

gde je V zapremina čvrstog materijala u agregatu, a S spoljašnja površina, tj. površina nakon popunjavanja ili povezivanja svih pora ili površinske hrapavosti manje od 20 Å (takozvanih mikropora, unutar kojih su adsorbovani molekuli izloženi znatnim silama sa svih strana [12]). Dopušteno je da se mali deo površine oduzme zbog fuzije kontakata čestica [12].

Ako je fuzija vrlo jaka, kao u nekim agregatima taložnog silicijum(IV)oksida, preporučljivo je da se agregati razmatraju kao namotani, vijugavi, klupkasti štapići, za koje je zapreminsko-površinski prečnik opisan jednačinom 2.3.:

$$d_{zs} = 4 \cdot V / S \quad \text{jednačina (2.3.)}$$

Za agregate koji nisu suviše veliki i u kojima fuzija nije tako intenzivna, većina čvrste materije može se raspoznati kao čestice na osnovu SEM snimaka. To značajno obezbeđuje, iako ne visoko precizno, merenja veličine individualnih čestica, iz kojih se može izračunati srednja veličina agregata i raspodela veličina čestica materijala. Alternativno, može se razmišljati o raspodeli specifične površine agregata, S/V [3]. Zbog visokog stepena subjektivnosti, vezanog za merenje veličine čestice ljudskim okom, bilo bi poželjno da se nađe automatski metod koji bi dao raspodelu veličine čestica u uzorku, ili bolje, svakog agregata. Jedan od pristupa [13] je merenje raspodele dužina-tetive preseka siluete agregata, pomoću analizera raster sken slike (eng. raster scan image analyzer) (Quantimet). Međutim, konverzija raspodele dužine-tetive u raspodelu veličine čestica izgleda arbitrarno i može zahtevati različite kalibracije zavisno da li je agregat kompaktan ili lančast. Važno gledište je da razmišljanje o veličini čestice ili aspektima morfologije agregata nije ograničeno sa danas prisutnim eksperimentalnim tehnikama.

Još jedan koristan parametar za opisivanje veličine čestice je težinski srednji prečnik (d_w), koji se može dobiti iz jednačine 2.4. [14]:

$$d_w = \frac{\sum n \cdot d^4}{\sum n \cdot d^3} \quad \text{jednačina (2.4.)}$$

Efektivna zapremina punila, ϕ_{eff} , je izračunata iz podataka adsorpcije dibutil-ftalata (N_{DBP}) uz pretpostavku da su čestice SiO_2 nasumično, slobodno pakovane u elastomernoj smesi pri zapreminskoj koncentraciji od $0,154 \text{ g/cm}^3$ (izračunato iz podataka: 40 mas.% punila na 100 mas. % kaučuka i gustine silicijum(IV)oksida, $\rho = 2,2$), prema literaturi [14] i jednačini 2.5.:

$$\phi_{eff} = 0,154 \cdot [(0,022 \cdot N_{DBPA}) + 1] / 1,59 \quad \text{jednačina (2.5.)}$$

Srednje rastojanje između agregata, δ_{aa} , može se izračunati na osnovu jednačine 2.6.:

$$\delta_{aa} = (6000 / 2,2 \cdot S) \cdot (0,85 \cdot \phi_{eff}^{-1/3} - 1) \cdot \beta^{1,43} \quad \text{jednačina (2.6.)}$$

gde su: S - specifična površina punila i β - koeficijent proširenja.

Iz podataka o ukupnoj specifičnoj površini, S , i efektivne zapremine punila, ϕ_{eff} , srednje rastojanje između agregata, δ_{aa} , je izračunato za $0,5 \cdot \phi_{\text{eff}}$ i $0,7 \cdot \phi_{\text{eff}}$. Srednji prečnik agregata, D_{agg} , je izračunat primenom jednačine 2.7.:

$$D_{\text{agg}} = (6000 / 2,2 \cdot S) \cdot \beta^{1,43} \quad \text{jednačina (2.7.).}$$

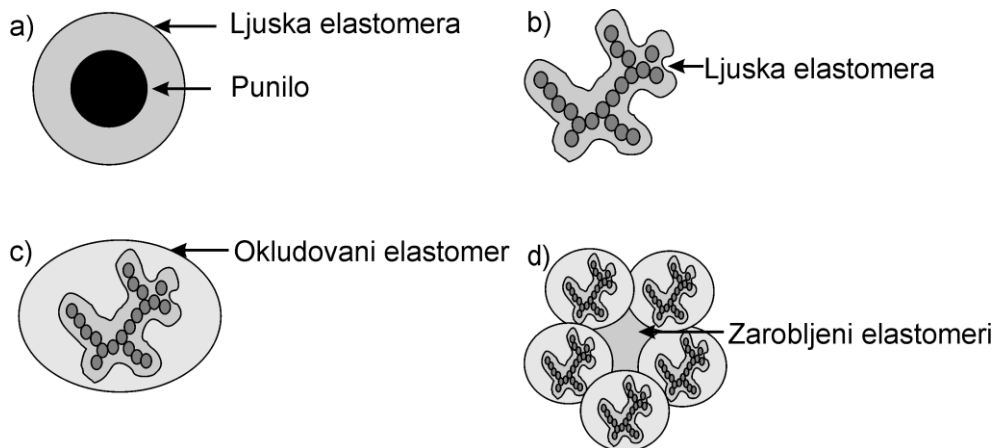
Sadržaj čvrstog ili masa jednog agregata je svojstvo koje je veoma teško precizno izmeriti. Moguće je sa zadovoljavajućom tačnošću razdvojiti i identifikovati individualne agregate primenom elektronske mikroskopije sa pogodnim tehnikama pripreme, ali zbog dvodimenzionalne prirode elektronskih mikrografa moraju se adaptirati neki stereološki principi da bi se proračunala masa. Medalia [15] je koristio "floc" simulaciju da izračuna količinu čvrste materije po agregatu, N_p , na osnovu projektovane površine, A , i veličine čestice jednog agregata, d , primenjujući relaciju datu jednačinom 2.8:

$$A / (\pi \cdot d^2 / 4) = N_p^{0,87} \quad \text{jednačina (2.8.)}$$

što je posle potvrđeno sa direktnim brojanjem čestica u agregatima čađi.

Kod materija gde može biti ustanovljen odnos između parametara A , d i N_p , raspodela mase agregata može se odrediti veoma dobro samo primenom elektronske mikroskopije. Ipak, ni jedna od metoda ne daje tačne, jedinstvene rezultate.

Neki agregati predstavljaju kompaktne klastere čestica, drugi su u vidu razgranatih lanaca; dok ostali nalikuju potpuno fragmentima gela i zadržavaju skoro uniformne koncentracije. Agregati različitih tipova mogu se naći, uz neke poteškoće, unutar jednog materijala, ali se mogu najlakše prikazati pri selekciji agregata svakog tipa iz materijala u kojem je on važan konstituent (slika 2.2). Ove razlike u morfologiji, koje mogu temeljno uticati na efekte punila u gumi, mogu se karakterisati sa trodimenzionalnom radijalnom funkcijom raspodele (koncentracijom čvrste materije po jedinici zapremine u sukcesivnim ljuskama/slojevima postupkom spolja od centra mase agregata). To je vrlo uopštena funkcija, koja bi mogla biti korisna za računanje masene gustine (eng. bulk density), okludovane zapremine i drugih važnih svojstava [16]. Funkciju radijalne raspodele lako je izračunati za "floc"-ove generisane pri kompjuterskoj simulaciji [16], ali je teško da se izmeri za aktuelne agregate.



Slika 2.2. Šematski model ljuske elastomera oko čestica punila, okludovanog elastomera oko aglomerata i zarobljenog unutar aglomerata.

Merenje zapreminsko-masениh svojstava suvog punila može doprineti korisnim informacijama u pogledu na neke aspekte radijalne raspodele, naročito svojstava popunjavanja prostora ili trodimenzionalne masene zapremine, kao i u pogledu raspodele koncentracije čvrstog unutar (zapreminske) mase uzorka. Iz tog razloga su korišćene metode kompresibilnosti, masena gustina, propuštanje vazduha, živina porozimetrija, rasipanje x-zraka malog ugla, itd. Neodstatak ovih metoda je što stanje pakovanja praha ne zavisi samo od radijalne funkcije raspodele agregata već, takođe, i od balansa između spoljašnjih (ili prethodno nametnutih) smicajnih i adhezivnih sila među agregatima. Kod čađi se ovaj problem može uglavnom prevazići pri određivanju količine tečnosti potrebne za popunjavanje šupljina pod definisanim uslovima smicanja, kao što je pri ispitivanju absorpcije ulja i absorpcije dibutil ftalata (DBPA). Ova dva ispitivanja su, donekle, osetljiva na uslove smicanja i na prethodnu denzifikaciju, i preporučuje se dugotrajna procedura uzastopnih sitnjenja kako bi se dobio uzorak čađi (punila) sa mnogo uniformnijim stanjem denzifikacije pre izvođenja ispitivanja DBPA. Ako se pravilno interpretiraju, i konvencionalni testovi DBPA i sa usitnjenim punilom, daju tačne podatke o parametrima popunjavanja prostora (zapreminskoj masi, zapremini šupljina, ili "strukture" agregata, i mogu se koristiti za predviđanje mnogih svojstava punjenih elastomernih sistema, kako će biti diskutovano u narednom tekstu.

Sa drugim ojačavajućim punilima merenje "strukture" je manje uspešno. Termički tretirane (grafitizirane) čađi daju redukovani porast momenta opterećenja što može prouzrokovati lošu poslednju adnju tačku pri DBPA testovima, tako da može biti bolje da se

"struktura" odredi u negrafitiranom uzorku čađi [17]. Silicijum(IV)oksid, i pirogeni i taložni, daju vrlo visoku poslednju tačku, prividno zbog toga što su sekundarne ili interagratne strukture tako jake da se ne mogu potpuno pokidati u ispitnoj proceduri.

Koncept anizometrije je otvoren za različito tumačenje punila složenog i neregularnog oblika [10]. Sa aspekta ojačanja gume punilima, interesantno je definisati koliko anizometrija punila utiče na svojstva gume. Uopšteno, to znači da se faktor oblika može koristiti u Guth-ovoj jednačini za dinamički modul akumulacije jednačina 2.9.:

$$G = G_0 (1 + 0.67 f\phi + 1.62 f^2 \phi^2) \quad \text{jednačina (2.9.)}$$

gde je G_0 dinamički modul akumulacije nepunjene gume.

Stepen disperzije punila veoma utiče na gumene proizvode ojačane punilima, dok, brzina pri kojoj se punilo ugrađuje i disperguje kontroliše ekonomičnost procesa mešanja. Zbog toga su inkorporacija i disperzija od fundamentalne važnosti. U osnovi, proces inkorporacije predstavlja punila sa kaučukom i izbacivanje zarobljenog vazduha. Mikroskopska ispitivanja elastomernih smesa punjenih sa čađi u ranim stadijumima mešanja pokazuju da, kako se punilo uklapa, ono formira relativno velike (10-100 μm) aglomerate. Tokom sledeće faze disperzivnog mešanja, ovi aglomerati se kidaju do veličine manje od 1 μm . Konačna disperzija punila zavisi ne samo od specifičnih karakteristika punila (morfologije, površinke aktivnosti), već, takođe, od uslova mešanja (vremena, temperature, brzine), i karakteristika elastomera (raspodele molekulske mase, hemijske strukture, itd).

U ranim izučavanjima procesa mešanja i pokušaja da se načini model procesa inkorporacije, izvesna pažnja je data disperzivnom mešanju, pri čemu je predložen sistem od dve čestice aglomerata suspendovane u viskoznoj tečnosti pod smicanjem. Ovaj model predviđa da se neka minimalna sila mora prekoračiti pre kidanja aglomerata, tj. da bi došlo do razaranja aglomerata [17]. Nadalje, samo aglomerati odgovarajuće orijentacije u pravcu sila će se razrušiti, a način tečenja mora biti takav da se orijentacija aglomerata kontinualno menja. Lakoća disperzije je proporcionalna veličini individualnih čestica.

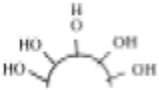



Pre prethodnog otkrića, ispitivani su aglomerati formirani sa disimilarnim česticama u smičnom i elongacionom polju tečenja. U radu [18], Zloczower, Nir, i Tadmor su pokušali da fituju njihov model na aktuelno mešanje elastomernih smesa u mikseru, pretpostavljajući da je disperzivno mešanje dominantno pri razaranju aglomerata u uskom zazoru, visokog polja

smicanja. Tadmor-ove analize predviđaju da je brzina razaranja aglomerata nezavisna od veličine aglomerata, ali pre zavisi od veličine agregata.

Uticaje vremena mešanja na razvoj fizičkih svojstava guma koje sadrže čađi izučavali su Boonstra i Medalia [19]. Mikroskopska ispitivanja mešanja za vrlo kratko vreme dovode do zaključka da tokom stepena inkorporacije, elastomer prodire u međuprostore između agregata čađi. Maksimalna količina polimera koji može prodreti je određena sa zapreminom praznina, i može se izračunati iz DBPA vrednosti. Porast u viskoznosti tokom stepena inkorporacije se javlja zbog porasta zapremine punila, međutim, Boonstra i Medalia sugerišu da ukupna zapremina punila uključuje, pored punila, i deo elastomera koji je okludovan unutar aglomerata. Tokom disperzivne etape mešanja, ovi aglomerati se razore, udeo okludovanog elastomera se smanjuje, a time i zapremina punjenja, dovodeći do smanjenja viskoznosti.

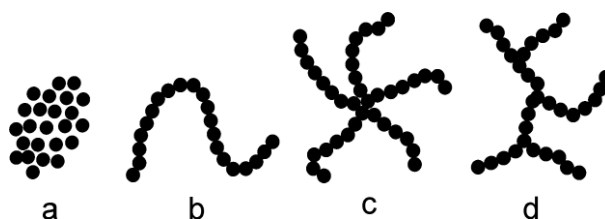
Morfološka karakteristika agregata punila je važna za razumevanje ojačanja gume (tabela 2.1.).

Tabela 2.1. Pregled morfologije punila i njenog uticaja na svojstva ojačanog elastomera.

	Morfologija	Dejstvo punila	Karakterizacija punila
	Hemija površine (Å skala veličina)	Punilo-punilo Punilo-polimer	Funkcionalne grupe na površini
	Osnovna čestica Zapremina, oblik (Å-nm skala veličina)	Hidrodinamičko / mehaničko ojačanje	Veličina, oblik; Struktura, i Veličina površine
	Razgranati agregat (nm skala veličina)	Hidrodinamičko	Struktura, Veličina površine; Fraktalne dimenzije, i Koeficijent grananja;
	Aglomerisani agregati (nm-µm skala veličina)	Nastajanje mreže punila Zarobljeni kaučuk	Struktura; Veličina površine, i Fraktalne dimenzije

2.3. Agregati i njihov uticaj na ojačanje

Najjača ojačavajuća punila, čađ i silicijum(IV)oksid, sastavljena su od agregata spojenih kvazi-sferičnih čestica (slika 2.3.). U odsustvu direktnih eksperimentalnih ispitivanja pojedinačnih čestica čađi ili silicijum(IV)oksidom velike specifične površine, ne može se sa sigurnošću tvrditi da li je struktura agregata esencijalna za ojačanje, ili se agregacija i spajanje (eng. fusion) samo događaju da prate formiranje finih čestica pri praktičnim koncentracijama. U svakom slučaju, nema sumnje da agregatna priroda punila igra značajnu ulogu u određivanju svojstava elastomernih smesa [20,21].



Slika 2.3. Šematski prikaz četiri oblika agregata punila: a) globularni, b) lančasti, c) zvezdasti i d) razgranati.

Agregati punila postoje i u suvom stanju i u gumi/elastomeru. Veoma je teško da se izučavaju individualni agregati u suvom praškastom ili peletiziranom punilu, usled teškoće pri razdvajanju pojedinih agregata, ali potvrda njihovog prisustva se može dobiti na osnovu merenja kompresibilnosti, masene gustine (eng. bulk density) i drugih parametara koji će biti opisani.

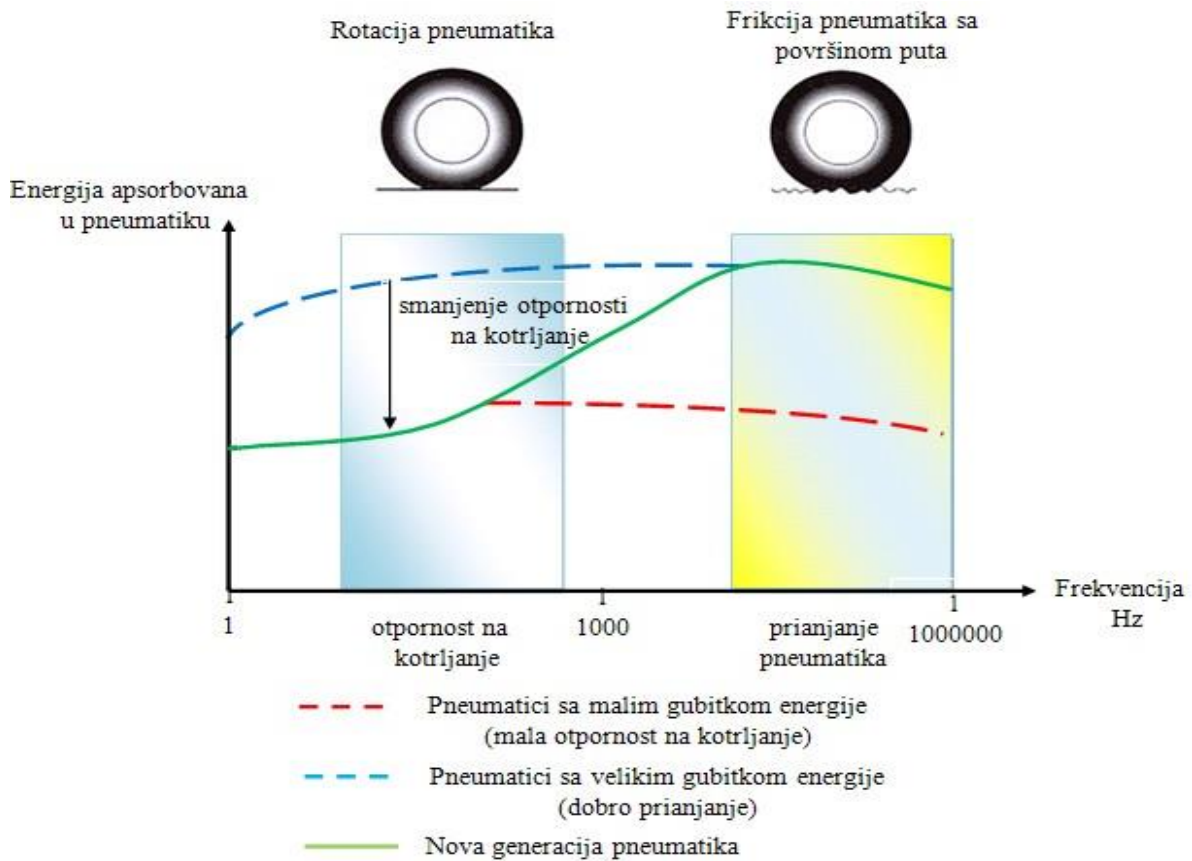
Ako se punilo disperguje u tečnosti, mogu se primeniti različite metode za demonstriranje njihovog postojanja i za ispitivanje veličine i drugih svojstava, kao što je prikazano u tabeli 2.2. za punila silicijum(IV)oksid i čađ [22-30]. Većina metoda je direktno primenjena na tečne sisteme, dok je skenirajuća elektronska mikroskopija primenjena nakon sušenja, koristeći specijalnu zaštitu da ne dođe do flokulacije.

Metode prikazane u tabeli 2.2. potvrđuju postojanje agregata čađi i daju veoma važne podatke o veličini i obliku punila. Skenirajuća elektronska mikroskopija daje mnogo podataka o individualnim agregatima, ali zahteva ogroman rad da bi se dobili rezultati rezonske statističke pouzdanosti.

Tabela 2.2. Metode koje se koriste za karakterizaciju punila i informacije koje se dobijaju datom metodom.

Metoda	Informacije
Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	Struktura osnovne čestice, agregata i aglomerata, fraktalna geometrija
Apsorpcija gasovitog azota (N ₂ SA) Apsorpcija dibutil-ftalata (DBPA) Apsorpcija cetil-trimetil amonijum bromida (CTAB)	Veličina specifične površine, oblik agregata, veličina čestice, veličina pora
Difrakcija rendgenskih zraka (XRD) Rasipanje X-zraka pod malim uglom (SAXS) Rasipanje neutrona pod malim uglovima (SANS)	Struktura osnovne čestice, agregata i aglomerata, veličina površine, fraktalne dimenzije
Infracrvena spektroskopija (IR) Nuklearna magnetna rezonanca (NMR) Rendgenska foto-spektroskopija (XRS) Inverzna gasna hromatografija (IGC)	Struktura i hemija površine punila

Slika 2.4. pokazuje zavisnost energije apsorbovane od frekvencije koja se ostvaruje kod pneumatika na bazi različitih elastomera kao posledica izbora prekursora mreže i aktivnog punila [31].



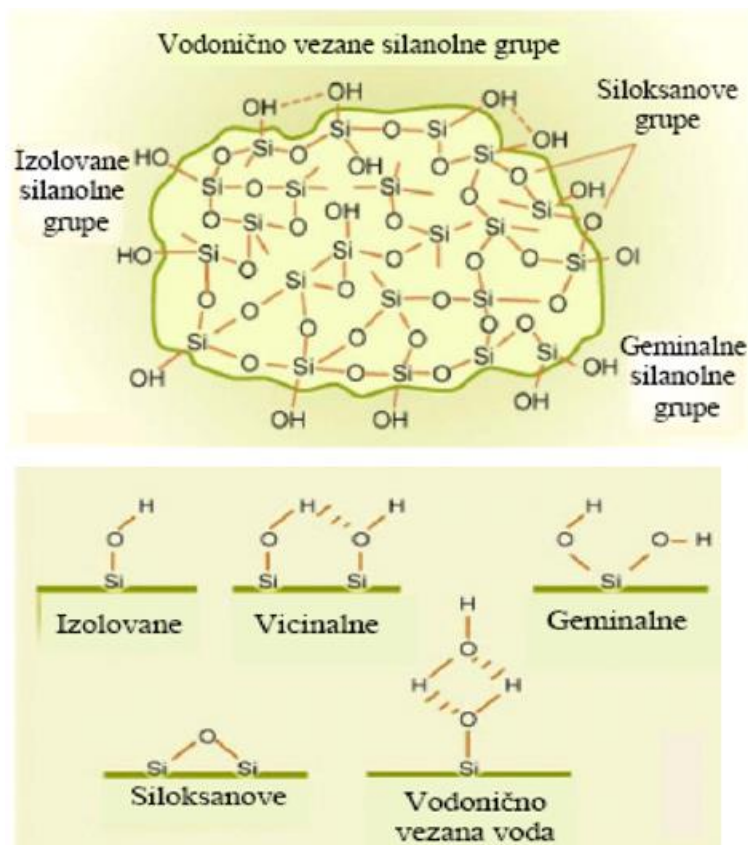
Slika 2.4. Zavisnost apsorbirane energije od frekvencije koja se ostvaruje kod pneumatika na bazi različitih elastomera kao posledica izbora prekursora mreže i aktivnog punila.

2.4. Uticaj površine i njene modifikacije ojačavajućih punila na dinamička svojstva

Čađi i silicijum(IV)oksid, SiO_2 , su dve osnovne grupe ojačavajućih punila, koje su u mogućnosti da obrazuju sopstvenu mrežu u polimernoj matrici, koja se shodno specifičnoj površini, strukturi i naročito površinskoj reaktivnosti (punilo-punilo i polimer-punilo interakcije), a zavisno od načina dobijanja i površinskog tretmana punila, ponaša pri dinamičkom deformisanju [32]. Od svih punila koja se koriste za dobijanje elastomernih kompozita, čađ i silicijum(IV)oksid imaju jedinstvenu sposobnost da poboljšaju mehanička svojstva. Efekti ojačanja gume punilima su se znatno proširili poslednjih dvadesetak godina, zahvaljujući primeni savremenih tehnologija u proizvodnji čađi i silicijum(IV)oksida, koje omogućavaju optimizovanje primarnih svojstava punila (veličine čestice, strukture i aktivnosti površine). Napredak se nastavlja potpomognut suštinski izmenjenim postupcima dobijanja nanočestičnih punila na jednoj strani i razumevanja mehanizama ojačanja elastomernih materijala [33,34].

Površinska aktivnost oba punila je određena njihovom hemijom površine: tipom hemijskih funkcionalnih grupa, koncentracijom i rasporedom funkcionalnih grupa na površini punila, kao i reaktivnošću funkcionalnih grupa kako međusobno tako i sa polimernom matricom i drugim agensima [35,36].

Površina SiO_2 je pokrivena uniformnim slojem siloksanskih grupa, i različitim tipova i rasporedom silanolnih grupa (izolovane, blizanci i susedne, slika 2.5.). Silicijum(IV)oksid je amorfni materijal, a funkcionalne grupe su statistički raspoređene po celoj površini. Koncentracija svih hidrosila (silanola) na površini je od 4 do 12 po nm^2 [37], u zavisnosti od načina dobijanja i daljeg površinskog tretmana.



Slika 2.5.a) reaktivne grupe na površini čestice SiO_2 punila i b) šematski prikaz mogućih vrsta silanolnih grupa na površini amorfnog silicijum(IV)oksida.

Dokazano je da se na površini rehidratisanog pirogenog SiO_2 punila nalazi 4,6 OH grupa na 1 nm^2 , pri čemu $1,4 \pm 0,1$ predstavljaju slobodne hidroksilne grupe koje nisu vodonično vezane sa susednim grupama, a $3,2 \pm 0,1$ su vodonično vezane. Osim toga, postoje i unutrašnje silanolne $-\text{SiOH}$ grupe čiji broj iznosi oko 1,6 $-\text{OH}$ grupa po 1 nm^2 koje se nepovratno gube pri žarenju. Međutim, broj silanolnih grupa ne karakteriše površinu SiO_2

punila u potpunosti. Površina pirogenih SiO₂ punila sadrži uglavnom izolovane silanolne grupe, dok se taložna SiO₂ punila približavaju stanju površine na kojoj se nalaze uglavnom geminalne silanolne grupe. Atomi silicijuma nisu u regularnom geometrijskom položaju pa samim tim ni hidroksilne grupe vezane za odgovarajuće atome silicijuma nisu na istom rastojanju jedna od druge [38].

Za razliku od SiO₂, na površini čađi se nalazi vodonik vezan u aromatskom prstenu, i različite organske funkcionalne grupe kao što su fenolna, karboksilna, hinonska, laktonska, ketonska, laktolna, pirolna. Agregati čađi sadrže kvazi-grafitne kristalite, a funkcionalne grupe su locirane samo na krajevima grafitnih bazalnih ravni kristala. Shodno razlikama u hemijskim svojstvima, površine čađi i SiO₂ se razlikuju u površinskoj energiji [39,40]: (a) čađi imaju veću, a silicijum(IV)oksid manju disperzivnu komponentu površinske energije, γ_s^d ; (b) specifična ili polarna komponenta površinske energije, definisana sa specifičnim interakcionim parametrom S_f , je veća za silicijum(IV)oksid, a manja za čađi. Komparativnim ispitivanjem čađi i SiO₂ u prirodnom (NR) i stirenbutadienskom (SBR) kaučuku izvedeni su zaključci o različitom karakteru ojačanja izazvanog sa interakcijama polimer-punilo i punilo-punilo: a) γ_s^d , kao mera polimer-punilo interakcija, uglavnom utiče u području srednjih i visokih deformacija, b) S_p , kao mera punilo-punilo interakcija, prvenstveno je od uticaja na područje malih deformacija. Na osnovu toga, može se zaključiti da silicijum(IV)oksid ostvaruje izrazitije punilo-punilo interakcije, odnosno, veću mrežu punila u polimernoj matrici, dok čađi ostvaruju jače polimer-punilo interakcije. Kombinacijom ova dva tipa punila (dobijanjem hibridnog punila) i/ili uz dodatnu modifikaciju površina i jednih i drugih, moguće je dobiti materijal koji će dati najoptimalnije histerezise pri niskim i visokim temperaturama i različitim deformacijama, što je i jedan od ciljeva ove doktorske disertacije.

2.5. Strukturiranje materijala za proizvodnju pneumatika

Najčešće korišćeni materijali za izradu pneumatika su prirodni kaučuk ili poliizopren, a stirenbutadienski kopolimer je sintetički kaučuk koji se koristi kao zamena za prirodni, u cilju smanjenja troškova.

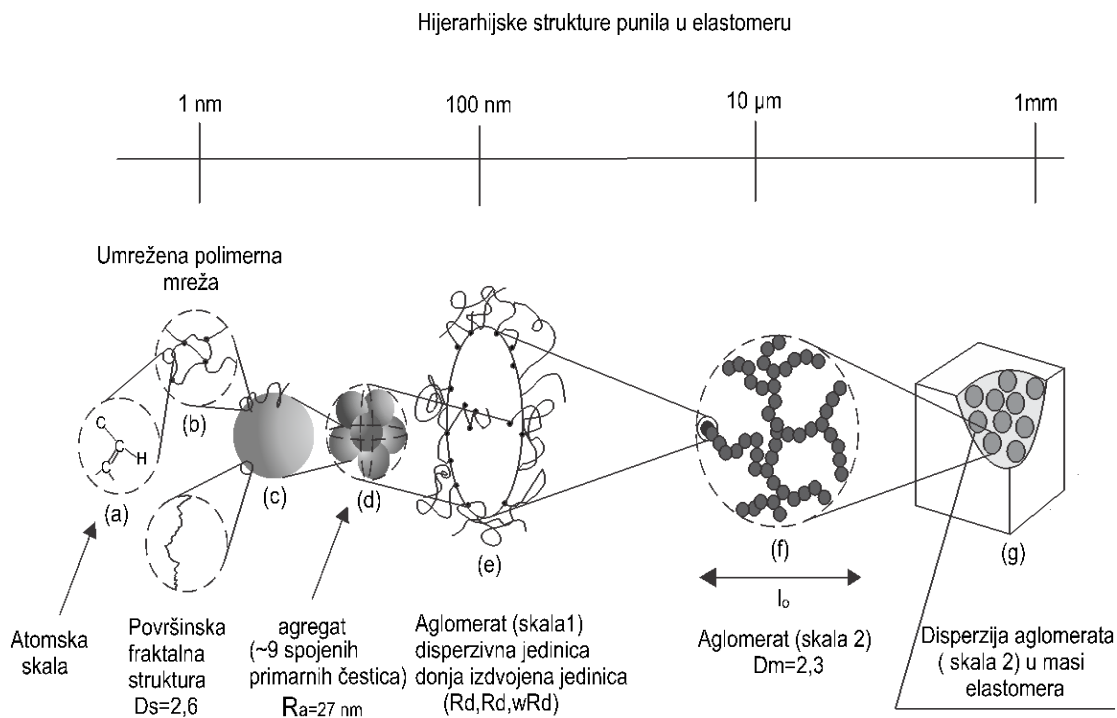
Aktivna površina punila dovodi do izmenjene dinamike polimera preko uspostavljenih slojeva polimera nanoveličine što utiče na dejstvo elastomera sa rapavom površinom puta. Nastajanje stabilnih nanokompozita zavisi od termodinamike posmatrane

multikomponentne smeše. U slučaju smeše polimer-nanočestica, njihova krajnja svojstva veoma zavise od karakteristika nanočestica (veličine, oblika, međusobnog odnosa) i od polimera (molekulske mase, strukture, polarnosti i kompatibilnosti sa česticama). Značajno poboljšana svojstva se mogu očekivati u strukturi u kojoj su nanočestice uniformno dispergovane u polimernoj matrici. U cilju dobijanja materijala sa maksimalno poboljšanim svojstvima, veoma je važno odrediti uticaje raznih faktora na krajnju strukturu i izolovati termodinamičke uslove koji su neophodni za stabilnu i uniformnu disperziju nanočestica.

Aktivna čađ predstavlja veoma značajnu komponentu, jer ovo punilo ojačava gumu i daje joj veću otpornost na abraziju. Silicijum(IV)oksid se koristi zajedno sa čađi zbog ojačavanja gume pri niskim temperaturama. Sumpor umrežava molekule kaučuka u procesu vulkanizacije. Ubrzivači vulkanizacije su kompleksna organska jedinjenja koja ubrzavaju vulkanizaciju. Aktivatori podržavaju vulkanizaciju. Najvažniji je cink(II)oksid. Antioksidanti i antiozonanti sprečavaju pucanje zida pneumatika usled izlaganja sunčevoj svetlosti i ozonu. Prednost silicijum(IV)oksida i SBR kaučuka u najnovijim tipovima ojačanih elastomera za pneumatike se objašnjava uticajem njegove strukture i konformacije.

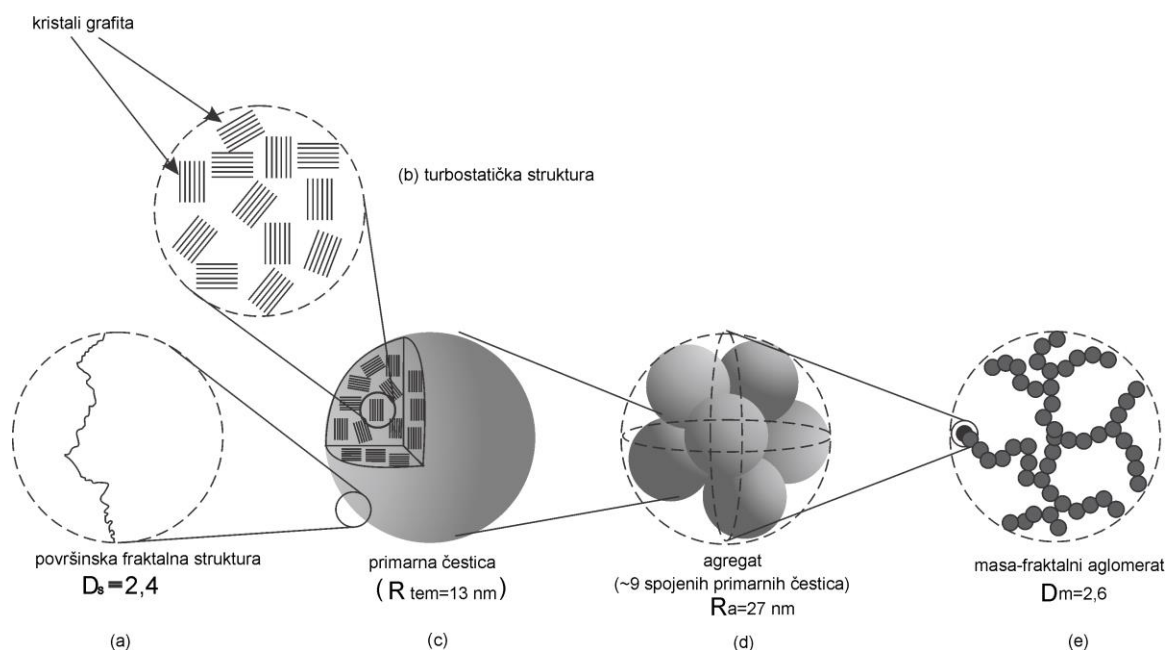
2.6. Struktura hibridnih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka

Nanokompoziti na osnovu elastomera i nanočestičnih punila čađi i silicijum(IV)oksida (hibridnog punila) predstavljaju veoma važne funkcionalne strukturne materijale u proizvodnji gumenih proizvoda kakvi su pneumatici, posebno gazeći sloj/protektor koji trpi značajne dinamičke deformacije. Na slici 2.6. je prikazana pretpostavljena hijerarhijska struktura ojačavajućih punila u umreženom elastomeru na skali posmatranja od 1 nm do 1 mm, tj. od atomske skale mera u polimeru, nano skale umreženog polimera, preko primarnih čestica punila veličine od oko 10 nm, definisane površinskom fraktalnom dimenzijom D_s , preko agregata koji su veličine 9 nm i više spojenih primarnih čestica čija je veličina oko 30 nm, potom aglomerata skale 1 za koje se pretpostavlja da bi mogli biti osnovne disperzivne jedinice, zatim aglomerata skale 2, definisanih veličinom masene fraktalne dimenzije, D_m i dužine l_o , i na kraju disperzije aglomerata skale 2 u masi elastomera [41].



Slika 2.6. Šematski model hijerarhijske strukture nanopunila u elastomernoj matrici.

Važan aspekt ojačanja gumastih polimera je pitanje kako najbolje dispergovati čestice punila u elastomernoj matrici tokom konvencionalnog procesa umešavanja elastomera i punila. Dobro je poznato da su primarne čestice čađi (slika 2.7.) ili silicijum(IV)oksida povezane u agregate, karakteristične jedinice ovih punila za koje se smatra da se ne mogu razarati pri daljem procesu dispergovanja u elastomeru. Realne elastomerne smeše sačinjene su uglavnom od struktura višeg reda kombinovanih od agregata, nazvanih aglomeratima ili trodimenzionalnom mrežom. Prisustvo aglomerata u osnovi izaziva ojačavajuća svojstva elastomera. Različiti sastavi/kombinacije elastomera i punila pokazuju različito ponašanje u procesu mešanja/umešavanja, gde se očekuju da se stvaraju raznovrsni aglomerati koji prouzrokuju različita fizička svojstva elastomernih smesa u neumreženom i umreženom stanju. Do danas nisu u potpunosti na naučnoj osnovi razumljivi odnosi između uslova procesa mešanja, aglomerata/aglomeracije i ojačavajućih svojstava u gumi/elastomeru.



Slika 2.7. Model strukture čestice čađi.

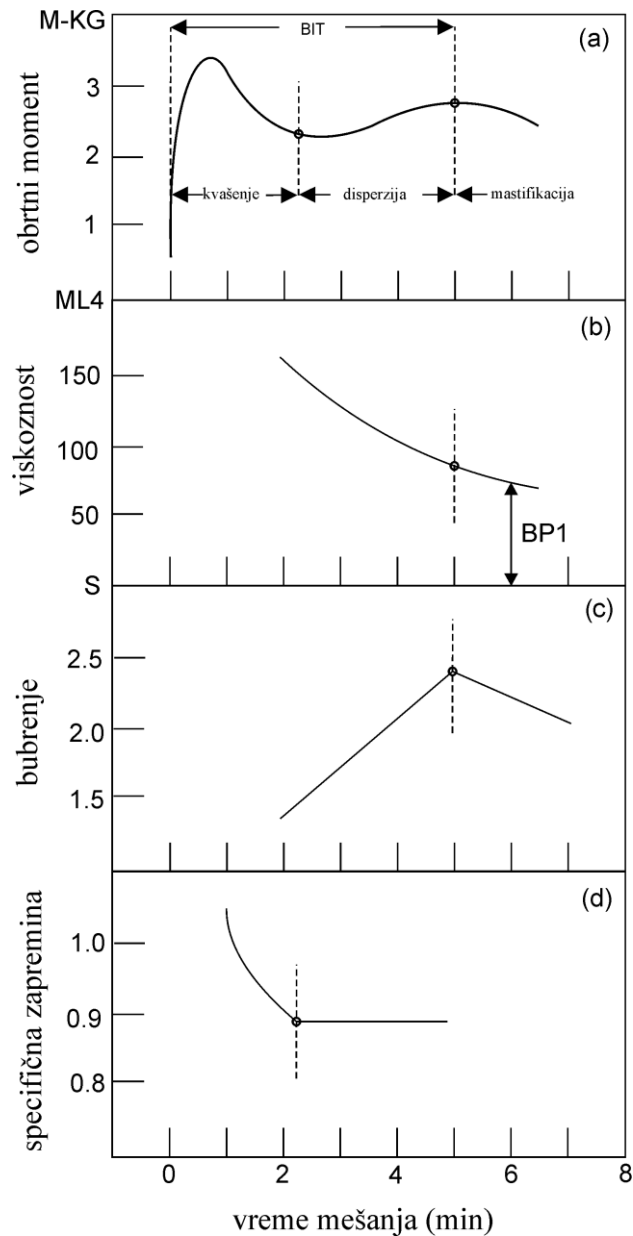
U poređenju sa čađima, čestice silicijum(IV)oksida izazivaju mnoge probleme u procesu mešanja sa elastomerima. Agregati silicijum(IV)oksida su uporedivi sa agregatima čađi, ali imaju relativno veću strukturu. Strukture silicijum(IV)oksida doprinose većem ojačanju u odnosu na čađi. Zbog veće specifične komponente površinske energije), silicijum(IV)oksid poseduje jaču sklonost ka aglomeraciji, teže se disperguje u gumi/elastomeru, i brzo se reaglomeriše nakon mešanja [42,43]. Za dobijanje bolje disperzije silicijum(IV)oksida potreban je veći napon smicanja koji se može ostvariti kada je viskoznost mase visoka, što se može obezbediti sa većim punjenjem smese, korišćenjem polimera veće viskoznosti i nižom temperaturom mešanja [44]. Silicijum(IV)oksid poseduje visoku sklonost punilo-punilo interakcijama, i samim tim smese visoke viskoznosti [3]. Sklonost ka punilo-punilo interakcijama može se umanjiti nanošenjem sredstva za povezivanje na površini čestica punila i čineći površinu hidrofobnom. Visoka viskoznost generiše visoke napone smicanja, i kao posledica se javlja veliko rasipanje energije u smesi, što prouzrokuje znatan porast temperature smese. Bonstra i Medalia [19] su predložili da bi se u ukupnu zapreminu punjenja trebalo uključiti, pored punila, i deo elastomera okludovanog unutar aglomerata. Tokom faze disperzivnog mešanja, ovi aglomerati se razaraju, udeo okludovanog elastomera se smanjuje što prouzrokuje smanjenje viskoznosti. Molekule elastomera vezane na površini silicijum(IV)oksida imaju više slobode za pokretljivost, a rezultat ovoga je manji histerezis i

razvoj toplote (eng. heat build-up) u smesama punjenim silicijum(IV)oksidom od sličnih punjenih čađima.

Dijagram promene obrtnog momenta ili momenta sile mešanja (eng. torque), sa vremenom mešanja u mikseru (slika 2.8.) pokazuje eksponencijani pad, nakon dodavanja poslednjeg dodatka, do neke granične vrednosti P_{∞} . Podaci se mogu fitovati sledećom jednačinom:

$$\ln [P_t - P_{\infty}] / [P_0 - P_{\infty}] = -k t \quad \text{jednačina (2.10.)}$$

gde P_0 , P_t i P_{∞} predstavljaju vrednost obrtnog momenta nakon dodavanja poslednjeg dodatka, u vremenu t i nakon dovoljno dugog vremena mešanja. Ukupna promena obrtnog momenta, $[P_0 - P_{\infty}]$, može se uzeti kao mera početne zapremine okludovanog elastomera, a vrednost $[P_t - P_{\infty}]$ je proporcionalna zapremini okludovanog elastomera pri vremenu t . Parametar k predstavlja brzinu pri kojoj se punilo disperguje. Gornja jednačina predstavlja proces koji sledi kinetiku prvog reda.

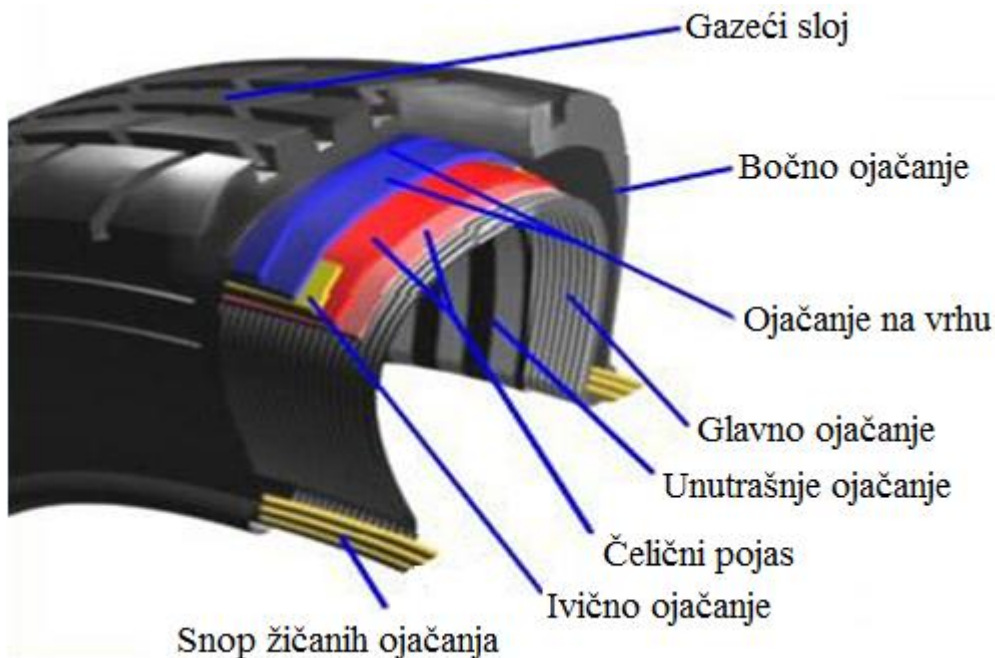


Slika 2.8. Dijagram promene obrtnog momenta ili momenta sile mešanja, sa vremenom mešanja u mikseru.

2.7. Tehnološki postupak dobijanja pneumatika

Pneumatik predstavlja plašt u obliku prstena koji se sastoji od gazećeg sloja i tela, i koji se postavlja oko točka, pomogu čega se točak štiti, i istovremeno poboljšava njegova upotrebna svojstva (apsorpciju udaraca koji nastaju tokom kretanja točka). Gazeći sloj obezbeđuje vučnu snagu, dok telo osigurava oblik.

Osnovni delovi pneumatika (slika 2.9.) su gazeći sloj, bočno ojačanje, ojačanje na vrhu, glavno ojačanje, unutrašnje ojačanje, čelični pojas, ivično ojačanje i snop žičanih ojačanja.



Slika 2.9. Prikaz delova pneumatika.

Gazeći sloj (debeli sloj gume) je deo pneumatika koji je u kontaktu sa površinom puta, i projektovan je da obezbedi potreban nivo vučne snage, a da se pri tom ne potroši brzo. Na površini gazećeg sloja nalaze se kanali, šare, kanali i odvodnici. Kanali između šara su neophodni kako bi šara mogla fleksibilno da se deformiše, i nalaze se cirkularno oko pneumatika, da bi obezbedili odvođenje vode. Šara je deo gazećeg sloja koji je u kontaktu sa površinom puta. Površina gazećeg sloja je asimetričana, a veličina šara je projektovana da smanjuje nivo buke koji se javlja prilikom kretanja na prihvatljive granice. Odvodnici su kanali koji su postavljene popreko po gazećem sloju, obično normalno u odnosu na šare, čime se postiže da se voda iz kanala odvodi na stranu i time se sprečava pojava hidroplaninga. Gazeći sloj je dizajniran tako da zadovolji specifične zahteve tržišta. Pneumatici za visoke performanse imaju mali broj šara na površini u cilju obezbeđivanja veće kontaktne površine sa površinom kolovoza. Pneumatici za blato i sneg su dizajnirani sa većim brojem šara, radi efikasnijeg odvođenja vode i blata sa površine pneumatika, i boljeg prijanjanja na površinu puta.

Kontaktna površina, ili, trag pneumatika, je površina gazećeg sloja koja je u dodiru sa putem i izložena je smicanju. Od njene veličine zavisi upravljivost vozila. Unutrašnji deo pneumatika (eng. bead), koji je u dodiru sa felnom, uglavnom je ojačan čeličnom žicom i proizvodi se od gume koja ima veliku čvrstinu i malu fleksibilnost. Odnos širine felne i pneumatika utiče na upravljivost vozila. Ojačan je sa slojevima gume i tkanine koji mu daju čvrstinu i fleksibilnost, i prenosi silu sa osovine na gazeći sloj, čime se ostvaruje vučna sila.

Nauka, inženjerstvo i proizvodne tehnologije u poslednjih trideset godina, su značajno napredovale i razvile širok asortiman pneumatika visoke pouzdanosti i upotrebljivosti. Napredak u razvoju pneumatika je podstaknut sa brzim razvojem modernih vidova transporta (motora, automobila, kamiona, aviona, it.) koji su od velike važnosti za bezbednost, ekonomičnost i komfor putnika u saobraćaju. Sa ekonomskog i ekološkog aspekta, neophodno je optimizovati sirovinski sastav za dobijanje pneumatika sa minimalnim troškovima životnog ciklusa, visokom pouzdanošću i velikim otpornostima na habanje, klizanje i kotrljanje.

Proces izrada gumene mešavine se sastoji iz nekoliko koraka [45]:

1. Priprema sirovina, čiji je cilj da se svi sastojci gumene mešavine prevedu u stanje u kome će se moći što bolje i ravnomernije dispergovati i što tačnije dozirati.
2. Umešavanje prethodno pripremljenih sirovina (postupak se sastoji u uvođenju svih potrebnih sastojaka u kaučuk na način da se postigne što bolja disperzija, tj. što ravnomernija raspodela u kaučuku. Cilj ove faze je potpuna disperzija uz što manje promene mehaničkih karakteristika kaučuka, i vrši se u strogo definisanim masenim udelima i pod uslovima predviđenim recepturom.
3. Dobijanje krajnjeg proizvoda, gume, postupkom vulkanizacije. Umrežavanje (vulkanizacija) je proces u kojem se elastomerna smesa izlaže pritisku da bi se u kalupu dobio konačni oblik na povoljnoj temperaturi, i da bi se izazvala hemijska reakcija umrežavanja molekula elastomera u alatu. U ovom procesu se zeleni pneumatik automatski prebacuje u modlu u obliku mehura, smesa gume se ubacuje u zelenu gumu i modla se zatvara, uz istovremeno upumpavanje komprimovanog vazduha. Usled porasta pritiska u modli, postiže se dobra homogenizacija.

2.8. Poliuretanski segmentirani elastomeri na osnovu alifatičnog polikarbonatnog diola

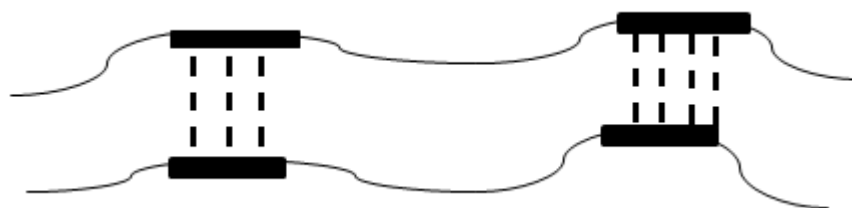
Segmentirani poliuretanski termoplasti na osnovu polikarbonatnog diola su veoma značajna vrsta elastomera, koji, zbog mogućnosti lakog krojenja primenskih svojstava odgovarajućim odabirom polaznih komponenti i uslova sinteze, predstavljaju važne inženjerske materijale za specijalne namene u različitim industrijskim oblastima [46,47]. Zbog toga se, u novije vreme, posvećuje sve veća pažnja strukturiranju segmentiranih poliuretanskih elastomerima na osnovu svih alifatičnih polaznih komponenti (polikarbonatnog diola i diizocijanata), koji se odlikuju brojnim prednostima u poređenju sa klasičnim poliuretanima dobijenih na osnovu poliestra ili polietra (poboljšanoj elastičnosti, biokompatibilnosti i biorazgradivosti, kao i poboljšanim antihidrolizacionim i antioksidacionim svojstvima) [48-50]. Ovi alifatični segmentirani poliuretanski elastomeri, zbog netoksičnosti polaznih komponentata, sa ekološkog aspekta, predstavljaju veoma značajne inženjerske materijale [51-53] koji nalaze primenu u automobilskoj industriji, u medicini za proizvodnju uređaja i veštačkih implanata, u proizvodnji sportske opreme, u građevinarstvu, itd.

Poliuretanski elastomeri se karakterišu polarnim uretanskim grupama između kojih dolazi do različitih interakcija odgovornih za njihovu sposobnost formiranja vodoničnih veza i obrazovanja mekih i tvrdih domena usled snažnog međusobnog privlačenja [54,55]. U strukturi poliuretana se mogu naći hemijski i fizički čvorovi mreža. Fizički čvorovi nastaju primenom makrodiolne komponente male molekulske mase i poseduju ojačavajući efekat (poboljšavaju mehanička svojstva), a mreže sa hemijskim čvorovima se odlikuju većom termičkom postojanošću [56]. Zbog toga je veoma značajno razumeti proces nastajanja vodoničnih veza i mikrofaznog razdvajanja u strukturi poliuretana, i to znanje će doprineti lakšem predviđanju i dizajniranju hemijskih i fizičkih karakteristika savremenih elastomernih materijala [57,58].

Struktura termoplastičnih poliuretana na osnovu alifatičnog polikarbonatnog diola (slika 2.10.) se sastoji od nasumično izdijeljenih mekih i tvrdih segmenata koji, zahvaljujući termodinamičkoj nekompatibilnosti, razdvajaju elastomer na dve faze [59, 60]. Meka, amorfna faza, sačinjena od makrodiola, omogućava dobru elastičnost i nisku temperaturu prelaska u staklasto stanje [61-63]. Tvrdi segmenti, koji potiču od diizocijanatne komponente i produživača lanca, imaju ulogu čvorova fizičkih mreža, mogu da obrazuju kristalne domene

U strukturi termoplastičnih poliuretanskih elastomera dobijenih primenom polikarbonatnog diola se javljaju dve vrste vodoničnih veza (slika 2.12.):

1. Primarne vodonične veze (unutar tvrdih segmenata) i
2. Sekundarne (između mekih i tvrdih segmenata) [69]. Sekundarne vodonične veze, nastale između $-NH$ iz uretanke veze i karbonata iz karbonilne grupe u lancu makrodiola su veoma značajne.



Slika 2.12. Šematski prikaz vodoničnih veza u strukturi poliuretanskih segmentiranih elastomera na osnovu polikarbonatnog diola.

Ukoliko se javlja dodatno obrazovanje vodoničnih veza (sekundarnih), koje zavisi od strukture mekih i tvrdih segmenata, veliki stepen faznog razdvajanja se može očekivati u strukturi poliuretanskih elastomera i njihovih nanokompozita [70]. Ipak, mešanje dveju faza zavisi i od drugih činilaca, kao što je odnos tvrdih i mekih segmenata, njihove termodinamičke nekompatibilnosti i kristalnosti tvrdih oblasti [71].

Izborom strukture lance i veličine molekulske mase makrodiolne komponente (polikarbonatnog diola) moguće je uticati na morfologiju dobijenih elastomera, a odnos meke i tvrde faze, pored nekih drugih činilaca (veličine i simetrije diizocijanata, produživača lanca, itd.), utiče na njihova dinamičko-mehanička, toplotna i mehanička svojstva koja su veoma značajna za primenu ovih materijala [72,73].

Struktura toplotno reverzibilne mreže segmentiranih poliuretana (slika 2.11) je odgovorna za elastomerna ili prividno umrežena svojstva ovih elastomera. Zahvaljujući postojanju mekih i tvrdih oblasti, linearni poliuretanski elastomeri se odlikuju nekim svojstvima umreženih elastomera, ali se za razliku od njih, mogu prerađivati postupcima prerade termoplastičnih polimera, pa se otuda i nazivaju termoplastičnim elastomerima [74].

Za optimizovanje uslova procesiranja i upotrebu termoplastičnih poliuretanskih elastomernih materijala za specijalne namene, veoma je važno detaljno ispitati njihovu termičku stabilnost, složen mehanizam razgradnje (degradacije), toplotna svojstva, kao i dinamičko-mehaničke karakteristike [75,76]. Termogravimetrijska analiza (TG) je pogodna za proučavanje kinetike toplotne degradacije termoplastičnih poliuretana i njihovih

nanokompozita. Pravilno tumačenje kinetičkih parametara dobijenih na osnovu podataka o procesu dekompozicije materijala nije jednostavan zadatak i veoma zavisi od izabrane metode [77,78].

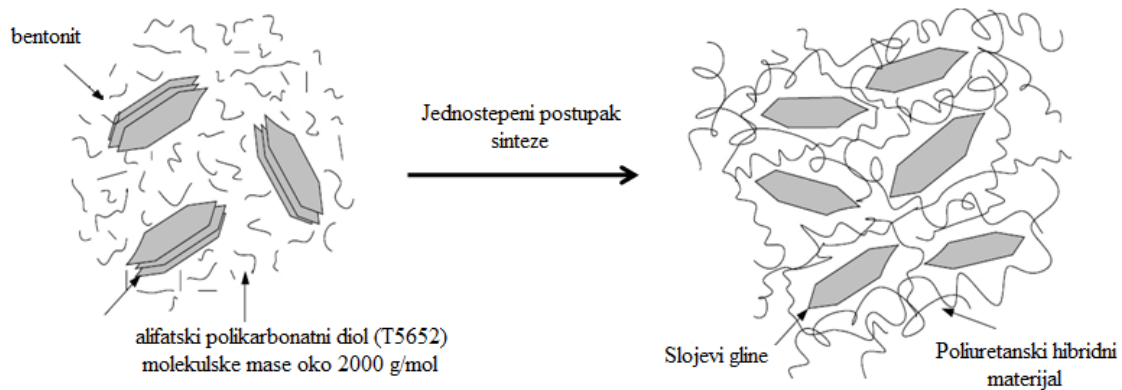
2.9. Strukturiranje poliuretanskih nanokompozita na osnovu alifatnog polikarbonatnog diola

Poliuretanski hibridni materijali su veoma značajni elastomeri koji se odlikuju poboljšanom termičkom stabilnošću, otpornošću na zapaljivost, toplotnim i dinamičko-mehaničkim svojstvima, kao i smanjenom propustljivošću na gasove u odnosu na tradicionalne materijale, usled prisustva malog udela fino dispergovanih nanočestica punila neorganskog porekla i velike specifične površine u polimernoj matrici [79-84].

Predmet brojnih istraživanja predstavljaju poliuretanski nanokompoziti dobijeni dodatkom bentonita, neogranske gline sa slojevitom strukturom [85-87]. Ovi poliuretanski hibridni materijali su veoma značajni elastomeri koji se odlikuju poboljšanom termičkom stabilnošću, otpornošću na zapaljivost, toplotnim i dinamičko-mehaničkim svojstvima, kao i smanjenom propustljivošću na gasove u odnosu na tradicionalne materijale, usled prisustva malog udela fino dispergovanih nanočestica punila neorganskog porekla u polimernoj matrici [88,89]. Takođe, prisustvo bentonita omogućava dobijanje poliuretanskih nanokompozita koji se odlikuju većom otpornošću na kidanje i abraziju, savitljivošću i elastičnošću, i smanjenom apsorpcijom vode [75]. Mehanizam raspodele ovih nanočestica (dimenzija od nekoliko nanometara pa do nekoliko hiljada nanometara) u poliuretansku matricu je bio predmet mnogih istraživanja, ali zbog složenosti strukture i sastava polaznih komponenata, neophodno je nastaviti intenzivno proučavanje u ovom polju, radi postizanja optimalnih uslova i procesnih parametara za strukturiranje poliuretanskih segmentiranih termoplastičnih nanokompozita željenih krajnjih svojstava.

U cilju dobijanja poliuretanskih elastomernih nanokompozita na osnovu alifatnog polikarbonatnog diola sa poboljšanim mehaničkim karakteristikama, neophodno je postići uslove za ostvarivanje uzajamnog dejstva između makrodiolne komponente i slojevite strukture organski modifikovanog bentonita (gline sa povećanim brojem hidroksilnih grupa na površini) [90]. Slika 2.13. prikazuje pretpostavljenu interakciju makrodiola i organski modifikovane gline sa slojevitom strukturom primenom jednostepenog postupka sinteze

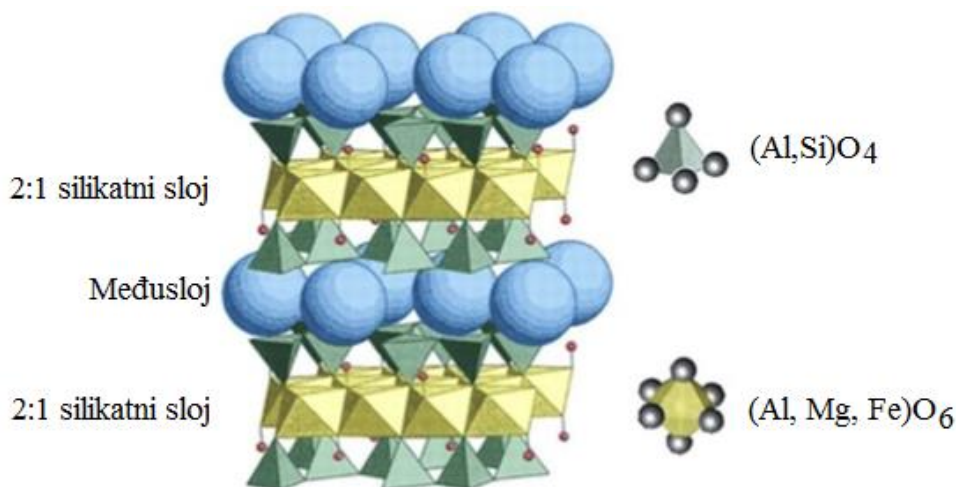
poliuretanskih nanokompozita, pri čemu se nastali hibridni elastomerni materijali odlikuju većom elastičnošću i poboljšanim mehaničkim svojstvima [91].



Slika 2.13. Šematski prikaz uzajamnog dejstva korišćenog alifatičnog polikarbonatnog diola oznake 5652 (molekulske mase oko 2000 g/mol) i slojeva organski modifikovanog bentonita.

2.10. Struktura i svojstva bentonita

Bentonit pripada smektičkoj grupi glina (slika 2.14.). To je mineral u obliku veoma malih kristala, čija se struktura sastoji od 2:1 tetraedarskih i oktaedarskih slojeva, i koji se odlikuje prisustvom različitih izmenjivih katjona (Al^+ , Mg^+ i Si^+) u prostoru između slojeva [92]. U međusloju glina se nalaze molekuli vode koji se mogu zameniti različitim molekulima organskog porekla. Joni kiseonika oktaedarskog lista pripadaju i tetraedarskim listovima jer je centralni oktaedarski sloj ivicama spojen sa dva spoljašnja tetraedarska sloja [93].



Slika 2.14. Šematski prikaz strukture bentonita [94].

Na slici 2.14. je prikazana struktura bentonita, koja omogućava veliku primenu ovih punila za modifikaciju polimernih materijala. Ovu vrstu gline karakteriše velik odnos dužine i debljine slojeva (preko 1000), koji je i odgovoran za pozitivan uticaj gline u poliuretanskim elastomerima na poboljšanje njihovih primenskih svojstava [95]. Kako ove nanočestice imaju veliku specifičnu površinu, postoji mogućnost pojave njihove aglomerizacije u poliuretanskoj matrici, i zato je neophodno voditi računa o načinu dispergovanja bentonita kao punila, radi dobijanja uniformne raspodele nanočestica.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Organizacija eksperimentalnog rada

Jedan od ciljeva istraživanja ovoga dela doktorske disertacije je analiza uticaja strukture, površine i površinske aktivnosti nanopunila na ojačanje elastomera i provera koncepta i modela ojačanja na neumreženim i umreženim sistemima stirenbutadienskog kaučuka (komercijalne oznake SBR1500) ojačanog punilima na osnovu silicijum(IV)oksida različitih struktura, specifične površine i aktivnosti površine. Korišćene su pripremljene i okarakterisane tri serije punila na osnovu silicijum(IV)oksida:

- (a) hidrotermičkom obradom dobijen je niz od 5 nanopunila sa relativno nepromenjenom hidratacijom površine i širokim intervalom specifične površine, i relativno širokim intervalom parametara strukture definisane adsorpcijom dibutilftalata (N_{DBP} brojem),
- (b) termičkom obradom dobijen je niz od 5 punila sa različitom hidratacijom površine, sa relativno uskim intervalom specifične površine, i relativno uskim intervalom parametra strukture definisane N_{DBP} brojem, i
- (c) tri punila eksperimentalno dobijena taloženjem iz Na–vodenog stakla sa sumpornom kiselinom pri različitim uslovima sinteze i sušenja da bi se dobila punila različitih površinskih karakteristika.

Nakon toga, sintetisana je i serija hibridnog punila, koji predstavlja smesu odabranog punila sa optimalnim svojstvima, eksperimentalno dobijenog iz Na-vodenog stakla sa sumpornom kiselinom (treća serija, Sil 3) i čestica aktivne čađi tipa N220, radi dobijanja modelne smese za gazeći sloj pneumatika na osnovu stirenbutadienskog elastomera. Kombinacija Sil 3 i aktivne čađi u različitim phr odnosima će u daljem tekstu biti označena izrazom "hibridno punilo". Pažnja će biti posvećena ispitivanju morfologije, termičke stabilnosti, kao i toplotnih, dinamičko-mehaničkih i mehaničkih svojstava četiri serija dobijenih SBR elastomernih materijala (ojačanih sa tri vrste punila na osnovu silicijum(IV)oksida, kao i hibridnim punilom (smesom Sil 3 i čestica aktivne čađi tipa N220 u različitim masenim odnosima).

Drugi segment istraživanja elastomernih materijala za specijalne namene se odnosio na strukturiranje poliuretanskih nanokompozita na osnovu alifatičnih polikarbonatnih diola. U radu je je posebno posvećena pažnja ispitivanju uticaja dužine lanaca makrodiole komponente na krajnja svojstva sintetisanih poliuretana. Takođe, ispitan je uticaj tvrdih

segmenata, kao i prisutvo nanočestica neorganske gline sa slojevitom strukturom, bentonita, na strukturu i morfologiju, termičku stabilnost, kao i na toplotna i dinamičko-mehanička svojstva poliuretanskih nanokompozitnih materijala. radi mogućnosti njihove primene za specijalne namene (pri uslovima visoke temperature, itd..).

3.2. Dobijanje nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i različitog punila

3.2.1. Materijali za strukturiranje SBR nanokompozita

Za dobijanje elastomera ojačanih punilima SiO_2 i hibridnim punilom, kao polazni prekursor mreže uzet je, kopolimer stirena i butadiena, tačno definisanih svojstava, emulziono hladno polimerizovan, sa 23 mas.% vezanog stirena, i oko 77 mas. % butadiena, viskoznosti 50 ± 1 ML Mooney jedinica, proizveden u Fabrici sintetičkog kaučuka u Zrenjaninu (tip SBR1500). Kao punila, korišćeni su modifikovani ili sintetisani novi tipovi silicijum(IV)oksida, podeljeni u tri serije sa različitim morfološkim svojstvima (površina, struktura), i površinskom aktivnosti, primenom sledećih postupaka:

1. Za dobijanje prve serije (tabela 3.1.), korišćen je hidrotermički tretman komercijalnog tipa silicijum(IV)oksida (Vulkasil S, proizvođača Bayer, Nemačka) Dobijeno je 5 različitih nanopunila, u zavisnosti od uslova hidrotermičke obrade punila, sa širokim rasponom specifične površine od $69 \text{ m}^2/\text{g}$ do $166 \text{ m}^2/\text{g}$, sa širim rasponom struktura definisanih N_{DBP} brojem od $260\text{-}290 \text{ cm}^3/100\text{g}$, i malim razlikama u hidratisanosti površine. Vulkasil S, kontrolno punilo poznatih svojstava je hidrotermički obrađen u autoklavu od prokrona (Parr, USA), pri ravnotežnom pritisku vodene pare i na različitim temperaturama od $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $180 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i 220°C , redom, u trajanju od 16h, uz intenzivno mešanje. Nakon obrade, dobijeni SiO_2 je osušen i čuvan u hermetički zatvorenim posudama.

Tabela 3.1. Oznake dobijenih elastomera na osnovu SBR1500 ojačanih hidrotermički tretiranim nanopunilom silicijum(IV)oksida (na različitim temperaturama).

Oznaka SBR smese	Temperatura, $^\circ\text{C}$
SBR 1500/HTO 120	120
SBR 1500/HTO 150	150
SBR 1500/HTO 180	180
SBR 1500/HTO 200	200
SBR 1500/HTO 220	220

2. Za dobijanje druge serije (tabela 3.2.), korišćena je termička obrada komercijalnog silicijum(IV)oksida (Vulkasila S). Dobijeno je 5 nanopunila u zavisnosti od uslova (temperature) termičkog tretmana, sa relativno uskom specifičnom površinom u intervalu od $138 \text{ m}^2/\text{g}$ do $166 \text{ m}^2/\text{g}$, sa relativno uskom strukturom, definisanim N_{DBP} brojem od $235 \text{ cm}^3/\text{g}$ do $260 \text{ cm}^3/100\text{g}$, i vrlo velikim razlikama u hidratisanosti površine. Kontrolno punilo, komercijalnog naziva Vulkasil S, je termički tretirano u peći pri sledećim uslovima: 2 cm debljine stacionarni sloj punila je žaren na različitim temperaturama od $170 \text{ }^\circ\text{C}$, $240 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $520 \text{ }^\circ\text{C}$ i $660 \text{ }^\circ\text{C}$, redom, sa mikroprocesorskom kontrolom temperature i brzine grejanja, u vremenskom periodu žarenja od 5h. Pomenute temperature su odabrane na osnovu TG krive za silicijum(IV)oksid komercijalnog naziva Vulkasil S, VS (slika 7.3., Prilog). Uzorci su nakon žarenja kondicionirani u atmosferi zasićenoj vodenom parom u vremenskom periodu od 48h, i čuvani u hermetički zatvorenim posudama do ispitivanja ili umešavanja u kaučuk.

Tabela 3.2. Oznake dobijenih elastomera na osnovu stirenbutadiena (SBR1500) ojačanih termički tretiranim nanopunilom silicijum(IV)oksida (na različitim temperaturama).

Oznaka SBR smese	Temperatura, $^\circ\text{C}$
SBR 1500/TO 170	170
SBR 1500/TO 240	240
SBR 1500/TO 400	400
SBR 1500/TO 520	520
SBR 1500/TO 660	660

3. Za dobijanje treće serije korišćena su tri nova tipa silicijum(IV)oksida, koji su eksperimentalno dobijeni tako da se nalaze sa širokim rasponom površine od $87 \text{ m}^2/\text{g}$ do $173 \text{ m}^2/\text{g}$, sa širokim rasponom struktura definisanih N_{DBP} brojem od $250 \text{ cm}^3/100\text{g}$ do $320 \text{ cm}^3/100\text{g}$, i relativno velikom hidratisanom površinom. Treću seriju silicijum(IV)oksida, sačinjavaju tri eksperimentalno modelovana punila silicijum(IV)oksida dobijena taloženjem iz Na-vodenog stakla sa sumpornom kiselinom, pri različitim uslovima sinteze i sušenja (oznaka Sil 1, Sil 2 i Sil 3), u cilju dobijanja punila različitih površina i struktura. Ova punila su se industrijski proizvodila 2000. godine u fabrici taložnog silicijum(IV)oksida ("Birač", Zvornik, BiH) Oznake pripremljenih modelnih smesa sa stirenbutadienskim kaučukom tipa SBR 1500 primenom ISO 5794-2 ispitne procedure su: SBR1500/Sil 1, SBR1500/Sil 2 i SBR1500/Sil 3, redom.

Cilj je bio da se proceni uticaj opisanih serija modifikovanih punila u modelnoj smesi sa stirenbutadienskim kaučukom po ISO 5794-2 ispitnoj proceduri [96], a kao kontrolne smese uzete su dve smese: smesa bez punila (oznaka smese SBR 1500) i smesa sa komercijalnim punilom poznatih svojstava Vulkasilom S (SBR 1500/VS).

3.2.2. Recepturni sastav ojačanih elastomera na osnovu stirenbutadienskog kaučuka

Stirenbutadienski kaučuk (SBR 1500) je odabran kao prekursor mreže jer ne kristališe pri istezanju. Recepturni sastav SBR elastomera ojačanog sa tri serije punila silicijum(IV)oksida je dat u tabeli 3.3. Za umrežavanje smeše uzet je srednje efikasni sistem za umrežavanje: kombinacija tetrametiltiuram disulfida (TMTD) i sumpora (S) uz ubrzivač N-cikloheksil-2-benzotiazil-sulfenamid (CBS) i aktivatore vulkanizacije cink(II)oksid i stearinsku kiselinu. Aromatsko ulje je dodato u cilju poboljšanja mešanja i faze dalje prerade i oblikovanja na valjcima i brizgalicama u zahtevane oblike za konfekcioniranje i umrežavanje. Procesna sredstva su dodaci koji se dodaju u smešu da poboljšaju operacije prerade, kao što su mešanje, kalandriranje, brizganje i oblikovanje. Ovi materijali reaguju hemijski sa lancima makromolekula, prirodnog i sintetičkog, visoke Mooney viskoznosti, prekidaju lance i omekšavaju elastomere za lakšu preradu ili bolju kontaktnu lepljivost nakon mešanja. Dodaci za poboljšanje prerade su masne kiseline, metalne soli masnih kiselina, i drugi derivati masnih kiselina, niskomolekularni polimeri i ugljovodonična ulja i peptizeri su dati u tabeli 3.3. Među masnim kiselinama, koristi se stearinska kiselina koja deluje kao plastikator i pomoćno sredstvo za disperziju čađi i drugih punila. Takođe, smanjuje tendenciju elastomerne smeše da prijanja za valjke. Takođe, i cink laureati, stearat i olovni oleat se koriste za omekšavanje elastomera i poboljšanje procesnih karakteristika. Peptizeri kao što su pentahlortiofenol i fenilhidrazin koji služe kao oksidacioni katalizatori ili akceptori radikala su od suštinskog značaja za uklanjanje slobodnih radikala formiranih/nastalih tokom početka mešanja elastomera. Ovo je veoma važno jer se sprečava da se polimer rekombinuje i posledično omogućava smanjenje molske mase, kao i redukciju viskoznosti smese. U tabeli 3.4. dat je opis postupka i toka umešavanja smeša pri dobijanju nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i silicijum(IV)oksida.

Pripremanje smesa je izvedeno na laboratorijskom dvovaljku tip 150 mm x 400 mm, pri uslovima: početna temperatura valjaka 60 ± 5 °C, maksimalna temperatura 90 ± 5 °C, zazor između valjaka od 0,2 mm do 2 mm, frikcija između valjaka oko 1,3 i vreme mešanja od 33

minuta. Ovi uslovi su neophodni za postizanje optimalne disperzije svih dodataka i optimalne raspodele agregata punila u polimernoj matrici (tabela 3.4.).

Tabela 3.3. Recepturni sastav korišćen za pripremanje nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i silicijum(IV)oksida (prema ISO 5794.2.II standardu).

Materijali	Sa SiO ₂ punilom	Bez SiO ₂ punila
	mas. %	mas. %
Stiren-butadienski kaučuk (SBR1500)	100,00	100,00
Silicijum(IV)oksid	40,00	-
Cink(II)oksid	3,00	3,00
Stearinska kiselina	1,50	1,50
Tetrametiltiuramdisulfid (TMTD)	2,00	2,00
N-cikloheksil-2-benzotiazil sulfenamid (CBS)	2,00	2,00
Sumpor	0,40	0,40

Tabela 3.4. Opis postupka i toka umešavanja smeša pri dobijanju nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i silicijum(IV)oksida.

Proces	Vreme, min
Dodavanje kaučuka i formiranje sloja na valjcima; zasecanje $\frac{3}{4}$ reza sa svake strane svakih 30s, do formiranja skoro prozirnog sloja kaučuka na prednjem valjku.	0
Postepeno dodavanje sumpora i nakon upijanja, zasecanje $\frac{3}{4}$ reza na formiranom sloju smeše na prednjem valjku, sa svake strane.	3
Postepeno dodavanje 10 mas.% punila i ZnO, bez zasecanja formiranog sloja smeše.	5
Dodavanje drugih 10% punila i stearinske kiseline bez zasecanja formirane smeše.	9
Postepeno dodavanja ostatka punila, zasecanje formiranog sloja smeše jednom sa svake strane.	13
Postepeno dodavanje ubrzivača, i zasecanje $\frac{3}{4}$ reza na formiranom sloju smeše, sa svake strane. Nakon umešavanja ubrzivača, formirana smeša se izvlači u traku debljine oko 0,5cm i savija u rolnu.	23
Propuštanje prethodno urolovane smeše 6 puta kroz stegnute valjke (zazor 0,2 mm), da bi se postigla optimalna disperzija punila u polimeru.	27
Valjanje smeše 5 minuta kroz odgovarajuće podešen zazor, tako da ne dolazi do kidanja smeše, a u cilju postizanja optimalne homogenosti.	29
Izvlačenje trake debljine 5 mm, merenje mase (maksimalni gubitak 0,5 mas.%) i kondicioniranje 24 h na temperaturi od 20-22 °C.	33

Za dobijanje četvrte serije nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka, pripremljena su "hibridna punila" korišćenjem modelne smese dva ojačavajuća punila:

aktivne čađi tipa N220, (proizvođača (Cabot, Italija), i eksperimentalnog silicijum(IV)oksida sa optimalnim svojstvima (označen kao Sil 3), pri različitim masenim delovima, phr (slika 3.1.). Karakteristike hibridnih punila (smese N220 i Sil 3 nanočestica), kao i njihova specifična površina i struktura definisana adsorpcijom dibutilftalata, su prikazane u tabeli 3.5. Specifična površina punila (ukupna i spoljašnja) određena je po BET metodi iz adsorpciono-desorpcionih izoterma tečnog azota i ISO 4652-2.2 [97]. Adsorpcija dibutilftalata (N_{DBP}) je određena po ISO 5794.1. metodi [98], gubitak mase žarenjem na 1000 °C je određen primenom ISO 5794.1. metode [98], a iz gubitka mase je određen broj hidroksilnih (OH) grupa na površini punila primenom rendenske difrakcione analize (XRD). U tabeli 3.6. dat je recepturni sastav SBR elastomera ojačanih dodatkom hibridnog punila, a u tabeli 3.7. su sumirani uslovi pripreme modelne smese gazećeg sloja protektora. U modelnom protektoru, čađ je zamenjena sa silicijum(IV)oksidom (Sil 3) u opsegu: 0 mas.% (čađ/Sil 3 50/0), 30 mas.% (čađ/Sil 3 15/35), 50 mas.% (čađ/Sil 3 25/25), 70 mas.% (čađ/Sil 3 15/35) i 100 mas.% (čađ/Sil 3 0/50).

Tabela 3.5. Svojstva čestica aktivne čađi tipa N220 i silicijum(IV)oksida oznake Sil 3, koja su korišćena za dobijanje hibridnog punila (smesa čađi i Sil 3, pri različitim masenim delovima, phr).

Svojstvo	N 220 punilo	Sil 3 punilo	Standard
Specifična površina, BET, m ² /g	115	130	ISO 4652-2.2
CTABr-specifična površina, m ² /g (Cetiltrimetilamonijum bromid)	111	109	ASTM D3765-04
N_{DBPA} , cm ³ /100g	110	280	ISO 5794.1.

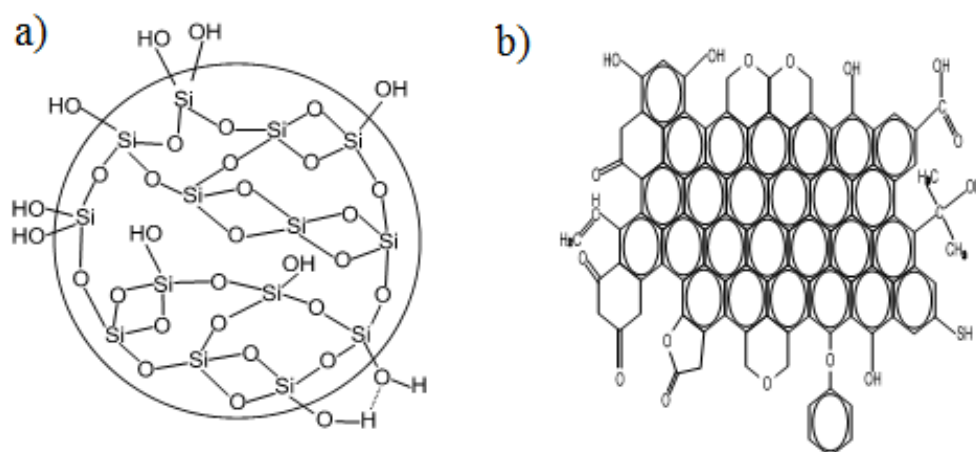
Modelne smese su umešane u kompjuterizovanom mikerskom sistemu, Haake Rheocord System 90, po postupku datom u tabeli 3.7., pri čemu su praćeni parametri mešanja. Početna temperatura je bila 40 °C, broj okretaja 50°/min i faktor punjenja je iznosio 0,6. Smeše u količini od 2000 g mešane su u laboratorijskom mikseru i korišćene za ispitivanje karakteristika umrežavanja i termičkih i mehaničkih svojstava u umreženim nanokompozitima. Haake Rheocord System 90 je opremljen kompjuterskom opremom tako da se istovremeno kontinualno zapisuju u funkciji vremena, temperature smeše i okoline, tj. kućišta miksera i rotora, obrtni moment ili moment sile smeše (eng. torque), kumulativna utrošena energija za mešanje (rad), kao i broj okretaja rotora u minuti.

Pri oblikovanju na dvovaljku zazor između valjaka je bio od 0,2 mm do 2 mm, frikcija između valjaka oko 1,3 i vreme mešanja 3-5 minuta. Ovi uslovi su neophodni za

postizanje optimalne disperzije svih dodataka i optimalne raspodele agregata punila u polimernoj matrici. Nakon 24h kondicioniranja, smese su umrežene/vulkanizovane na temperaturi 160 °C i optimalnom vremenu umrežavanja, t_{c90} .

Tabela 3.6. Recepturni sastav i oznake modelne smese gazećeg sloja pneumatika ojačanog hibridnim punilom (smesom aktivne čađi tipa N220 i Sil 3, pri različitim masenim delovima).

Oznaka SBR hibridnih elastomera	Čađ/Sil 3 50/00	Čađ/Sil 3 35/15	Čađ/Sil 3 25/25	Čađ/Sil 3 15/35	Čađ/Sil 3 0/50
Materijali	Maseni delovi, phr				
Stirenbutadienski kaučuk (SBR1500)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
ZnO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Stearinska kiselina	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Aromatsko ulje	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
N-cikloheksil-2-benzotiazil sulfenamid (CBS)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Difenil gvanidin (DPG)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Sumpor	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Čađ tipa N220	50,0	35,0	25,0	15,0	-
Silicijum(IV)oksid: Sil 3	-	15,0	25,0	35,0	50,0



Slika 3.1. Šematski prikaz hemijske strukture površine korišćenih punila (čađi tipa N220 i Sil 3) za dobijanje hibridnih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka.

Tabela 3.7. Opis postupka i toka umešavanja smesa pri dobijanju nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i hibridnog punila (smese aktivne čađi tipa N220 i Sil 3, pri različitim masenim delovima).

Vreme, s	Proces
0	Dodavanje kaučuka
10	Dodavanje ½ punila, cinkovog oksida i stearinske kiseline
100	Dodavanje ½ punila i aromatskog ulja
360	Dodavanje CBS, DPG i sumpora
420	Završetak mešanja u mikseru
600	Oblikovanje smeša na dvovaljku valjanjem 3-5 minuta u cilju postizanja homogenosti
900	Izvlačenje trake debljine 5 mm, merenje mase (maksimalni gubitak 0,5%) i kondicioniranje 24 h na 20-22°C

3.2.3. Metode ispitivanja svojstava dobijenih SBR elastomernih materijala

Mooney viskozimetar tip 100 proizvodnje Monsanto

Viskoznost smese je određena kao Mooney viskoznost, $ML5$ (1+4 minute) na 100 °C, (SRPS.G.S2.116) i na 140 °C, kao minimalna viskoznost smese pre početka umrežavanja, M_{min} , zajedno sa karakteristikama sigurnosti smese na umrežavanje na 140 °C, (po standardu SRPS.G.S2.117): t_5 , početak umrežavanja, t_{35} , vreme potrebno da viskoznost poraste za $35ML$ i Δt , brzina umrežavanja.

Reometri sa oscilirajućim diskom

Karakteristike umrežavanja smesa ili tzv. vulkanizaciona svojstva smesa (SRPS.G.S2.118) određene su na reometru sa oscilirajućim diskom. Kontinualno je sniman obrtni moment smese pri konstantnoj temperaturi u vremenu. Iz podataka o minimalnom obrtnom momentu, M_L i maksimalnom obrtnom momentu, M_H , određeni su početak umrežavanja smese t_{s2} , kao i optimalno vreme umrežavanja smese, t_{c90} .

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija je korišćena za ispitivanje kriogenog preloma uzoraka gume ojačane različitim silikatnim punilima i hibridnim punilom, disperzije i morfologije punila u gumi, na različitim skalama uvećanja. Uzorci su snimljeni na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL, JSM-G 460 pri 25kV, uz uvećanja od 50x do 300000x.

Vulkanizovani uzorci gume dimenzija približno 5x20x2,5mm potapani su u tečni azot oko 30 minuta da se potpuno zamrznu i potom lomljeni da bi se dobio prelom/presek za snimanje. Pripremljeni uzorci su potom stavljeni na specijalne držače i u komoru za naparavanje parama zlata strujom jačine 30 mA, na razdaljini uzorka od 5 cm, u trajanju od 180 s, pri vakuumu od 10^{-2} Pa.

Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika koja je korišćena za ispitivanje termičke stabilnosti dobijenih stirenbutandinskih nanokompozita, primenom uređaja Q500 TA instruments. Sva ispitivanja su izvršena u temperaturnom opsegu od 30 °C do 600 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u internoj atmosferi azota (protok gasa je iznosio 60 ml/min). Masa svih ispitivanih SBR nanokompozitnih uzoraka je bila oko 10 mg. Sva merenja su vršena u otvorenim aluminijumskim čunićima. Osetljivost instrumenta iznosi 10 mV/cm.

Modulovana diferencijalno skenirajuća metoda (MDSC)

Modulovani diferencijalno skenirajući kalorimetar (MDSC, Q1000 TA Instruments) je korišćen za određivanje temperature prelaska u staklasto stanje umreženih hibridnih nanokompozita, T_g . Zagrevanje je vršeno od -80 °C do 200 °C u atmosferi azota (protok 50 ml/min), brzinom zagrevanja od 5 °C/min. Period modulacije je iznosio 40 s, a temperaturna amplituda modulacije je bila $\pm 0,5$ °C. Za vreme eksperimenta, temperatura (T) se menja primenom sinusoidalnog signala, na osnovu jednačine 3.1. [99]:

$$T(t) = T_0 + A \sin(\omega t - \theta + qt) \quad \text{jednačina (3.1.)}$$

gde je: T_0 početna temperatura, A je amplituda temperaturne oscilacije, ω je frekvencija modulacije, θ je fazni pomeraj u odnosu na referencu i q je brzina zagrevanja. Pripremljeni uzorci su bili prvo ohlađeni do -80 °C brzinom hlađenja od 3 °C/min, i 5 min stabilisani na -80 °C. Softver Universal TA Analysis je korišćen za analizu dobijenih podataka.

Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Dinamičko-mehanička analiza umreženih hibridnih nanokompozita/hibridnih materijala je izvedena pomoću instrumenta: (a) mehaničkog spektrometra, tip 600,

Rheometrics, uz torziono naprezanje, pri učestalosti (frekvenciji) od 1 Hz, pri konstantnoj temperaturi 30°C i sa promenom amplitude deformacije u opsegu od 0,01% do 10%, uzoraka veličine trake 12x10x3mm; pomoću (b) instrumenta Rheometrics Scientific System 4, pri promeni amplitude dinamičke deformacije od 0,1% do 10%, pri konstantnoj temperaturi 40 °C, i pri dve frekvencije od 1Hz i 10Hz; i pomoću (c) instrumenta Rheometrics Scientific System 4 pri konstantnoj deformaciji 1% u temperaturnom opsegu od –100 do 100 °C, pri brzini zagrevanja od 5°C/min, uzoraka umreženih nanokompozita sa hibridnim punilom, veličine trake 25x3x2 mm. Registrovani izlazni podaci su modul elastičnosti, G' , modul gubitaka G'' , kao i mehanički faktor gubitaka, $\tan \delta$. Temperature prelaska u staklasto stanje, T_g , su na dijagramima temperaturne zavisnosti registrovane kao početak pada krive G' i kao temperature maksimuma krivih G'' i $\tan \delta$.

Univerzalna kidalica, Monsanto tip 500

Mehanička svojstava umreženih nanokompozita/vulkanizata ispitana su po SRPS.G.S2.127. Izmereni su moduli pri 100%, 200%, 300%, 500% izduženja, prekidna čvrstoća, prekidno izduženje i strukturna čvrstoća (SRPS.G.S2.735)

3.3. Strukturiranje i karakterizacija termoplastičnih poliuretanskih elastomera i nanokompozita dobijenih na osnovu polikarbonatnih diola

3.3.1. Materijali

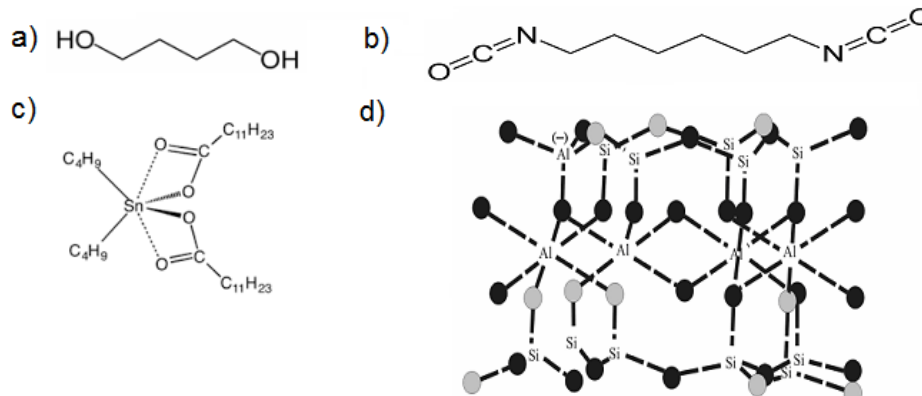
Za strukturiranje termoplastičnih poliuretanskih nanokompozita za specijalne namene, korišćene su tri vrste alifatičnih polikarbonatnih diola oznaka 4672 i 5652, molekulске mase 2000 g/mol (Asahi Kasei Kompanija, Japan). Oba makrodiola su pripremljena primenom nasumične kopolimerizacije butandiola (ili pentandiola) sa heksandiola sa etilen-karbonatom. Prva dva broja u oznakama polikarbonatnih diola označavaju broj jedinica metilena u kopolimeru (C4 i C6 jedinica, odnosno, C5 i C6 jedinica, redom). Treći broj u oznaci makrodiolne komponente predstavlja njihov molarni udeo, a poslednji ukazuje na hiljaditi deo molekulске mase. U tabeli 3.8. date su najznačajnije karakteristike korišćenih alifatičnih polikarbonatnih diola.

Tabela 3.8. Izgled, sadržaj OH grupa, sadržaj vode i viskoznost alifatičnih polikarbonatnih diola molekulske mase oko 2000 g/mol.

Oznaka polikarbonatnog diola	Izgled	Sadržaj OH grupa (mgKOH/g)	Sadržaj vode, mas. %	Viskoznost na 50 °C, mPa·s
4672	Tečan, sa malim udelom kristala	54,2	0,0077	18300
5652	Tečan, sa malim udelom kristala	57,0	0,0043	9970

Kao produživač lanca, korišćen je 1,4-butandiol, BD, bezbojna, viskozna tečnost koja se dobija od butana, reakcijom umetanja alkoholnih grupa na svaki kraj lanca. Kao diizocijanatna komponenta, korišćen je heksametilen-diizocijanat, HDI, a kao katalizator je korišćen dibutil-kalaj-dilaurat, DBTDL. Sve tri komponente, produživač lanca, diizocijanat i katalizator (slika 3.3.) su dobijene od strane proizvođača Fluka, Švajcarska.

Radi dobijanja poliuretanskih hibridnih materijala, korišćena je organski modifikovana glina bentonit sa 2:1 slojevima u strukturi (slika 3.2d.), oznake BO, proizvođača Fluka, Švajcarska (pri udelu od 1 i 2 mas.%).



Slika 3.2. Hemijska struktura korišćenih komponenti u sintezi segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih nanostrukturnih materijala: a) 1,4-butandiola, b) 1,6-heksametilen-diizocijanata, c) dibutil-kalaj-dilaurata i d) bentonita.

3.3.2. Postupak sinteze termoplastičnih poliuretanskih elastomera i nanokompozita dobijenih na osnovu polikarbonatnih diola

Za dobijanje poliuretanskih elastomera i hibridnih nanokompozita, korišćen je jednostepeni katalizovani postupak sinteze, pri čemu je zadržan konstantan izocijanatni indeks, $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}_{\text{diola}} + \text{OH}_{\text{produživača lanca}}] = 1,05$, a menjan je odnos hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola i hidroksilnih grupa iz produživača lanca ($R = 0,5, 1, 2, 10, \infty$), u cilju

dobijanja uzoraka sa različitim udelom tvrdih segmenata, *TS*. Ispitivani su i poliuretanski elastomeri na osnovu 5652 i 4672 polikarbonatnog diola koji ne sadrže produživač lanca ($R = 0,3$). Sintetisane su i dve serije poliuretanskih elastomera ojačanih sa 1 i 2 mas.% organski modifikovanog bentonita. U prvom koraku, nanočestice bentonita u različitim masenim udelima su dodate u reakcioni balon sa alifatičnim polikarbonatnim diolom, nakon čega je, radi postizanja homogenog dispergovanja čestica, vršeno mešanje 72h, i nakon toga još 2h u ultrazvučnom kupatilu. U tako pripremljenu smešu, dodat je produživač lanca butan-1,4-diol, i nastavljeno je mešanje, radi postizanja homogenizacije. Zatim, u reakcioni balon je dodat 15 mas. % rastvor dibutil-kalaj-dilaurata u parafinskom ulju. Kao poslednja komponenta, dodat je 1,6-diisocijanatoheksan, nakon čega je vršeno mešanje nove reakcione smeše u vremenskom periodu od 30 min. U poslednjem koraku, radi uklanjanja zaostalog CO_2 , izvršena je degazacija višekomponentne smeše. Pripremljena višekomponentna smeša je izlivena pomoću mikronoža debljine 350 μm na polietilenske ploče, koje su nakon toga, u periodu od 28h, stavljene u vakuum sušnicu na 95 °C, radi umrežavanja. Oznake dobijenih poliuretanskih elastomera i nanokompozita, sastav polaznih komponenti, odnos hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola i hidroksilnih grupa iz produživača lanca, kao i udeo tvrdih segmenata su dati u tabeli 3.9.

Tabela 3.9. Oznaka i sastav poliuretanskih elastomera na osnovu alifatičnih polikarbonatnih diola.

Oznaka poliuretanskog elastomera	Alifatični polikarbonatni diol,	R ,	Nanočestice bentonita, mas. %	TS , mas. %
5652/0,3/0/35	5652	0,3	0	35
5652/0,5/0/27	5652	0,5	0	27
5652/0,5/1/27	5652	0,5	1	27
5652/1/0/19	5652	1	0	19
5652/1/1/19	5652	1	1	19
5652/1/2/18	5652	1	2	18
5652/2/0/14	5652	2	0	14
5652/10/0/9	5652	10	0	9
5652/ ∞ /0/8	5652	∞	0	8
4672/0,5/0/26	4672	0,5	0	26
4672/0,5/1/26	4672	0,5	1	26
4672/1/0/18	4672	0	0	18
4672/1/1/18	4672	1	0	18
4672/10/0/9	4672	10	0	9
4672/10/1/9	4672	10	1	9

3.3.3. Metode ispitivanja svojstava termoplastičnih poliuretanskih elastomera i nanokompozita dobijenih na osnovu polikarbonatnih diola

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Za proučavanje hemijske strukture poliuretanskih filmova dobijenih primenom polikarbonatnih diola molekulske mase 2000 g/mol, korišćen je instrument Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR spektrometar, pri čemu su apsorpcije rastvora ispitivane u IR oblasti, u opsegu talasnih brojeva od 500 do 4000 cm^{-1} , sa osetljivošću od 2 cm^{-1} . Merenja su vršena pomoću detektora deuterisanog triglicina sulfata).

Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Proučavanje morfologije i karakteristike površine kriogenog preseka poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala, je urađeno pomoću AFM mikroskopa atomskih sila, oznake MultiMode Digital Instruments NanoScope™ Dimension IIIa. Analiza je odrađena u uslovima sobne temperature, u "tapping režimu (prekidajućem) rada Slike površine su određene u oblasti od 1 do 30 μm . Upotrebljene su silikonske sonde za rad u prekidajućem režimu (PPPnCLR Nanosensors™ Switzerland), radijusa 5-10 nm sa nominalnom konstantom 20–100 N/m i 125 μm dugim mikronosačima, pri osnovnim rezonantnim učestalostima, koje su menjane između 200 i 400 kHz.

Istovremena termogravimetrijska i diferencijalno skenirajuća analiza (SDT)

Utjecaj tvrdih segmenata, polikarbonatnog diola i prisustva nanočestica bentonita na termičku stabilnost i degradaciju poliuretanskih elastomera je ispitan korišćenjem instrumenta Q600, TA Instruments. Ispitivanje je vršeno u inertnoj atmosferi azota, sa protokom gasa od 100 cm^3/min , u temperaturnom opsegu od sobne temperature do 500 $^{\circ}\text{C}$, pri brzini zagrevanja od 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Masa uzoraka poliuretanskih elastomera i nanokompozita je iznosila oko 5 mg. Sva merenja su vršena u otvorenim aluminijumskim čunićima, uz osetljivost instrumenta od 10 mV/cm.

Modulovana diferencijalno skenirajuća metoda (MDSC)

Ispitivanje prelaska u staklasto stanje, oblasti omekšavanja mekih i topljenja tvrdih segmenata termoplastičnih poliuretanskih materijala na osnovu polikarbonatnih diola

molekulske mase oko 2000 g/mol je izvršeno primenom uređaja MDSC, Q1000 TA Instruments. Zagrevanje je vršeno brzinom od 3 °C/min, u inertnoj atmosferi azota, u temperaturnom opsegu od –80 do 200 °C . Period modulacije je bio 40 s, a temperaturna amplituda modulacije je iznosila $\pm 0,5$ °C.

Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Radi ispitivanja dinamičko-mehaničkih svojstava sintetisanih poliuretanskih elastomera i nanokompozita na osnovu polikarbonatnog diola molekulske mase oko 2000 g/mol, korišćen je instrument Rheometrics Scientific System 4, uz torziono naprezanje, pri učestalosti (frekvenciji) od 1 Hz, u temperaturnom opsegu od –80 do 180 °C, pri brzini zagrevanja od 5 °C/min. U toku pripreme za DMA analizu, poliuretanski elastomeri su isečeni pomoću skalpela u trake, dimenzija oko 25x3x2 mm. Registrovani izlazni podaci su modul elastičnosti G' , modul gubitaka, G'' , kao i mehanički faktor gubitaka $\tan \delta$. Temperature prelaska u staklasto stanje, T_g , su na dijagramima temperaturene zavisnosti registrovane kao početak pada krive G' i kao temperature maksimuma krivih G'' i $\tan \delta$.

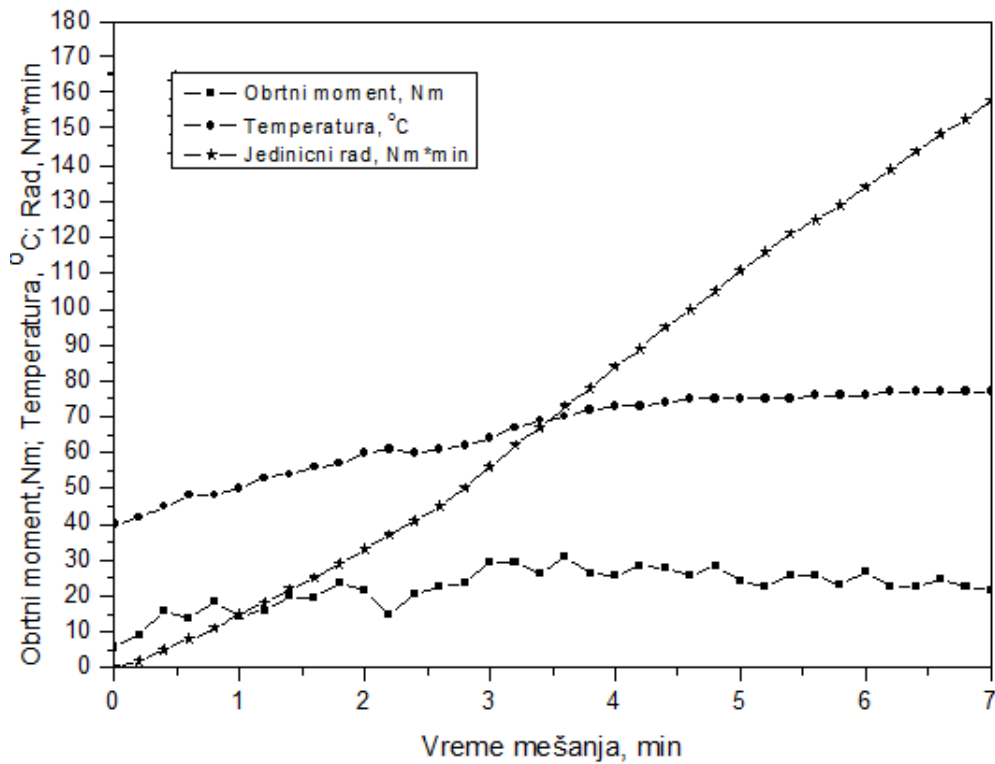
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakteristike pripremljenih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i različitih punila

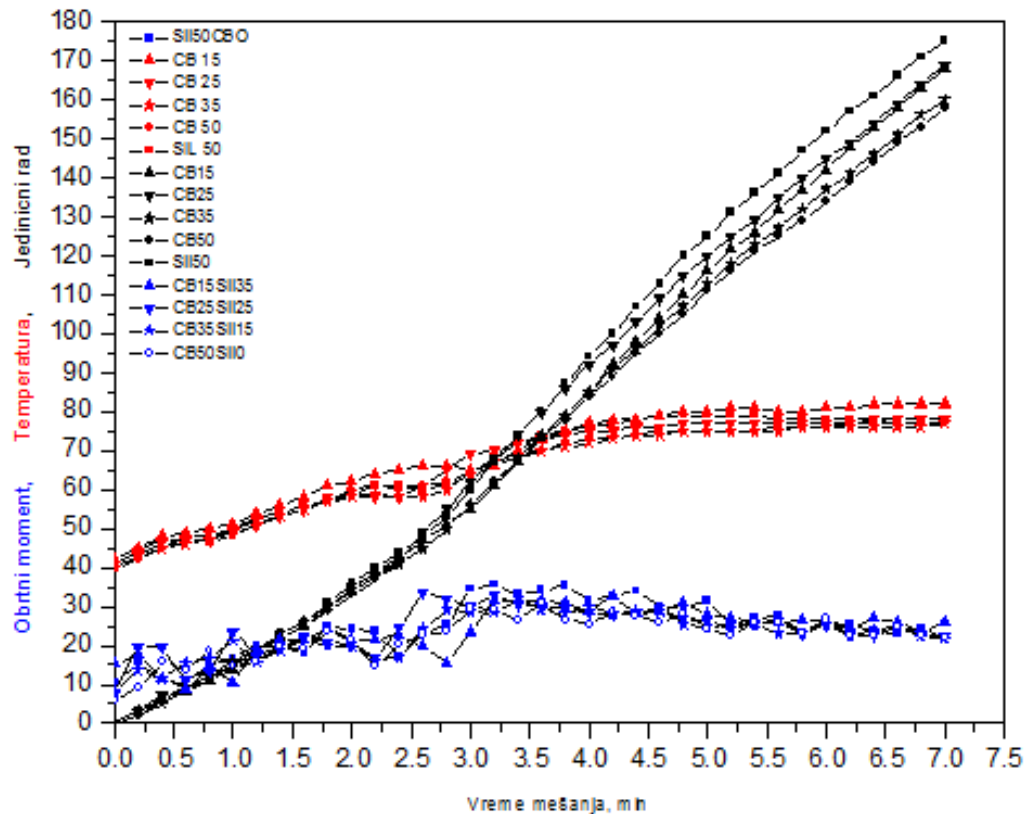
4.1.1. Analiza parametara umešanja punila u stirenbutadienski kaučuk primenom Haake rheocord 90 sistema

Operacija umešanja punila u stirenbutadienski kaučuk se odvija u dva stupnja (inkorporacija punila i njegova disperzija u elastomernu matricu). Ugradnja (inkorporacija) se odvija po principu dva mehanizma. Po prvom, elastomer podnosi velike deformacije, povećavajući površinu za prihvatanje čestice punila i potom, čestice se utapaju u elastomernu matricu. Po drugom mehanizmu, elastomer se kida/cepa u manje delove/komadiće, meša se sa punilom, i utapa čestice punila unutra. Prvi mehanizam je vidljiv na otvorenim valjcima, dok se po drugom ne vidi kako se kidanje i utapanje odvija na mikro skali posmatranja. U mikseru se očekuje da se proces kidanja dešava mnogo više puta. Praškasti elastomer koji je već u obliku mikroskopskih jedinica se lako meša sa punilom. Ova ukazuje da je kidanje/cepanje elastomera uključeno u proces mešanja.

Dijagram promene obrtnog momenta ili momenta sile (eng. torque), temperature i kumulativnog jediničnog utrošenog rada sa vremenom mešanja u mikseru za čađ N220 punilo u SBR 1500 elastomeru prikazan je na slici 4.1. Na slici 4.2. date su promene temperature, obrtnog momenta i utrošenog rada za svih pet SBR hibridnih nanokompozita, a u tabeli 4.1. karakteristike mešanja očitane sa istog dijagrama.



Slika 4.1. Promena obrtnog momenta, temperature i utrošenog rada mešanja u zavisnosti od vremena mešanja kod dobijanja SBR nanokompozita ojačanih nanočesticama punila aktivne čađi tipa N220.



Slika 4.2. Promena obrtnog momenta, utrošenog rada i temperature, kao i mešanja u zavisnosti od vremena mešanja kod dobijanja SBR nanokompozita ojačanih hibridnim punilom.

Tabela 4.1. Svojstva/karakteristike mešanja SBR nanokompozita ojačanih hibridnim punilom.

Hibridna punila, phr	Čađ/Sil 3 50/00	Čađ/Sil 3 35/15	Čađ/Sil 3 25/25	Čađ/Sil 3 15/35	Čađ/Sil 3 0/50
Mooney viskoznost smese $M_L(1+4), 100^\circ\text{C}$	59	59	65	71	68
$OM_{\max}, P_0, \text{Nm}$	30,8	30,2	33,0	34,4	36,0
OM_5, Nm	24,3	24,60	26,3	28,8	31,3
OM_7, Nm	22,1	21,9	22,7	23,7	23,0
$\Delta OM = P_0 - P_7, \text{Nm}$	8,7	8,3	10,3	10,7	13,0
JR7, Nm min	158	160	169	172	175
$JR_7/JR_{7\text{čađ}}$	1	1.013	1.07	1.09	1.11
Temperatura, $^\circ\text{C}$	75/77	75/77	76/78	78/82	77/79
t_0, min	3,00	3,17	3,34	3,17	3,67
Vreme disperzije punila, t_1, min	5,33	4,67	5,01	5,00	5,00
$t_1 - t_0, \text{min}$	2,33	1,50	1,67	1,83	1,33
t_2, min	5,83	5,83	5,83	5,83	5,83
$t_2 - t_0, \text{min}$	2,83	2,66	2,49	2,66	2,16
Konstanta brzine disperzije, K_1, min^{-1} ;	-0,4896	-0,3144	-0,453	-0,474	-0,5838
R	-0,990	-0,989	-0,994	-0,995	-0,988
K_2, min^{-1}	-1,759	-1,12	-0,831	-0,8334	-1,4893

OM -obrotni moment; P_0 - drugi maksimum obrtnog momenta

U prvoj fazi disperzivnog mešanja, najefikasniji sistem je sistem sa silicijum(IV)oksidom oznake Sil 3, a najmanje efikasan je sa hibridnim punilom oznake čađ/Sil 3 15/35. Sistem sa aktivnom čađi i Sil 3, pri 25phr i 35phr, redom, je slične efikasnosti. Ova faza je najduža u smesi sa čađi, a najkraća u smesi sa silicijum(IV)oksidom. Vreme početka disperzivnog mešanja, t_0 , je za smesu sa čađi najkraće i iznosi 3 min, i povećava se sa udelom silicijum(IV)oksida oznake Sil 3. Vreme maksimuma, OM , uzeto je vreme posle dodatka svih komponenti smese i postizanja drugog pika OM . Druga faza disperzivnog mešanja je između vremena mešanja t_1 i t_2 . U ovoj fazi najefikasnije su smesa sa čađi, potom sa Sil 3 punilom. Potom, slede smese sa hibridnim punilima, prvo sa najmanjim udelom silicijum(IV)oksida, dok ostale dve imaju sličnu efikasnost. Na osnovu toga, može se pretpostaviti da u prvoj fazi disperzivnog mešanja dolazi do razaranja trodimenzionalne mreže aglomerata punila i oslobađanja zarobljenog i okludovanog elastomera,

Brzina smanjenja obrtnog momenta (nakon drugog maksimuma) sledi kinetiku prvog reda, i predstavlja brzinu redukcije udela efektivne zapremine punjenja zbog disperzije aglomerata čađi, i time redukciju zapremine okludovanog elastomera između pojedinačnih agregata unutar aglomerata. Tvrdnja da je brzina smanjenja obrtnog momenta proporcionalna stepenu disperzije čađi je testirana ispitivanjem odgovora prema uticaju različitih faktora na

proces mešanja. Zaključci proistekli iz analize obrtnog momenta slažu se sa uobičajenom industrijskom praksom i predviđanjima na osnovu matematičke analize disperzivnog mešanja.

4.1.2. Analiza karakteristika umrežavanja

Karakteristike umrežavanja sirove smese na osnovu SBR 1500 i hibridnog punila (kombinacije nanočestica čadi i Sil 3), iskazane kroz sledeće parametre: vreme skorča, t_{s2} , vreme umrežavanja, t_{c90} , indeks brzine umrežavanja, CRI , minimalni obrtni moment, M_L , i maksimalni obrtni moment, M_H , elastomernih smesa određeni pri 150 °C i 160 °C sa oscilirajućim disk reometrom sa 1°arc, prikazane su u tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Viskoznost i karakteristike umrežavanja sirove smese na osnovu SBR kaučuka i hibridnog punila.

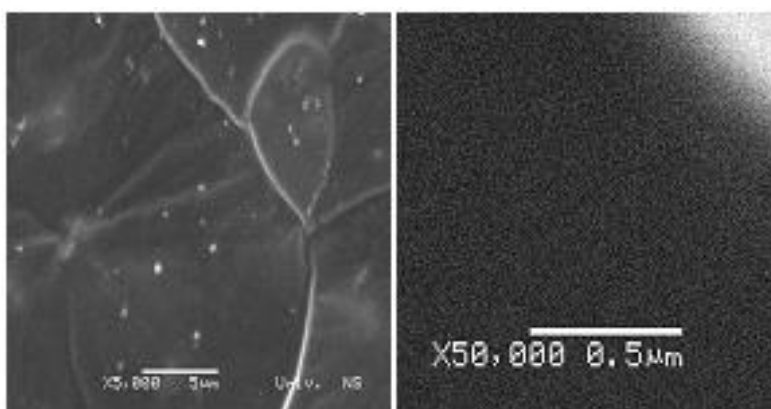
Hibridno punilo, phr	Čađ/Sil 3 50/0, phr		Čađ/Sil 3 35/15		Čađ/Sil 3 25/25		Čađ/Sil 3 15/35		Čađ/Sil 3 0/50	
$M_{L,1+4}$, 100 °C	59		59		65		71		68	
Temperatura, °C	150	160	150	160	150	160	150	160	150	160
M_H , dNm	44	41	40	39	41,5	39,5	42,0	40,5	46,0	45,0
M_L , dNm	8,8	10,0	8,0	8,0	10,0	9,0	12,5	11,8	13,0	13,0
ΔM , dNm	35,2	31,0	32,0	31,0	31,5	30,5	29,5	28,7	33,0	32,0
t_{s2} , min	5,2	2,9	5,4	3,4	6,4	3,8	6,8	4,4	8,0	5,6
t_{c90} , min	16,4	8,8	19,4	11,0	20,8	11,8	23,8	15,4	20,0	13,0
CRI , min ⁻¹	8,9	16,9	7,1	13,2	6,9	12,5	5,8	9,1	8,3	13,5

Viskoznost smese izražena kao ML na 100 °C i ML na 150 °C i 160 °C, ima veće vrednosti u smesi sa Sil 3 punilom u odnosu na smesu sa čađi, shodno hidrodinamičkoj teoriji i sklonosti SiO₂ da gradi punilo-punilo imterakcije i trodimenzionalnu mrežu. Najverovatnije je da je udeo okludovanog i zarobljenog elastomera u smesi sa Sil punilom, takođe, veći s obzirom na dvostruko veći NDBP koji odražava strukuru punila. Hibridi ova dva punila samo na 100 °C i pri masenim delovima većim od 15 phr ispoljavaju manju viskoznost, dok na višim temperaturama, viskoznosti su sličnih vrednosti. Na osnovu toga, pretpostavlja se da

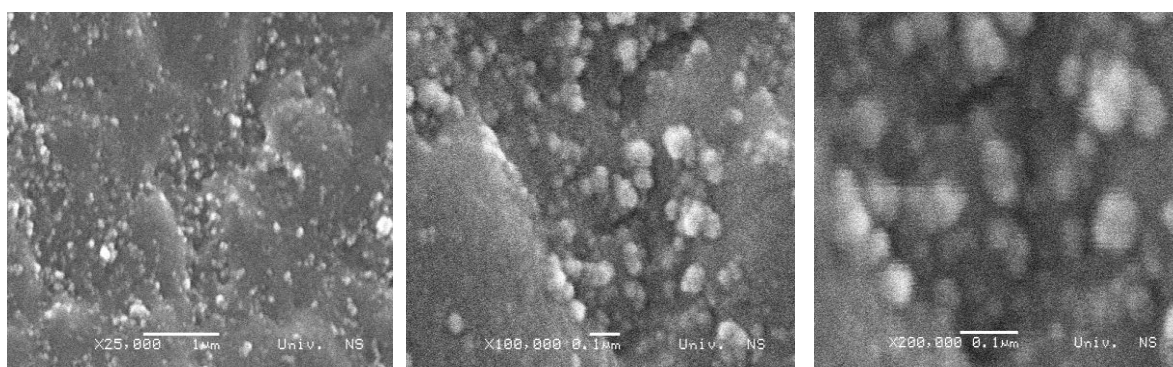
pri ovim temperaturama dolazi do razgradnje mreže agregata. Karakteristike umrežavanja: vreme početka umrežavanja, t_{S2} , i vreme optimuma umrežavanja, t_{c90} , se produžavaju sa dodatkom Sil 3 punila, a indeks brzine umrežavanja je, takođe, niži usled modifikacije Sil 3 punilom ili hibridima čađi i Sil 3 nanopunila.

4.1.3. Analiza morfologije SBR nanokompozita primenom SEM metode

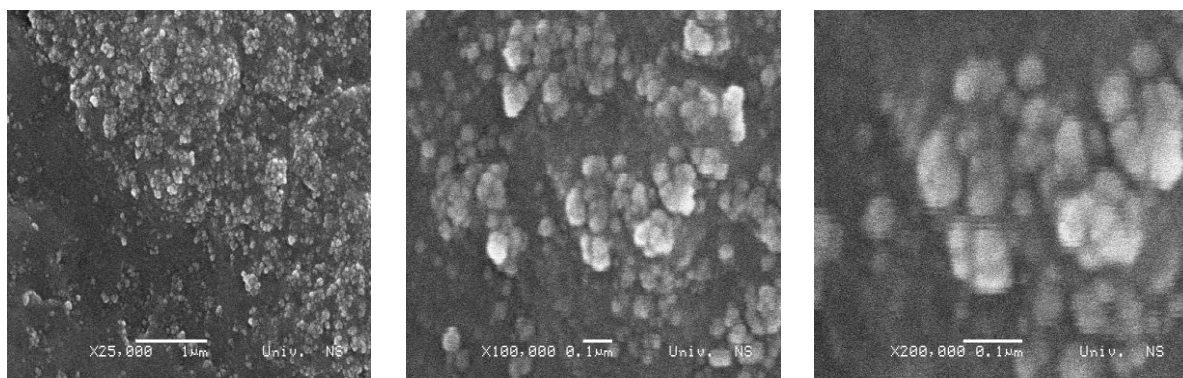
Morfologija umreženih nanokompozitnih elastomera na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i silicijum(IV)oksida, proučavana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Na slikama 4.3. i 4.4. prikazani su SEM snimci SBR kontrolnih smesa bez i sa punilom Vulkasilom S, pri različitim uvećanjima. Na slikama 4.5. do 4.17. su prikazani SEM mikrografi ojačanih smesa dobijenih primenom tri pripremljene serije modifikovanog punila poznatih svojstava, pri različitim uvećanjima.



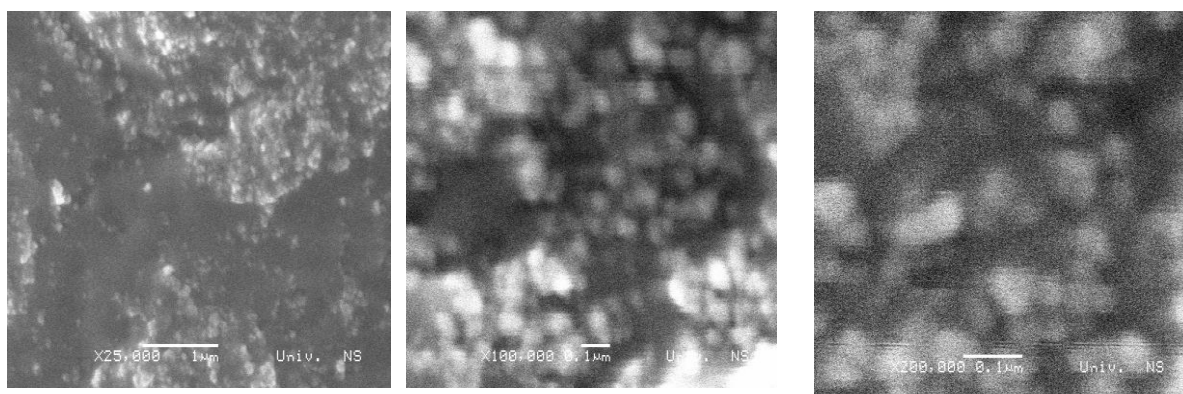
Slika 4.3. SEM mikrografi umreženog SBR 1500 bez punila (pri uvećanju od 5000 i 50000 puta).



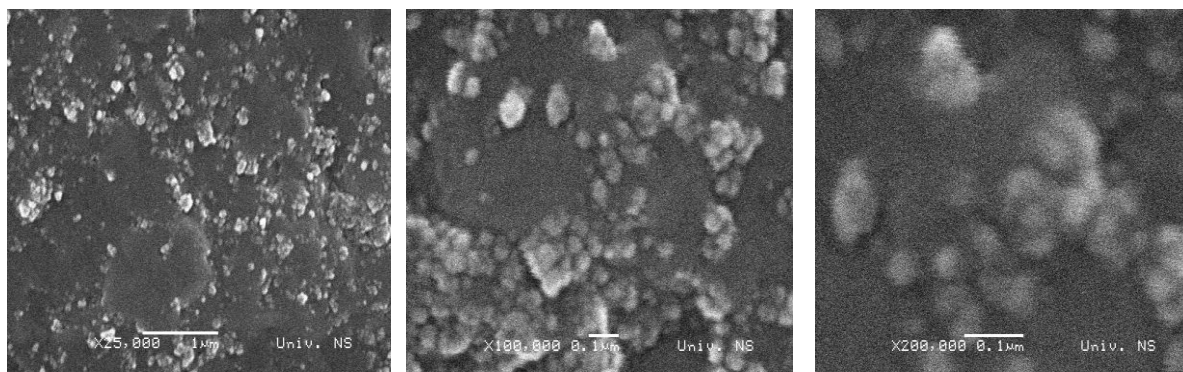
Slika 4.4. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa kontrolnim Vulkasil S, (oznaka smese SBR1500/VS), pri uvećanju od 25000,100000 i 200000 puta.



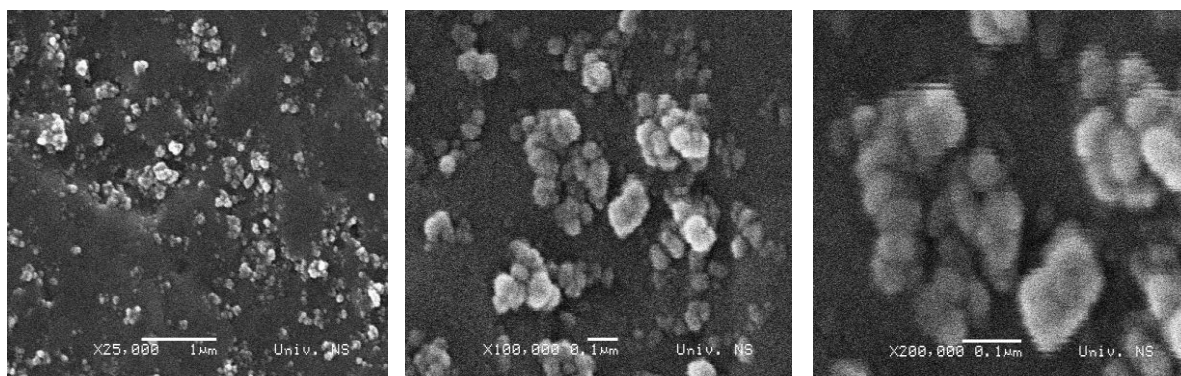
Slika 4.5. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modificovanim nanočesticama Vulkasil S primenom hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 120 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 120), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



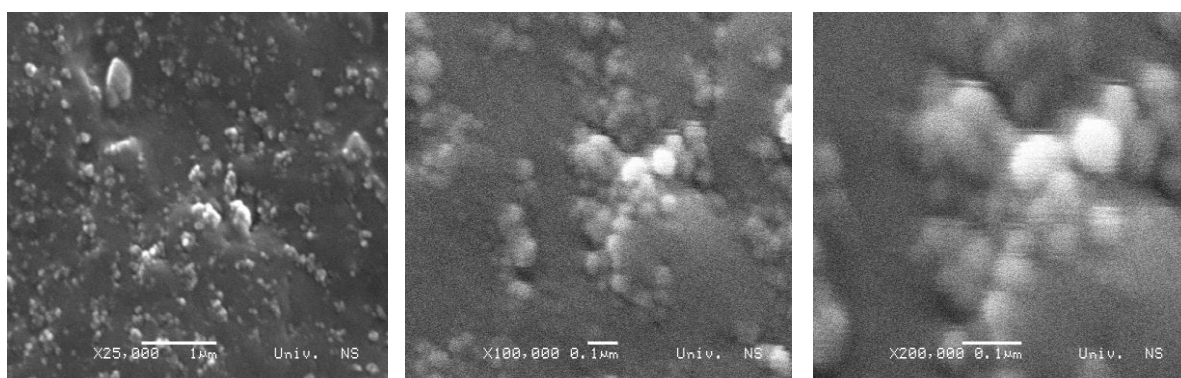
Slika 4.6. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modificovanim nanočesticama Vulkasil S primenom hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 150 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 150), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



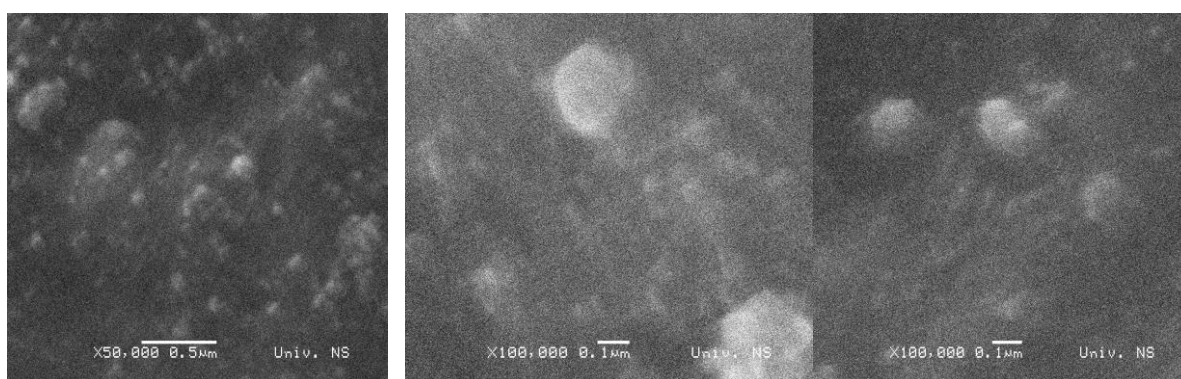
Slika 4.7. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa nanočesticama Vulkasil S nakon hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 180 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 180), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



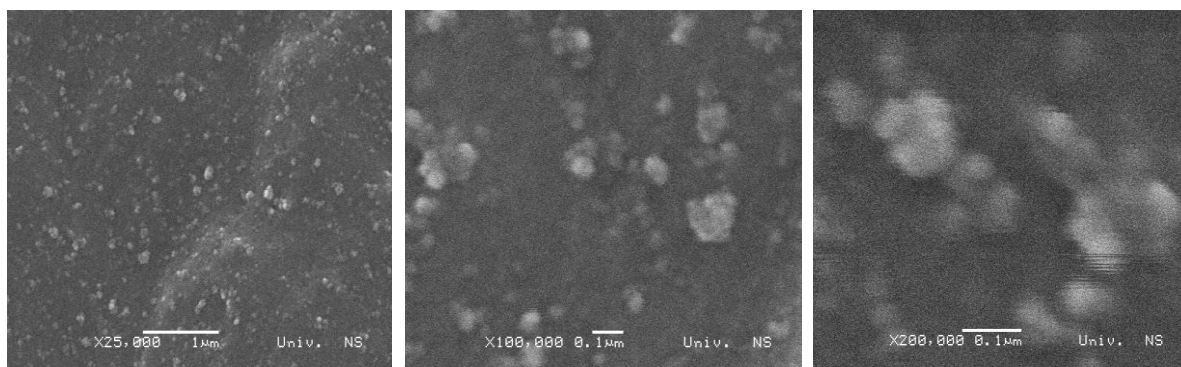
Slika 4.8. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 200 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 200), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



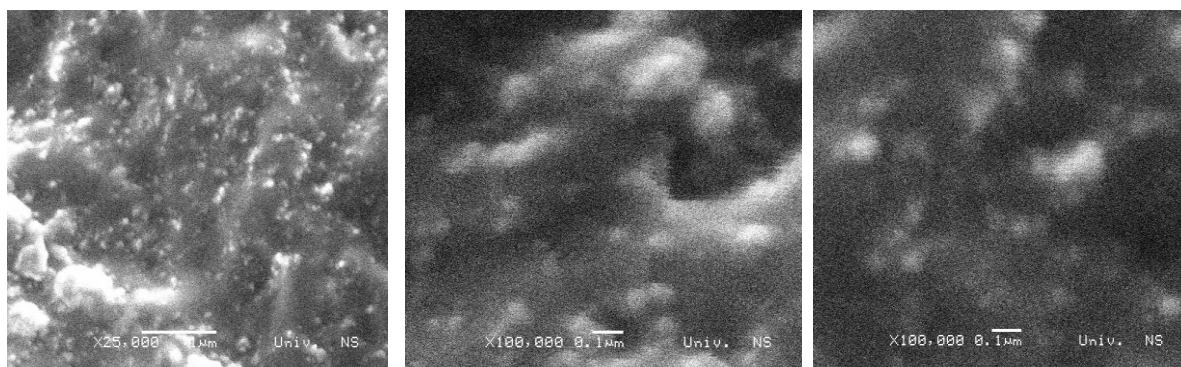
Slika 4.9. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom hidrotermičkog tretmana, na temperaturi od 220 °C (oznaka smese SBR 1500/HTO 220), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



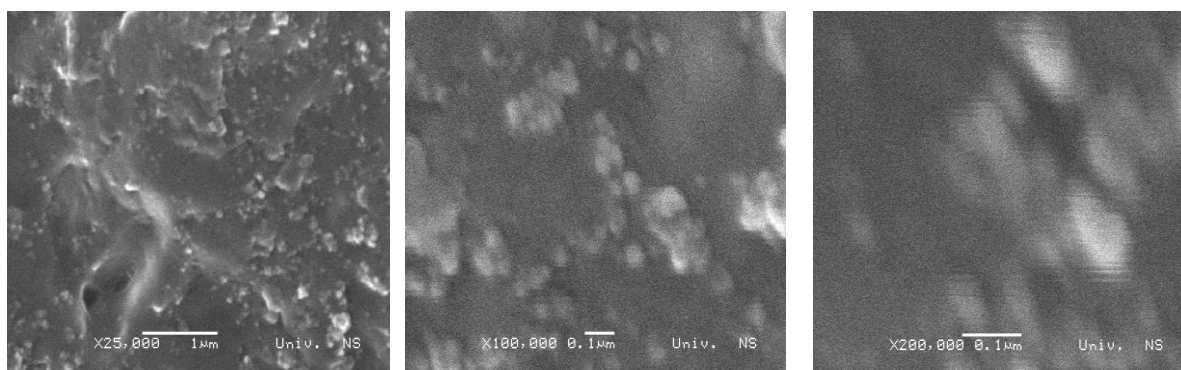
Slika 4.10. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 170 °C (oznaka smese SBR 1500/TO 170), pri uvećanju od 50000 i 100000 puta.



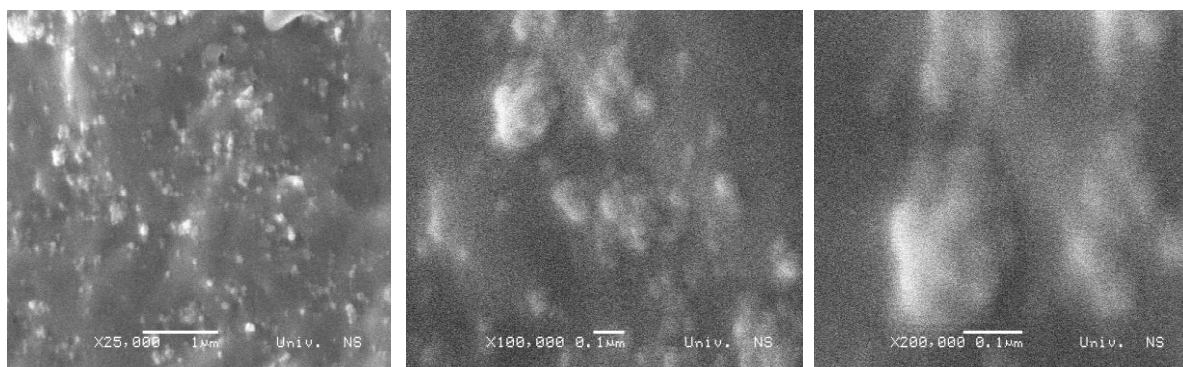
Slika 4.11. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 240 °C (oznaka smese SBR1 500/TO 240), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



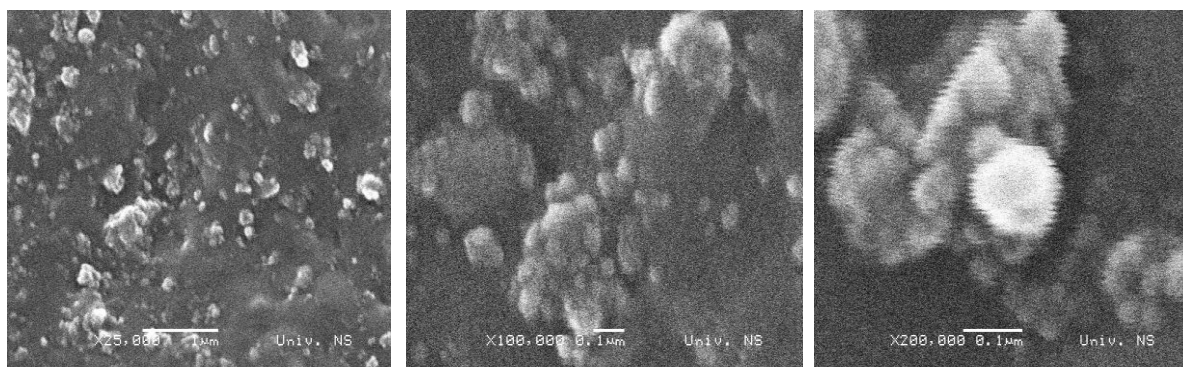
Slika 4.12. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 400 °C (oznaka smese SBR 1500/TO 400), pri uvećanju od 25000 i 100000 puta.



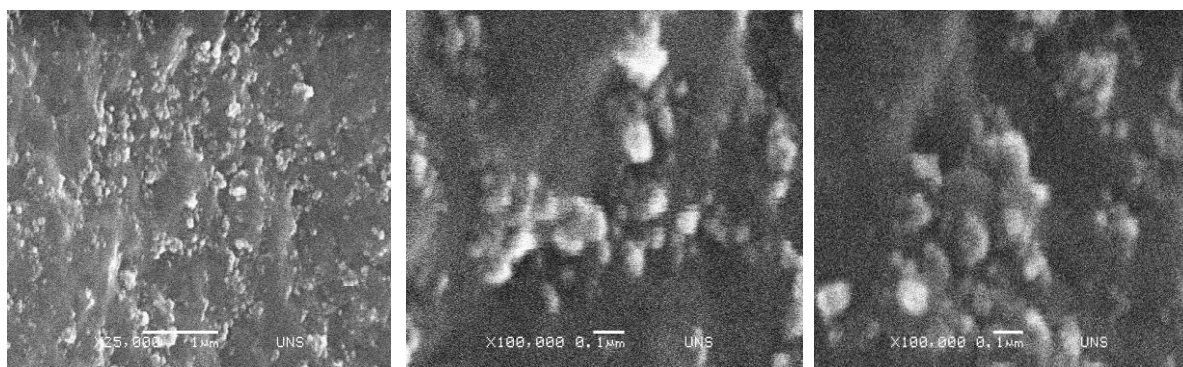
Slika 4.13. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 520 °C (oznaka smese SBR 1500/TO 520), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



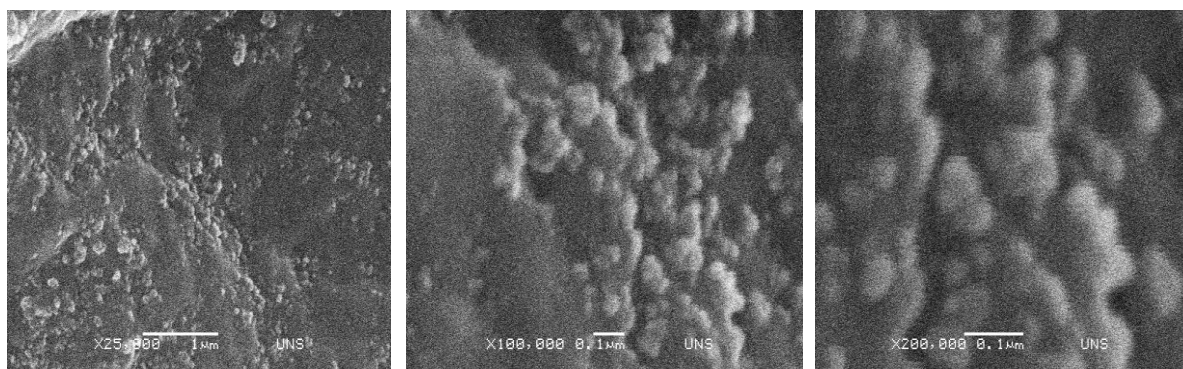
Slika 4.14. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog sa modifikovanim nanočesticama Vulkasil S primenom termičkog tretmana, na temperaturi od 660 °C (oznaka smese SBR 1500/TO 660), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



Slika 4.15. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog modelovanim silicijum(IV)oksidom iz Navedenog stakla (oznaka smese SBR 1500/Sil 1), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



Slika 4.16. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog modelovanim silicijum(IV)oksidom iz Navedenog stakla (oznaka smese SBR1500/Sil 2), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.



Slika 4.17. SEM mikrografi umreženog SBR ojačanog modelovanim silicijum(IV)oksidom iz Na-vodenog stakla (oznaka smese SBR 1500/Sil 3), pri uvećanju od 25000, 100000 i 200000 puta.

SEM mikrografi pokazuju tendenciju stvaranja aglomerata i pojave mreže agregata punila. Punilo oznake TO 660 poseduje neznatno veće aglomerata u obliku zrna u poređenju sa strukturom kontrolnog punila Vulkasila S, ali, takođe, i njihovu bolju raspodelu. Termički tretman SiO_2 nanočestica ne menja znatno površinu punila, ali smanjuje koncentraciju hidroksilnih grupa na površini, bez menjanja prečnika pora. Struktura punila oznake HTO 220 je značajno drugačija, gde se javljaju veći aglomerati i porast pora na makro i mikro nivou, prouzrokujući znatno složeniju morfologiju. Preliminarni rezultati BET metode su u skladu sa ovim zapažanjima

Na osnovu SEM podataka, može se uočiti da je najmanja veličina čestica u matrici uočena kod kontrolnog uzorka Vulkasil S, a najveća kod stirenbutadienskog elastomera modifikovanog sa Sil 3 nanočesticama, što je u skladu i sa dobijenim rezultatima primenom BET metode. Naime, punila sa većom specifičnom površinom, odnosno, manje nanočestice su izložena većoj interakciji sa polimerima, i na taj način omogućuju poboljšano ojačavajuće dejstvo. Takođe, na SEM mikrografima je uočena i prisutnost agregata Sil 3, kao i njihova raspodela u nanostrukтури hibridnih materijala. Agregati Sil 3 punila su znatno razgranatiji u poređenju sa agregatima Sil 1 i Sil 2 punila. Upravo ta razgranatost agregata Sil 3 doprinosi uticaju na energiju interakcije polimera i punila, i uzrokuje različita toplotna i dinamičko-mehanička svojstva SBR modifikovanog sa ovim tipom nanočestica silicijum(IV)oksida.

4.1.4. Analiza efektivne zapremine punila, srednjeg rastojanja između agregata i srednjeg prečnika agregata u elastomeru

Reološko ponašanje kaučukove smese u velikoj meri određuje morfologija punila, tj. specifična površina, veličina i raspodela čestica, struktura definisana N_{DBP} brojem, poroznost i druge površinske karakteristike.

Hidrodinamički parametri punila, tj. efektivna zapremina, ϕ_{eff} , srednje rastojanje između agregata, δ_{aa} , i srednji prečnik agregata D_{agg} , u elastomernom materijalu na osnovu polaznih karakteristika punila, pri zadatom zapreminskom udelu, izračunati su na osnovu jednačina datih u teorijskom delu i SEM podataka (sa slika 4.3.-4.17.) i sumirani su u tabeli 4.3 za kontrolnu smesu (SBR 1500/VS), kao i za sve serije modifikovanog silicijum(IV)oksida (TO, HTO i Sil).

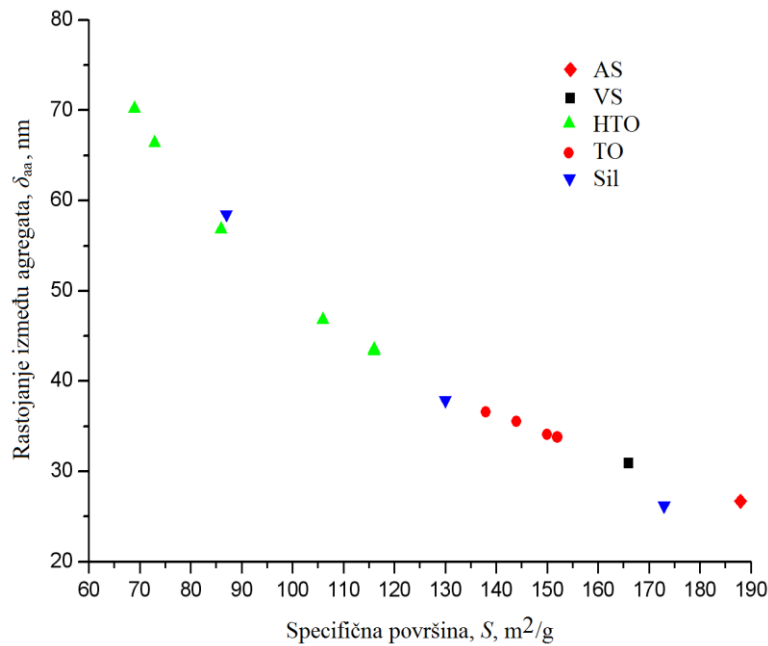
Podaci prikazani u tabeli 4.3. ukazuju da je srednji prečnik primarne čestice između 15 nm i 40 nm, izračunati srednji prečnik agregata, kakav se nalazi u polaznoj elastomernoj smesi datog sastava (u kojem figurišu i veličina specifične površine ili primarne čestice i struktura (N_{DBP})) između 117 nm i 360 nm, a srednje rastojanje između agregata je od 26 nm do 70 nm. Na osnovu ovoga, može se zaključiti da bi silicijum(IV)oksid sa većim prečnikom agregata i većim rastojanjem između agregata trebalo da ima manje razvijenu mrežu i manje histerezisne gubitke ili tangens gubitaka. Ipak, ne bi trebalo zanemariti površinsku aktivnost i uticaj interakcija polimer-punilo ipak ne bi trebalo zanemariti.

Iz podataka o specifičnoj površini, adsorpciji dibutilftalata, gustini punila i koncentracije punila u datoj polimernoj matrici, izračunati parametri obrazovane mreže punila, uz pretpostavku nasumičnog pakovanja punila u elastomernoj matrici: efektivna zapremina punila, srednje rastojanje između agregata i srednji prečnik agregata punila na osnovu silicijum(IV)oksida, su u skladu sa rezultatima dobijenim primenom skenirajuće elektronske mikroskopije.

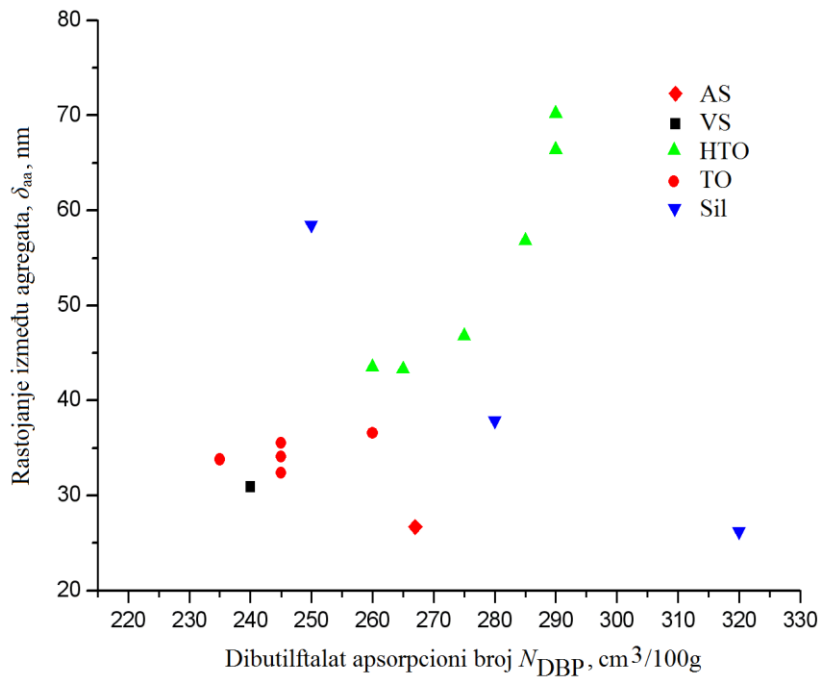
Na slici 4.18. prikazana je korelacija između srednjeg rastojanja između agregata za $0,5 \cdot \phi_{eff}$ i specifične površine S , a na slici 4.19. i strukture (N_{DBP}). Regresionom analizom metodom najmanjih kvadrata, utvrđeno je da je vrednost parametra specifične površine primarni pokazatelj srednjeg rastojanja između agregata silicijum(IV)oksida za slučaj, $\phi = 0,154$ i za $0,5 \cdot \phi_{eff}$, sa kvadratnom polinomnom zavisnošću ($100 \cdot R^2 = 99,14$).

Tabela 4.3. Polazne strukturne i površinske karakteristike silicijum(IV)oksida i procjenjene vrednosti hidrodinamičkih parametara za SBR kontrolnu smesu i tri serije stirenbutadienskog kaučuka sa modificovanim punilima silicijum(IV)oksida (HTO, TO i Sil).

Oznaka SBR uzorka	S_{BET} , m ² /g	N_{DBP} , cm ³ /100g	d_{BET} , nm	Za nasumično slobodno pakovanje čestica			δ_{aa} , nm	
				β	ϕ_{eff}	D_{agg} , nm	za 0,5 ϕ_{eff}	za 0,7 ϕ_{eff}
1. KONTROLNI VULKASIL S (VS)								
Vulkasil S	166	240	16,4	3,9497	0,6083	116,9	30,9	15,2
2. TERMIČKI OBRAĐENI SILICIJUM(IV)OKSID (TO)								
TO 170	152	235	17,9	3,8805	0,5976	124,7	33,8	17,0
TO 240	150	245	18,2	4,0189	0,6189	132,9	34,1	16,4
TO 400	144	245	18,9	4,0189	0,6189	138,4	35,5	17,1
TO 520	157	245	17,4	4,0189	0,6189	126,4	32,4	15,6
TO 660	138	260	19,8	4,2264	0,6509	155,2	36,6	16,2
3. HIDROTERMIČKI OBRAĐENI SILICIJUM(IV)OKSID (HTO)								
HTO 120	116	260	23,5	4,2264	0,6509	184,7	43,5	19,3
HTO 130	116	265	23,5	4,2956	0,6615	189,0	43,3	18,7
HTO 150	106	275	25,7	4,4339	0,6828	216,4	46,8	18,9
HTO 180	86	285	31,7	4,5723	0,7041	278,7	56,8	21,2
HTO 200	73	290	37,4	4,6415	0,7148	335,5	66,4	23,7
HTO 220	69	290	39,5	4,6415	0,7148	355,0	70,2	25,1
4. EKSPERIMENTALNO DOBIJENI SILICIJUM(IV)OKSID (Sil)								
Sil 1	130	280	21,0	4,503	0,6935	180,6	37,9	14,7
Sil 2	87	250	31,4	4,088	0,6296	234,4	58,5	27,4
Sil 3	173	320	15,8	5,057	0,7787	160,0	26,2	6,5



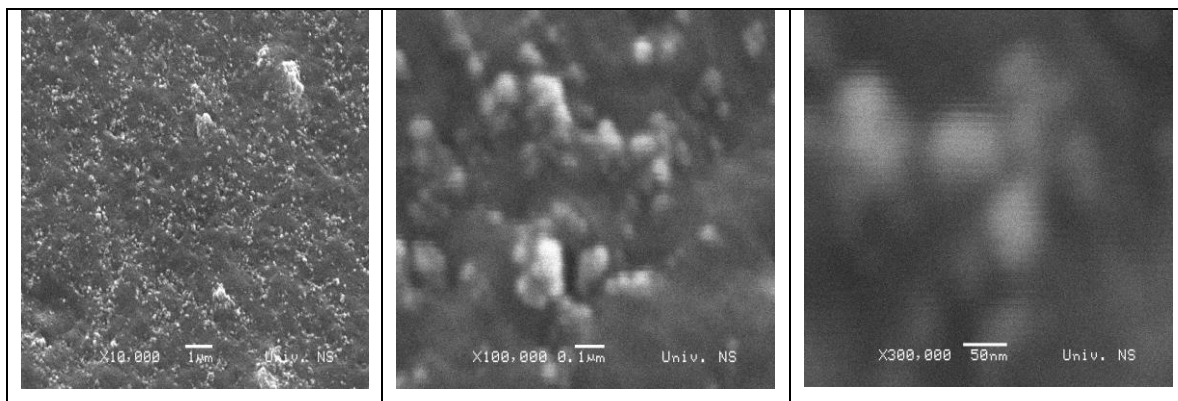
Slika 4.18. Korelacija procenjene vrednosti srednjeg rastojanja između agregata punila u stirenbutadienskom kaučuku i specifične površine za kontrolnu smesu bez punila (AS), sa punilom (VS) i tri serije SBR kaučuka modifikovanih punilima silicijum(IV)oksida (HTO, TO i Sil).



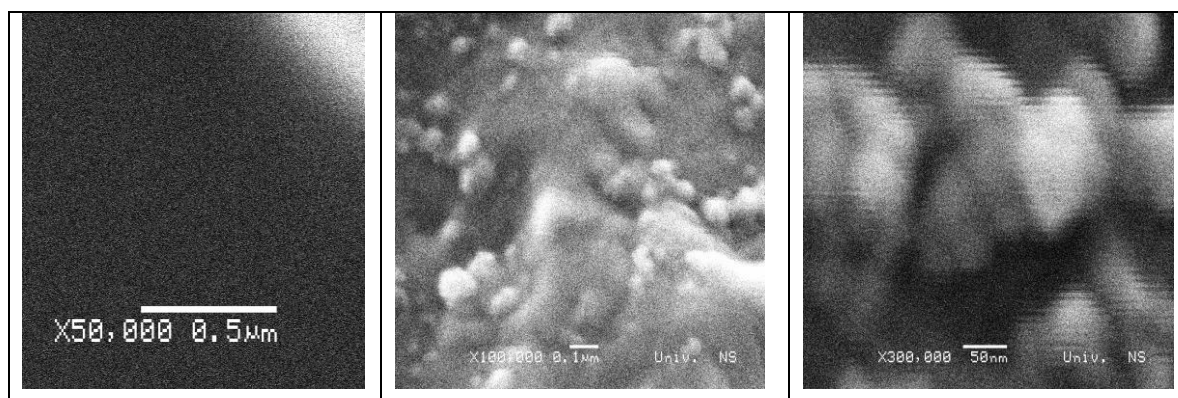
Slika 4.19. Korelacija procenjene vrednosti srednjeg rastojanja između agregata punila u stirenbutadienskom kaučuku i strukture punila za kontrolnu smesu bez punila (AS) i tri serije SBR kaučuka modifikovanih punilima silicijum (IV)oksida (HTO, TO i Sil).

Na slikama 4.20. do 4.22. prikazani su SEM snimci SBR kompozita koje sadrže hibridno punilo (smesu punila silicijum(IV)oksida sa optimalnim svojstvima (Sil 3) i čađi N220, u različitim masenim delovima, phr). Na osnovu datih SEM mikrografa, zaključeno je

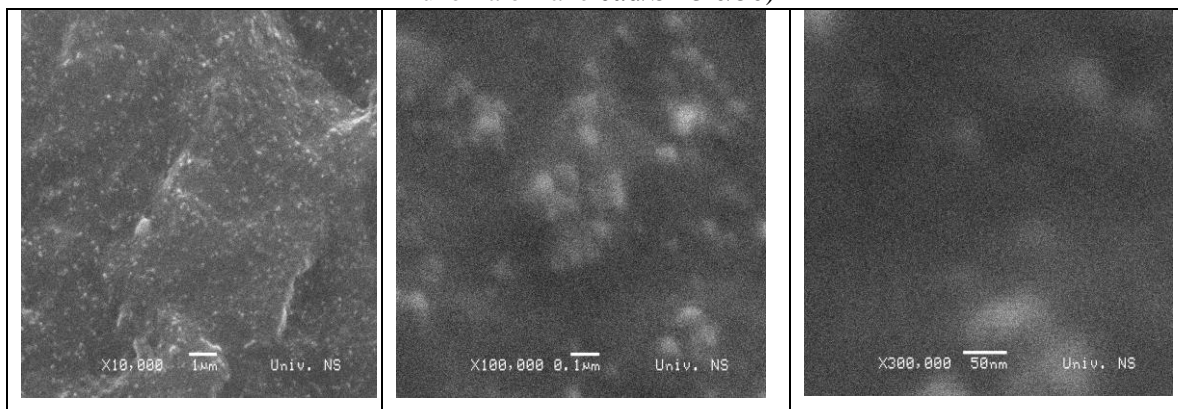
da su u strukturi hibridnih SBR nanokompozita prisutni aglomerati čađi tipa N220 i silicijum(IV)oksida (Sil 3), čime se javlja i izraženija reljef struktura. Najveći aglomerati su određeni za SBR uzorak koji sadrži hibridno punilo, u kom su nanočestice Sil 3 i aktivne čađi u masenim delovima (phr) od 25/25 .



Slika 4.20. SEM mikrografi stirenbutadienskog kaučuka samo sa nanočesticama silicijum(IV)oksida (uzorak čađ/Sil 3 0/50), pri uvećanju od 10000 puta, 100000 puta i 300000 puta.



Slika 4.21. SEM mikrografi: a) pri uvećanju od 50000 puta neojačanog stirenbutadienskog kaučuka, b) pri uvećanju od 100000 puta uzorka oznake čađ/Sil 3 25/25 i c) pri uvećanju od 300000 puta uzorka oznake čađ/Sil 3 0/50)



Slika 4.22. SEM mikrografi stirenbutadienskog kaučuka ojačanog samo sa nanočesticama aktivne čađi tipa N220 (uzorak čađ/Sil 3 0/50), pri uvećanju od 10000 puta, 100000 puta i 300000 puta.

4.1.5. Analiza toplotne postojanosti stirenbutadienskih elastomernih nanokompozita

Proces dekompozicije SBR nanokompozitnih materijala je veoma složen [100,101]. Na osnovu termogravimetrijskih krivih serija dobijenih stirenbutadienskih elastomera na osnovu silicijum(IV)oksida dobijenog hidrotermičkom obradom (slika 7.4, Prilog), na osnovu silicijum(IV)oksida termičkom obradom (slika 7.5., Prilog) i na osnovu tri punila eksperimentalno dobijenih silicijum(IV)oksida (Sil 1, Sil 2 i Sil 3), sumirani su dobijeni termogravimetrijski podaci u tabelama 4.4. i 4.5. Na slici 4.23. prikazane su derivativne termogravimetrijske krive nepunjenog uzoraka SBR 1500, kontrolnog SBR sa komercijalnim punilom Vulkasil S i uzorka oznake SBR1500/Sil 3, na osnovu koje se vidi da proces termičke razgradnje nepunjene gume počinje na nižoj temperaturi za oko 10 °C u odnosu na nanokompozite, sa registrovanom većom brzinom dekompozicije.

Tabela 4.4. Termogravimetrijski podaci za seriju SBR uzoraka ojačanog silicijum(IV)oksidom dobijenim hidrotermičkom obradom (opseg temperature, relativni gubitak mase i ostatak).

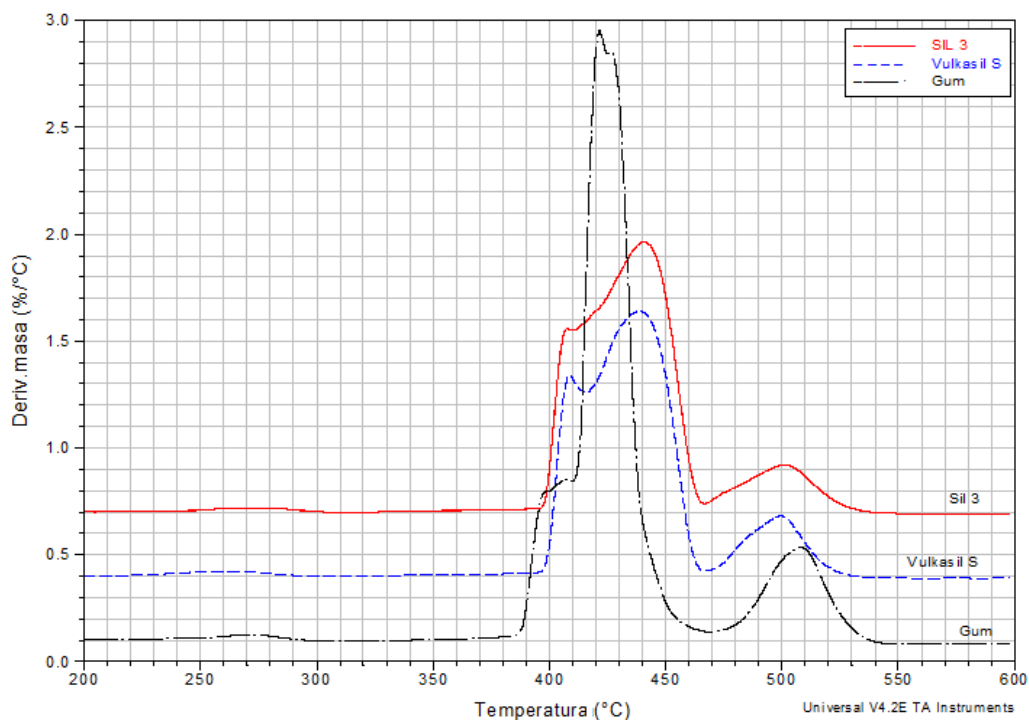
	Opseg temp., °C	Gubitak mase, mas.%	Opseg temp., °C	Gubitak mase, mas.%	Opseg temp., °C	Gubitak mase, %	Ostatak, mas.%
SBR1500 (gum)	100-388	5,3	388-451	76,1	478-535	15,3	3,3
SBR1500/VS	100-399	5,7	399-462	56,5	474-527	9,20	28,60
HTO 120	100-398	6,3	398-460	53,8	470-520	10,9	29,0
HTO 130	100-397	5,8	397-463	56,5	469-518	9,5	28,2
HTO 150	100-398	5,7	398-470	57,2	470-517	7,9	29,2
HTO 180	100-396	5,9	396-471	58,6	471-520	7,0	28,5
HTO 200	100-394	5,5	394-475	59,7	475-515	6,4	28,4
HTO 220	100-392	5,5	392-463	56,5	463-514	9,4	28,6

Tabela 4.5. Termogravimetrijski podaci za seriju SBR uzoraka ojačanog silicijum(IV)oksidom dobijenim termičkom obradom i za uzorak SBR1500/Sil 3 (opseg temperature, relativni gubitak mase i ostatak).

	Opseg temp., °C	Gubitak mase, mas. %	Opseg temp., °C	Gubitak mase, mas. %	Opseg temp., °C	Gubitak mase, %	Ostatak, mas. %
SBR 1500 (Gum)	100-388	5,3	388-451	76,1	478-535	15,3	3,3
TO 170	100-398	7,0	400-464	53,5	470-520	10,8	28,7
TO 240	100-397	5,5	397-471	57,7	471-518	8,2	28,6
TO 400	100-398	7,3	398-461	52,3	461-526	11,1	29,3
TO 520	100-395	6,2	395-464	55,0	464-518	9,8	29,0
TO 660	100-391	5,3	391-468	57,8	468-513	8,1	28,8
Sil 3	100-398	5,9	398-464	57,8	464-531	9,2	27,1

Na osnovu TG rezultata, može se uočiti da se degradacija sintetisanih nanokompozita sastoji iz 3 stupnja, u različitim temperaturnim opsezima TG pika vezanog za maksimalnu brzinu procesa dekompozicije: 100-400 °C, 400-470 °C i od 470 do 550 °C. U toku druge etape degradacije, uočen je najveći gubitak mase u intervalu od 50-77 mas. %. Modifikacijom SBR 1500 punilom silicijum(IV)oksida, smanjuje se entalpija drugog stupnja dekompozicije i menja se mehanizam procesa (registrovan samo jedan DTG pik za uzorak SBR 1500/Sil 3). Gubitak mase u prvom (povezan sa odlaskom niskomolekularnih fragmenata SBR i stearinske kiseline) i trećem koraku degradacije je znatno manja u odnosu na isti parametar druge etape (5-8 mas. % i 3-30 mas.%, redom). Najmanji ostatak nakon procesa degradacije je određen za nemodifikovani uzorak SBR 1500 (gum). Dodatkom punila silicijum(IV)oksida, povećava se i vrednost zaostale mase nakon procesa termičke dekompozicije nanokompozita na osnovu stirenbutadienskih elastomera.

U cilju što preciznijeg tumačenja uticaja hibridnog nanopunila (na bazi čađi tipa N220 i Sil 3 punila), urađena je termogravimetrijska analiza čistog SBR-a, kao i njegovih hibrida (odnos Sil 3 i čađi N220 je variran: 0/50,15/35; 25/25; 35/15 i 50/0), a detaljniji podaci o masenim gubicima u toku procesa razgradnje uzoraka su sumirani u tabeli 4.7.



Slika 4.23. DTG krive uzoraka nepunjenog uzorka SBR1500, kontrolnog SBR uzorka sa komercijalnim punilom Vulkasil S i SBR uzorka oznake SBR 1500 /Sil 3.

Tabela 4.7. Termogravimetrijski podaci (opsezi temperatura i relativni gubici mase pri termičkoj razgradnji SBR nanokompozita koji sadrži hibridno punilo (Sil 3 i aktivnu čađ tipa N220), pri različitim phr masenim delovima.

	Opseg temp., °C	Opseg temp., °C	Gubitak mase, mas. %	Opseg temp., °C	Gubitak mase, mas. %	Opseg temp., °C	Gubitak mase, %
Čađ/Sil 3 50/0	100-377	7,4	377-462 85	53,2	479-556 77	37,2	2,2
Čađ/Sil 3 35/15	100-379	7,4	379-459 80	52,0	475-552 77	30,3	10,3
Čađ/Sil 3 25/25	100-381	7,8	381-458 77	52,3	473-560 87	24,4	15,5
Čađ/Sil 3 15/35	100-383	7,5	383-458 75	53,3	473-555 82	18,4	20,8
Čađ/Sil 3 0/50	100-388	8,4	388-455 67	51,3	461-536 75	10,9	29,4

Na osnovu DTG podataka datih u tabeli 4.7, mogu se uočiti tri temperaturna opsega dekompozicije umreženih nanokompozita koji su ojačani hibridnim punilom. Prvi je između 100 °C i oko 380 °C, drugi je između 380 °C i 460 °C (razgradnja SBR-a), a treći između oko

470 °C i 535 °C. Temperaturni opseg drugog i trećeg koraka termičke razgradnje umreženih SBR elastomera sa hibridnim punilom (kombinacijom Sil 3 i čađi N220) zavisi od udela silicijum(IV)oksida u kompozitu.

Relativni gubitak mase u temperaturnom opsegu od 100 °C do 370 °C (prva etapa termičke degradacije) je na nivou teoretskog gubitka zbira masa stearinske kiseline i aromatskog ulja, jer ove dve komponente prve odlaze pri termičkoj dekompoziciji, zajedno sa eventualno zaostalim ubrzivačem vulkanizacije. U drugom temperaturnom opsegu uglavnom odlazi razgrađeni SBR.

4.1.6. Analiza toplotnih svojstava SBR elastomera i njihovih nanokompozita na osnovu različitih punila

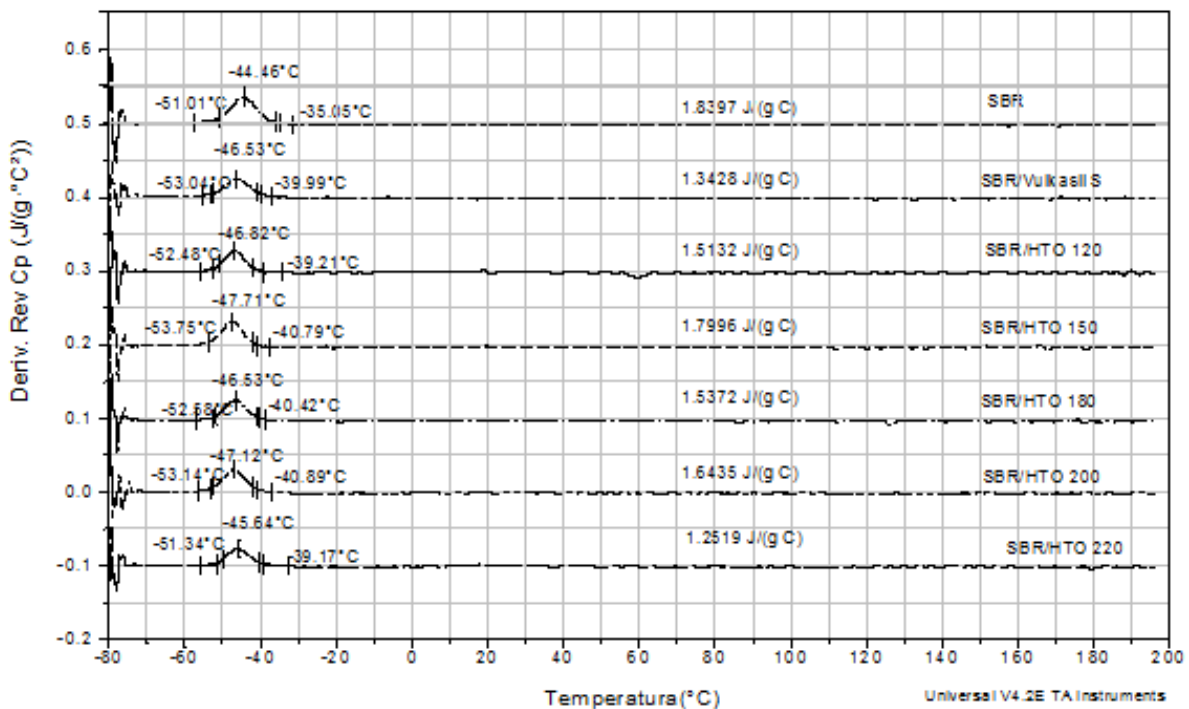
Modulovana diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (MDSC) analiza daje veoma važne podatke zahvaljujući mogućnosti razdvajanja povratnog i nepovratnog signala toplotnog fluksa u zavisnosti od temperature. Termičke analize se često primenjuju za dobijanje podataka o strukturnim promenama u polimeru kao što su prelaz u staklasto stanje, topljenje i procesi kristalizacije, koji mogu biti veoma korisni za razumevanje i tumačenje mehaničkih svojstava polimera [102]. Temperatura prelaska u staklasto stanje je veoma važan parametar u nauci o polimerima, jer se na osnovu tumačenja ovog fizičkog procesa mogu dobiti značajni podaci u pokretljivosti polimernih lanaca na koju utiče interakcija punila sa matricom, a od koje zavise i mnoga krajnja svojstva strukturiranih elastomernih materijala. Na osnovu literaturnih podataka, temperatura prelaska u staklasto stanje kopolimera koji sadrži 23,5 mas. % stirena i 76,5 mas. % butadiena (SBR 1500), iznosi za neumrežen kaučuk -54 ± 2 °C, a za umrežen oko -48 ± 2 °C [103].

U ranijim istraživanjima, uočen je različit uticaj dodatka aktivnog punila na temperaturu prelaska u staklasto stanje elastomera. Pojedini radovi ukazuju na povećanje ili smanjenje T_g vrednosti modifikacijom aktivnim punilima [104-106], dok u drugim istraživanjima nije uočena promena vrednosti pomenutog parametra usled prisustva punila u elastomernoj matrici [107].

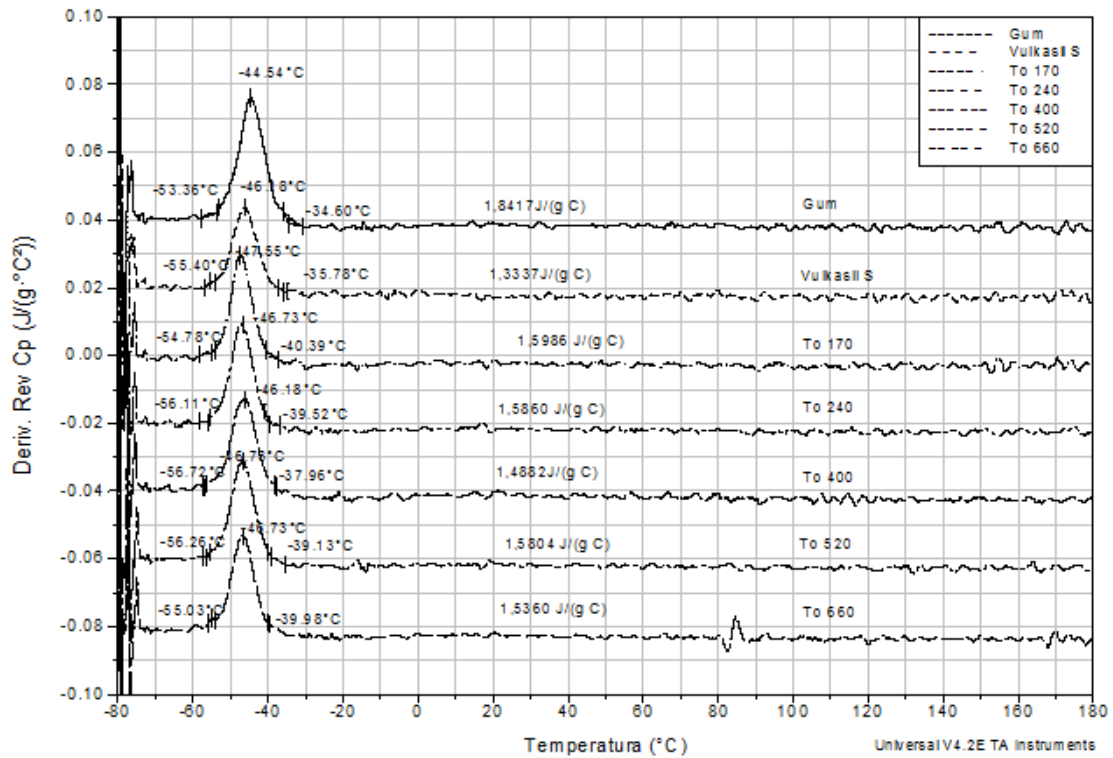
U poređenju sa konvencionalnom DSC tehnikom, modulovana DSC analiza (MDSC) omogućuje transformaciju krive ukupnog protoka toplote i podelu na reverzibilnu (termičku) i nereverzibilnu (kinetičku) komponentu [108]. Povratni protok toplote predstavlja komponentu toplotnog kapaciteta ukupnog protoka toplote i izračunva se konvertovanjem

izmerenog toplotnog kapaciteta u signal protoka toplote, primenom teorijskih koncepata i klasičnih jednačina za protok toplote. Termodinamički toplotni kapacitet, C_p , prilikom MDSC analize služi za opisivanje promena energije u uzorku koje nisu izazvane kinetičkim promenama i mogu se samo trenutno pojaviti. Dakle, parametar C_p opisuje energiju skladištenu u vibracionom, rotacionom i translacionom kretanju u uzorku.

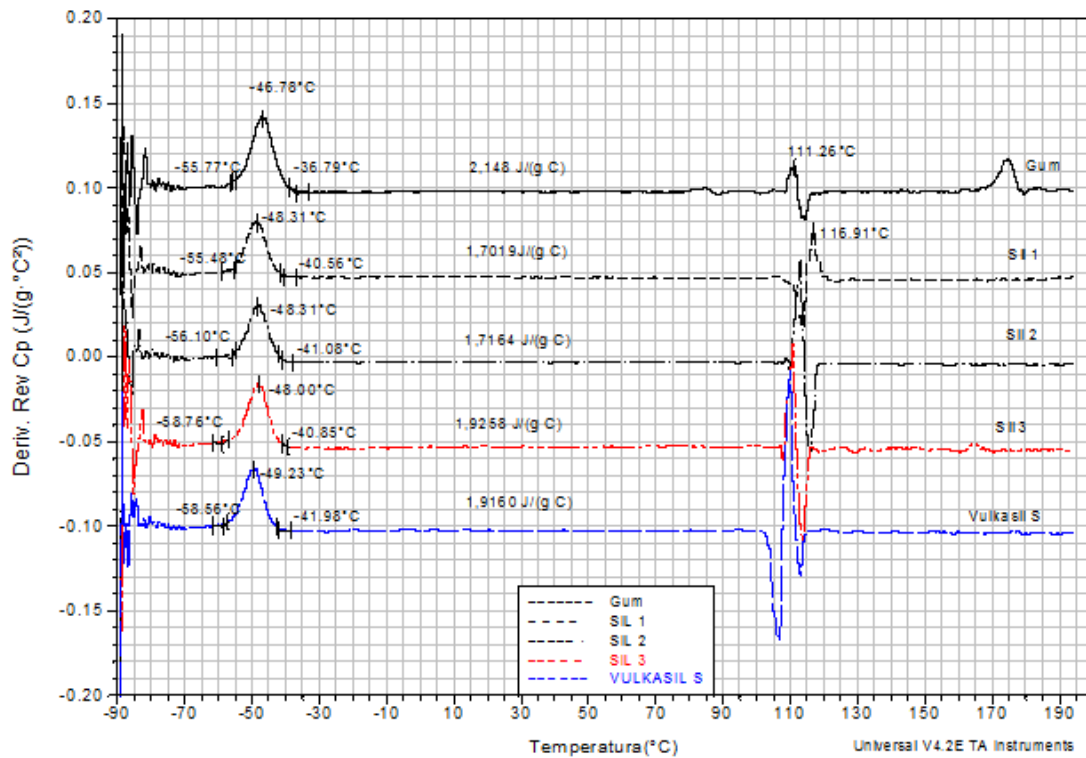
Na slici 4.24. su prikazane MDSC krive derivativnog toplotnog kapaciteta stirenbutadineskih nanokompozitnih elastomera (na osnovu SBR1500) u zavisnosti od temperature i modifikovanih silicijum(IV)oksidnim nanopunilom nakon hidrotermičkog tretmana čestica (HTO): Na slici 4.25. date su krive MDSC signala derivativnog toplotnog kapaciteta serije nanokompozitnih elastomera na osnovu SBR1500 u zavisnosti od temperature, i modifikovanih silicijum(IV)oksidnim nanopunilom nakon termičkog tretmana čestica (TO). MDSC krive diferencijala zavisnosti signala povratnog toplotnog kapaciteta od vremena za SBR1500 (gum) i njihove nanokompozite sa silicijum(IV)oksidom serije Sil i kontrolnog Vulkasil S su date na slici 4.26. Uticaj kombinacije dva ojačavajuća punila, aktivne čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima) na toplotna svojstva hibridnih SBR materijala je prikazan na slici 4.27.



Slika 4.24. MDSC krive derivativnog toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za elastomere sa dodatim silicijum(IV)oksidom koji je hidrotermički tretiran.

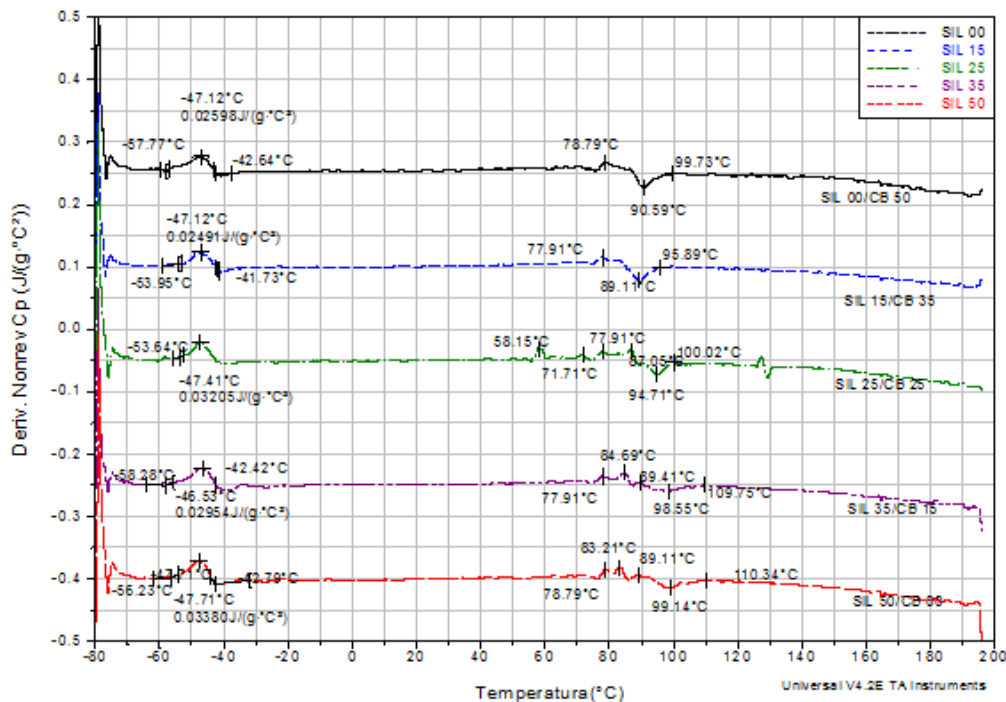


Slika 4.25. MDSC krive derivativnog toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za sa dodatim silicijum(IV)oksidom koji je termički tretiran.



Slika 4.26. MDSC diferencijali zavisnosti signala povratnog toplotnog kapaciteta od vremena za nepunjeni stirebutandienski elastomer SBR 1500 (gum) i SBR nanokompozite sa silicijum(IV)oksidom serije Sil i kontrolnog Vulkanila S.

Na osnovu slika 4.24.-4.27. uočeno je da dodatak punila silicijum(IV)oksida, pripremljenog na različite načine, kao i dodatak hibridnog punila (kombinacija aktivne čađi N220 i Sil 3) nije značajno uticao na temperaturu prelaska u staklasto stanje, koja je za sve ispitivane uzorke registrovana u temperaturnoj oblasti između -50 °C i -40 °C. U cilju dobijanja detaljnijih podataka o oblasti relaksacionoj oblasti, na slici 4.28. su date MDSC krive derivativnog reverzibilnog toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature za različite vrste stirenbutadienskih hibridnih nanokompozita, gde u temperaturnom području od -80 °C do -70 °C postoji nekoliko relaksacionih prelaza. Najveće amplitude promene derivativnog reverzibilnog kapaciteta pokazuje kompozit sa čađi, a najmanje kompozit sa Sil 3 punilom (amplituda pomena za 0,5 °C).

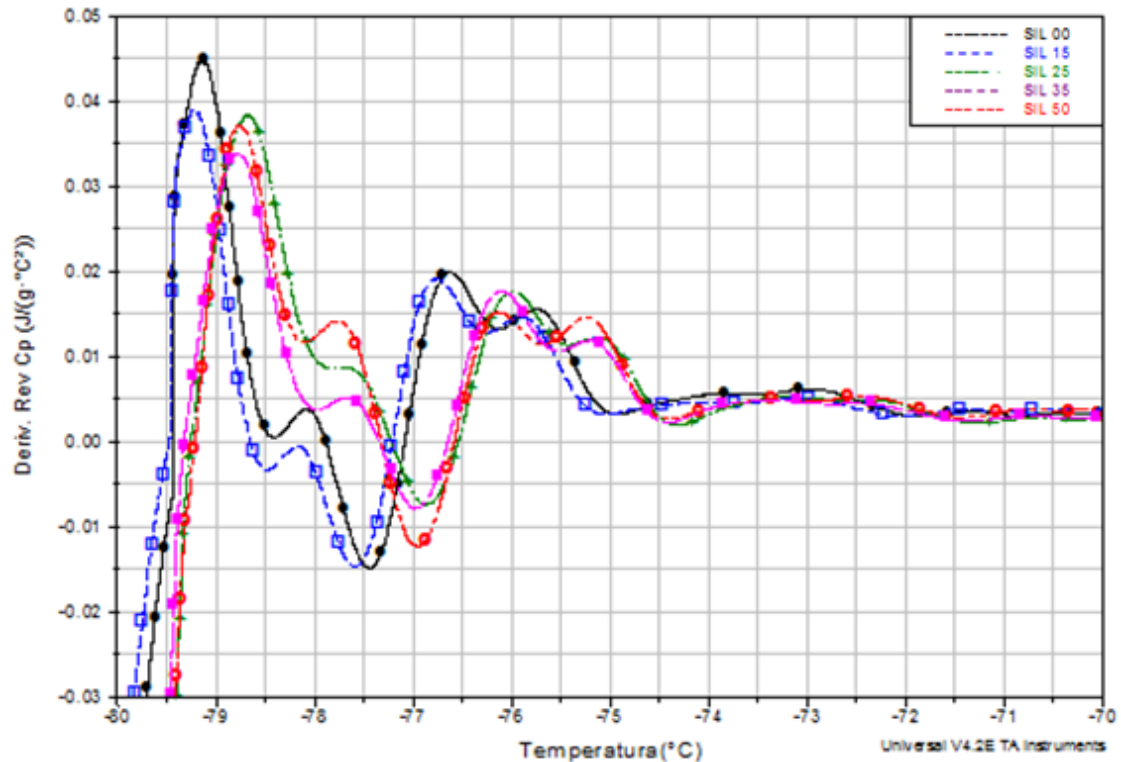


Slika 4.27. MDSC krive diferencijala zavisnosti signala povratnog nereverzibilnog toplotnog kapaciteta od vremena hibridnih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i hibridnog punila (dobijenog kombinacijom aktivne čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim delovima).

Osim endotermnog pika povezanog sa prelaskom u staklasto stanje, na MDSC krivama nepovratnog toplotnog kapaciteta je uočena još jedna grupa pikova na oko 100 °C, koja se ne može sa sigurnošću prepisati kinetičkom procesu nakon umrežavanja. Drugo tumačenje ovih pikova je povezano sa mogućnošću postojanja drugog staklastog prelaza zahvaljujući ponavljajućim jedinicama stirena (T_g stirena iznosi oko 100 °C). Naime, poznato je da segmentirani kopolimeri, čije su blok gradivne jedinice nasumično raspoređene,

poseduju dve temperature prelaska u staklasto stanje, koje zavise od vrste ponavljajućih jedinica. U zavisnosti od njihovog udela, (mer jedinica) i kompatibilnosti, T_g vrednosti se pomeraju jedna ka drugoj. Homopolimeri butadiena i stirena poseduju dve temperature prelaska u staklasto stanje: $-87\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na osnovu toga, prvi prelaz bi odgovarao dinamičkom odgovoru segmenata butadiena (pomeren za oko $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ka višim vrednostima), dok je vrednost drugog prelaska u staklasto stanje, povezana sa jedinicama stirena, neznatno smanjena (pomeren ka vrednosti prve T_g). Treće moguće objašnjenje postojanja pika na MDSC krivama nereverzibilnog toplotnog kapaciteta na temperaturi od oko $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se može prepisati postojanju prelaza tečno-tečno. Ovaj prelaz odgovara promenama u konformacionoj dinamici, bez značajnog uticaja na prosečno rastojanje između lanaca u rastopu. Ali, kada se posmatra materijal, dominantni lanci polimerne mreže se ne mogu rastopiti. Određena količina sol fragmenata može biti prisutna u mreži. Na osnovu toga, drugi uočen prelaz je moguće prepisati pokretljivosti dugih lanaca (između $400\text{-}5000\text{ g/mol}$), koja je u direktnoj vezi sa povećanjem otpornosti materijala, kao i sa ojačavajućim efektom punila. Na osnovu oblika grupe pikova registrovanih na oko $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, uočen je najoštriji i najizraženiji ("najdublji") pik za SBR nanokompozit sa Sil 3 česticama, pomeren ka većim temperaturama. Na osnovu ovih MDSC rezultata, pretpostavlja se da je kod kontrolnog uzorka označenog kao Vulkasil S ostvarena najveća interakcija sa punilom, a kod SBR modifikovanog sa Sil 3 nanočesticama najmanja, što je u skladu sa preliminarnim rezultatima BET metode, na osnovu koje je utvrđena za uzorak specifična površina u iznosu od $188\text{ m}^2/\text{g}$, a za uzorak sa Sil 3 punilom u iznosu $173\text{ m}^2/\text{g}$.

Na osnovu MDSC rezultata, u tabeli 4.8. su sumirani podaci o protektorskim materijalima različitih recepturnih sastava, kao i vrednosti njihove deformacione energije, izračunate na osnovu podataka o gustini, reverzibilnom toplotnom kapacitetu i razlici temperatura između koji je registrovan prelaz u staklasto stanje elastomera (ΔT). Nije uočena zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje SBR elastomera sa hibridnim punilom koje sadrži aktivnu čađ tipa N220 i Sil 3, pri različitim phr masenim delovima). Maksimalnu deformacionu energiju poseduje hibridni SBR nanokompozit sa većim udelom čađi (SBR uzorak sa hibridnim punilom oznake Čađ/Sil 3 35/15).



Slika 4.28. Zavisnost derivativnog reverzibilnog toplotnog kapaciteta od temperature za različite vrste stirenbutadienskih hibridnih nanokompozita, u temperaturnom opsegu od -80 °C do -70 °C.

Tabela 4.8. MDSC svojstva i deformaciona/relaksaciona energija pri temperaturi prelaska u staklasto stanje (oko -42 °C) nanokompozita na osnovu stirenbutadienskih kaučuka i hibridnog punila (dobijenog kombinacijom dva ojačavajuća punila (čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima).

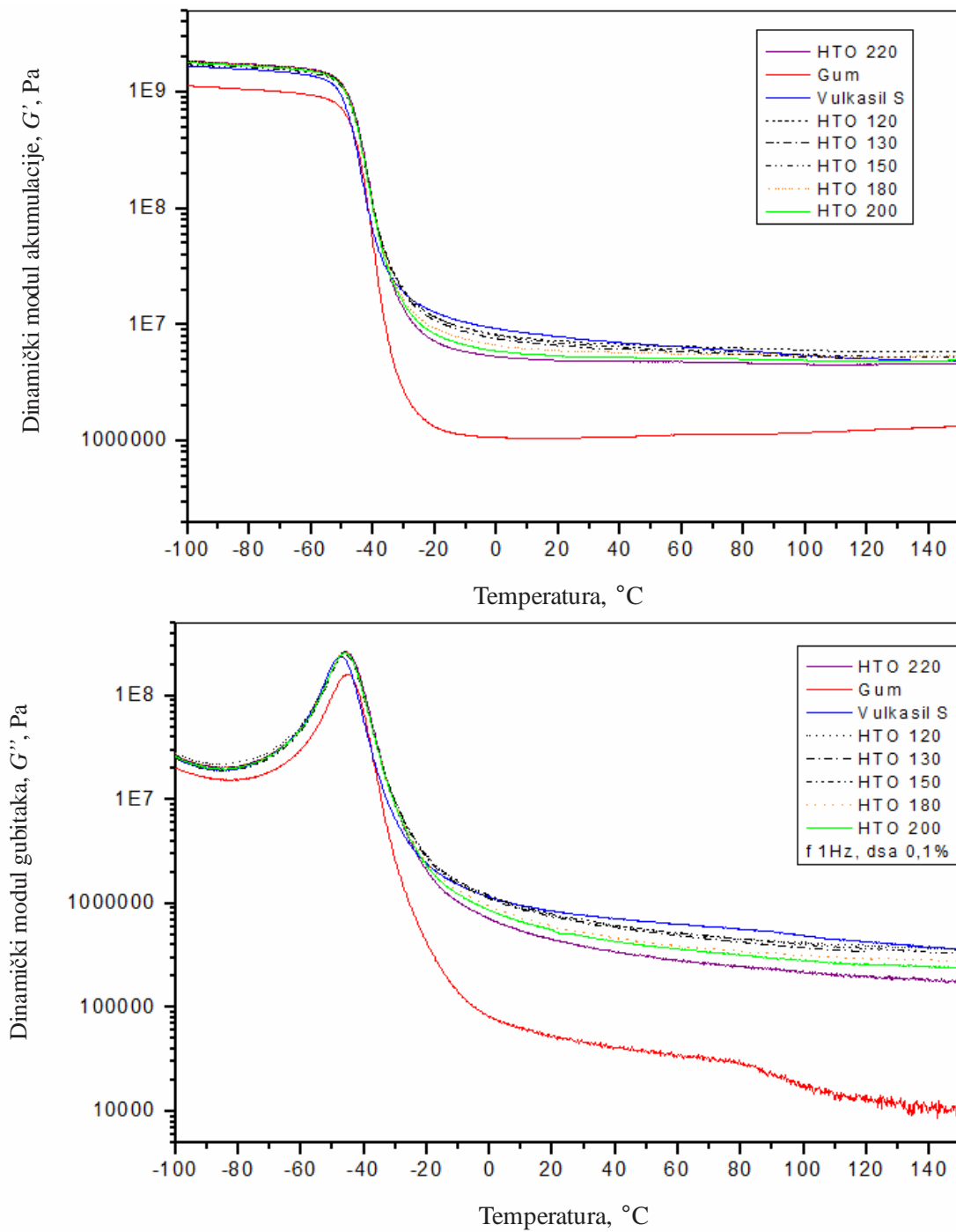
Hibridna punila, phr	Čađ/Sil 3 50/00	Čađ/Sil 3 35/15	Čađ/Sil 3 25/25	Čađ/Sil 3 15/35	Čađ/Sil 3 0/50
rev C_p , J/(g°C)	0,669	0,7195	0,503	0,594	0,537
T_g , °C	-42,34	-42,65	-42,34	-41,71	-42,97
Temperaturni opseg prelaska u staklasto stanje, °C	-49,37 do -29,59	-49,37 do -32,66	-48,36 do -34,54	-47,59 do -34,38	-47,81 do -35,76
ΔT , °C	19,78	16,71	13,32	13,21	12,05
ρ , g/cm ³	1,1363	1,1396	1,1418	1,1440	1,1475
Deformaciona (relaksaciona) energija $W = \Delta T \rho C_p$, J/cm ³	13,25	13,69	7,65	8,98	7,42

4.1.7. Analiza dinamičko-mehaničkih svojstava SBR elastomera i njihovih nanokompozita na osnovu različitih punila

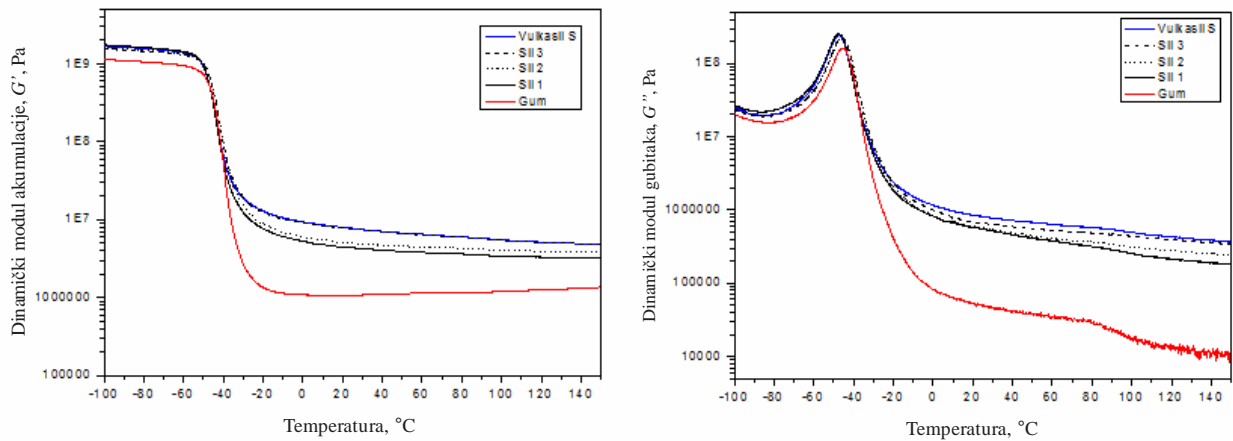
Dinamičko-mehanička spektroskopija (DMA) je primenjena za analizu nelinearnog viskoelastičnog ponašanja ojačanih sistema elastomer-punilo jer je poznato da je otpornost na trošenje punjene gume suštinski određena sa polimer-punilo interakcijama. Za punila koja imaju sličnu morfologiju, porast interakcija polimer-punilo ili povećanje fizičke adsorpcije polimernih lanaca na površini punila ili stvaranja hemijskih veza između punila i polimera, je suštinsko za povećanje trajnosti materijala. Dinamička svojstva SBR nanokompozita ojačanih nanočesticama silicijum(IV)oksida i hibridnim punilom (smesom čađi i SiO₂ punila) su veoma značajna automobilske pneumatike, jer ova punila značajno utiču na disipaciju energije tokom vožnje i temperatura gume na putu, od čega zavise i potrošnja benzina, kao i njihov uticaj na životnu sredinu.

U cilju određivanja optimalnih parametara silicijum(IV)oksida kao funkcionalnog materijala u proizvodnji ekoloških „zelenih pneumatika“, proučavan je uticaj površinske aktivnosti punila na histerezis ili tangens gubitaka elastomera ojačanih ovim punilima.

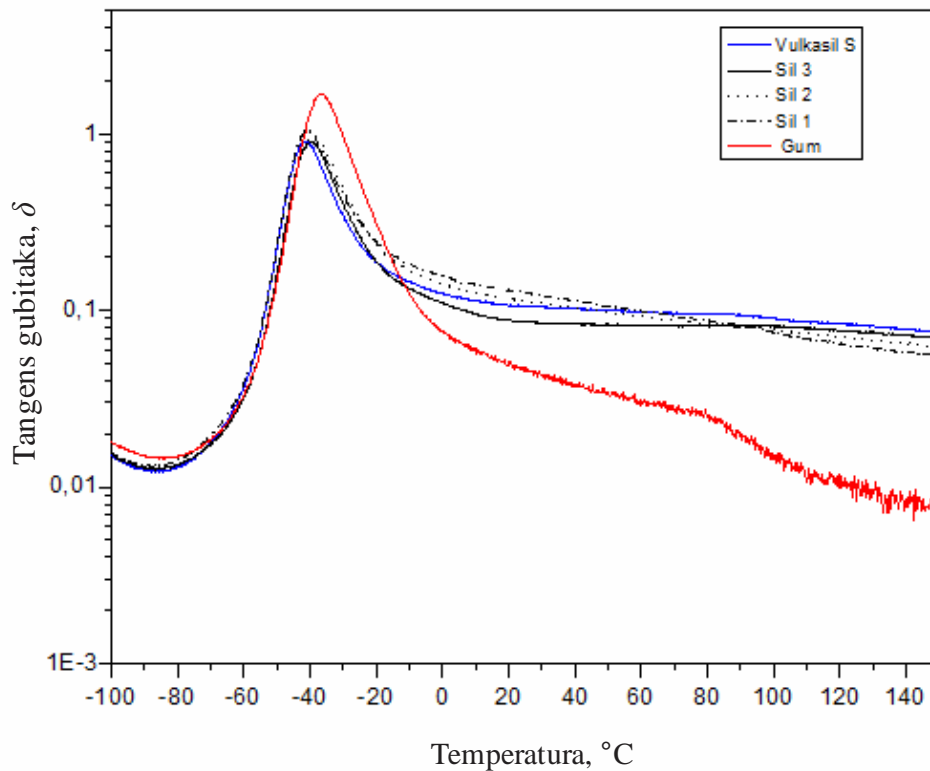
Na slikama 4.29a. i 4.29b. su prikazani uticaji udela silicijum(IV)oksida na modul akumulacije G' , kao i na modul gubitaka G'' odabranih modelnih materijala za protektor automobilske gume sa HTO punilima, pri frekvenciji od 1 Hz i deformaciji od 0,1%. Zavisnost dinamičkog modula akumulacije, dinamičkog modula gubitaka i mehaničkog faktor gubitaka za SBR 1500 (gum) i njihove nanokompozite sa česticama silicijum(IV)oksidom serije Sil i kontrolnog Vulkasila S su dati na slikama 4.30a., 4.30b i 4.31. U tabelama 4.9. i 4.10. su sumirani podaci o uticaju ojačavajućih punila SiO₂ na modul akumulacije, modul gubitaka, kao i tangens gubitaka, koji su određeni na karakterističnim temperaturama registrovanim na DMA krivama.



Slika 4.29. a) Dinamički modul akumulacije i b) dinamički modul gubitaka dobijenih nanokompozitnih elastomera na osnovu SBR1500 i hidrotermički tretiranog silicijum(IV)oksida, pri frekvenciji od 1Hz i deformaciji od 0,1%.



Slika 4.30. a) Dinamički modul akumulacije i b) dinamički modul gubitaka za SBR elastomer bez punila i za SBR sa nanočesticama silicijum(IV)oksida serije Sil i kontrolnog Vulkasila S.



Slika 4.31. Tangens gubitaka za nepunjeni elastomer SBR1500 (gum) i nanokompozite sa česticama silicijum(IV)oksida serije Sil i kontrolnog Vulkasila S.

Tabela 4.9. Dinamički moduli akumulacije iz podataka u funkciji od temperature, očitani sa DMA krivih modula akumulacije SBR nanokompozita.

Oznaka SBR uzorka	$G'_{(-120\text{ }^{\circ}\text{C})}$, MPa	$G'_{(T_g)}$, MPa	T_g , $^{\circ}\text{C}$	G'_{inf} , MPa	$G'_{(-20\text{ }^{\circ}\text{C})}$, MPa	$G'_{(30\text{ }^{\circ}\text{C})}$, MPa
SBR 1500 (Gum)	3056	1189	-36±1		11,7	5,4
VS	3523	1539	-37±1		80,3	20,6
Sil 2	7176	4457	-38±1		142	53,8
Sil 3	7007	3764	-38±1		139	53,0
To 660	1917	1419	-40±1		39,1	16,1
Hto 200	10879	5316	-38±1		199	89,2

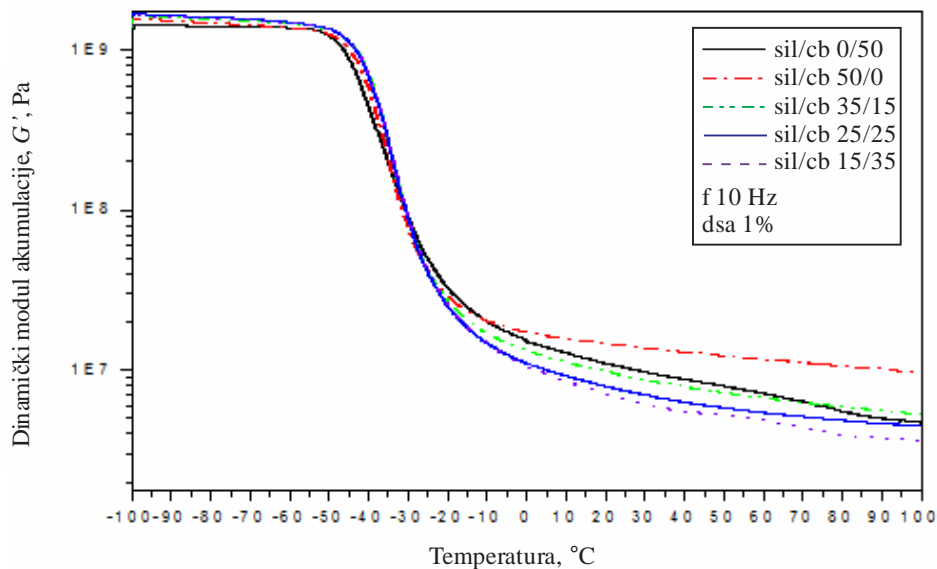
Tabela 4.10. Temperature prelaska u staklasto stanje, kao i visina modula gubitaka i mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ pri T_g , na -5 $^{\circ}\text{C}$ i na 50 $^{\circ}\text{C}$, za materijale dobijene na osnovu SBR 1500, bez punila (gum) i sa modifikovanim nanočesticama silicijum(IV)oksida.

	$G''_{(-120\text{ }^{\circ}\text{C})}$, MPa	G''_{max} , MPa	$T_{gG''_{\text{max}}}$, $^{\circ}\text{C}$	$\tan \delta_{T_g}$	$T_{g \tan \delta}$	$\tan \delta_{-5\text{ }^{\circ}\text{C}}$	$\tan \delta_{50\text{ }^{\circ}\text{C}}$
SBR 1500 (Gum)	80,3	494,4	-34,6±1	1,444	-27,2±1	0,3059	0,0423
VS	107,4	475	-34,2±1	0,673	-28,2±1	0,1662	0,1468
Sil 1	28,2	252,2	-47,5±1	1,0470	-40,5±1	0,1680	0,1059
Sil 2	177,9	1110	-34,3±1	0,804	-28,3±1	0,185	0,093
Sil 3	204	1056	-35,0±1	0,7497	-28,5±1	0,184	0,0976
TO 660	126	347	-37,0±1	0,809	-31,8±1	0,1667	0,0727
HTO 200	244,5	1773	-35,6±1	0,8205	-30±1	0,1950	0,0703

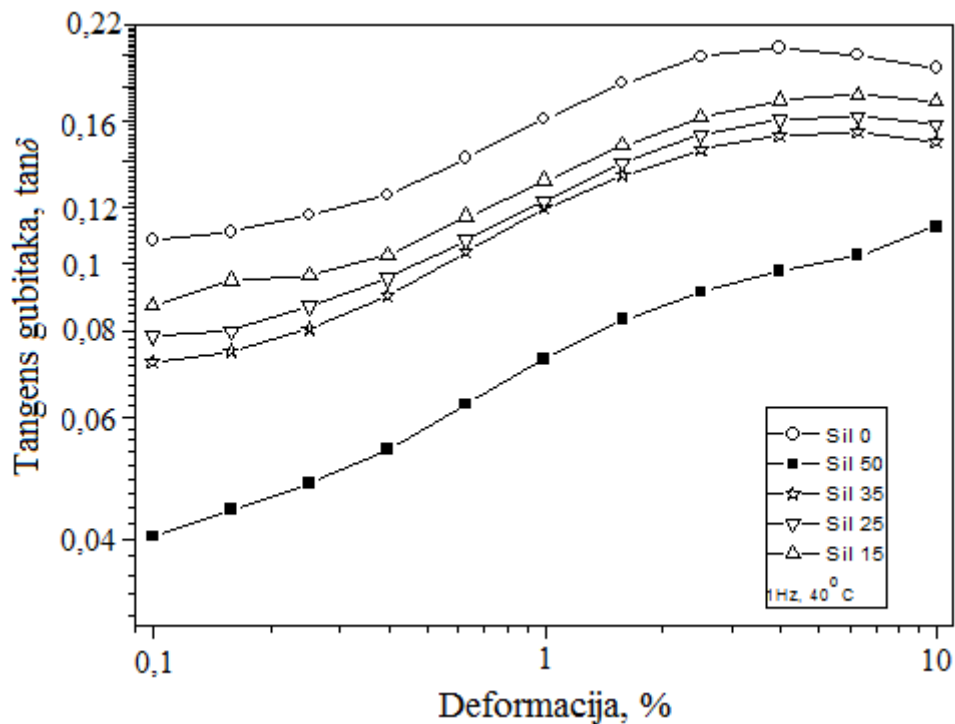
Na osnovu slika 4.29-4.31. uočeno je nekoliko karakterističnih oblasti na DMA krivama SBR nanokompozita. U temperaturnom opsegu od -100 do -50 $^{\circ}\text{C}$, registrovana je oblast karakteristična za okludovani polimer, gde se javlja hidrodinamički uticaj i staklasto stanje elastomerne matrice. Pad krive modula akumulacije je povezan se oblašću prelaska u staklasto stanje, gde dolazi do skupljanja/smicanja. Utvrđeno je da prisustvo punila nema uticaj na T_g vrednost pri nižim temperaturama. Razlika u vrednostima temperature prelaska u staklasto stanje primenom MDSC i DMA metode se može objasniti različitom osetljivošću

pokretljivosti segmenata mreže, izazvane različitim uslovima ove dve metode. U temperaturnom opsegu od -30 do -10 °C javlja se tzv. "Payne" efekat, tj. razaranje i reformisanje agregata. U poslednjem temperaturnom području, odigrava se trajno razaranje agregata. Gumasti plato, registrovan na krivama modula akumulacije, se odnosi na M_c između premošćenja u umreženom elastomeru ili prepletaja, a u ojačanim elastomerima zavisi i od hidrodinamičkog uticaja ojačavajućeg punila, uticaja vezanog elastomera i interakcije punilo-punilo, tzv. trodimenzionalne mreže punila u elastomernoj matrici ili stanja agregacije/aglomeracije. DMA rezultati, prikazani na slikama 4.29. i 4.30., ukazuju da SBR elastomer ojačan kontrolnim punilom silicijum(IV)oksida (Vulkasilom S), pokazuje najveću čvrstoću materijala pri malim deformacijama i niskim temperaturama, što je i očekivano jer ovo punilo ima najveću vrednost specifične površine.

Na slici 4.32. data je zavisnost dinamičkog modula akumulacije od temperature za SBR nanokompozite ojačane hibridnim punilom (kombinacijom čađi N220 i Sil 3, u različitim masenim odnosima), pri frekvenciji od 10Hz, i deformaciji od 1%. Takođe, izvršeno je ispitivanje uticaja strukurnih i površinskih karakteristika punila na obrazovanje mreže silicijum(IV)oksida u elastomeru na osnovu stiren butadienskog kaučuka i ponašanje ove mreže pri malim amplitudama deformacija. Zavisnost tangensa gubitaka od deformacije (od 0,1 do 10%) za seriju SBR kompozita sa hibridnim punilom, pri frekvenciji od 1Hz i temperaturi od 40 °C, je prikazana na slici 4.33.



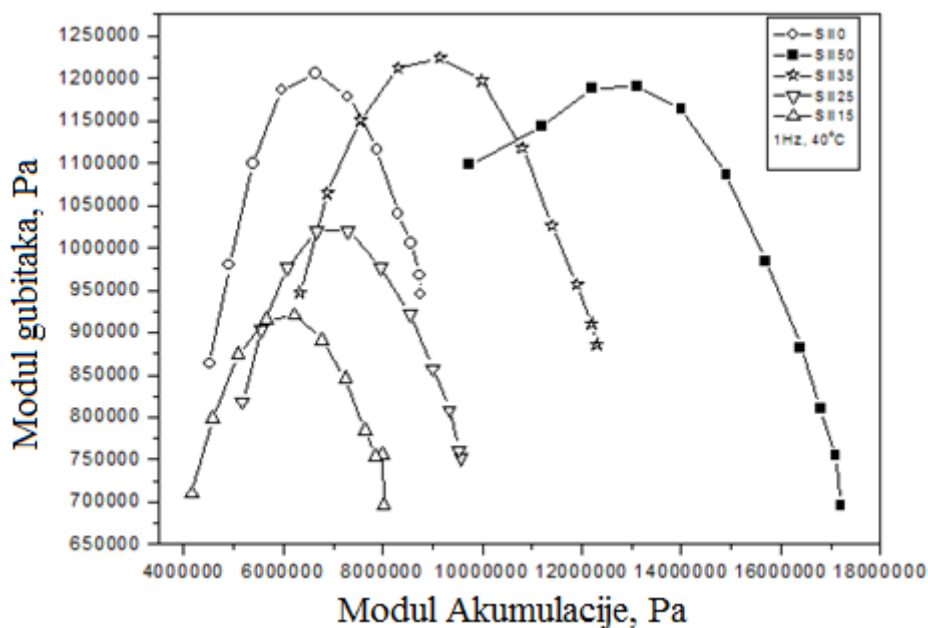
Slika 4.32. zavisnost dinamičkog modula akumulacije od temperature za elastomere na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i hibridnog punila (dobijenog kombinacijom čađi N220 i Sil 3, u različitim masenim udelima), pri frekvenciji od 10 Hz, i deformaciji od 10%.



Slika 4.33. Zavisnost tangensa gubitaka od deformacije (od 0,1 do 10%) za elastomere na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i hibridnog punila (dobijenog kombinacijom čađi N220 i Sil 3, u različitim masenim udelima), pri frekvenciji od 1 Hz i temperaturi od 30 °C.

Na osnovu slike 4.33. može se uočiti da se povećanjem deformacije, povećava i maksimalna visina tangensa gubitaka. Kritična amplituda deformacije, posle kojih se razara mreža punila, je za SBR ojačan samo sa česticama čađi određena pri 5% deformacija. Porast udela Sil 3 dovodi do povećanja trajne deformacije, čija kritična amplituda za uzorak koji sadrži samo čestice Sil 3 (bez čađi) ima maksimalnu vrednost od 10%.

Na osnovu podataka o vrednostima G' i G'' , na slici 4.34. je prikazana univerzalna empirijska zavisnost između modula gubitaka i ukupnog kapaciteta mreže punila ($G'' = k \Delta G'$).



Slika 4.34. Cole-Cole dijagram SBR nanokompozita ojačanih hibridnim punilom (kombinacijom aktivne čađi N220 i Sil 3, pri različitim masenim delovima).

Na osnovu dobijenih DMT rezultata, potvrđen je uticaj prisustva punila na $\tan \delta$, koji se odnosi na količinu izgubljene energije pri deformacijama i zagrevanju elastomernih materijala. Sa dinamičke (viskoelastične) tačke gledišta, dobijeni su hibridni nanokompoziti koji ispunjavaju zahteve visoko postavljenih kriterijuma u industriji pneumatika. Ti kriterijumi se odnose na nisku vrednost $\tan \delta$ na temperaturama između 40 i 80 °C, radi smanjenja otpora pri kotrljanju i uštede u potrošnji goriva, uz istovremeno visoki histerezis pri malim temperaturama (od -20 do 0 °C), u cilju postizanja visoke otpornosti na klizanje na ledu i mokrom kolovozu. Naročito je značajno da dodatak punila utiče na povećanje vrednosti $\tan \delta$ u odnosu na komercijalni Vulkasil S u prelaznoj zoni, i na smanjenje $\tan \delta$ u oblasti gumastog platoa, što je veoma značajno pri projektovanju svojstava pneumatika. Takođe, uočeno je da SBR ojačan punilom oznake TO660 ima nižu vrednost tangensa gubitaka u odnosu na druga punila pri višim temperaturama, ali je obrnut trend uočen pri nižim temperaturama. Najoptimalniji histerezis poseduje nemodifikovana guma (SBR 1500), ali se ne može koristiti bez modifikacije punila iz praktičnih razloga. Takođe, može se zaključiti da hidrotermalni tretman povećava, a termički tretman nanočestica silicijum(IV)oksida smanjuje vrednosti dinamičkog modula gubitaka i dinamičkog modula akumulacije u poređenju sa istim parametrima za SBR koji sadrži kontrolno punilo Vulkasil S.

4.1.8. Mehanička svojstva SBR elastomera sa hibridnim punilom

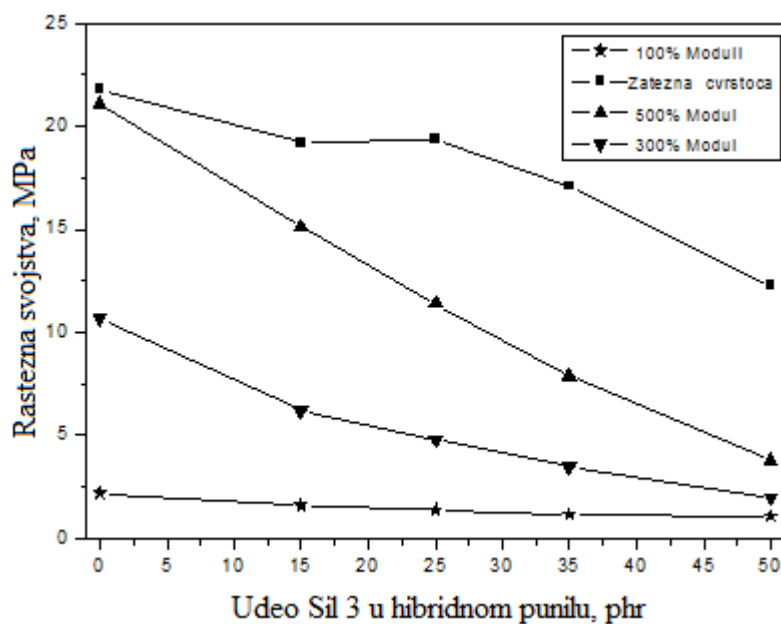
U tabeli 4.11. sumirana su mehanička svojstva SBR hibridnih nanokompozita, nakon njihovog ispitivanja primenom više metoda.

Tabela 4.11. Mehanička svojstva SBR nanokompozita ojačanih hibridnim punilom.

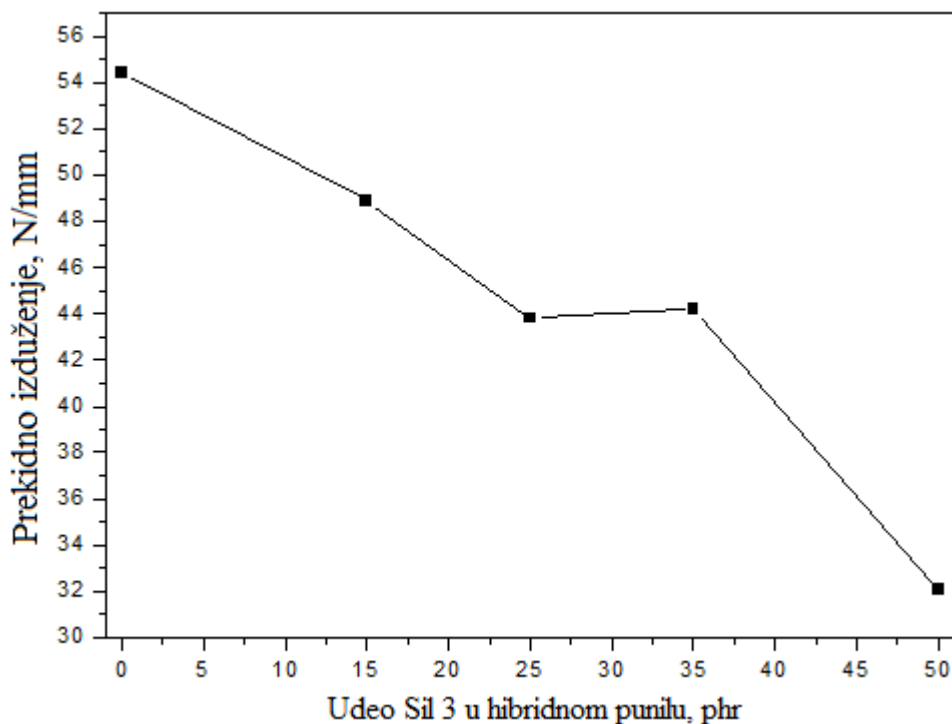
Hibridna punilo, phr	Čađ/Sil 3 50/0, phr	Čađ/Sil 3 35/15	Čađ/Sil 3 25/25	Čađ/Sil 3 15/35	Čađ/Sil 3 0/50
M100, MPa	2,2	1,6	1,4	1,2	1,1
M300, MPa	10,7	6,2	4,8	3,5	2,0
M500, MPa	21,1	15,1	11,4	7,9	3,8
Zatezna čvrstoća, MPa	21,8	19,2	19,4	17,1	12,3
Prekidno izduženje, %	505	575	659	711	744
Strukturna čvrstoća, N/mm	54,4	48,9	43,8	44,2	32,1
Tvrdoća, HShA	65	61	62	64,0	68
Kompresioni set, %	17,4	23,3	23,9	39,5	43,9
Gubitak abrazijom, mm ³	91,1	112,8	144,9	153,9	136,5
Odbojna elastičnost, %	19,8	17,4	16,9	19,1	17,8

Na osnovu dobijenih vrednosti za mehaničke karakteristike date u tabeli 4.11., može se uočiti da je SBR koji sadrži najveću koncentraciju čađi (uzorak čađ/Sil 3 50/0) ima najveću zateznu čvrstoću koja iznosi 21,8 MPa. U suprotnom, prisustvo većeg phr Sil 3 u hibridnom punilu utiče na smanjenje vrednosti zatezne čvrstoće, i uzorak koji ne sadrži čađ ima najmanju vrednost zatezne čvrstoće (12,3 MPa). Modifikacija SBR elastomera hibridnim punilom koji predstavlja smešu čestica čađi N220 i čestica Sil 3, pri različitim phr masenim odnosima ne utiče značajno na tvrdoću (za sve uzorke iznosi oko 65 ± 3 HShA).

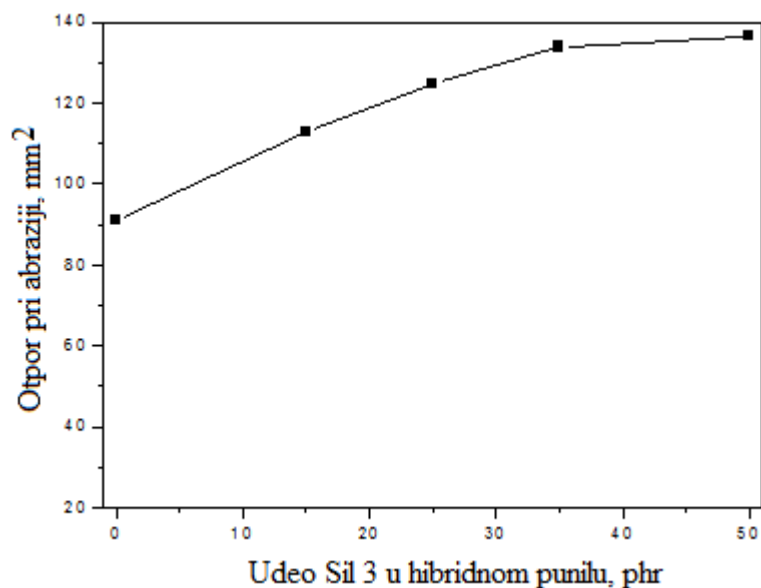
Na slikama 4.35.-4.37. date su zavisnosti rasteznih svojstava, prekidnog izduženja i otpornosti na abraziju SBR hibridnih nanokompozita od masenog odnosa Sil 3 u hibridnom punilu (smeši aktivne čađi tipa N220 i Sil 3 čestica), pri različitim vrednostima deformacije (100, 300 i 500 %).



Slika 4.35. Zavisnost rasteznih svojstava SBR nanokompozita sa hibridnim punilom u zavisnosti od udela Sil 3 u hibridnom punilu, pri razlicitim vrednostima deformacije (100, 300 i 500 %).



Slika 4.36. Zavisnost prekidnog izduzenja elastomernih nanokompozita na osnovu SBR od sadržaja Sil 3 (u phr) u hibridnom punilu.



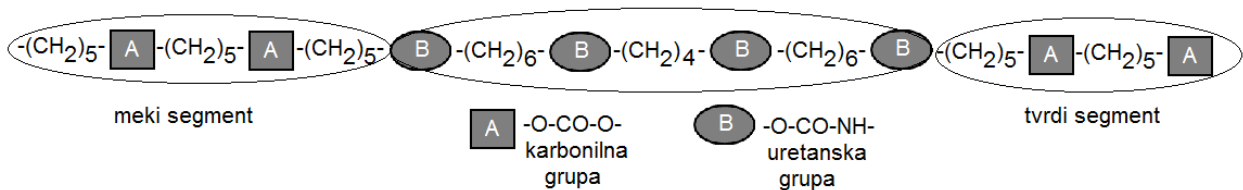
Slika 4.37. Zavisnost otpora pri abraziji elastomernih nanokompozita na osnovu SBR od sadržaja Sil 3 (u phr) u hibridnom punilu.

Na osnovu slike 4.35. može se uočiti da se pri malim modulima deformacije (100%), vrednost rasteznog svojstva polako ne opada nagla sa porastom udela silicijum(IV)oksida u hibridnom punilu sa česticama čađi i Sil 3. Pri deformaciji od 500 %, rastezna svojstva drastično opadaju pri povećanju udela Sil 3 u smesi sa aktivnom čađi tipa N220. Najveću otpornost na abraziju (54,5 N/mm) poseduje elastomerni nanokompozit koji sadrži samo čestice čađi (uzorak oznake čađ/Sil 3 50/0). Smanjenjem udela phr u hibridnom punilu, otpornost na abraziju opada, i njena vrednost za SBR uzorak koji ne sadrži čađ (uzorak oznake čađ/Sil 3 0/50) je značajno manja (32 N/mm).

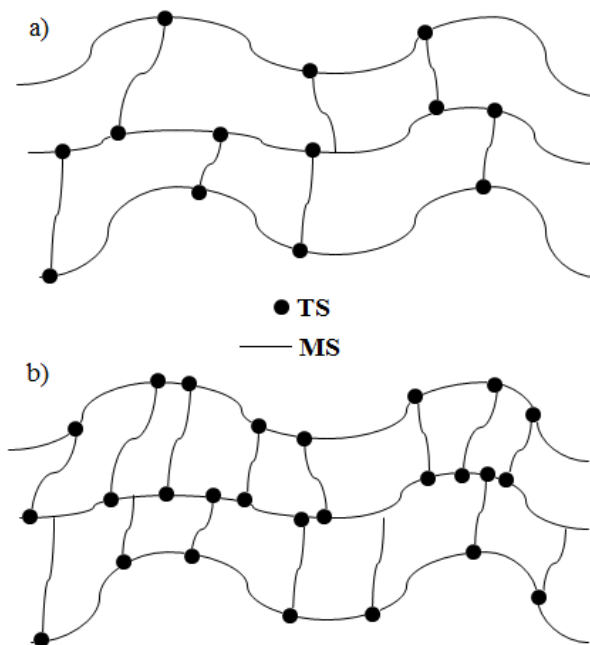
4.2. Analiza svojstava termoplastičnih segmentiranih poliuretanskih elastomera na osnovu polikarbonatnih diola

4.2.1. Struktura termoplastičnih alifatičnih poliuretanskih elastomera

Termoplastični poliuretani su segmentirani elastomeri čija se struktura sastoji od nasumično raspodeljenih mekih i tvrdih segmenata, koji zahvaljujući termodinamičkoj nekompatibilnosti dele materijal na dve faze (slika 4.38). U sintetisanim uzorcima, meki segmenti omogućavaju dobru elastičnost materijala i obrazuju amorfnu fazu sa niskom temperaturom prelaska u staklasto stanje, T_g [109]. Meka faza potiče od poliolske komponente (polikarbonatnog diola tipa 5652 ili 4672 koji se razlikuju po ponavljajućim jedinicama), a tvrde segmente, koji su podložni kristalizaciji, čine diizocijanatna komponenta i produživač lanca (heksametilen-diizocijanat i 1,4-butan diol). U zavisnosti od udela tvrdih segmenata, očekuje se da mogu nastati dve strukture poliuretana sa fizičkim čvorovima umreženja. Kada je udeo tvrdih segmenata manji od 50 mas. % (slika 4.39a.), oni se ponašaju kao čvorovi fizičkog umreženja raspoređeni u matrici sačinjenoj od mekih segmenata [65], i mogu da aglomerišu u oblasti (domene) i ojačavaju meku matricu, time poboljšavajući mehanička svojstva poliuretanskih elastomera [67]. Nasuprot tome, kod poliuretana čija struktura sadrži manji udeo mekih segmenata MS, pretpostavlja se da je prisutan veći broj čvorova mreže (slika 4.39b).

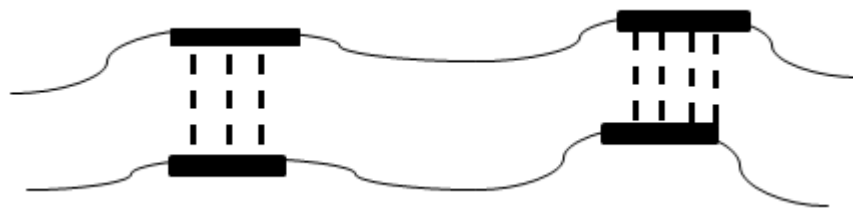


Slika 4.38. Šematski prikaz strukture dobijenih segmentiranih poliuretanskih elastomernih materijala.



Slika 4.39. Šematski prikaz strukture termoplastičnih segmentiranih poliuretana sa: a) velikim i b) malim udelom mekih segmenata (MS).

U strukturi termoplastičnih poliuretana dobijenih primenom polikarbonatnog diola (slika 4.40.) se javljaju dve vrste vodoničnih veza: primarne (unutar tvrdih) i sekundarne (između mekih i tvrdih segmenata). Sekundarne vodonične veze, nastale između $-NH$ iz uretanke veze i karbonata iz karbonilne grupe u lancu makrodiola su takođe veoma značajne.



Slika 4.40. Šematski prikaz vodoničnih veza u strukturi poliuretanski elastomera na osnovu polikarbonatnog diola.

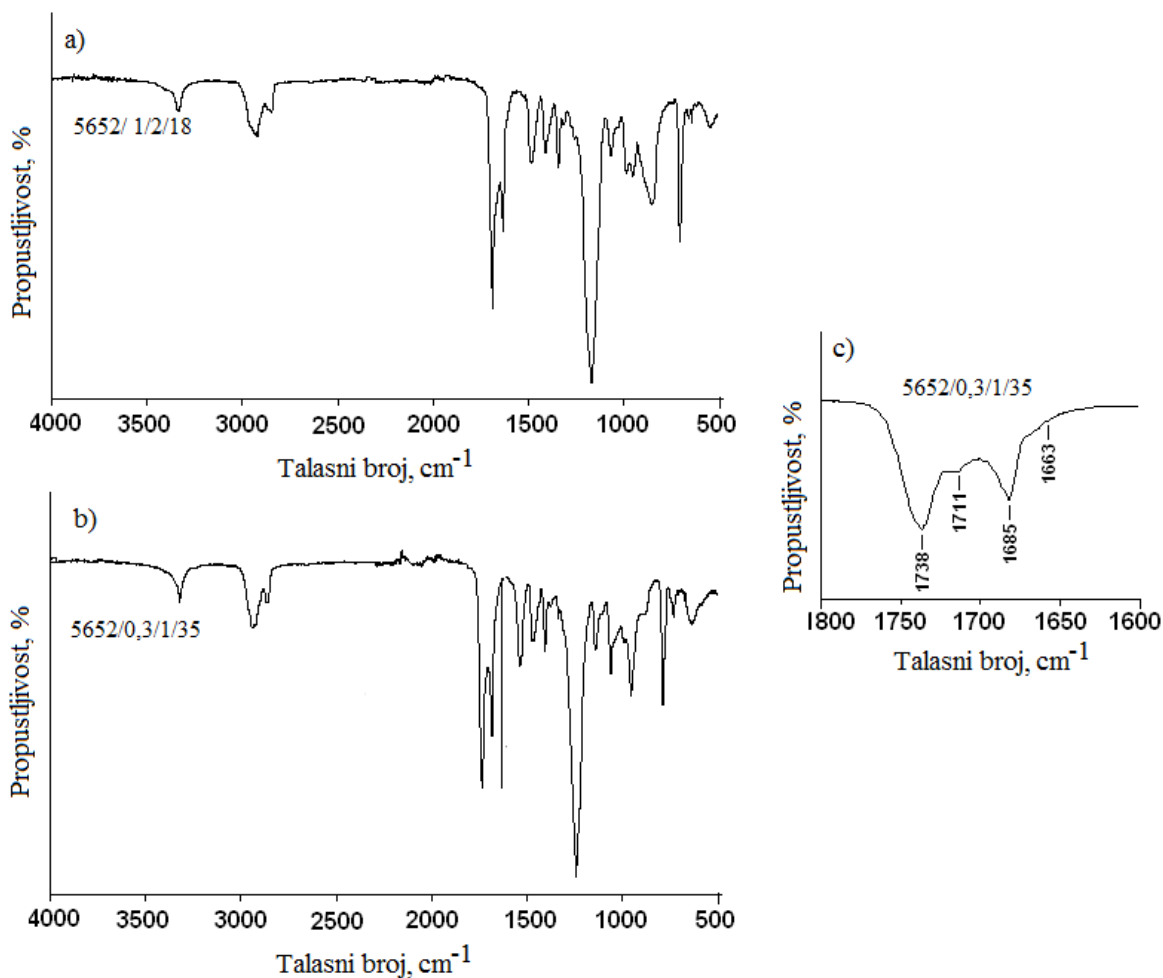
Ukoliko se javlja dodatno obrazovanje vodoničnih veza (sekundarnih), koje zavisi od strukture mekih i tvrdih segmenata, veliki stepen faznog razdvajanja (*SFR*) se može očekivati u strukturi poliuretanskih elastomera i njihovih nanokompozita. Ipak mešanje dveju faza zavisi i od drugih činilaca, kao što je odnos tvrdih i mekih segmenata, njihove termodinamičke nekompatibilnosti i kristalnosti tvrdih oblasti.

4.2.2. Analiza hemijske strukture segmentiranih poliuretanskih elastomera na osnovu polikarbonatnog diola i njihovih nanokompozita primenom FTIR metode

Na slikama 4.41a. i 4.41b. su dati tipični infracrveni spektri segmentiranih poliuretanskih elastomera na osnovu polikarbonatnog diola sa različitim udelom tvrdih segmenata (18 i 35 mas. % redom). Pikovi koji se javljaju na nižim vrednostima talasnih brojeva od 1200 cm^{-1} nisu značajni za tumačenje hemijske strukture ispitivanih materijala.

Na osnovu FTIR spektara posmatranih uzoraka poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom različitih polikarbonatnih diola, ustanovljeno je da su na, talasnom broju oko 3312 cm^{-1} , u hemijskoj strukturi mreža prisutne NH slobodne veze iz amida. Sa povećanjem udela tvrdih segmenata sa 18 mas. % na 35 mas. %, povećava se jačina pomenutog pika, koji odgovara vodoničnoj vezi u NH grupama. Na osnovu toga može se pretpostaviti da tvrdi segmenti izgrađeni od više jedinica HMDI i 1,4-BD smanjuju interakciju na granici mekih i tvrdih segmenata i utiču na povećanje razdvajanja faza. Zbog tog razloga, poliuretanski elastomer sa najvećim udelom tvrdih segmenata (35 mas. %) pokazuje veoma uređenu strukturu zahvaljujući ugrađenim dugim lancima tvrdih segmenata.

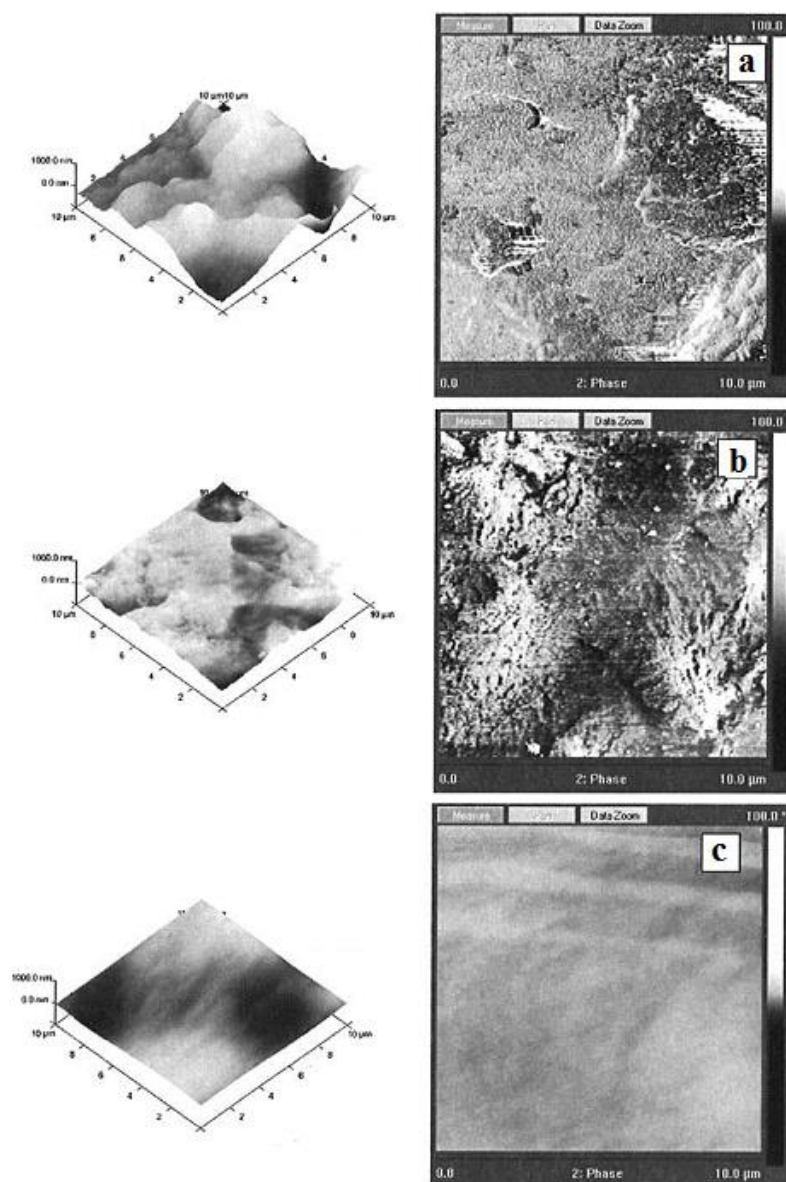
Takođe, javlja se i pik na oko 2917 cm^{-1} , karakterističan za CH vibracije. Na talasnom broju od 1738 cm^{-1} prisutna je CONH amidna I grupa, a između 1685 cm^{-1} i 1800 cm^{-1} se javlja apsorpcija karbonilne grupe. Pik karakterističan za CN amidnu II grupu se javlja na talasnoj broju od 1532 cm^{-1} , i površina ovog pika raste sa povećanjem udela tvrdih segmenata [110]. CN amidna III grupa se javlja na 1239 cm^{-1} i pik je primetno velik u odnosu na pikove karakteristične za CN amidne I i CN amidne II grupe [68].



Slika 4.41. FTIR spektri uzoraka poliuretanskih elastomera dobijenih na osnovu polikarbonatnog diola 5652 diola sa različitim udelima tvrdih segmenata, oznaka: a) 5652/ 1/2/18 b) 5652/0,3/1/35 i c) karbonilne grupe uzorke oznake 5652/0,3/1/35.

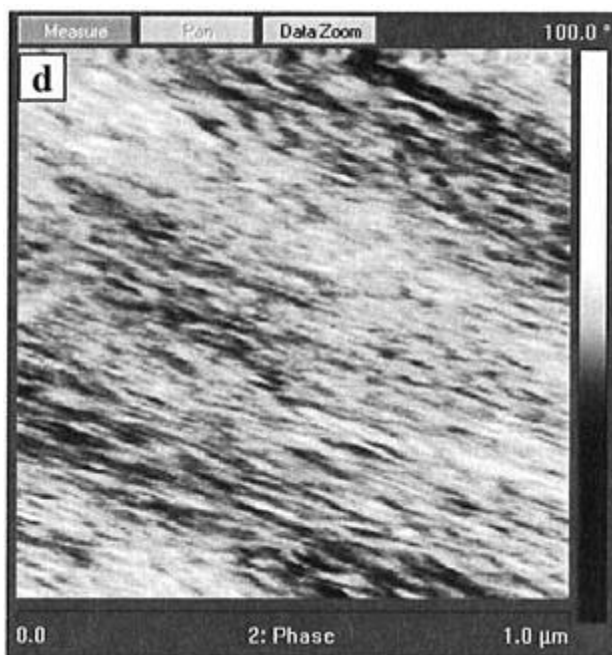
4.2.3. Analiza morfologije poliuretanskih elastomera i nanokompozita primenom mikroskopije atomskih sila

Mirkoskopija atomskih sila (AFM) je primenjena za ispitivanje morfologije poliuretanskih elastomernih materijala na osnovu alifatičnog polikarbonatnog diola oznake 5652 i njihovih nanokompozita dobijenih dodatkom bentonita. Na slici 4.42 su prikazane 3D i 2D AFM mikrografi površine poliuretanskih elastomera sa različitim udelima tvrdih segmenata.



Slika 4.42. 3D i 2D AFM mikrografi površine poliuretanskih uzoraka sa različitim udelima tvrdih segmenata: 35 mas. % (uzorak oznake 5652/0,3/0/35); 19 mas. % (uzorak oznake 5652/1/0/19) i 8 mas. % (uzorak oznake 5652/1/0/8).

Na slici 4.43. je dat 2D AFM snimak površine poliuretana koji sadrži 2 mas. % bentonita. Poređenjem faznih AFM snimaka ispitivanih poliuretanskih elastomera, može se uočiti sličan obrazac površine jer su dobijeni primenom istog alifatičnog polikarbonatnog diola (5652). Uzorke sa većim udelom tvrdih segmenata i većim stepenom razdvajanja faza odlikuje veća hrapavost u odnosu na poliuretanski elastomer sa manjim udelom tvrdih segmenata.



Slika 4.43. 2D AFM mikrograf površine poliuretanskog elastomera na osnovu polikarbonatnog diola sa 2 mas. % bentonita (udeo tvrdih segmenata iznosi 19 mas. %, uzorak oznake 5652/1/2/19).

Primenjujući metodu mikroskopije atomskih sila, dobijeni su podaci o morfologiji ispitivanih poliuretanskih elastomera na osnovu polikarbonatnog diola (ukupna ispitivana površina uzorka, standardna devijacija za ispitivanu površinu (R_q), visina tvrdih segmenata određena na centru ispitivane površine uzorka (R_a) i faktor hrapavosti (R_{maks}), i dati su u tabeli 4.12 [46].

Na osnovu podataka iz tabele 4.12., može se uočiti da povećanje udela tvrdih segmenata utiče na povećanje morfoloških parametara površine, koji imaju najveću vrednost za poliuretanski uzorak koji sadrži 2 mas. % bentonita.

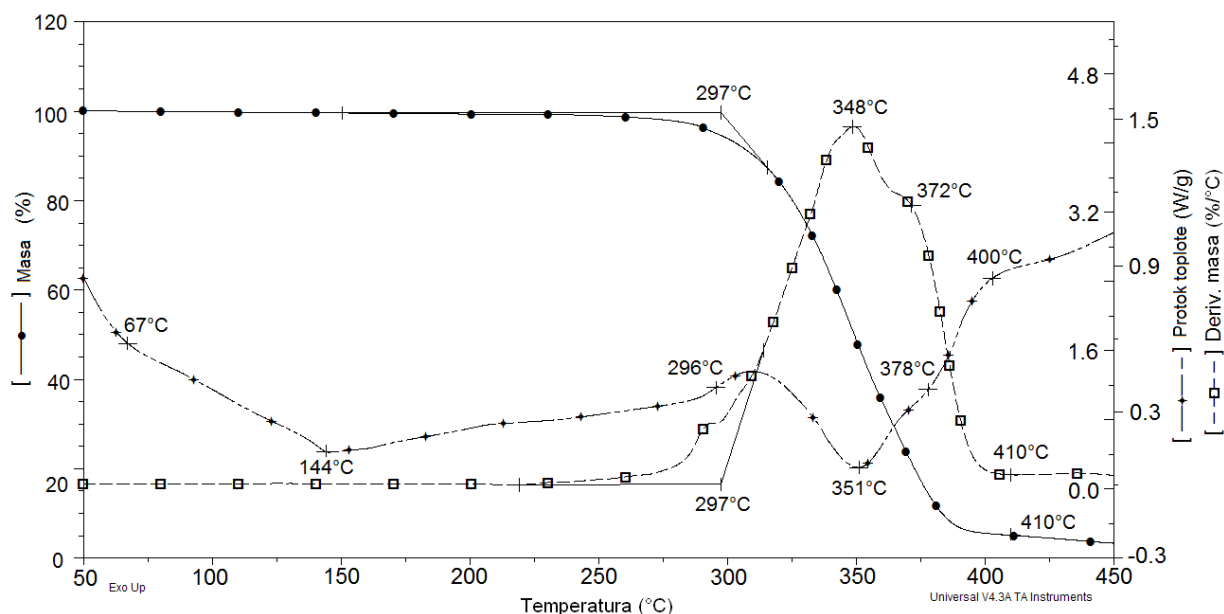
Tabela 4.12. Karakteristike površine neojačanih poliuretana, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka 5652, određene pomoću AFM metode.

Oznaka poliuretanskog elastomera	Ukupna ispitivana površina uzorka, μm^2	R_q , nm	R_a , nm	R_{max} , nm
5652/1/0/8	100	52	46	235
uzorak oznake 5652/1/0/19	103	80	63	564
uzorak oznake 5652/1/2/19	108	140	115	868
5652/0,3/0/35	122	354	260	2141

4.2.4. Analiza termičke stabilnosti i dekompozicije poliuretanskih materijala dobijenih na osnovu ploikarbonatnih diola

Proces dekompozicije poliuretanskih materijala je veoma složen [100,110,111], i u cilju praćenja uticaja udela tvrdih segmenata na toplotna svojstva i toplotnu postojanost poliuretanskih hibridnih materijala, primenjena je istovremena termogravimetrijska i diferencijalno skenirajuća kalorimetrijska analiza (TG-DSC). Takođe, prikazani su, postupno, koraci moguće primene SDT analize za utvrđivanje udela tvrdih segmenata u strukturi poliuretanskih elastomera, kao i sadržaja nastalih uretanskih grupa.

Kao primer praćenja istovremenih procesa promene u strukturi, kao i dekompozicije poliuretanskih elastomera, na slici 4.44. su date istovremene TG/DTG i odgovarajuće DSC krive za neojačan poliretan strukturiran na osnovu polikarbonatnog diola oznake 5652, čiji udeo tvrdih segmenata iznosi 27 mas. %.

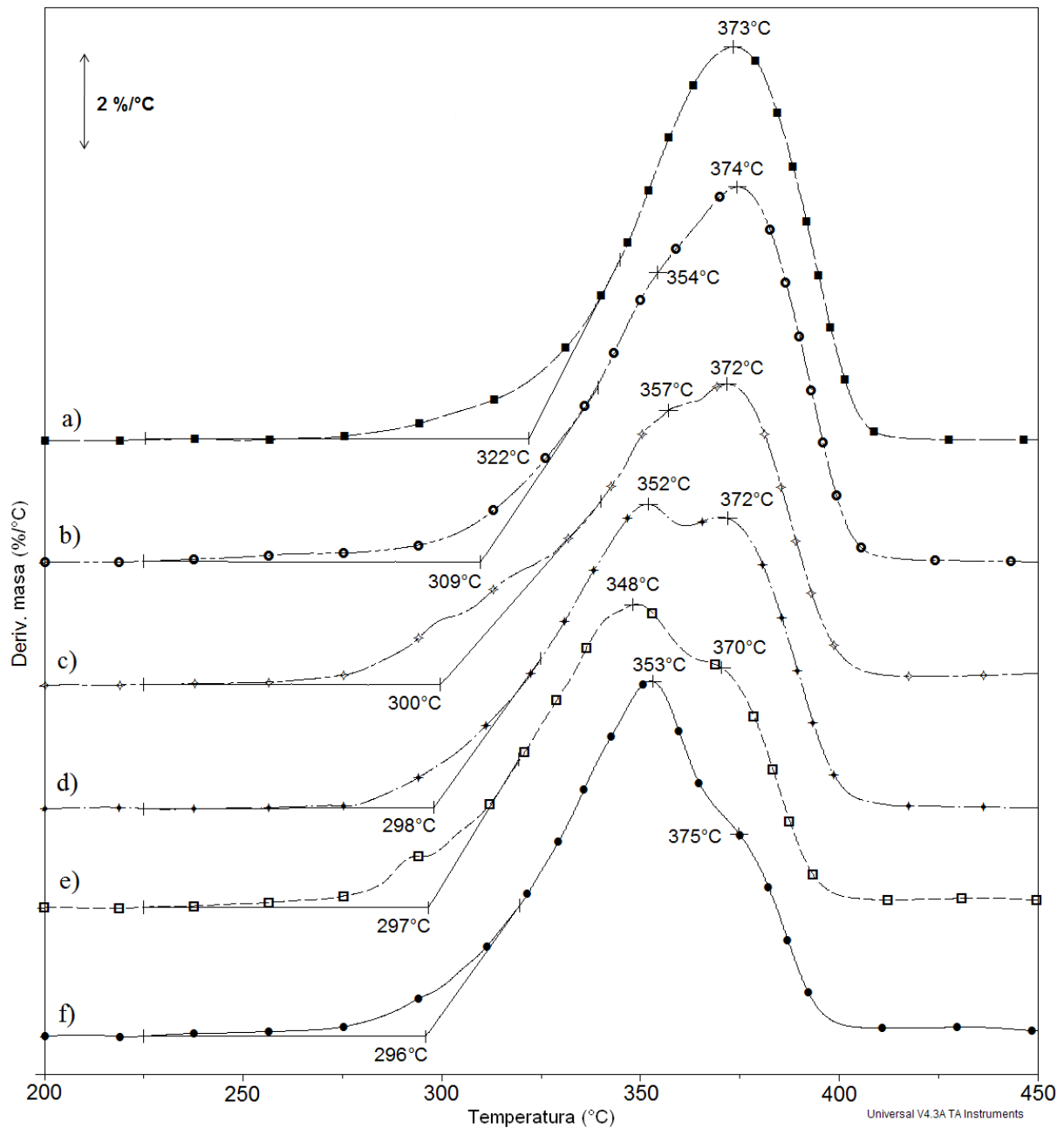


Slika 4.44. Istovremene TG/DTG i odgovarajuće DSC krive nemođifikovanog poliuretanskog elastomera strukturiranog na osnovu 5652 polikarbonatnog diola (uzorak oznake 5652/ 0,5/0/27). Brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min.

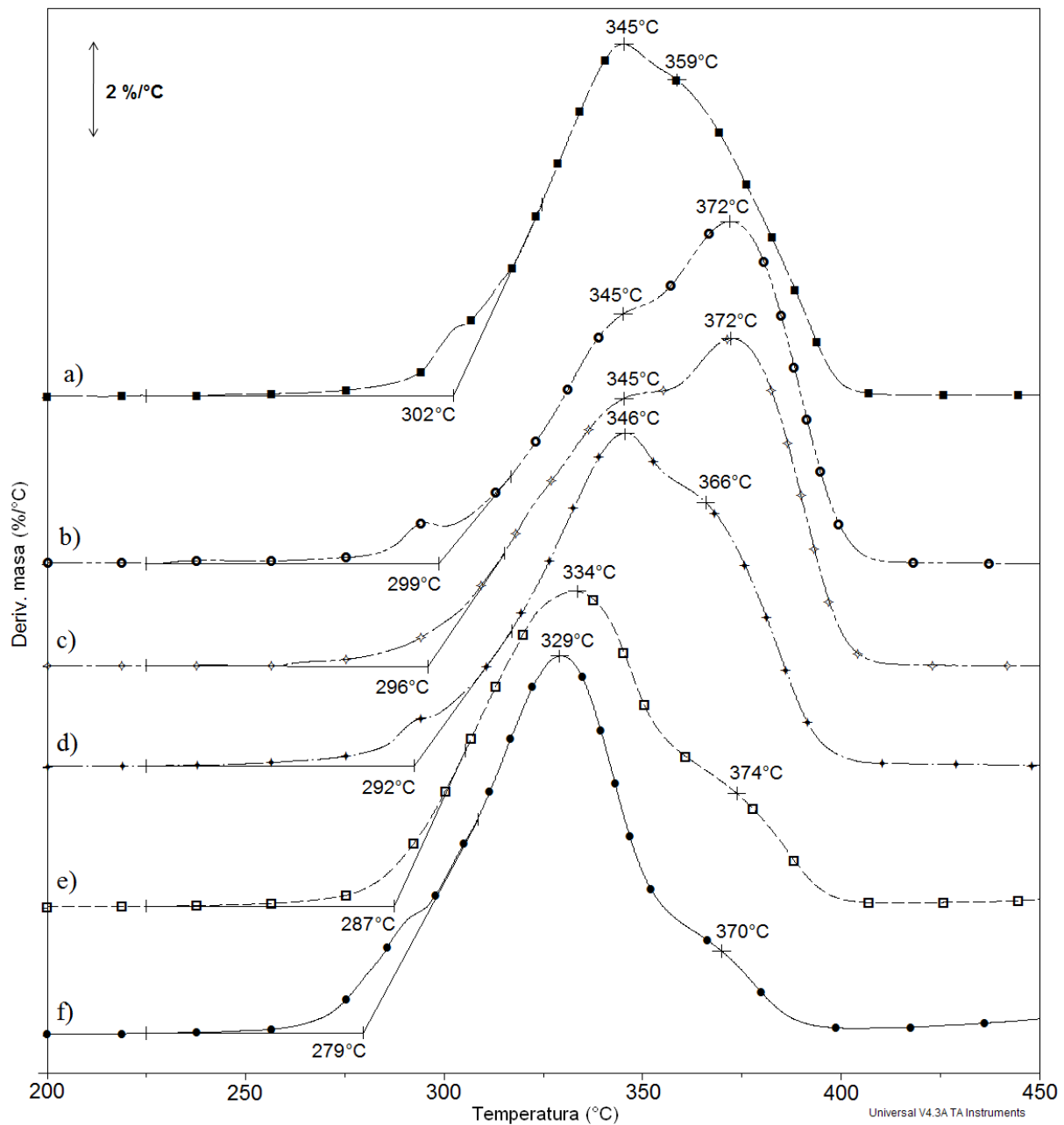
Slika 4.44. pokazuje da je do 250 °C termoplastični poliuretanski elastomer hemijski stabilan, sa temperaturom početka degradacije (T_0) na 288 °C. Do ove temperature, uočen je mali gubitak mase od 2,7 mas.%. Svi procesi dekompozicije su praćeni endotermnom

reakcijom. Do 200 °C, uočene su dve endotermne promene koje su povezane sa strukturnim promenama koje se dešavaju prilikom zagrevanja poliuretanskog elastomera.

Radi utvrđivanja uticaja tvrdih segmenata na toplotnu stabilnost strukturiranih poliuretana, na slikama 4.45. i 4.46. su prikazane DTG krive elastomera sa različitim udelom tvrdih segmenata (od 8 do 35 mas. %), dobijenih na osnovu različitih polikarbonatnih diola.



Slika 4.45. DTG krive dekompozicije segmentiranih poliuretana na osnovu 5652 polikarbonatnog diola i različitih udela tvrdih segmenata: a) 5652/∞/0/8, b) 5652/10/0/9, c) 5652/ 2/0/14, d) 5652/ 1/0/19, e) 5652/ 0,5/0/27 i f) 5652/0,3/0/35. Brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min.



Slika 4.46. DTG krive dekompozicije segmentiranih poliuretana na osnovu 4672 polikarbonatnog diola i različitih udela tvrdih segmenata: a) 4672/ ∞ /0/8, b) 4672/10/0/9, c) 4672/ 2/0/14, d) 4672/ 1/0/18, e) 4672/ 0,5/0/26 i f) 4672/0,3/0/34. Brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min.

DTG krive ukazuju da se proces toplote dekompozicije poliuretana sastoji od nekoliko paralelnih reakcija. Prvi korak na DTG krivi je povezan sa degradacijom tvrdim segmenata koja je izazvana raskidanjem uretanskih veza [112], a drugi DTG pik odgovara razgradnji polikarbonatnih diola. Na osnovu oblika DTG krivi, može se uočiti da mehanizam dekompozicije zavisi od strukture lanca polikarbonatnog diola i odnosa polikarbonatnog diola i produživača lanca (vrednost R , koji je variran od 0,3 do 10), odnosno od udela tvrdih

segmenata [46]. Uticaj gradivnih jedinica lanca polikarbonatnog diola je više izražen kod poliuretana dobijenih na osnovu diola oznake 4672 (koji sadrži različit odnos butanskih, C4, i heksanskih jedinica, C6), nego kod uzoraka na osnovu 5652 polikarbonatnog diola koji u svom lancu sadrži isti broj pentanskih, C5, i heksanskih, C6, jedinica. Naime, razdvajanje DTG pikova je uočljivije kod poliuretana strukturiranih primenom polikarbonatnog diola sa izraženijom asimetrijom jedinica u lancu.

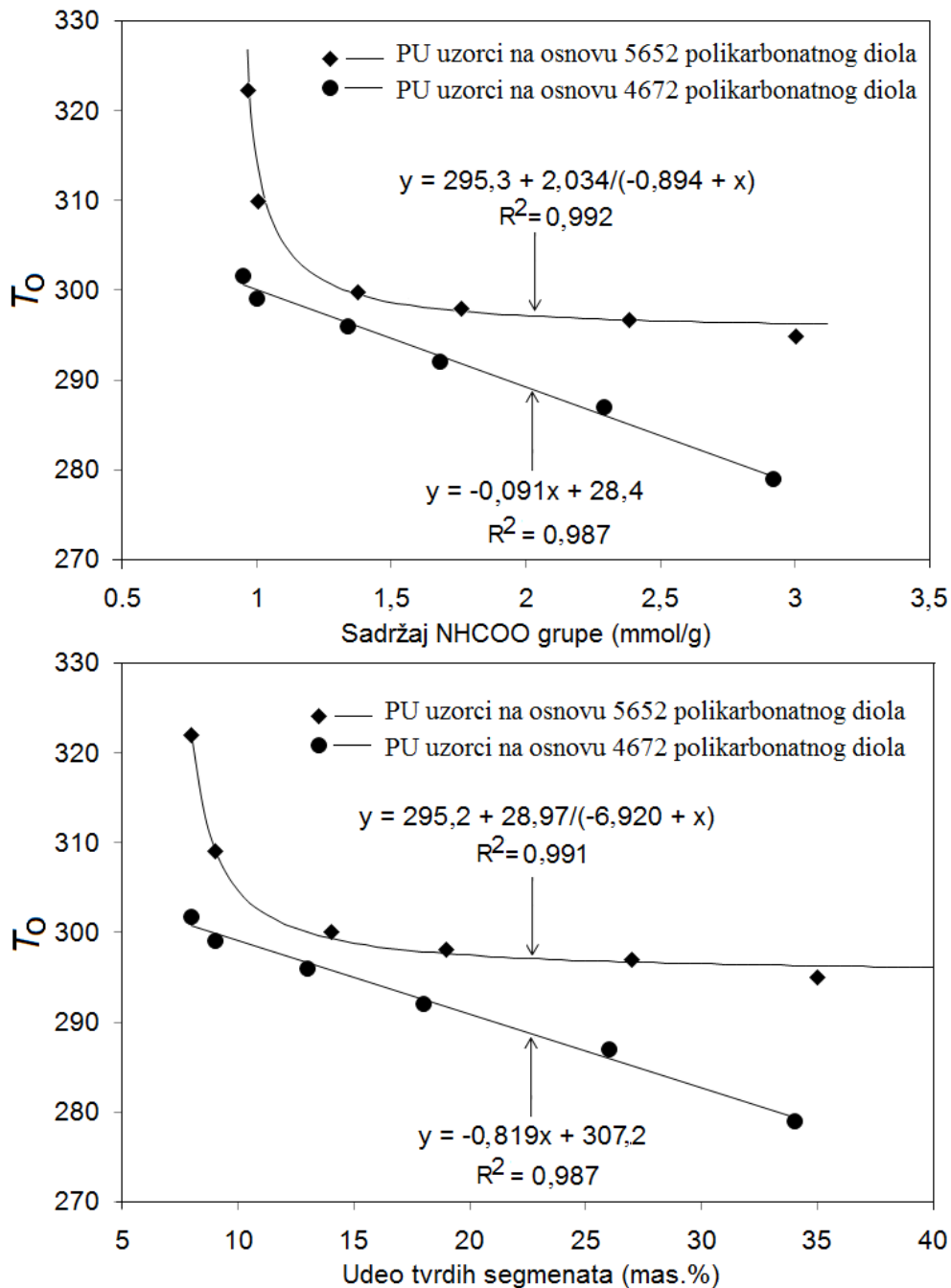
Najveću toplotnu stabilnost pokazuje poliuretanski elastomer dobijen bez dodatka produživača lanca, primenom obe vrste polikarbonatnih diola (krive a) na slikama 4.45. i 4.46. Poređenjem oblika DTG krivih uzoraka sa sličnim udelom tvrdih segmenata, ali bez i sa produživačem lanca, može se zaključiti da se uticaj produživača lanca na mehanizam dekompozicije poliuretana ne može zanemariti.

Početne temperature dekompozicije obe serije poliuretanskih uzoraka (dobijenih na osnovu diola oznaka 5652 ili 4672) rastu sa smanjenjem udela tvrdih segmenata. Radi određivanja veze između onset temperature i sastava poliuretana, vrednosti T_o su prikazane u funkciji sadržaja uretanskih grupa (NHCOO), i udela tvrdih segmenata (slika 4.47). Nađeno je da se početne temperature degradacije poliuretana strukturiranih primenom polikarbonatnog diola oznake 4672 linearno smanjuju sa porastom udela tvrdih segmenata (od 302 °C do 279 °C).

Korelacija između sastava poliuretanskih elastomera i onset temperature predstavlja recipročnu zavisnost od sadržaja NHCOO grupe i udela tvrdih segmenata. Toplotna stabilnost elastomera na osnovu 5652 diola je značajno veća kod uzoraka sa malim udelom tvrdih segmenata.

Pojava opadanja toplotne stabilnosti sa porastom udela tvrdih segmenata može se objasniti modifikovanim kretanjem delova mekih segmenata usled obrazovanja uretanskih veza. Naime, komponente sa kratkim lancima (1,4 BD i HDI) povećavaju krutost poliuretana, izazivajući raskidanje veza između mekih i tvrdih segmenata.

Dodatak bentonita je uticao na povećanje onset temperature za 8 °C, ali ne i na mehanizam termičke razgradnje, ukazujući da je postignuta uniformna raspodela nanočestica organski modifikovane gline sa slojevitom strukturom.

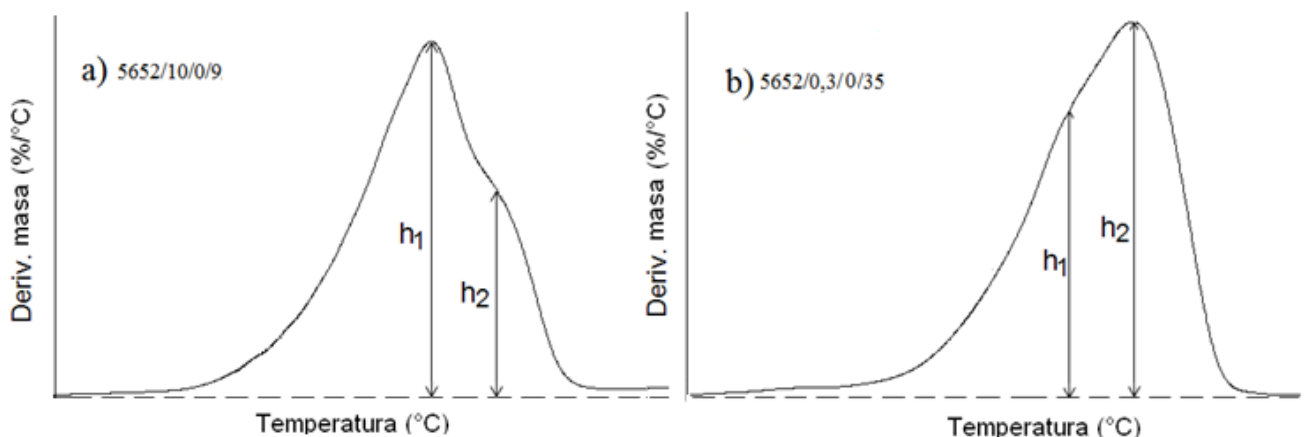


Slika 4.47. Zavisnost toplotne stabilnosti (onset temperature) poliuretanskih elastomera dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola od: a) sadržaja nastalih uretanskih NHCOO grupa (mmol/g) i b) od udela tvrdih segmenata.

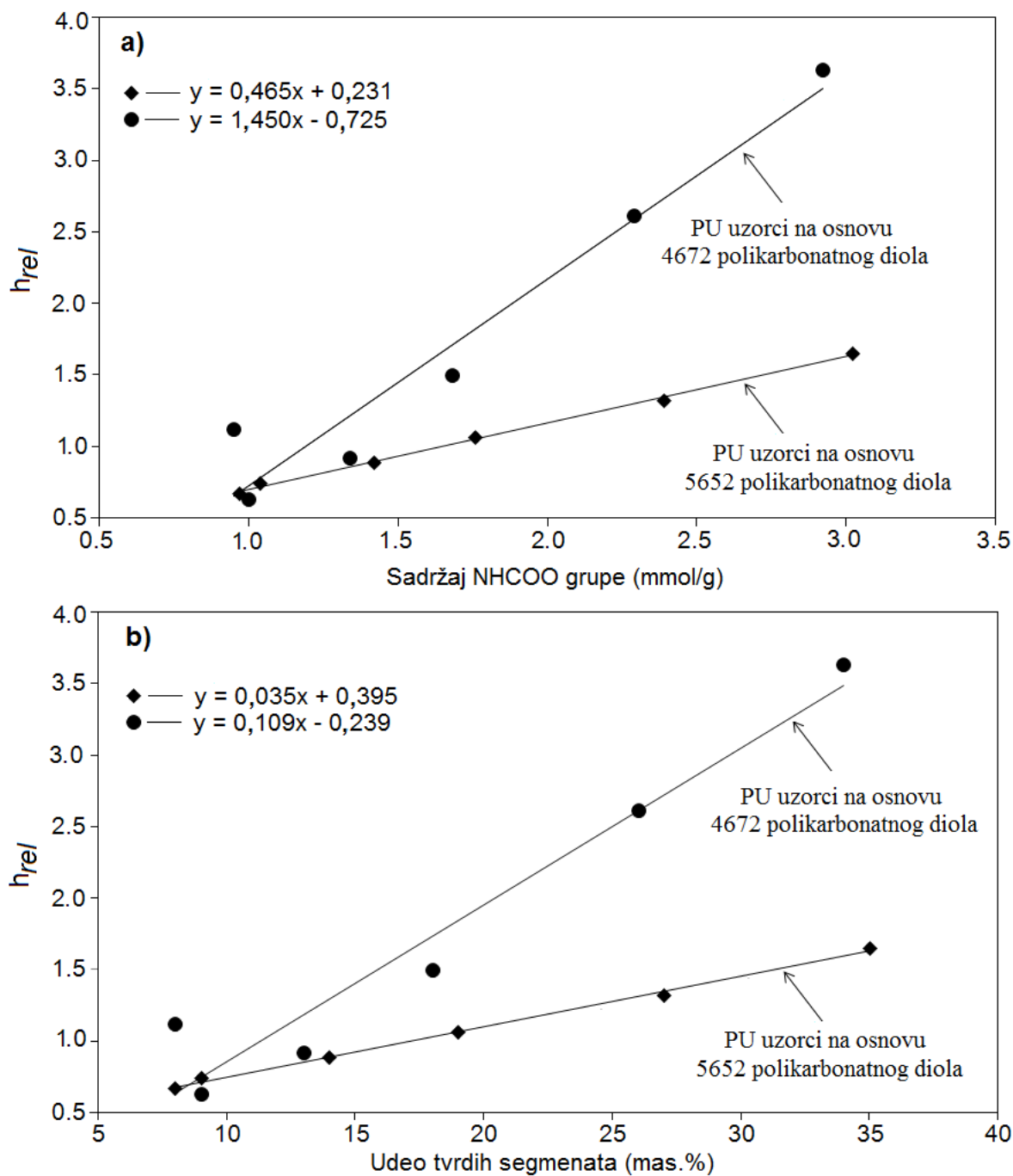
Dodatno, slike 4.43. i 4.44. pokazuju da regularnost mehanizma dekompozicije zavisi od sastava poliuretana (od odnosa R). Asimetrija glavnog pika dekompozicije sa porastom udela tvrdih segmenata je obrnuta. Za uzorke sa većim udelom tvrdih segmenata (od 18 do 35 mas. %), prvi pik ima veći intenzitet, što je uočeno da je suprotno kod DTG krivi poliuretana sa malim udelom tvrdih segmenata (ispod 18 mas. %). Kako razdvojenost DTG pikova nije

sasvim jasna, umesto temperatura pika i ramena dekompozicije, sa većom preciznošću su određene njihove pozicije (visine označene sa h_1 , h_2), što je pikazano na slici 4.48. Odnos DTG visina, h_{rel} , ($h_{rel} = h_1/h_2$), je za uzorak sa udelom TS od 9 mas. % (oznake 5652/10/0/9) iznosio 1,652, a za elastomer sa 35 mas.% tvrdih segmenata (oznake 5652/0,3/0/35) vrednost h_{rel} je iznosila 0,740.

Izračunati odnos DTG visina $h_{rel} = h_1/h_2$, predstavljen u funkciji od udela tvrdih segmenata ili sadržaja nastalih uretanskih grupa daje liniju, sa visokim koeficijentom korelacije koji je za seriju elastomernih uzoraka na osnovu 5652 alifatičnog polikarbonatnog diola iznosio $R^2 = 0,997$, a za seriju poliuretanskih elastomera na osnovu 4672 polikarbonatnog diola $R^2 = 0,943$. Na ovaj način, primenom odgovarajućih linearnih jednačina (datih na slici 4.49.), moguće je odrediti bilo koji nepoznati sastav poliuretana, postupkom određivanja vrednosti h_{rel} .



Slika 4.48. Određivanje visine karakterističnih temperatura na DTG krivama poliuretana na osnovu 5652 polikarbonatnog diola i sa različitim udelima tvrdih segmenata:
a) 9 i b) 35 mas. %.

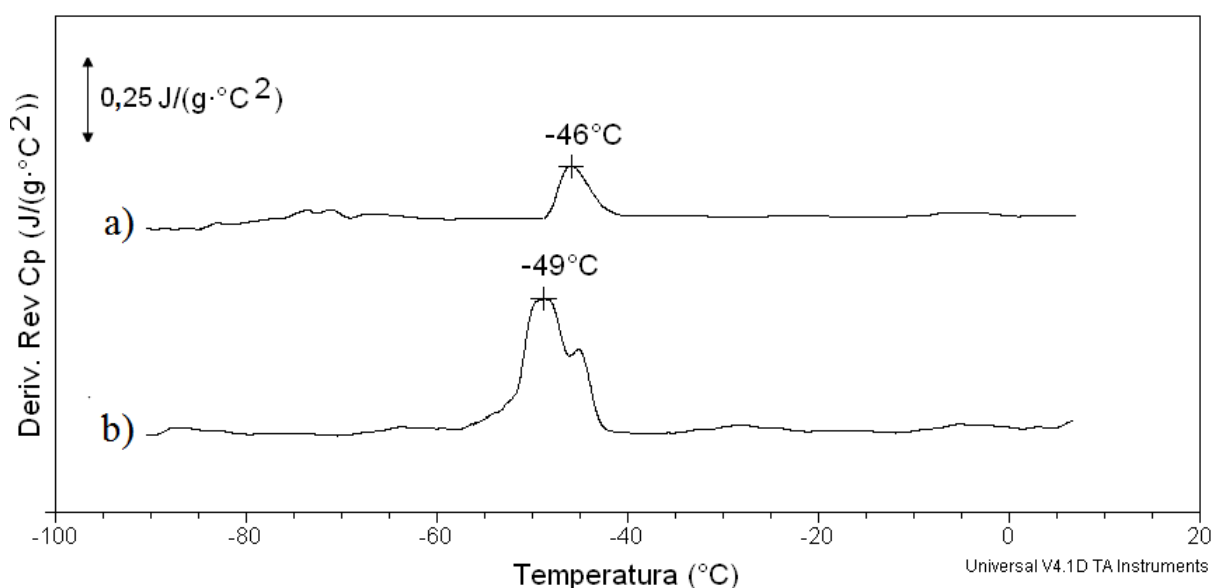


Slika 4.49. Linearna zavisnost odnosa DTG visina (h_{rel}) poliuretanskih elastomera dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola od: a) sadržaja nastalih uretanskih NHCOO grupa (mmol/g) i b) od udela tvrdih segmenata.

4.2.5. Analiza toplotnih svojstava segmentiranih poliuretana i njihovih nanokompozita

U poređenju sa tradicionalnom DSC tehnikom, modulovana DSC analiza (MDSC) omogućuje transformaciju krive ukupnog protoka toplote i podelu na reverzibilnu (termičku) i nereverzibilnu (kinetičku) komponentu [11]. Povratni protok toplote predstavlja

komponentu toplotnog kapaciteta ukupnog protoka toplote i izračunva se konvertovanjem izmerenog toplotnog kapaciteta u signal protoka toplote, primenom teorijskih koncepata i klasičnih jednačina za protok toplote. Kao rezultat toga, temperatura prelaska u staklasto stanje, T_g , se može odrediti iz krive reverzibilnog protoka toplote [113]. Ako se signal reverzibilnog protoka toplote za čiste polikarbonatne diole predstavi u zavisnosti od temperature (slika 4.50.), njihova temperatura prelaska u staklasto stanje je određena kao temperatura maksimuma pika.



Slika 4.50. Zavisnost derivativnog toplotnog kapaciteta od temperature za različite vrste polikarbonatnih diola: a) 4672 i b) 5652.

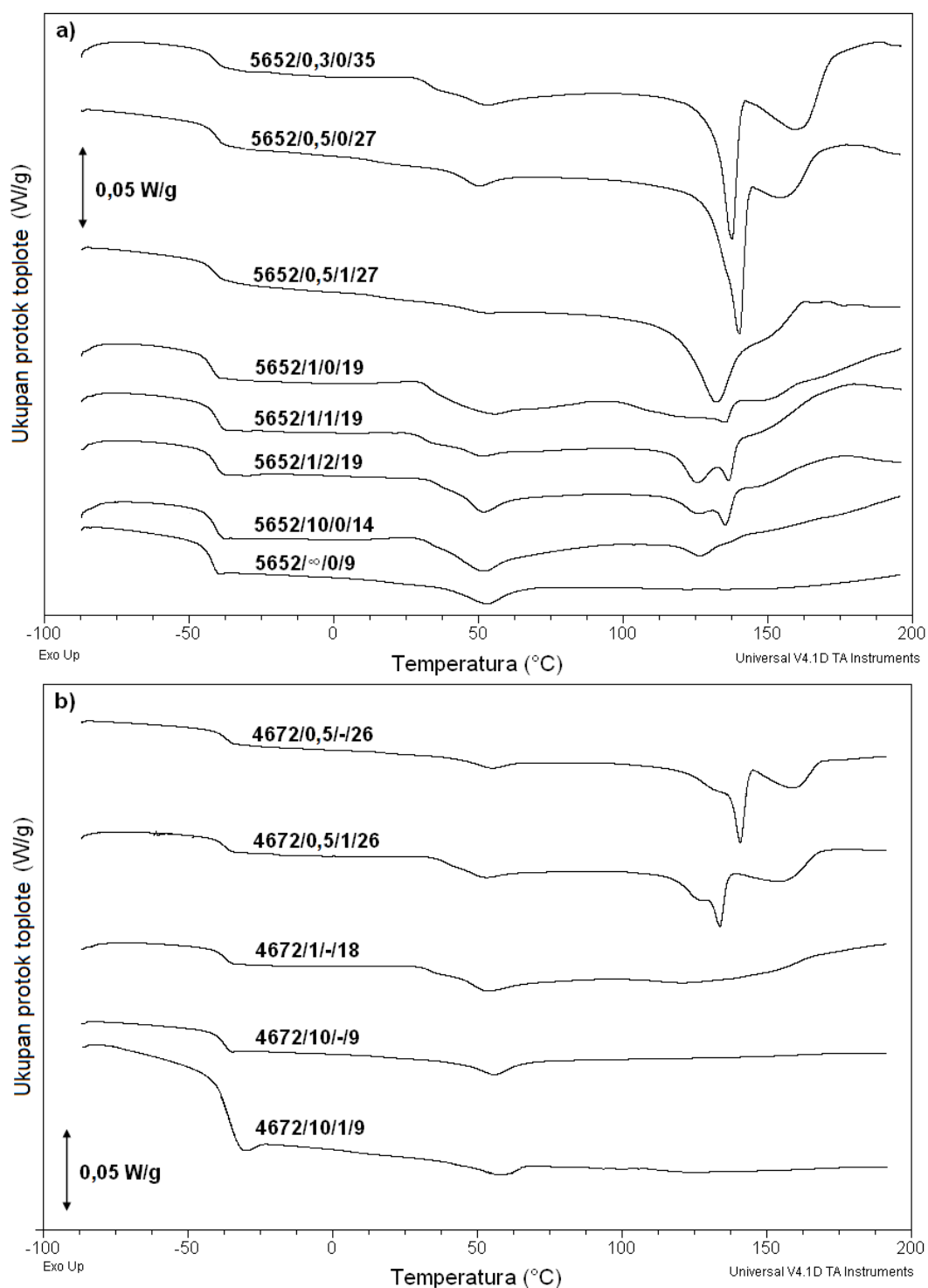
Temperature prelaska u staklasto stanje korišćenih polikarbonatnih diola imaju slične vrednosti, jer im je molska masa približno ista (oko 2000 g/mol), a uočene razlike u T_g potiču od razlike u strukturi polikarbonatnog lanca. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje polikarbonatnih diola 4672 i 5652 su -46 °C i -49 °C , redom. Polikarbonatni diol oznake 4672 poseduje veću uređenost lanca (linearnost u strukturi) i oblast prelaska u staklasto stanje je okarakterisana samo jednim veoma oštrim pikom, dok se isti prelaz kod diola oznake 5652 (manje regularne strukture koja se sastoji od C6 i C5 jedinica) odlikuje sa jednim pikom i ramenom. Makrodiol oznake 5652 je i fleksibilniji u odnosu na polikarbonatni diol oznake 4672 i ima širu oblast prelaska u staklasto stanje (slika 4.50.).

Uticaj tvrdih segmenata i dodatka nanočestica bentonita (1 ili 2 mas. % kod uzoraka na bazi 5652 polikarbonatnog diola sa $TS = 19$ mas. %) na toplotna svojstva segmentiranih

poliuretana je prikazan na slici 4.51. Podaci dobijeni primenom MDSC metode su sumirani u tabeli 4.13.

Tabela 4.13. Toplotna svojstva segmentiranih poliuretana i njihovih nanokompozita, sa različitim udelima tvrdih segmenata (temperatura prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, temperatura relaksacije, entalpija relaksacije, temperature i entalpije topljenja).

Oznaka poliuretanskog uzorka	T_g mekih segmenata, °C	T_{rel} , °C	ΔH_{rel} , J/g	T_{m1} , °C	T_{m2} , °C	$\Delta H_m = \Delta H_{m1} + \Delta H_{m2}$, J/g
5652/0,3/0/35	-39	53	8,7	138	161	43,4
5652/0,5/0/27	-38	56	7,2	140	156	29,7
5652/0,5/1/27	-39	53	0,6	133	150	25,1
5652/1/0/19	-39	55	10,2	135	150	23,4
5652/1/1/19	-38	51	5,8	125	137	18,9
5652/1/2/18	-38	52	7,2	126	135	14,5
5652/2/0/14	-39	51	10,3	127	-	3,6
5652/10/0/9	-40	53	3,5	0	-	-
4672/0,5/-/26	-34	55	12,0	141	161	28,4
4672/0,5/1/26	-35	54	2,1	134	155	26,2
4672/1/-/18	-35	54	8,4	121	-	8,1
4672/10/-/9	-35	56	4,6	-	-	-
4672/10/1/9	-35	56	2,2	-	-	-



Slika 4.51. MDSC krive ukupnog protoka toplote u zavisnosti od temperature za poliuretane sa različitim udelom tvdih segmenata i njihove nanokompozite dobijene na osnovu različitih polikarbonatnih diola: a) oznake 5652 i b) oznake 4672. Brzina zagrevanja je iznosila 3 °C/min.

Na MDSC krivama ukupnog toplotnog protoka segmentiranih poliuretana mogu se uočiti tri prelaza. Prvi prelaz je prelaz u staklasto stanje na temperaturi od -39 ± 1 °C za

poliuretane strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake 5652, i na $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ za elastomere dobijene na osnovu diola oznake 4672. Druga promena je uočena u temperaturnom opsegu od $40\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$, a visokotemperaturni endotermi između 125 i $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ su povezani sa procesom topljenja tvrdih segmenata i početka nestajanja vodoničnih veza kao čvorova fizičkog umreženja. Postojanje višestapnog topljenja zavisi od veličine segmenata i različitog stepena kristalnosti strukture. Uočeno je neznatan uticaj udela tvrdih segmenata, dodatka bentonita i razlike u strukturi lanca polikarbonatnih diola na T_g , što je i u skladu sa očekivanjima, jer ova vrednost zavisi isključivo od molske mase mekih segmenata, koja za obe vrste polikarbonatne komponente iznosi oko 2000.

Za detaljno ispitivanje razdvajanja faza na mikro nivou, neophodno je odrediti razliku između temperature prelaska u staklasto stanje poliuretana i temperature prelaska u staklasto stanje čistog polikarbonatnog diola (ΔT_g). Teorijski, ukoliko je T_g mekih segmenata znatno niža od vrednosti T_g poliuretana (veće ΔT_g), može se reći je došlo do povećanja mešljivosti dve komponente na račun molekulske reakcije između mekih i tvrdih segmenata. Na osnovu dobijenih vrednosti o temperaturama prelaska u staklasto stanje čistih polikarbonatnih diola i poliuretana strukturiranih primenom tih makrodiola, uočava se da je ta razlika mala (oko $10\text{ }^{\circ}\text{C}$), što ukazuje na postojanje izrazitog razdvajanja faza na mikro nivou.

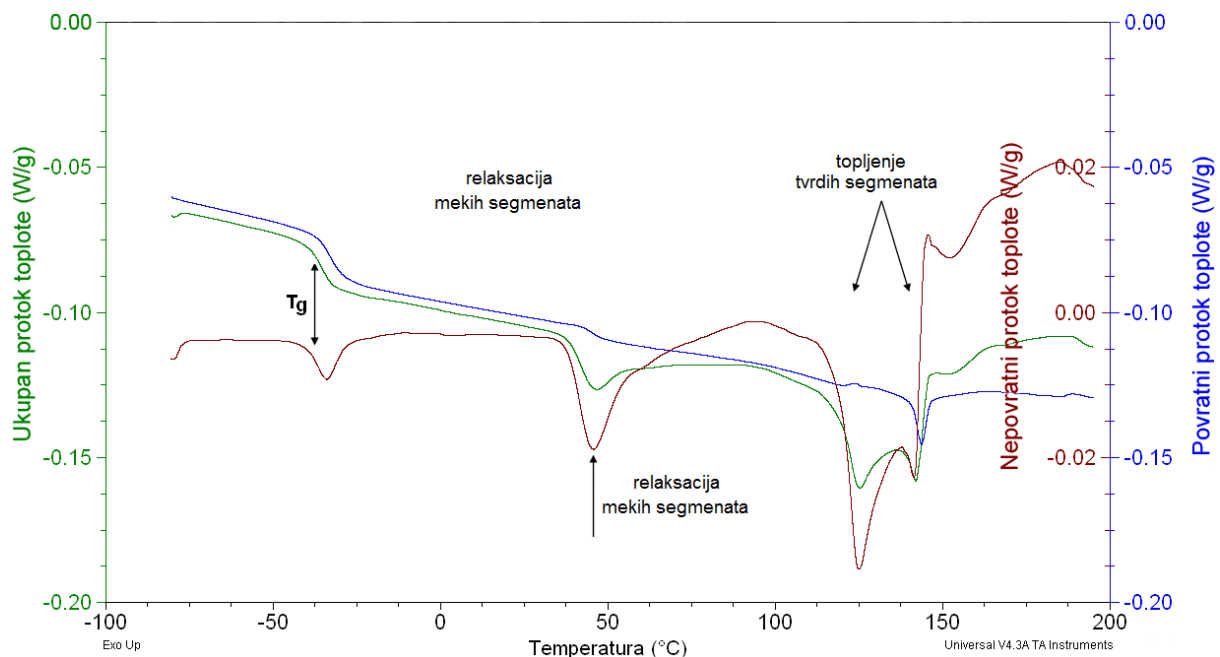
Postojanje višestapnih endoterma iznad $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ je povezano sa početkom narušavanja fizičkog umrežavanja i može se javiti kao usled pojave različitih veličina domena, ili različitih stepena uredenosti u kristalnoj strukturi. Veličina i pozicija endoterma koji se pripisuju topljenju poliuretanskih elastomera zavise od odnosa polaznih komponenti i od dužine mekih i tvrdih segmenata. Na osnovu slike 4.52a., može se videti da površina pikova topljenja se smanjuje smanjenjem udela tvrdih segmenata u poliuretanima, što ukazuje i na smanjenje uredenosti tvrdih domena. Povećanjem udela tvrdih segmenata od 14% do 35% , entalpija topljenja se smanjuje od $43,4$ do $3,6\text{ J/g}$. Na MDSC krivi ukupnog toplotnog protoka za uzorak sa malim udelom tvrdih segmenata (9%), oblast topljenja nije registrovana. Sličan trend je uočen i za poliuretanske elastomere dobijene na osnovu polikarbonatnog diola oznake 4672 (slika 4.52b.): smanjenjem udela od 26 do 18% , entalpija topljenja se smanjila sa $28,4$ na $8,1\text{ J/g}$, a za neojačane i ojačane poliuretane sa malim udelom tvrdih segmenata takođe nije uočena oblast topljenja na MDSC krivi.

Na osnovu MDSC rezultata poliuretana strukturiranih primenom polikarbonatnih diola molske mase 2000 g/mol , uočava se da dodatak bentonita, gline sa slojevitom

strukturom, smanjuje temperaturu početka topljenja. Obe temperature topljenja (temperature minimuma endoterma), kao i vrednosti entalpije topljenja opadaju (na primer za poliuretanan strukturiran primenom diola oznake 5652 i sa udelom tvrdih segmenata od 27 mas. %, dodatak nanočestica utuče na smanjenje vrednosti T_m za 7 °C, koje je praćeno opadanjem entalpije topljenja od 29,7 do 25,1 J/g). Neznatno pogoršanje toplotnih svojstava dodatkom nanočestica bentonita se može objasniti ponašanjem ove gline sa slojevitom strukturom kao agenta za umešavanje tvrdih i mekih segmenata, prema kojima pokazuje afinitet. U slučaju topljenja, pojačano mešanje tvrdih i mekih segmenata dodatkom nanočestica je uzrokovalo smanjenje temperature početka topljenja termoplastičnih poliuretanskih hibridnih materijala [59].

Radi dobijanja detaljnijih podataka o endotermnoj promeni uočenoj u temperaturnom opsegu od 40 do 75 °C, na slici 4.52. su date MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote za poliuretanski elastomer strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake 5652 i koji sadrži 19 mas. % udela tvrdih segmenata.

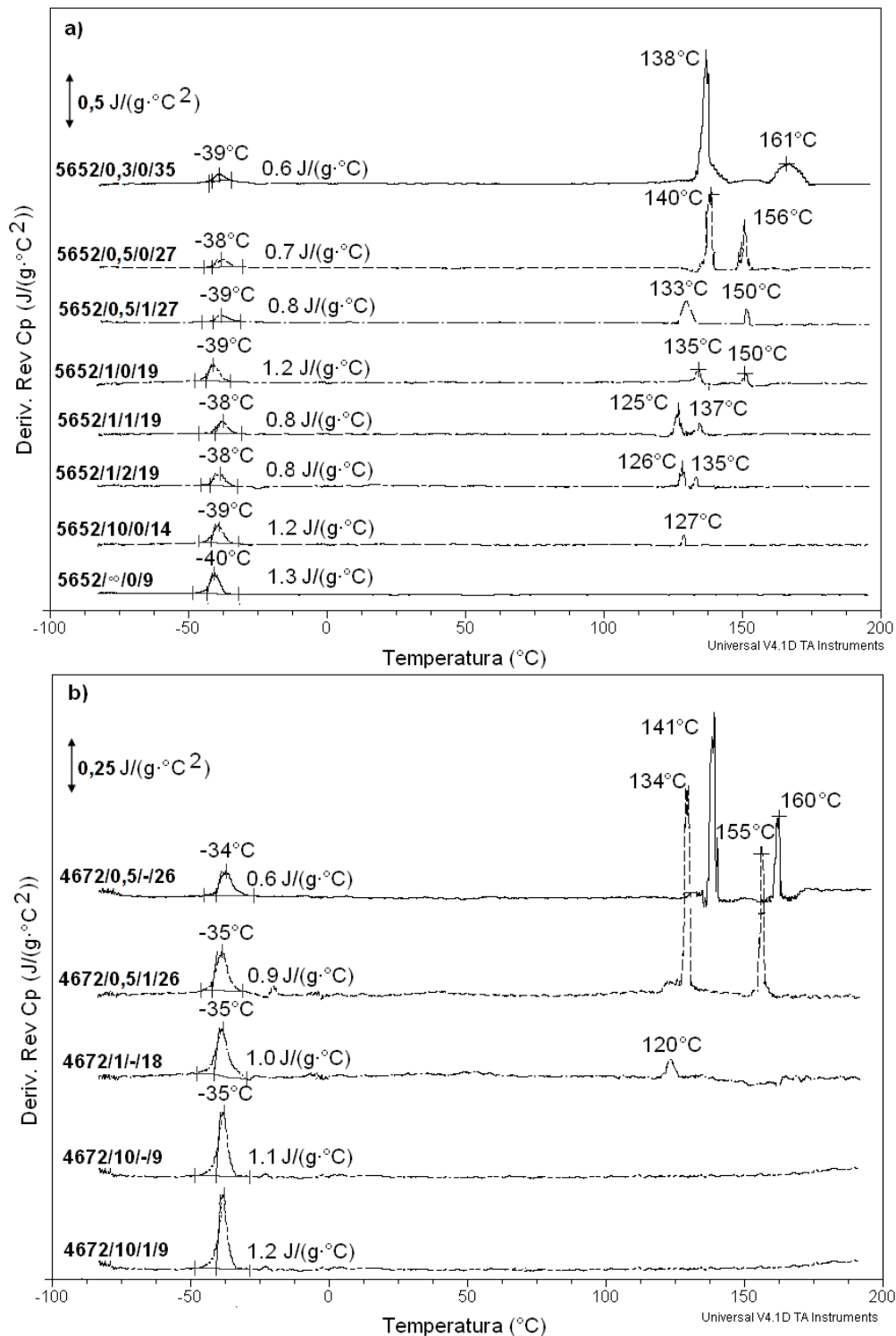
Može se videti da endotermna promena u temperaturnom opsegu od 40 do 75 °C na krivama ukupnog i nepovratnog protoka toplote, nije uočena na MDSC krivi povratnog protoka toplote, ukazujući da se radi o relaksaciji lanaca mekih segmenata zarobljenih u difuznoj oblasti između meke i tvrde faze [75].



Slika 4.52. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote za poliuretanski uzorak na osnovu polikarbonatnog diola oznake 5652 i sa 19 mas. % tvrdih segmenata (5652/1/-/19).

Diferencijal signala promene povratnog toplotnog kapaciteta sa temperaturom dC_p/dT direktno obezbeđuje informacije o procesima toplotnih prelazta, koje mogu da pomognu u boljem razumevanju uočenih endotermnih promena. Iz tog razloga, uticaj tvrdih segmenata i dodatka nanočestica bentonita na temperaturu prelaska mekih segmenata poliuretana i njihovih nanokompozita strukturiranih primenom polikarbonatnih diola je prikazan na slici 4.53.

Na osnovu slike 4.53., može se zaključiti da dodatak nanočestica bentonita nema značajan uticaj na pomeranje temperature prelaska u staklasto stanje, ali ima na promenu toplotnog kapaciteta poliuretanskih sistema (ΔC_p). Smanjenjem udela tvrdih segmenata od 35 mas. % do 9 mas. %, toplotni kapacitet se povećava duplo (od 0,6 do 1,3 J/g·°C). Povećanje toplotnog kapaciteta dodatkom bentonita ukazuje da je došlo do umetanja slojeva gline u strukturu poliuretana koji utčestvuju u procesu prelaska u staklasto stanje.

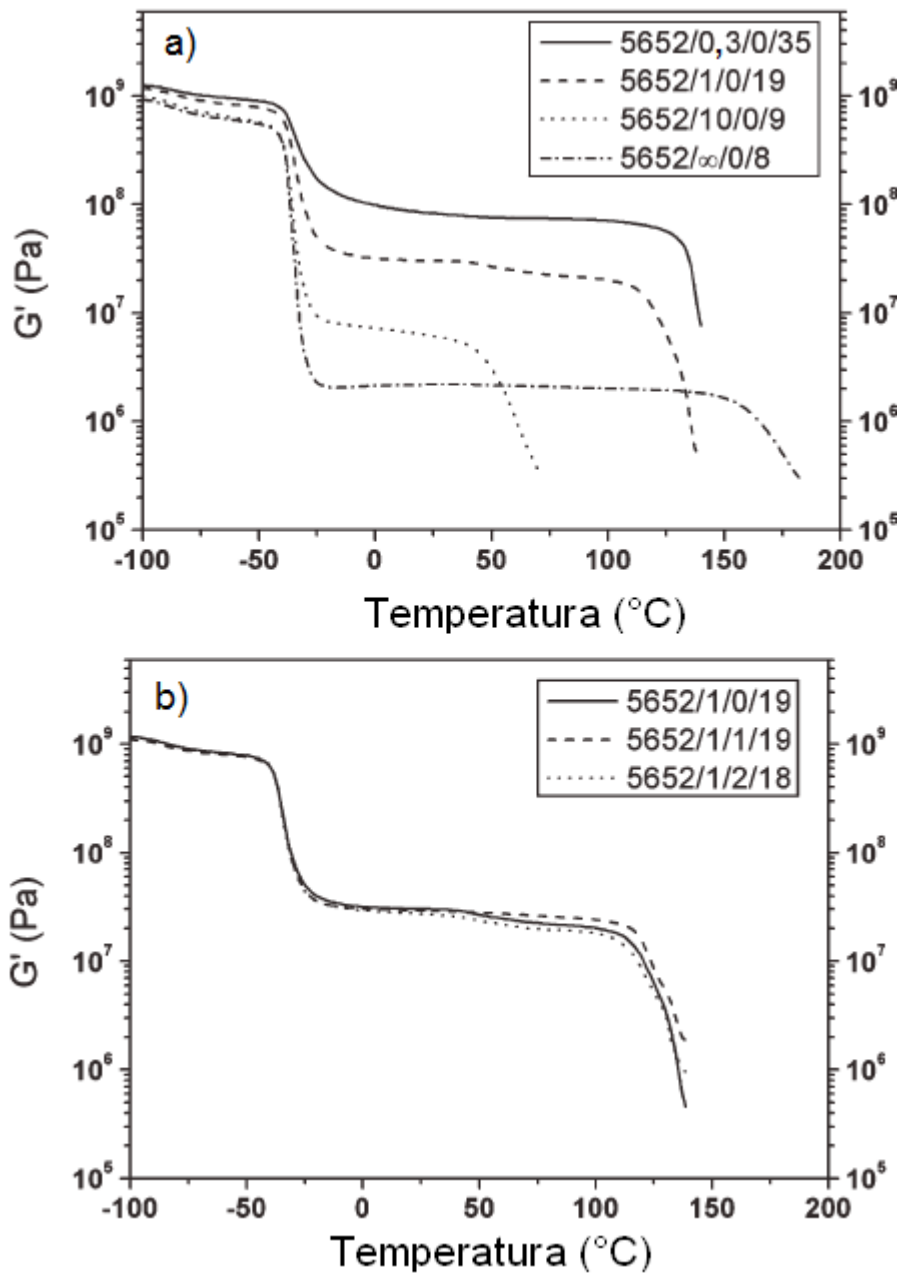


Slika 4.53. Diferencijal zavisnosti signala povratnog toplotnog kapaciteta od vremena za poliuretane i njihove nanokompozite sa različitim udelima tvrdih segmenta, strukturiranih na osnovu različitih polikarbonatnih diola: a) oznake 5652 i b) oznake 4672.

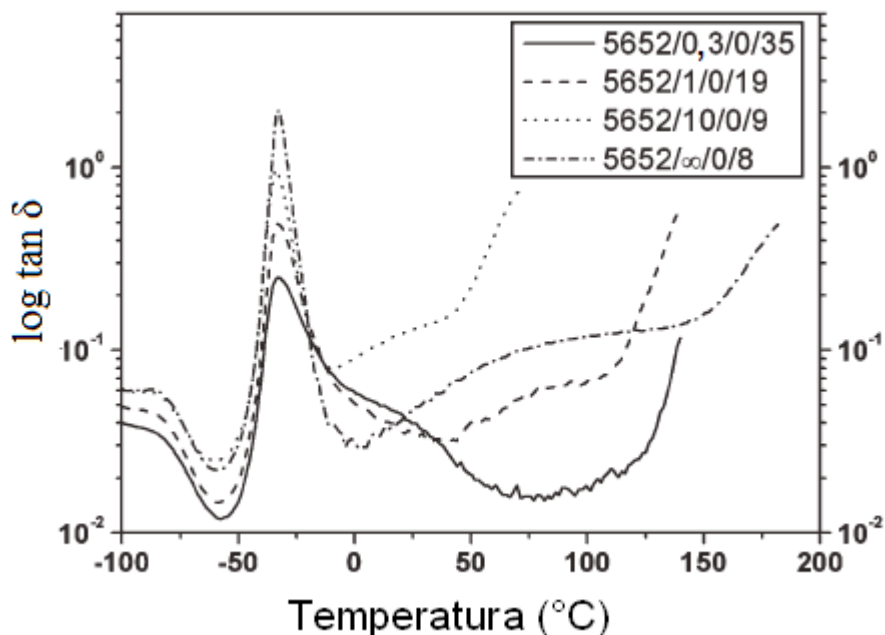
4.2.6. Analiza dinamičko-mehaničkih svojstava alifatičnih poliuretanskih materijala

U cilju razumevanja odnosa struktura – svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera u obliku ploča dobijenih primenom polikarbonatnih diola, izvedena je dinamičko-mehanička analiza. Pomoću nje, određena su toplotna i mehanička svojstva ovih materijala koja proističu iz njihove fizičke i hemijske strukture. Na slici 4.54a. prikazan je uticaj udela tvrdih segmenata, a na slici 4.54b. uticaj dodatka nanočestica bentonita na modul akumulacije G' segmentiranih poliuretanskih elastomera. Na slici 4.55. data je zavisnost logaritma mehaničkog faktora gubitaka, $\log \tan \delta$, od temperature, za segmentirane poliuretane dobijene primenom polikarbonatnih diola oznake, sa različitim udelima tvrdih segmenata. U tabeli 4.14. dati su rezultati DMA analize, temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, kao i visina mehaničkog faktora gubitaka $\log \tan \delta$ za segmentirane poliuretanske materijale dobijene na osnovu različitih polikarbonatnih diola.

Krive zavisnosti modula akumulacije G' segmentiranih poliuretanskih elastomera pokazuju prelaze u staklasto stanje mekih segmenata na temperaturama od $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (za serije uzoraka na bazi diola oznake 5652) i $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ (za serije uzoraka na bazi diola oznake 4672). Na krivama zavisnosti logaritma mehaničkog faktora gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature može se uočiti glavni pik na pomenutim temperaturama, koji odgovara prelazu u staklasto stanje. Ovaj pik ne menja poziciju sa porastom udela tvrdih segmenata, samo visina prelaza u staklasto stanje kao i jačina pika $\log \tan \delta$ rastu sa smanjenjem udela tvrdih segmenata, odnosno, povećanjem odnosa R (tabela 4.14.).



Slika 4.54. Promena modula akumulacije G' segmentiranih poliuretanskih elastomera strukturiranih primenom polikarbonatnog diola oznake 5652 od temperature pri: a) različitim udelima tvrdih segmenata i b) različitim dodatkom nanočestica bentonita u poliuretanski uzorak sa 19 mas. % (dodatak 1 mas. % i 2 mas. % gline sa slojevitom strukturom).



Slika 4.55. Krive zavisnosti logaritma mehaničkog faktora gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature za segmentirane poliuretanske elastomere strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake 5652 pri različitim udelima tvrdih segmenata

U skladu sa MDSC rezultatima, T_g mekih segmenata se ne menja dodatkom nanočestica bentonita. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, određene kao maksimum krive $\log \tan \delta$ u zavisnosti od temperature, su u proseku više za 6 °C nego one dobijene primenom MDSC metode. DMA spektri pokazuju mali korak na krivi modula akumulacije, kao i mali maksimum na krivi $\log \tan \delta$ na temperaturi oko -75 °C, što se pripisuje početku pokretljivosti delova lanca polikarbonatnog diola. G' plato zauziva širok temperaturni opseg, od -20 do 175 °C. Još jedan pad na krivi modula akumulacije se može uočiti na temperaturi od oko 50 °C, čiji intenzitet zavisi od veličine odnosa R . Pri većem udelu kristalnih oblasti, odnosno tvrdih segmenata (35 mas. %) promena u ovom regionu na G' platou nije izražena. Plato na krivoj akumulacije se širi sa povećanjem udela tvrdih segmenata. Omekšavanje uzoraka, povezano sa početkom topljenja tvrdih segmenata (raskidanja čvorova fizičkog umreženja), javlja se u temperaturnom opsegu od 100 do 200 °C. Daljim porastom temperature, dolazi do naglog pada krive modula akumulacije G' poliuretanskih elastomera i nestajanja platoa, što znači da tvrdi segmenti nisu u stanju da obrazuju dovoljnu količinu stabilnih kristalnih oblasti kao čvorova fizičkih umreženja.

Tabela 4.14. Temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, kao i visina mehaničkog faktora gubitaka $\log \tan \delta$ za segmentirane poliuretanske materijale dobijene na osnovu

različitih polikarbonatnih diola.

Ime uzorka	T_g mekih segmenata, (°C)	Mehanički faktor gubitaka, $\tan \delta$
5652/ ∞ /0/8	-32	2,06
5652/10/0/9	-34	0,98
5652/2/0/14	-33	0,73
5652/1/0/19	-33	0,49
5652/1/1/19	-32	0,53
5652/1/2/18	-32	0,55
5652/0,5/0/27	-32	0,33
5652/0,3/0/35	-32	0,25
4672/ ∞ /0/8	-28	1,71
4672/10/0/9	-29	1,08
4672/1/0/18	-29	0,62
4672/1/1/18	-29	0,55
4672/0,5/0/26	-29	0,35
4672/0,3/0/34	-29	0,30

Izbor vrste polikarbonatnog diola (5652 ili 4672), kao i prisustvo bentonita nemaju značajan uticaj na krive modula akumulacije.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu, strukturirane su dve grupe elastomernih hibridnih materijala za specijalne namene (na osnovu stirenbutadienskog kaučuka kao prekursora mrže i na osnovu segmentiranih termoplastičnih poliuretana). U prvom segmentu istraživanja, dobijene su i okarakterisane serije nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka i primenom modifikovanih punila silicijum(IV)oksida različitih morfoloških svojstava, dobijenih hidrotermičkom i termičkom obradom, tri eksperimentalno pripremljena punila silicijum(IV)oksida, dobijena taloženjem iz Na-vodenog stakla sa sumpornom kiselinom, i primenom hibridnog punila (modelne smese čestica aktivne čađi i SiO₂ optimalnih svojstava). U drugom segmentu, sintetisani su poliuretanski elastomeri i nanokompoziti primenom alifatičnih polikarbonatnih diola i nanočestica bentonita i izvršena je karakterizacija njihove strukture, kao i toplotnih i dinamičko-mehaničkih svojstava. Na osnovu dobijenih rezultata, izvedeni su sledeći zaključci:

1. Operacija mešanja stirenbutadienskog kaučuka kao prekursora mreže sa nanopunilom se odigrava u dva koraka: inkorporacija punila koja se odvija po principu dva mehanizma i disperzija nanopunila u elastomernu matricu. Tokom prve faze inkorporacije, aglomerati punila se obavijaju sa polimerom i javljaju se međuprostori između njih, koji su popunjeni vazduhom. Tokom druge faze inkorporacije, makromolekuli kaučuka se ugrađuju u ove međuprostore. Kako aktivnost čađi raste, vreme inkorporacije se produžava. Za istu aktivnost čađi, efektivna debljina nepokretnog sloja polimera bi trebalo da se povećava sa povećanjem molekulske mase polimera, ali nezavisno od udela procesnog ulja, što je u skladu sa dobijenim rezultatima. U prvoj fazi disperzivnog mešanja, najefikasniji sistem je SBR sistem sa silicijum(IV)oksidom oznake Sil 3, u kom dolazi do razaranja trodimenzionalne mreže aglomerata punila i oslobađanja zarobljenog i okludovanog elastomera. Brzina smanjenja obrtnog momenta (nakon drugog maksimuma) sledi kinetiku prvog reda, i predstavlja brzinu smanjenja udela efektivne zapremine punjenja usled disperzije aglomerata čađi, i time redukciju zapremine okludovanog elastomera između pojedinačnih agregata unutar aglomerata.
2. Viskoznost smese SBR elastomera i hibridnog punila raste sa porastom udela silicijum(IV)oksida oznake Sil 3 u odnosu na čestice čađi, u skladu sa hidrodinamičkom

teorijom i sklonosti SiO_2 da ostvaruje punilo-punilo interakcije i trodimenzionalnu mrežu. Karakteristike umrežavanja (vreme početka umrežavanja i vreme optimuma umrežavanja) se produžavaju sa dodatkom Sil 3 punila.

3. Na osnovu SEM analize, uočena je tendencija stvaranja aglomerata i pojave mreže agregata punila u elastomernoj matrici na osnovu stirenbutadienskog kaučuka. Punilo oznake TO 660 poseduje neznatno veće aglomerate u obliku zrna u poređenju sa strukturom kontrolnog (komercijalnog) punila Vulkasila S, ali, takođe, i njihovu bolju raspodelu. Termički tretman SiO_2 nanočestica ne menja znatno površinu punila, ali smanjuje koncentraciju hidroksilnih grupa na površini, bez menjanja prečnika pora. Struktura punilahidrotermički tretiranog na $220\text{ }^\circ\text{C}$ je značajno drugačija, gde se javljaju veći aglomerati i porast pora na makro i mikro nivou, prouzrokujući znatno složeniju morfologiju. Preliminarni rezultati BET metode su u skladu sa ovim zapažanjima. Utvrđeno je da su punila sa većom specifičnom površinom izložena većoj interakciji sa polimerima, i na taj način omogućuju poboljšano ojačavajuće dejstvo. Takođe, na SEM mikrografima je uočena i prisutnost agregata Sil 3, kao i njihova razgranata raspodela u nanostrukтури SBR hibridnih materijala.
4. Zaključeno je da reološko ponašanje kaučukove smese u toku umrežavanja, u velikoj meri određuje morfologija punila, tj. specifična površina, veličina i raspodela čestica, struktura definisana N_{DBP} brojem, poroznost i druge površinske karakteristike. Na osnovu podataka o srednjem prečniku čestica punila silicijum(IV)oksida, zaključeno je da punila sa većim prečnikom agregata i većim rastojanjem između agregata imaju manje razvijenu mrežu i manje histerezisne gubitke. Uz pretpostavku o nasumičnom pakovanju punila u elastomernoj matrici, izračunate vrednosti efektivne zapremine punila, srednjeg rastojanja između agregata i srednjeg prečnika agregata punila na osnovu silicijum(IV)oksida, su u skladu sa rezultatima dobijenim primenom SEM metode.
5. Na osnovu TG rezultata, uočeno je da proces termičke razgradnje nepunjene SBR gume počinje na nižoj temperaturi (za oko $10\text{ }^\circ\text{C}$) u odnosu na nanokompozite, sa registrovanom većom brzinom dekompozicije. Na osnovu DTG rezultata, registrovane su 3 etape termičke degradacije sintetisanih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog kaučuka, u različitim temperaturnim opsezima ($100\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{--}470\text{ }^\circ\text{C}$ i $470\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$), vezane za termičko razlaganje niskomolekularnih fragmenata SBR,

stearinske kiseline i aromatskog ulja i SBR kaučuka. Dodavanjem punila silicijum(IV)oksida se smanjuje entalpija drugog stupnja dekompozicije materijala i menja se mehanizam procesa. Dodatkom punila silicijum(IV)oksida, povećava se i vrednost zaostale mase nakon procesa termičke dekompozicije. Temperaturni opseg drugog i trećeg koraka termičke razgradnje SBR elastomera sa hibridnim punilom (kombinacijom Sil 3 i čađi N220) zavisi od udela silicijum(IV)oksida u kompozitu.

6. Na osnovu MDSC analize, utvrđeno je da dodatak punila SiO₂, modifikovanog na različite načine, kao i dodatak kombinovanog "hibridnog" punila, nije značajno uticao na temperaturu prelaska u staklasto stanje, koja je za sve ispitivane uzorke registrovana u temperaturnoj oblasti između -50 °C i -40 °C. Korišćenjem podataka o modelnim protektorima različitih recepturnih sastava i dobijenih MDSC rezultata, izračunate su deformacione energije, na osnovu gustine, reverzibilnog toplotnog kapaciteta i razlike temperatura između koji je registrovan prelaz u staklasto stanje hibridnih elastomera.
7. Na osnovu dobijenih DMA rezultata, potvrđen je uticaj prisustva punila na tan δ , koji se odnosi na količinu izgubljene energije pri deformacijama i zagrevanju elastomernih materijala. Sa dinamičke tačke gledišta, dobijeni su nanokompoziti koji ispunjavaju zahteve visoko postavljenih kriterijuma u industriji pneumatika, radi smanjenja otpora pri kotrljanju i uštede u potrošnji goriva, uz istovremeno visoki histerezis pri malim temperaturama (od -20 do 0 °C), u cilju postizanja visoke otpornosti na klizanje na ledu i mokrom kolovozu. Najoptimalniji histerezis poseduje nemodifikovan elastomer, ali se ne može koristiti bez modifikacije punila iz praktičnih razloga. Hidrotermički tretman povećava, a termički tretman nanočestica SiO₂ smanjuje vrednosti dinamičkog modula gubitaka i dinamičkog modula akumulacije u poređenju sa istim parametrima za SBR koji sadrži kontrolno punilo Vulkasil S.
8. SBR elastomer koji sadrži najveću koncentraciju čađi (uzorak čađ/Sil 3 50/0) ima najveću prekidnu čvrstoću od 21,8 MPa. Prisustvo većeg masenog dela Sil 3 u hibridnom punilu utiče na smanjenje vrednosti zatezne čvrstoće. Modifikacija SBR elastomera hibridnim punilom koji predstavlja smešu čestica čađi N220 i čestica Sil 3, pri različitim phr odnosima, ne utiče značajno na tvrdoću (za sve uzorke iznosi oko 65 ± 3 HShA).
9. Nanotehnologije predstavljaju ključ dobijanja elastomernih materijala za specijalne namene. Kod optimizovanja sirovinskog sastava umreženih kompozitnih materijala mora

se imati na umu da se ostvari izvodljivo mešanje komponenti i vađenje gotovog proizvoda iz kalupa. Istovremeno se mora voditi računa da sve etape postupka proizvodnje budu u skladu sa štednjom energije i ekološkim zahtevima.

10. Na osnovu FTIR spektara poliuretanskih segmentiranih materijala primenom različitih polikarbonatnih diola molekulske mase 2000 g/mol, ustanovljeno je da su na, talasnom broju oko 3312 cm^{-1} , u hemijskoj strukturi mreža prisutne NH slobodne veze iz amida. Sa povećanjem udela tvrdih segmenata sa 18 mas. % na 35 mas. %, povećava se jačina pomenutog pika, na osnovu čega se može zaključiti da tvrdi segmenti izgrađeni od više jedinica produživača lanca i diizocijanatne komponente smanjuju interakciju na granici mekih i tvrdih segmenata i utiču na povećanje razdvajanja faza. Poliuretanski termoplastični elastomer sa najvećim udelom (35 mas. %) pokazuje veoma uređenu strukturu zahvaljujući ugrađenim dugim lancima tvrdih segmenata.
11. TG krive segmentiranih poliuretana na osnovu alifatičnih polikarbonatnih diola molekulske mase od 2000 g/mol pokazuju da je do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ termoplastični elastomer hemijski stabilan, sa temperaturom početka degradacije na $288\text{ }^{\circ}\text{C}$. Do ove temperature, uočen je mali gubitak mase od 2,7 mas. %. Svi procesi dekompozicije su praćeni endotermnom reakcijom. Proces toplotne dekompozicije poliuretanskih elastomera se sastoji od dve paralelne reakcije, razgradnje tvrdih i mekih segmenata (polikarbonatnog diola.. Mehanizam dekompozicije zavisi od strukture lanca polikarbonatnog diola i odnosa polikarbonatnog diola i produživača lanca (vrednost R , koji je variran od 0,3 do 10. Razdvajanje DTG pikova je uočljivije kod poliuretana strukturiranih primenom polikarbonatnog diola sa izraženijom asimetrijom jedinica u lancu (oznake 4672, koji sadrži različit odnos butanskih, C4, i heksanskih jedinica, C6).
12. Najveću toplotnu stabilnost pokazuje poliuretanski elastomer dobijen bez dodatka produživača lanca, primenom obe vrste polikarbonatnih diola molekulske mase 2000 g/mol. Početne temperature dekompozicije obe serije poliuretanskih uzoraka (dobijenih na osnovu diola oznaka 5652 ili 4672) rastu sa smanjenjem udela tvrdih segmenata. Određena je linearna zavisnost opadanja vrednosti početne temperature degradacije poliuretana strukturiranih primenom polikarbonatnog diola oznake 4672 od udela tvrdih segmenata, koja se javlja usled težeg kretanja delova mekih segmenta zbog obrazovanja uretanskih veza. Utvrđena je korelacija između sastava poliuretanskih elastomera i onset temperature, koja predstavlja recipročnu zavisnost od sadržaja NHCOO grupe i udela

tvrdih segmenata, i uočeno je da regularnost mehanizma dekompozicije zavisi od sastava poliuretanskog elastomera. Primenom odgovarajućih linearnih jednačina, dat je model određivanja nepoznatog sastava poliuretana, primenom DTG podataka. Dodatak bentonita je uticao na povećanje termičke stabilnosti poliuretanskih hibridnih materijala (vrednost onset temperature je veća za 8 °C u odnosu na nemodifikovani uzorak sa istim udelom *TS*). Prisustvo nanopunila nije dovelo do promene mehanizma termičke razgradnje poliuretanskih nanokompozita, ukazujući da je postignuta uniformna raspodela nanočestica organski modifikovane gline sa slojevitom strukturom u poliuretanskoj matrici.

13. Na osnovu MDSC metode, utvrđeno je da temperature prelaska u staklasto stanje korišćenih alifatičnih polikarbonatnih diola imaju slične vrednosti, jer im je molekulska masa približno ista (oko 2000 g/mol), a uočene razlike u T_g potiču od razlike u strukturi polikarbonatnog lanca. Na MDSC krivama ukupnog toplotnog protoka segmentiranih poliuretana mogu se uočiti tri prelaza: prvi prelaz u staklasto stanje na temperaturi od -39 ± 1 °C, drugi u temperaturnom opsegu od 40–75 °C, i treći prelaz okarakterisan sa visokotemperaturnim endotermima između 125 i 175 °C, povezanim sa procesom topljenja tvrdih segmenata i početka nestajanja vodoničnih veza kao čvorova fizičkog umreženja.
14. Uočeno je da je neznatan uticaj udela tvrdih segmenata, dodatka bentonita i razlike u strukturi lanca polikarbonatnih diola na T_g , što je i u skladu sa očekivanjima, jer ova vrednost zavisi isključivo od molske mase mekih segmenata, koja za obe vrste polikarbonatne komponente iznosi oko 2000 g/mol. Smanjenjem udela tvrdih segmenata poliuretanskih nanokompozita sa bentonitom od 35 do 9 mas. %, toplotni kapacitet se povećava duplo, na osnovu čega je potvrđeno uspešno umetanje slojeva gline u strukturu poliuretana.
15. Na osnovu DMA rezultata, prelaz u staklasto stanje segmentiranih poliuretanskih elastomera na bazi dve vrste polikarbonatnih diola je registrovan na temperaturama od -33 °C (za serije uzoraka na bazi diola oznake 5652) i -29 °C (za serije uzoraka na bazi diola oznake 4672). Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, određene kao maksimum krive $\log \tan \delta$ u zavisnosti od temperature, su u proseku više za 6 °C nego one dobijene primenom MDSC metode. Na DMA spektrima, na temperaturi od -75 °C, uočene su oblasti početka pokretljivosti delova lanca

polikarbonatnog diola. Omekšavanje poliuretanskih elastomera, povezano sa početkom topljenja tvrdih segmenata (raskidanja čvorova fizičkog umreženja), javlja se u temperaturnom opsegu od 100 °C do 200 °C. Daljim porastom temperature, dolazi do naglog pada krive modula akumulacije poliuretanskih elastomera i nestajanja platoa, što znači da tvrdi segmenti nisu u stanju da obrazuju dovoljnu količinu stabilnih kristalnih oblasti kao čvorova fizičkih umreženja. Izbor vrste polikarbonatnog diola (5652 ili 4672), kao i prisustvo bentonita nemaju značajan uticaj na krive modula akumulacije.

16. Prilikom projektovanja sirovinskog sastava elastomernih materijala, potrebno je obratiti pažnju na dva zahteva: kvalitet i ekonomsku opravdanost proizvodnog procesa. Kvalitet se razmatra kroz tehničke uslove za konkretan proizvod pod kojim se podrazumevaju: namena proizvoda, faktori koji utiču na materijal u uslovima eksploatacije (temperatura primene, dejstvo polja, radni medijum, itd.) i, eventualno, kritični režimi rada. Raspoloživa tehnologija, takođe, može biti jedan od ograničavajućih limita prilikom odabira receptura kod sinteza.

6. LITERATURA

1. M. Allegra, G. Raos, M. Vacatello, Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: from chain statistics to reinforcement, *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 683-741.
2. G. Kraus, *Reinforcement of Elastomers*, John Wiley & Sons, New York, 1965.
3. A. Limper, *Mixing of Rubber Compounds*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2012.
4. M. J. Wang, The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, *Rubber Chemistry and Technology*. 72 (1999) 430–438.
5. D. C. Edwards, K. Sato, Nitrile Rubber Functionalized for Silica Reinforcement, *Rubber Chemistry and Technology* 52 (1979) 84–95.
6. J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, *The Science and Technology of Rubber*, 3rd Edition, Elsevier Academic Press, Burlington, USA, 2005.
7. G. P. Baeza, A. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, M. Couty, J. Oberdisse, Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM, *Macromolecules* 46 (2013) 317–329.
8. V. M. Litvinov, P. P. De, *Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials*, Rapra Technology Limited, 2002.
9. J. L. Leblanc, Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Progress in Polymer Science* 27 (2002) 627–687.
10. J. E. Mark, B. Erman, *Rubber-like Elasticity: A Molecular Primer*, Cambridge University Press, Cambridge, UK; 2007.
11. J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich, “Science and Technology of Rubber”, Academic Press, San Diego, 2nd Edition, 1994.
12. A. I. Medalia, R. R. Juengel, J. M. Collins, *Developments in Rubber Technology-1*, Applied Science, London, 1979.
13. J. Lacayo-Pineda, *Encyclopedia of polymeric materials: Filler Dispersion and Filler Networks*, Springer, 2014.
14. *Rubber Technologist’s Handbook*, Rapra Technology Limited, 2001.
15. A. I. Medalia, Morphology of aggregates I. Calculation of shape and bulkiness factors; application to computer-simulated random flocs, *Colloidal Interface Science* 24 (1967) 393–404.
16. E. Dickinson, *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*, chapter: Computer Simulation of the Coagulation and Flocculation of Colloidal Particles, Springer, 1990.

17. N. Domingues , M. Camesasca , M. Kaufman , I. Manas-Zloczower, A. Gaspar-Cunha, J. A. Covas, Modeling of Agglomerate Dispersion in Single Screw Extruders, *International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society* (2010) 251–257.
18. I. Manas-Zloczower, A. Nir, Z. Tadmor, Dispersive Mixing in Internal Mixers—A Theoretical Model Based on Agglomerate Rupture. *Rubber Chemistry and Technology* 55 (1982) 1250–1285.
19. B. B. Boonstra, A. I. Medalia, Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology* 36 (1963) 115–142.
20. A. I. Medalia, Filler Aggregates and Their Effect on Reinforcement, *Rubber Chemistry and Technology* 47 (1974) 411–433.
21. P. K. Freakley, *Rubber Processing and Production Organization*, Springer, 2012.
22. J. Liu, S. Wu, L. Zhang, W. Wang, D. Cao, Molecular dynamics simulation for insight into microscopic mechanism of polymer reinforcement, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 518–529.
23. J. Wang, J. Wu, Preparation of silica-reinforced styrene–butadiene rubber via co-coagulation process, *Journal of Elastomers&Plastics* 46 (2014) 144–155.
24. S. Zhang, L. Zheng, D. Liu, Z. Xu, L. Zhang, L. Liu, S. Wen, Improved mechanical and fatigue properties of graphene oxide/silica/SBR composites, *RCS Advances* 40813–40818.
25. W. Z. Wang, T. Liu, Mechanical Properties and Morphologies of Polypropylene Composites Synergistically Filled by Styrene-Butadiene Rubber and Silica Nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008) 1654–1660.
26. H. S. Varol, M. A. Sánchez, H. Lu, J. E. Baio, C. Malma, N. Encinas, M. R. B. Mermet-Guyennet, N. Martzel, D. Bonn, M. Bonn, T. Weidner, E. H. G. Backus, S. H. Parekh, Multiscale Effects of Interfacial polymer Confinement in Silica 2 Nanocomposites, *Macromolecules* 48 (2015) 7929–7937.
27. T. M. Arantes , K.V. Leo, M. I. Tavares, A. G. Ferreira , E. Longo, E. R. Camargo, NMR study of styrene-butadiene rubber (SBR) and TiO₂ nanocomposites, *Polymer Testing* 28 (2009) 490–494.
28. T. H. Mokhothu, A. S. Luyt, M. Messori, Preparation and characterization of EPDM/silica nanocomposites prepared through non-hydrolytic sol-gel method in the absence and presence of a coupling agent, *eXPRESS Polymer Letters* 8 (2014) 809–822.
29. A. C. Salberg, "Characterization of the physical and chemical networks in filled rubber compounds", Ph.D. dissertation, The Graduate Faculty of The University of Akron, 2009.
30. A. Botti, W. Pyckhout-Hintzena, D. Richter, V. Urban, E. Straube, " A microscopic look at the reinforcement of silica-filled rubbers, *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006) 174908.

31. N. Lazić, Uticaj strukturnih i površinski aktivnih svojstava punila na bazi silicijum-dioksida na svojstva gume, Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2006.
32. N. Rattanasoma, T. Saowapark, C. Deeprasertkul, Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler, *Polymer Testing* 26 (2007) 369–377.
33. G. Marković, S. Dević, M. Marinović-Cincović, J. Budinski-Simendić, Influence of carbon black on reinforcement and gamma-radiation resistance of EPDM/CSM CR/CSM rubber blends, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 62 (2009) 299–305.
34. M. Haghighat, S. Nouri Khorasani, A. Zadhoush, Filler–rubber interactions in α -cellulose-filled styrene butadiene rubber composites, *Polymer Composites* 28 (2007) 748-754.
35. K. W. Stöckelhuber, A. S. Svistkov, A. G. Pelevin, G. Heinrich, Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composite, *Macromolecules* 44 (2011) 4366–4381.
36. K. Katueangngana, T. Tulyapitaka, A. Saetunga, S. Soontaranonb, N. Nithi-uthaia, Renewable Interfacial Modifier for Silica Filled Natural Rubber Compound, *Procedia Chemistry* 19 (2016) 447–454.
37. A. Mujkanović, Lj. Vasiljević, G. Ostojić, Non-black fillers for elastomers, 13th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2009, Hammamet, Tunisia, 16-21 October 2009.
38. M. L. Hair, Hydroxyl groups on silica surface, *Journal of Non-Crystalline Solids* 19 (1975) 299–309.
39. I. M. Ulhaf, R. Fidyarningsih, S. Rahayu, D. A. Fitriani, D. A. Saputra, D. A. Winarto, L. A. Wisojodharmo, Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound, *Procedia Chemistry* 16 (2015) 258–264.
40. R. Zafarmehrabian, S. T. Gangal, M. H. Reza Ghoreishy, M. D. avallu, The Effects of Silica/Carbon Black Ratio on the Dynamic Properties of the Tread compounds in Truck Tires, *E-journal of Chemistry* 9 (2012) 1102–1112.
41. T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizava, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, S. Koizumi, New Insight into Hierarchical Structures of Carbon Black Dispersed in Polymer Matrices: A Combined Small-Angle Scattering Study, *Macromolecules* 41 (2008) 453–464.
42. L. Karásek, M. Sumita, Characterization of dispersion state of filler and polymer-filler interactions in rubber-carbon black composites, *Journal of Material Science* 31 (1999) 281–289.
43. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley-Interscience Publication, New York, 1979.

44. H. Palmgren, Processing Conditions in the Batch-Operated Internal Mixer, *Rubber Chemistry and Technology* 48 (1975) 462–494.
45. H. Kaido, K. Yamakawa, J. Watanabe, N. Kuroda, G. Kawaguchi, Process of production of pneumatic tire, Patent broj 6402867 B1, SAD, 2002.
46. J. Pavličević, Strukturiranje poliuretanskih materijala primenom različitih prekursora mreža, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, 2010.
47. A. Eceiza, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, C. Marieta, M.A. Corcuera, I. Mondragon, Influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics of polycarbonate diols with 4,4-diphenylmethane diisocyanate, *European Polymer Journal* 41 (2005) 3051–3059.
48. J. Pavličević, M. Špírková, S. Sinadinović-Fišer, J. Budinski-Simendić, O. Govedarica, M. Janković, The influence of organoclays on the morphology, phase separation and thermal properties of polycarbonate-based polyurethane hybrid materials, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 32 (2013) 151–161.
49. C. Prisacariu, *Polyurethane elastomers from Morphology to Mechanical Aspects*, 1st Edition, Springer, New York, 2011.
50. M. Selvakumar, S. K. Jaganathan, G. B. Nando, S. Chattopadhyay, Synthesis and Characterization of Novel Polycarbonate Based Polyurethane/Polymer Wrapped Hydroxyapatite Nanocomposites: Mechanical Properties, Osteoconductivity and Biocompatibility, *Journal of Biomedical Nanotechnology* 10 (2014) 1–15.
51. M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2nd Edition, New York, CRC Press; 2012.
52. H. D. Hwang, H. J. Joong Kim, Enhanced thermal and surface properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane (meth)acrylate dispersion by incorporation of polydimethylsiloxane, *Reactive&Functional Polymers* 71 (2011) 655–665.
53. A. Kultys, M. Rogulska, H. Głuchowska, The effect of soft-segment structure on the properties of novel thermoplastic polyurethane elastomers based on an unconventional chain extender, *Polymer International* 60 (2011) 652–659.
54. M. Špírková, A. Strachota, M. Urbanová, J. Baldriand, J. Brus, M. Šlouf, A. Kuta, Z. Hrdlička, Structural and surface properties of novel polyurethane films, *Materials&Manufacturing Processes* 24 (2009) 1185–1189.
55. R. Zhu, Y. Wang, Z. Zhang, D. Ma, X. Wang, Synthesis of polycarbonate urethane elastomers and effects of the chemical structures on their thermal, mechanical and biocompatibility properties, *Heliyon* 2 (2016) e00125.

56. J. Pavličević, J. Budinski-Simendić, K. Mészáros Szécényi, N. Lazić, M. Špírková, A. Strachota, Termička stabilnost segmentiranih poliuretanskih elastomera ojačanih česticama gline, *Hemijska Industrija* 63 (2009) 621–628.
57. J. Pavličević, M. Špírková, J. Budinski-Simendić, M. Jovičić, O. Bera, I. Ristić, Uticaj masenog udela tvrdih segmenata na mehanička i termička svojstva poliuretanskih materijala na osnovu alifatskog polikarbonatnog diola, *Hemijska Industrija* 66 (2012) 853–862.
58. J. Zheng, R. Ozisik, R. W. Siegel, Phase separation and mechanical responses of polyurethane nanocomposites, *Polymer* 47 (2006) 7786–7794.
59. M. Špírková, J. Pavličević, A. Strachota, P. Poręba, O. Bera, L. Kaprálková, J. Baldrian, M. Šlouf, N. Lazić, J. Budinski-Simendić, Novel polycarbonate-based polyurethane elastomers: Composition-property relationship, *European Polymer Journal* 47 (2011) 959–972.
60. B. Fernandez-d’Arlas, M. Corcuera, J. Runtb, A. Eceiza, Block architecture influence on the structure and mechanical performance of drawn polyurethane elastomers, *Polymer International* 63 (2014) 1278–1287.
61. S. Y. Yeon Oh, M. S. Kang, J. C. Knowles, M. Gong, Synthesis of bio-based thermoplastic polyurethane elastomers containing isosorbide and polycarbonate diol and their biocompatible properties, *Journal of Biomaterials Applications* 30 (2015) 327–337.
62. S. S. Liow, V. T. Lipik, L. K. Widjaja, S. S. Venkatraman, M. J. M. Abadie, Enhancing mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers with 1,3-trimethylene carbonate, epsilon-caprolactone and L-lactide copolymers via soft segment crystallization, *eXPRESS Polymer Letters* 5 (2011) 897–910.
63. S. Velankar, S. L. Cooper, Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 2. Effect of block incompatibility on the microstructure. *Macromolecules* 33 (2000) 382–394.
64. J. Pavličević, M. Špírková, M. Jovičić, O. Bera, B. Pilić, J. Budinski-Simendić, Uticaj nanočestica silicijum(IV)oksida na fazno razdvajanje i toplotna svojstva poliuretanskih hibridnih materijala dobijenih primenom polikarbonatnog diola, *Svet Polimera* 16 (2013) 3–9.
65. Y. Ji, M.C. Boyce, G. F. Lee, E. Balizer, Large deformation rate-dependent stress–strain behavior of polyurea and polyurethanes, *Polymer* 47 (2006) 319–329.
66. J. Pavličević, S. Sinadinović-Fišer, J. Budinski-Simendić, O. Borota, M. Janković, M. Špírková, Ž. Knez, The phase structure of novel polycarbonate-based polyurethane-organoclay nanocomposites, *Advanced Material Research* 560–561 (2012) 771–775.
67. J. Jin, M. Song, K.J. Yao, A MTDSC analysis of phase transition in polyurethane–organoclay nanocomposites, *Thermochimica Acta* 447 (2006) 202–208.

68. M. Špírková, R. Poręba, J. Pavličević, L. Kobera, J. Baldrian, M. Pekárek, Aliphatic polycarbonate-based polyurethane elastomers and nanocomposites. I. The influence of hard-segment content and macrodiol-constitution on bottom-up self assembly, *Journal of Applied Polymer Science* 126 (2012) 1016–1030.
69. P. Król, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Progress in Materials Science* 52 (2007) 915–1015.
70. R. Poręba, M. Špírková, J. Pavličević, J. Budinski-Simendić, K. Mészáros Szécsényi, B. Holló, Aliphatic polycarbonate-based polyurethane nanostructured materials. The influence of the composition on thermal stability and degradation, *Composites Part B: Engineering* 58 (2014) 496–501.
71. S. Velankar, S. Stuart L. Cooper, Microphase Separation and Rheological Properties of Polyurethane Melts. 3. Effect of Block Incompatibility on the Viscoelastic Properties, *Macromolecules* 33 (2000) 395–403.
72. K. Chrissafis, D. Bikiaris, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers, *Thermochimica Acta* 523 (2011) 1–24.
73. J. Jin, M. Song, K. J. Yao, A MTDSC analysis of phase transition in polyurethane–organoclay nanocomposites, *Thermochimica Acta* 447 (2006) 202–208.
74. E. Hablot, D. Zheng, M. Bouquey, L. Avé, Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties, *Macromolar Materials and Engineering* 293 (2008) 922–929.
75. J. Pavličević, M. Špírková, A. Strachota, K. Mészáros Szécsényi, N. Lazić, J. Budinski-Simendić, The influence of montmorillonite and bentonite addition on thermal properties of polyurethanes based on aliphatic polycarbonate diols, *Thermochimica Acta* 509 (2010) 73–80.
76. D. Filip, D. Macocinschi, S. Vlad, Thermogravimetric study for polyurethane materials for biomedical applications, *Composites Part B: Engineering* 42 (2011) 1474–1479.
77. R. Poręba, J. Kredatusova, J. Hodan, M. Serkis, M. Špírková, Thermal and mechanical properties of multiple-component aliphatic degradable polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2015) 1–12.
78. G. L. Laércio, K. Yoshio, Thermal degradation of biomedical polyurethanes—a kinetic study using high-resolution thermogravimetry, *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001) 910–919.

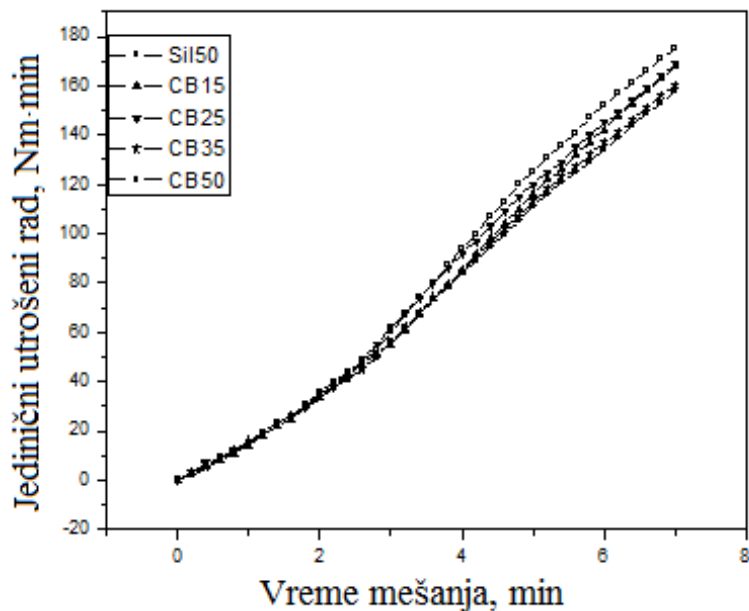
79. C. N. Ha Thuc, H. T. Cao, D. M. Nguyen, M. A. Tran, Laurent Duclaux, A. C. Grillet, H. Ha Thuc, Preparation and Characterization of Polyurethane Nanocomposites Using Vietnamese Montmorillonite Modified by Polyol Surfactants, *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014) 1–11.
80. M. V. Pergal, I. S. Stefanović, R. Poręba, M. Steinhart, P. Jovančić, S. Ostojić, M. Špirková, Influence of the Organoclay Content on the Structure, Morphology, and Surface Related Properties of Novel Poly(dimethylsiloxane)-Based Polyurethane/Organoclay Nanocomposites, *Industrial Engineering & Chemistry Research* 56 (2017) 4970–4983.
81. M. A. Alaa, K. Yusoh, S. F. Hasany, Synthesis and characterization of polyurethane–organoclay nanocomposites based on renewable castor oil polyols, *Polymer Bulletin* 72 (2015) 1–17.
82. J. Pavličević, M. Špirková, O. Bera, M. Jovičić, B. Pilić, Sebastian Baloš, Budinski-Simendić, The influence of ZnO nanoparticles on thermal and mechanical behavior of polycarbonate-based polyurethane composites, *Composites Part B: Engineering* 60 (2014) 673–679.
83. A. K. Barick, D. K. Tripathy, Effect of organically modified layered silicate nanoclay on the dynamic viscoelastic properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Applied Clay Science* 52 (2011) 312–321.
84. R. Poręba, M. Špirková, L. Brožová, N. Lazić, J. Pavličević, A. Strachota, Aliphatic Polycarbonate-Based Polyurethane Elastomers and Nanocomposites. II. Mechanical, Thermal, and Gas Transport Properties, *Journal of Applied Polymer Science* 127 (2013) 329–341.
85. J. Pavličević, M. Špirková, M. Jovičić, O. Bera, R. Poręba, J. Budinski-Simendić, The structure and thermal properties of novel polyurethane/organoclay nanocomposites obtained by pre-polymerization“, *Composites Part B: Engineering* 45 (2013) 232–238.
86. M. Fiayyaz, K. M. Zia, M. Zuber, T. Jamil, M. K. Khosa, M. A. Jamal, Synthesis and characterization of polyurethane/bentonite nanoclay based nanocomposites using toluene diisocyanate, *Korean Journal of Chemical Engineering* 31 (2015) 644–649.
87. V. Mittal, Polyurethane–Bentonite Nanocomposites: Morphology and Oxygen Permeation, *Advances in Polymer Technology* 33 (2014) 21416. doi: 10.1002/adv.21416
88. H. F. Naguib, M. S. Abdel Aziz, G. R. Saad, Synthesis, morphology and thermal properties of polyurethanes nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and organoclay, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2012) 56–62.
89. A. K. Barick, Y. W. Chang, Nanocomposites based on thermoplastic polyurethane, millable polyurethane, and organoclay: effect of organoclay content, *High Performance Polymers* 26 (2014) 609–617.
90. S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered Nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 1539–1641.

91. T. K. Chen, Y. I. Tien, K. H. Wei, Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer* 41 (2000) 1345–1353.
92. L. Kiviranta, S. Kumpulainen, Quality Control and Characterization of Bentonite Materials, Working Report 2011-84, Posiva, 2011.
93. J. C. Miranda-Trevino, C. A. Coles, Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Applied Clay Science* 23 (2003) 133–139.
94. L. B. Williams, S. E. Haydel, R.E. Ferrell, Bentonite, Band aids, and Borborygmi, *Elements* 5 (2009) 99–104.
95. G. Beyer, Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, *Plastics Additives and Compounding* 4 (2002) 22–27.
96. International Organization for Standardization ISO 5794-2, Rubber compounding ingredients - Silica, precipitated, hydrated - Part 2: Evaluation procedures in styrene-butadiene rubber, 2014.
97. International Organization for Standardization ISO DIS 4652-2, Rubber compounding ingredients - determination of surface area - part 2: determination of multipoint nitrogen surface area (nsa) and statistical thickness surface area (stsa), 2002.
98. International Organization for Standardization ISO 5794.1. Rubber compounding ingredients -- Silica, precipitated, hydrated -- Part 1: Non-rubber tests, 2005.
99. A. L. Daniel-da-Silva, J. C. Moura Bordado, J. M. Martín-Martínez, Evidences of phase separation in moisture-cured poly(urethane urea)s by means of temperature modulated differential scanning calorimetry, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45 (2007) 3034–3045.
100. N. Grassie, G. Scott, Polymer degradation and stability, Cambridge University Press; Cambridge, 1985.
101. M. G. Lu, J.Y. Lee, M. J. Shim, S. W. Kim, Thermal degradation of film cast from aqueous polyurethane dispersions. *Journal of Applied Polymer Science* 85 (2002) :2552–2558.
102. F. H. Meng, S. R. Schricke, W. A. William, A. Brantley, D. A. Mendel, R. G. Rashid, H. W. Fields, K. W.L. Vig, S. B. Alapati, Differential scanning calorimetry (DSC) and temperature-modulated DSC study of three mouthguard materials, *Dental Materials* 23 (2007) 1492–1499.
103. C.M. Blow, Rubber Technology and Manufacture, Butterworths-Heinemann Ltd., UK, 1982.
104. B. Guo, F. Chen, Y. Lei, W. Chen, Significantly improved performance of rubber/silica composites by addition of sorbic acid, *Polymer Journal* 42 (2010) 319–326.
105. F. Yatsuyanagi, N. Suzuki, M. Ito, H. Kaidou, Effects of Surface Chemistry of Silica Particles on the Mechanical Properties of Silica Filled Styrene–Butadiene Rubber Systems, *Polymer Journal* 34 (2002) 332–339.

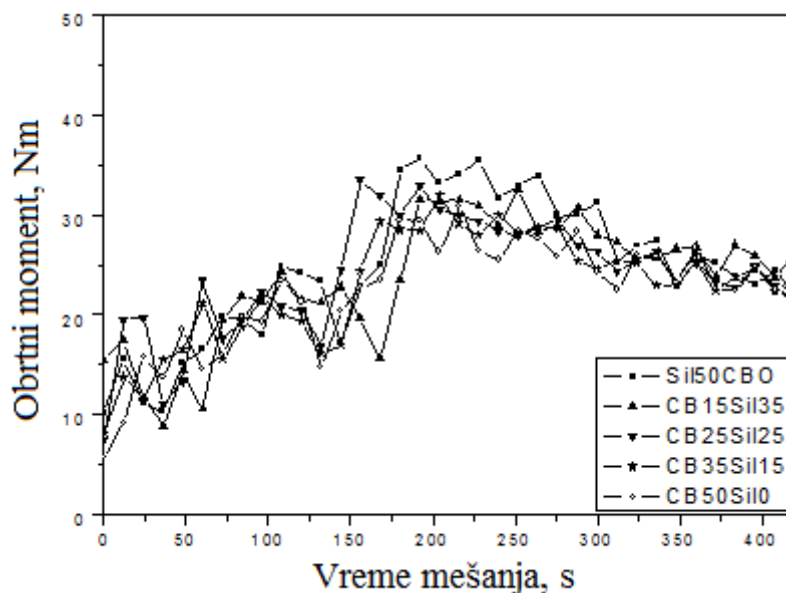
106. V. A. Bernstein, V. M. Egorov: *Differential Scanning Calorimetry in Physical Chemistry of Polymers; physics, chemistry, analysis, technology*, Ellis Horwood, New York, 1994.
107. M. B. Plavšić, *Polymer Materials Science and Engineering*, Naučna Knjiga, Srbija, 1996.
108. Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(butylene succinate) and Poly(ϵ -caprolactone), *Polymer* 44 (2003) 7749–7756.
109. F. Feng, L. Ye, Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends, *Journal of Applied Polymer Science* 119 (2011) 2778-2783.
110. R. W. Seymour, G.M. Ester, S. L. Cooper, Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. I. Hydrogen bonding. *Macromolecules* 3 (1970) 579–583.
111. M. G. Lu, J. Y. Lee, M. J. Shim, S. W. Kim, Thermal degradation of film cast from aqueous polyurethane dispersions, *Journal of Applied Polymer Science* 85 (2002) 2552–2558.
112. L. Jasińska, J. T. Haponiuk, A. Balas, Dynamic mechanical properties and thermal degradation process of the compositions obtained from unsaturated poly(ester urethanes) cross-linked with styrene, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 93 (2008) 777–781.
113. S. S. Narine, X. Kong, L. Bouzidi, Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: I. Elastomers *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84 (2007) 55–53.

7. PRILOG

7.1. Ispitivanje parametara mešanja punila u SBR primenom Haake rheocord 90 sistema

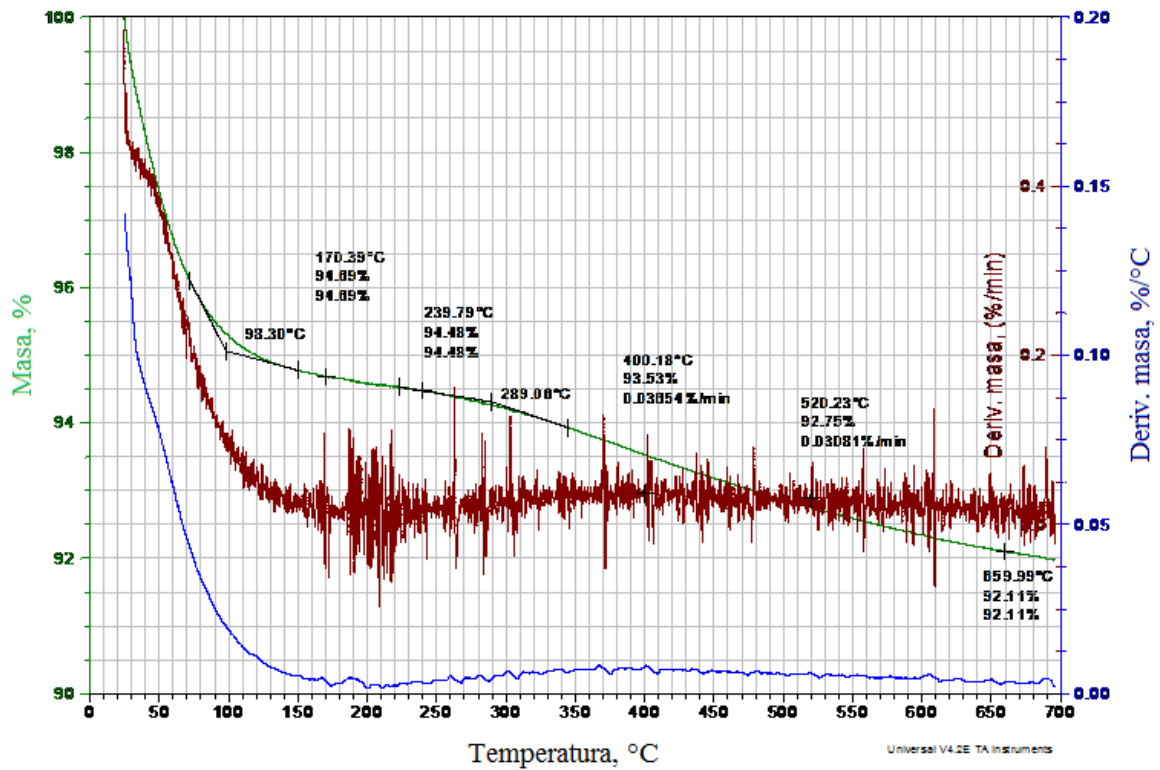


Slika 7.1. Kumulativna promena utrošenog rada mešanja u zavisnosti od vremena mešanja hibridnih nanokompozita sa različitim udelima (phr)N220 čađi i Sil 3 punila.

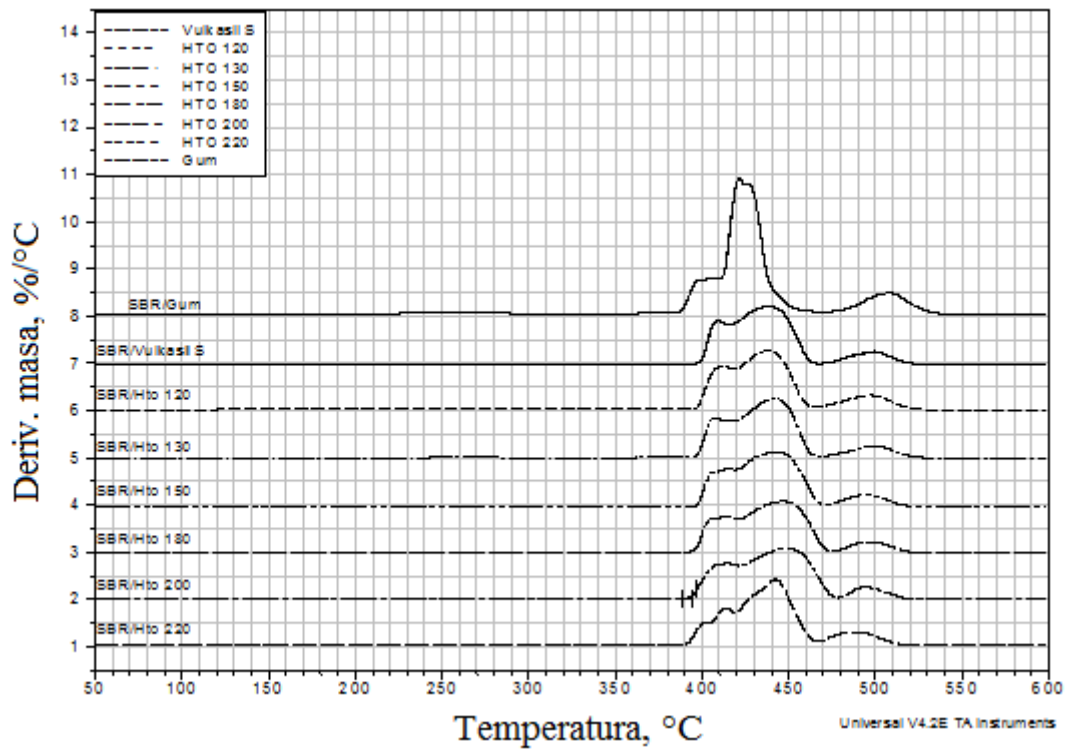


Slika 7.2. Promena obrtnog momenta smeše u zavisnosti od vremena mešanja hibridnih nanokompozita sa različitim udelima (phr) N220 čađi i Sil 3 punila.

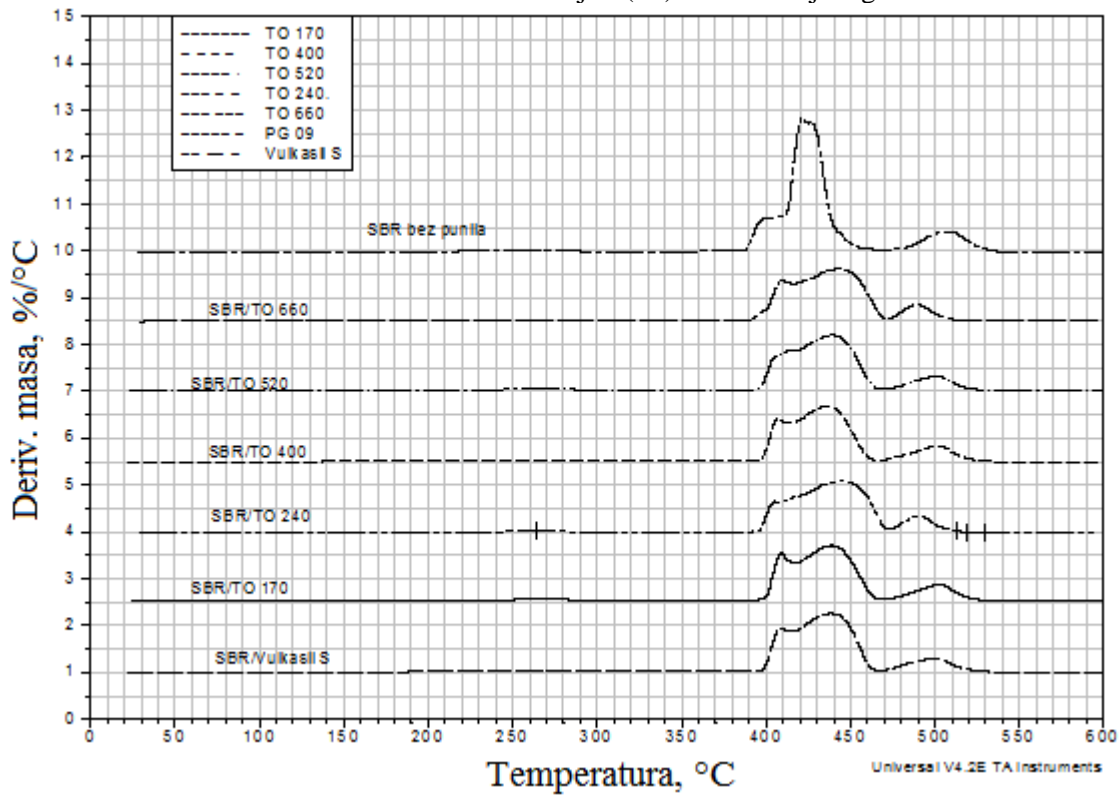
7.2. Termogravimetrijska analiza nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i različitih punila



Slika 7.3. TG i DTG krive silicijum(IV)oksida, komercijalnog naziva Vulkasil S, snimljene u temperaturnom opsegu od 20 °C do 700 °C.

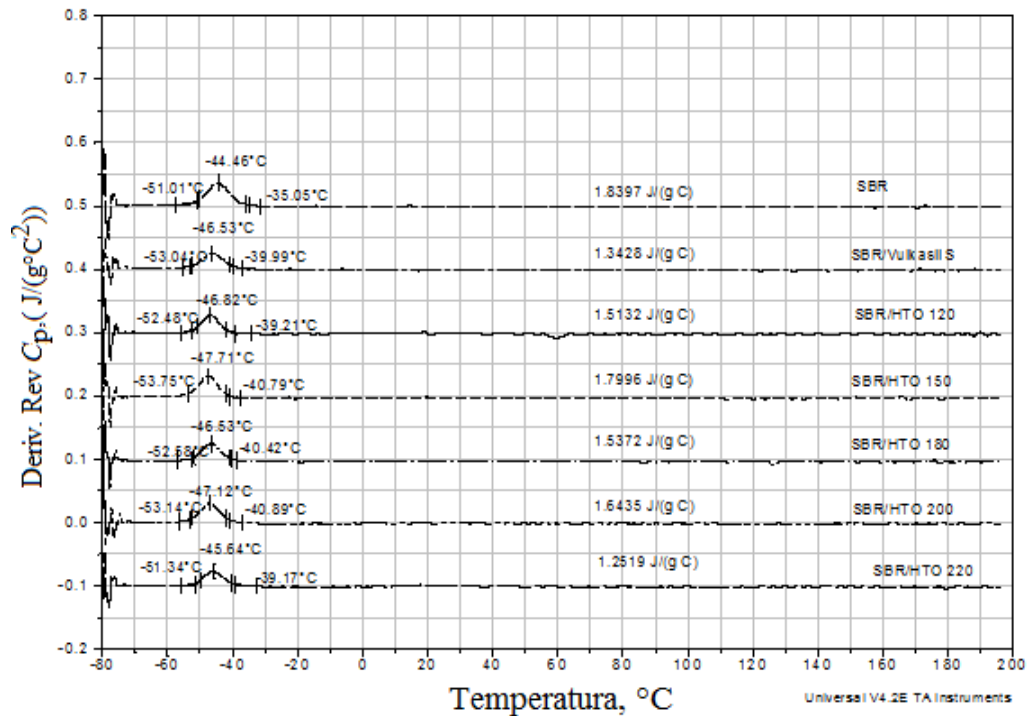


Slika 7.4. DTG krive elastomera oznake SBR 1500 (gum), kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i DTG krive uzoraka na osnovu SBR1500 i silicijum(IV)oksida dobijenog hidrotermičkom obradom.

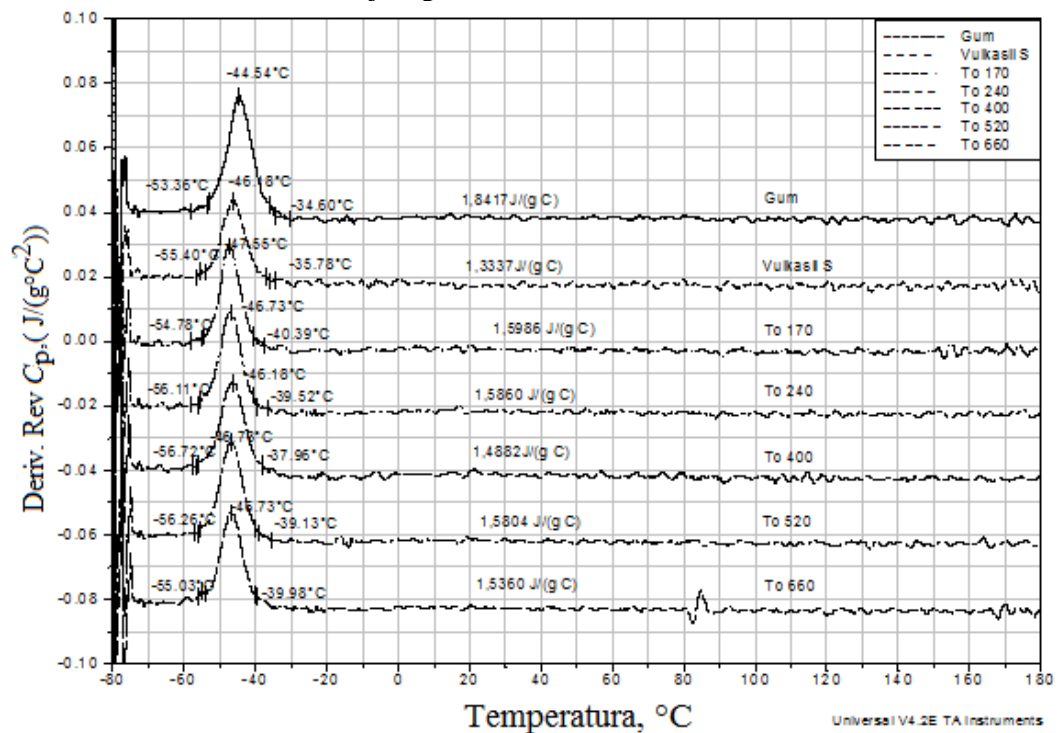


Slika 7.5. DTG krive elastomera oznake SBR 1500 (gum), kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i DTG krive uzoraka na osnovu SBR1500 i silicijum(IV)oksida dobijenog termičkom obradom.

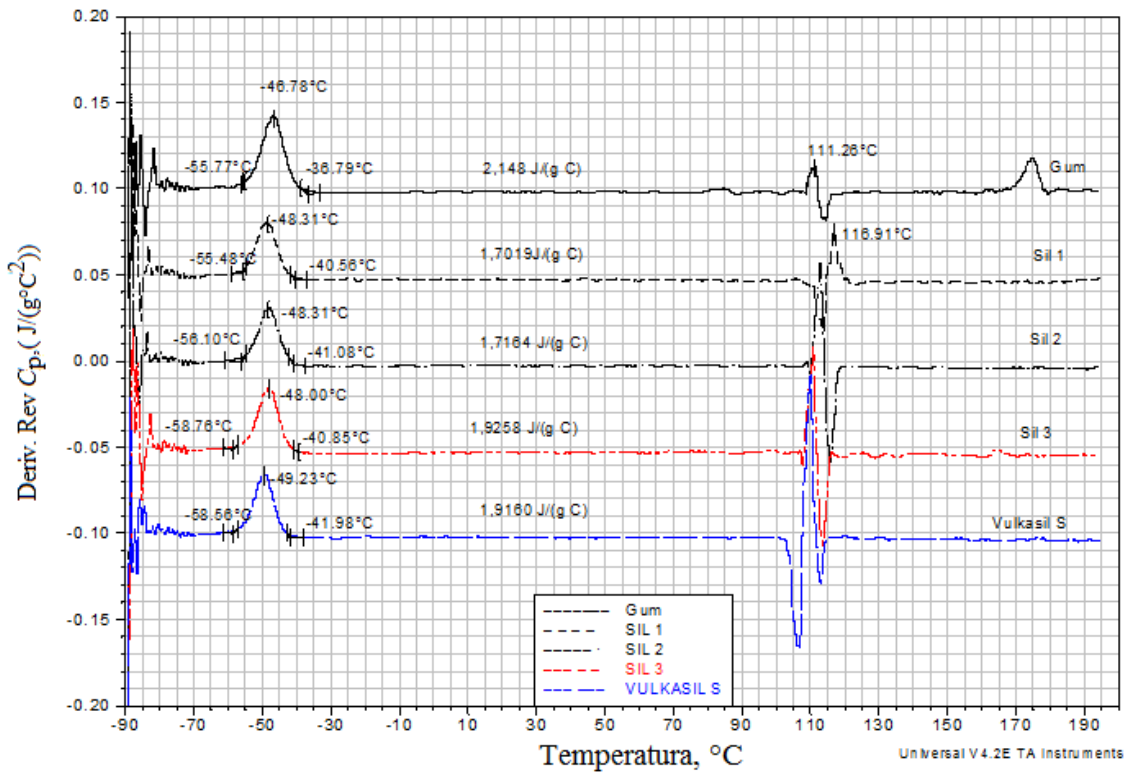
7.3. MDSC analiza nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i različitih punila



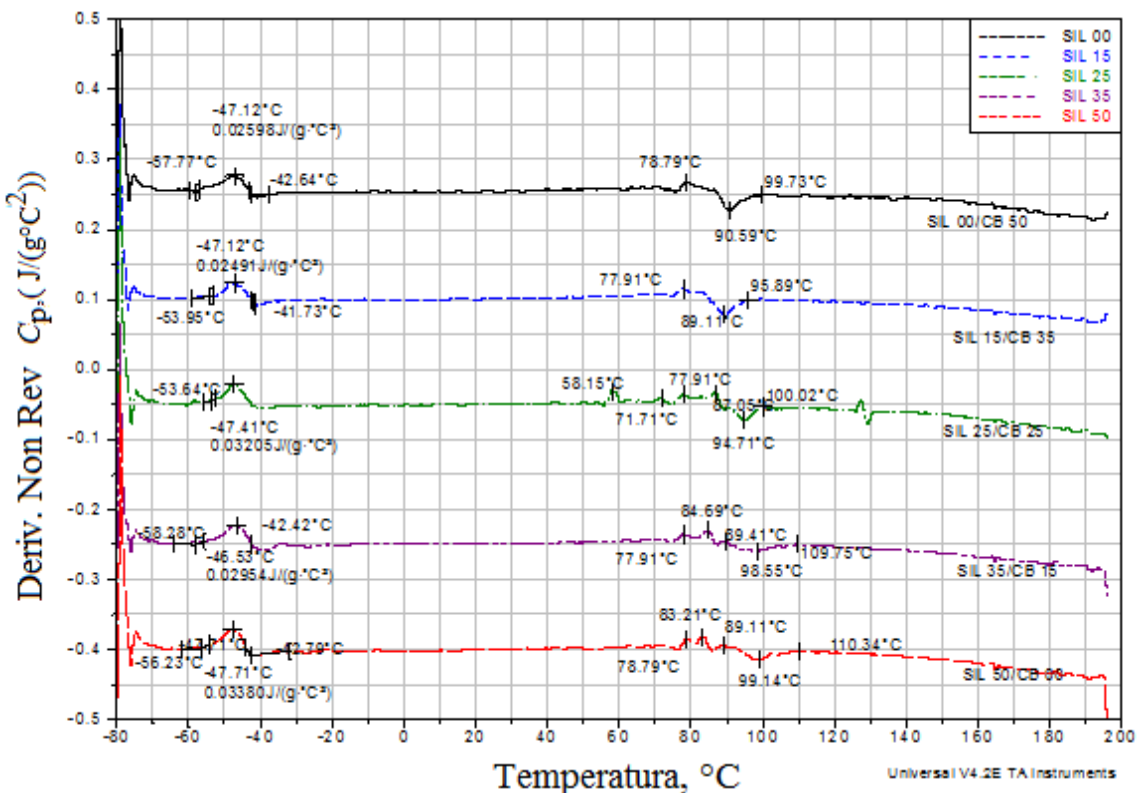
Slika 7.6. Krive derivativnog povratnog toplotnog kapaciteta elastomera oznake SBR 1500, kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i serije uzoraka na osnovu SBR1500 i silicijum(IV)oksida dobijenog hidrotermičkom obradom.



Slika 7.7. Krive derivativnog povratnog toplotnog kapaciteta elastomera oznake SBR 1500, kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i serije uzoraka na osnovu SBR1500 i silicijum(IV)oksida dobijenog termičkom obradom.

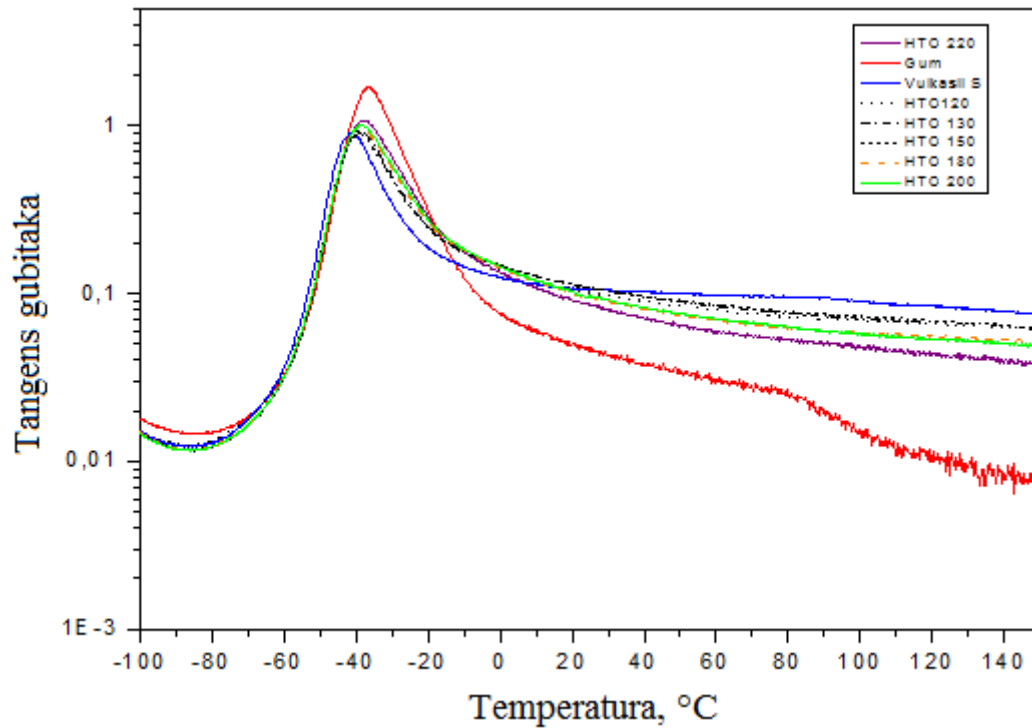


Slika 7.8. Krive derivativnog povratnog toplotnog kapaciteta elastomera oznake SBR 1500, kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i serije stirenbutadienskih nanokompozita na osnovu Sil 1, Sil 2 i Sil 3 punila.

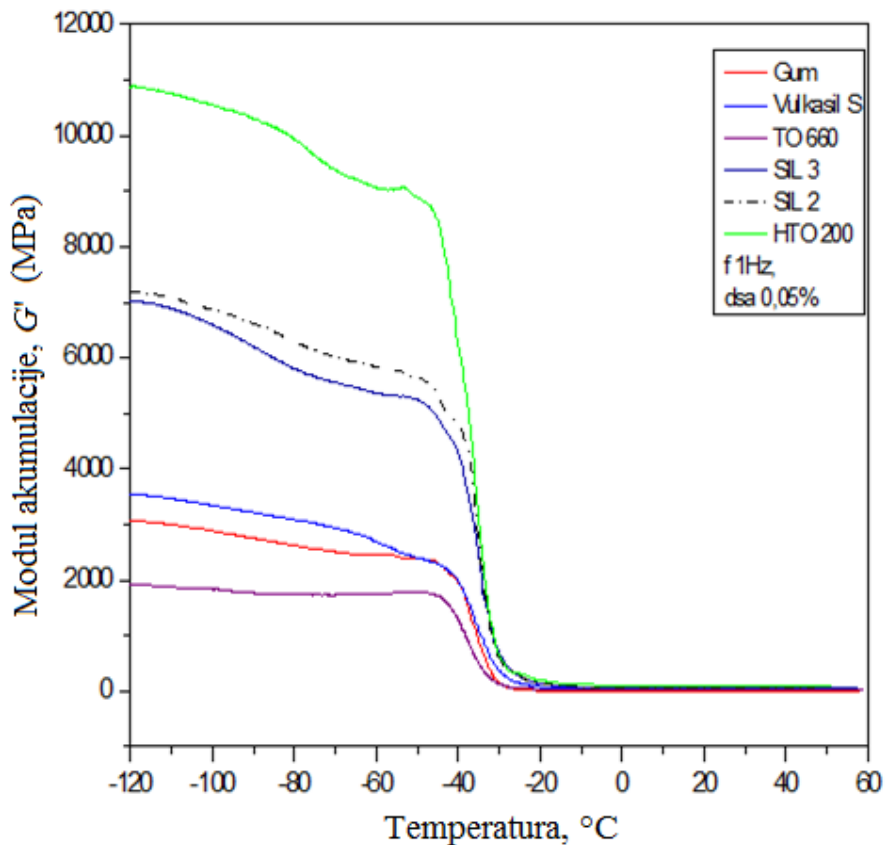


Slika 7.9. MDSC krive diferencijala zavisnosti signala nereverzibilnog toplotnog kapaciteta od vremena hibridnih nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i hibridnog punila (kombinacije čadi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr).

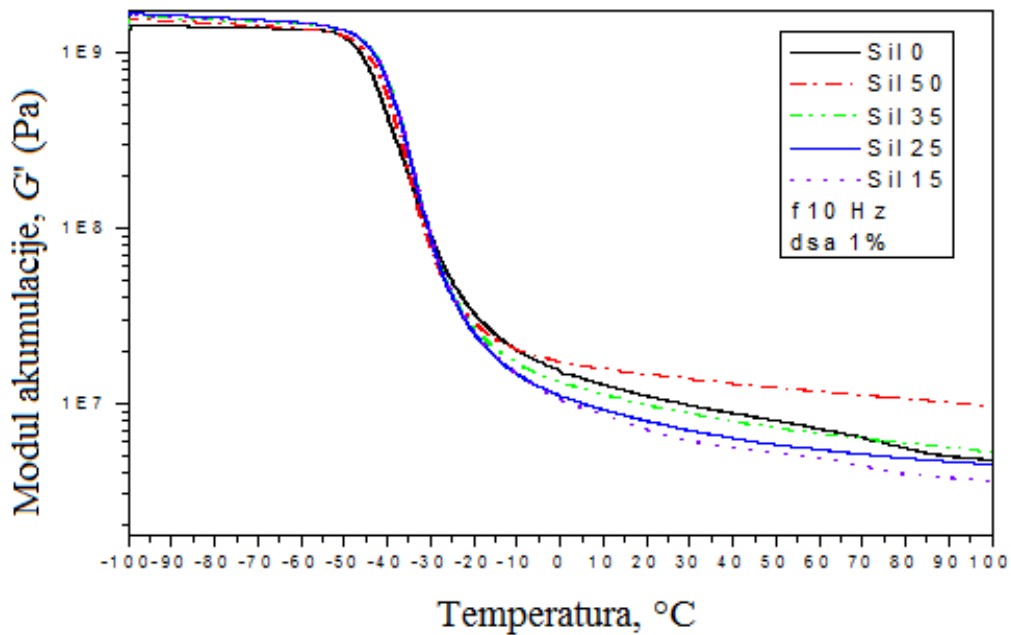
7.4. DMA analiza nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i različitih punila



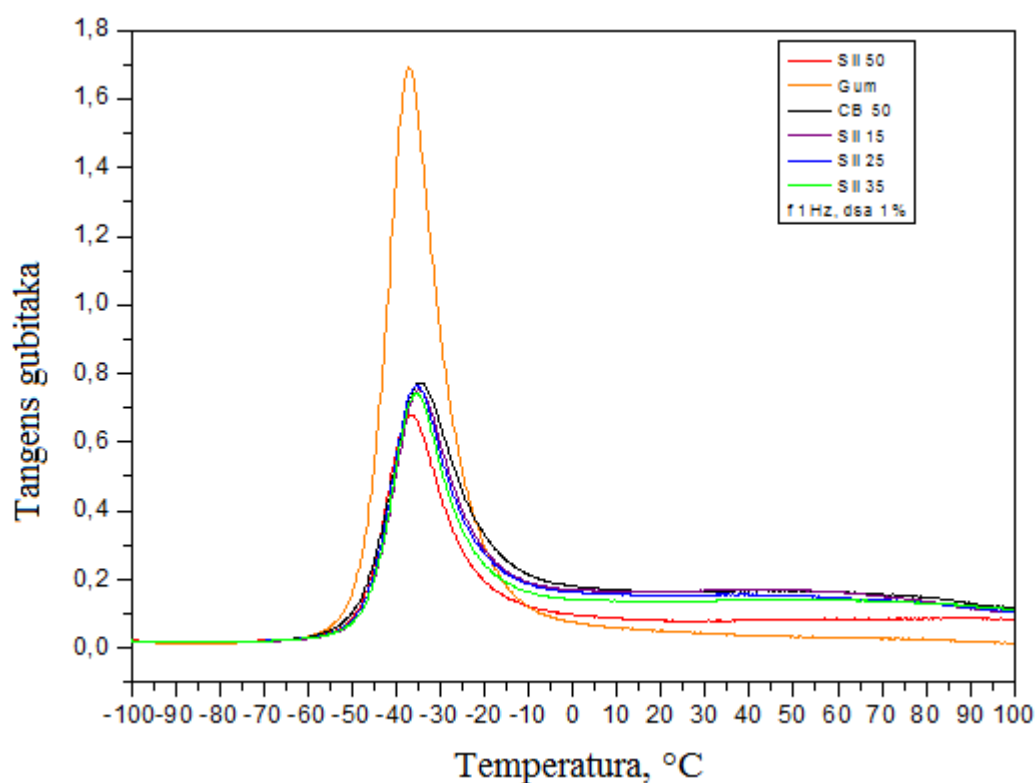
Slika 7.10. Tangens gubitaka elastomera oznake SBR, kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i serije stirenbutadineskih nanokompozitnih elastomera (na osnovu SBR1500) primenom hidrotermičkog tretmana silicijum(IV)oksidnog punila, pri frekvenciji od 1Hz i deformaciji od 0,1%.



Slika 7.11. Dinamički modul akumulacije elastomera oznake SBR 1500 (gum), kontrolnog uzorka sa punilom Vulkasil S i stirenbutadienskih nanokompozitnih elastomera (na osnovu SBR1500) sa različito tretiranim tretiranim silicijum(IV)oksidnim punililima, pri frekvenciji od 1Hz i deformaciji od 0,1%.



Slika 7.12. Dinamički modul akumulacije nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera i hibridnog punila (kombinacije čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr).



Slika 7.13. Tangens gubitaka elastomera oznake SBR 1500 i nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera sa hibridnim punilom (kombinacijom čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr).

Tabela 7.1. Mehanički faktor gubitaka nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera modifikovanih sa hibridnim punilom (kombinacijom čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr), pri različitim deformacijama i frekvencijama.

SBR hibridi	Mehanički faktor gubitaka, $\tan \delta$			
	1Hz, 0,1% dsa	10Hz, 0,1% dsa	1Hz, 6% dsa	10Hz, 6% dsa
Čađ/Sil 3 50/00	0,108	0,083	0,199	0,211
Čađ/Sil 3 35/15	0,087	0,078	0,175	0,191
Čađ/Sil 3 25/25	0,078	0,065	0,162	0,175
Čađ/Sil 3 15/35	0,072	0,059	0,154	0,171
Čađ/Sil 3 00/50	0,040	0,029	0,102	0,123

Tabela 7.2. Mehanički faktor gubitaka, $\tan \delta$, nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera modifikovanih sa hibridnim punilom (kombinacijom čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr) pri temperaturi: prelaska u staklasto stanje, 0 °C, 40 °C i 70 °C.

SBR hibridi	Mehanički faktor gubitaka, $\tan \delta$									
	1Hz,		10Hz,		1Hz,			10Hz,		
	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\tan \delta$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\tan \delta$	$\tan \delta$ 0 °C	$\tan \delta$ 40 °C	$\tan \delta$ 70 °C	$\tan \delta$ 0 °C	$\tan \delta$ 40 °C	$\tan \delta$ 70 °C
Čađ/Sil 3 50/00	-34,6±1	0,774	-30,7	0,777	0,181	0,168	0,156	0,215	0,163	0,153
Čađ/Sil 3 35/15	-35±1	0,752	-30,4	0,816	0,170	0,171	0,151	0,213	0,171	0,147
Čađ/Sil 3 25/25	-35,6±1	0,765	-30,4	0,838	0,163	0,155	0,140	0,205	0,152	0,130
Čađ/Sil 3 15/35	-35,6±1	0,743	-30,6	0,819	0,143	0,142	0,136	0,174	0,139	0,122
Čađ/Sil 3 00/50	-37±1	0,679	-31,6	0,750	0,098	0,082	0,085	0,123	0,079	0,075

Tabela 7.3. Dinamičko mehanički modul gubitaka, G'' , nanokompozita na osnovu stirenbutadienskog elastomera sa hibridnim punilom (kombinacijom čađi tipa N220 i eksperimentalnog Sil 3, u različitim masenim odnosima, phr) pri temperaturi: prelaska u staklasto stanje, 0 °C, 40 °C i 70 °C.

SBR hibridi	Mehanički modul gubitaka, G'' , Pa									
	1Hz,		10Hz,		1Hz,			10Hz,		
	$T_g, ^\circ\text{C}$	EG'' ·10 ⁸	$T_g, ^\circ\text{C}$	G''_x ·10 ⁸	$G''_{0^\circ\text{C}}$ ·10 ⁶	$G''_{40^\circ\text{C}}$ ·10 ⁶	$G''_{70^\circ\text{C}}$ ·10 ⁶	$G''_{0^\circ\text{C}}$ ·10 ⁶	$G''_{40^\circ\text{C}}$ ·10 ⁶	$G''_{70^\circ\text{C}}$ ·10 ⁶
Čađ/Sil 3 50/00	-43	2,19	-41,5	2,21	2,48	1,34	0,92	3,33	1,43	0,97
Čađ/Sil 3 35/15	-42	2,31	-38,7	2,24	2,04	1,07	0,68	2,28	0,95	0,65
Čađ/Sil 3 25/25	-42	2,42	-38,8	2,33	2,15	1,20	0,82	2,26	0,96	0,66
Čađ/Sil 3 15/35	-42	2,9	-38,4	2,29	2,22	1,34	0,96	2,31	1,09	0,76
Čađ/Sil 3 00/50	-43	2,02	-39,6	2,16	1,87	1,21	1,03	2,13	1,03	0,82