

Uticaj kombinovanih aktivnih punila na svojstva elastomernih materijala za ekološki prihvatljive pneumatike

Dejan Kojić¹, Nada Lazić¹, Jaroslava Budinski-Simendić¹, Milena Špirkova², Pero Dugić³, Sanja Ostojić⁴, Jelena Pavličević^{1,*}

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, Srbija

²Institut za Hemiju Makromolekula Češke Akademije nauka u Pragu, Prag, Češka Republika

³Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet Banja Luka, Banja Luka, Bosna i Hercegovina

⁴Institut za opštu i fizičku hemiju, Beograd, Srbija

Izvod

Primenom stiren-butadienskog kaučuka kao prekursora mreže, i kombinacije nanočestica čađi i silicijum(IV)oksida (SiO₂), pri različitim phr sadržajima (50/0, 35/15, 25/25, 15/35, 0/50 phr), sintetisani su nanokompoziti sa adekvatnim svojstvima za ekološki prihvatljive pneumatike. Proučavana je raspodela punila u elastomernoj matrici, i ispitan je uticaj kombinovanih punila na karakteristike mešanja, umrežavanje, kao i na termička, dinamičko-mehanička i mehanička svojstva umreženih nanokompozita. Obrazovanje najvećih aglomerata je uočeno u strukturi nanokompozita ojačanog sa 25 phr čađi i 25 phr sintetisanog silicijum(IV)oksida. Povećanjem sadržaja silicijum(IV)oksida u kombinovanom punilu, rastu vrednosti minimalnog momenta na 100, 150 i 160 °C (u skladu sa sklonošću SiO₂ da učestvuje u punilo-punilo interakcijama). Vreme početka umrežavanja i vreme optimalnog umrežavanja se produžavaju dodatkom SiO₂. Primenom modulovane diferencijalno skenirajuće kalorimetrije i dinamičko-mehaničke analize je utvrđena temperatura prelaska u staklasto stanje. Kompoziti sa kombinovanim punilima ispunjavaju zahteve u industriji pneumatika, nisku vrednost mehaničkog faktora gubitaka između 40 i 80 °C, radi smanjenja otpornosti na kotrljanje i uštede u potrošnji goriva, uz istovremeno visoki histerezis na niskim temperaturama (od -20 do 0 °C), u cilju postizanja visoke otpornosti na klizanje na ledu i mokrom kolovozu. Utvrđen je i uticaj dodatka kombinovanog punila na zateznu čvrstoću i otpornost na abraziju sintetisanih nanokompozita.

Ključne reči: stiren-butadienski kaučuk, kombinovano punilo, nanokompoziti, ojačanje elastomera, pneumatiki.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDC 678.7-036: 620.3

Hem. Ind. 72 (5) 293–303 (2018)

1. UVOD

Nova inženjerska filozofija u razvoju automobilskih pneumatika ili koncept "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 [1-2]. Ovi zahtevi mogu se postići optimizacijom otpora pri kotrljanju, kao i otpornosti na klizanje i na habanje pneumatika, naročito pri mokrim uslovima vožnje. Otpornost na habanje pneumatika je suštinski određena intreakcijama polimer-punilo u elastomernom materijalu [3]. Dobra 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 [4]. U brojnim istraživanjima je dokazano da postoji dobra korelacija između otpora pri kotrljanju pneumatika i histerezisa gazećeg sloja, karakterisanog faktorom gubitaka ($\tan \delta$) pri visokim temperaturama [5]. Histerezis je određen obrazovanjem i razaranjem mreže punila, koja se javlja kao posledica interakcija između njihovih čestica [6-9].

Čestice čađi su najčešće upotrebljavano punilo u industriji pneumatika, pri čemu su veličina čestica, specifična površina i disperzija najvažniji faktori koji utiču na svojstva pneumatika [10-12]. Danas se čestice čađi sve češće zamenjuju česticama silicijum(IV)oksida (SiO₂), naročito za ojačanje materijala za gazeći sloj pneumatika [13]. Punila silicijum(IV)oksida i aktivne čađi imaju veoma složenu strukturu koja se može opisati na različite načine [6,14]. Zbog veće

Korespondencija: Jelena Pavličević, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija

E-mail: jpavlicevic@uns.ac.rs

Rad primljen: 27. februara 2018.

Rad prihvaćen: 8. oktobra 2018.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND180227021K>



specifične površinske energije, odnosno, jakih veza između čestica punila, silicijum(IV)oksid ispoljava veću sklonost ka aglomeraciji, teže se disperguje u elastomeru i brzo se reaglomeriše nakon mešanja [15], čime se značajno povećava viskoznost smeše i otežava preradljivost [16,17]. Sklonost ka interakcijama punilo–punilo može se umanjiti nanošenjem sredstva za povezivanje na površinu čestica punila i čineći površinu hidrofobnom [18].

Ojačavajuća punila primarno poboljšavaju čvrstoću, tvrdoću, modul elastičnosti i otpornost na abraziju, i u većini slučajeva su za poboljšanje navedenih svojstava kod pneumatika upotrebljavane upravo čestice čađi i silicijum(IV)oksida [19-21]. Kada se za ojačanje elastomernih materijala upotrebljavaju čestice čađi, poboljšava se prekidna čvrstoća, otpornost na lom, modul elastičnosti i otpornost na abraziju [22-23]. Uopšteno, elastomerni materijali ojačani česticama čađi imaju veći modul elastičnosti od onih ojačanih česticama SiO₂. Međutim, prisustvo čestica SiO₂ u stiren-butadienskom kaučuku (engl. *Styrene-Butadiene Rubber*, SBR) omogućava postizanje jedinstvene kombinacije svojstava, poput otpornosti na kidanje, otpornosti na abraziju, otpornosti na starenje i prijanjanje [24]. Dodatak silicijum(IV)oksida doprinosi smanjenju otpornosti na kotrljanje pneumatika, uz istovremeno zadržavanje iste otpornosti na habanje i prijanjanje u vlažnim uslovima kolovoza [25-26]. Ojačavanje SBR elastomera primenom kombinovanog punila je veoma značajno za strukturiranje elastomernih materijala za dobijanje ekološki prihvatljivih pneumatika [27-28].

Elastomerni kompoziti na bazi kombinovanih punila, čađi i silicijum(IV)oksida, predstavljaju veoma važne funkcionalne materijale u proizvodnji pneumatika (posebno za gazeći sloj pneumatika), koji trpi značajne dinamičke deformacije [29-30]. Važan aspekt ojačanja elastomernih materijala je adekvatna disperzija čestica punila u polimernoj matrici tokom konvencionalnog procesa umešavanja kaučuka i punila [4]. Primarne čestice čađi ili silicijum(IV)oksida su povezane u agregate, za koje se smatra da se ne mogu razarati pri daljem procesu dispergovanja u elastomeru [31]. Smeše kaučuka i punila različitog sastava pokazuju različito ponašanje u procesu umešavanja, što ima za posledicu stvaranje raznovrsnih aglomerata koji prouzrokuju različita fizička svojstva elastomernih smeša u neumreženom i umreženom stanju [32-33].

Cilj ovog rada bio je da se primenom SBR kao prekursora mreže, i kombinacije nanočestica čađi i silicijum(IV)oksida dobiju nanokompozitni materijali sa adekvatnim svojstvima za ekološki prihvatljive pneumatike, odnosno, da se primenom odgovarajućih metoda karakterizacije ispita uticaj kombinovanih punila na karakteristike mešanja, sposobnost umrežavanja, kao i na termička, dinamičko-mehanička i mehanička svojstva dobijenih elastomernih nanokompozita.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 . Materijali

Kao polazni prekursor mreže upotrebljen je kopolimer stirena i butadiena, sa 23 mas.% vezanog stirena i oko 77 mas.% butadiena (emulziona polimerizovan tip SBR 1500, proizveden u Fabrici sintetskog kaučuka, Zrenjanin).

Za dobijanje elastomernih kompozita, pripremljena su kombinovana punila korišćenjem dva aktivna punila: čađ (tipa N220, proizvođač *Cabot*, Italija), prosečne veličine čestica oko 21 nm (podatak dat od strane proizvođača) i sintetisani silicijum(IV)oksid (Sil), prosečne veličine od 15 do 30 nm, dobijen taloženjem iz vodenog rastvora natrijum silikata sa sumpornom kiselinom [34]. Karakteristike kombinovanih punila, odnosno, njihova specifična površina i struktura definisana adsorpcijom dibutilftalata, su prikazane u tabeli 1. Specifična površina punila određena je po BET metodi (*Brunauer-Emmett-Teller*) iz adsorpciono-desorpcionih izoterma tečnog azota [35] i po CTABr standardnoj metodi, na osnovu adsorpcije cetiltrimetilamonijum bromida [36]. Adsorpcija dibutilftalata (N_{DBP}) je određena po standardnom postupku [37].

Tabela 1. Svojstva aktivnih punila čađi N220 (C) i silicijum(IV)oksida (Sil), koja su korišćena za pripremu kombinovanog punila
Table 1. Properties of active fillers, carbon black N220 (C) and silica (Sil), used for the combined filler preparation

Svojstvo	Oznaka punila	
	Čađ N220 (C)	Sil
Specifična površina BET, m ² /g	115	130
Specifična površina CTABr, m ² /g	111	109
Adsorpcija dibutilftalata N_{DBP} , cm ³ /100 g	110	280

Pripremljena je serija nanokompozita sa kombinacijom aktivnih punila (pri različitim phr sadržajima), i u tabeli 2 su date oznake sintetisanih uzoraka, kao i sastav pripremljenih smeša gazećeg sloja pneumatika ojačanog kombinovanim punilom sa različitim sadržajem čađi i silicijum(IV)oksida. U modelnom materijalu za gazeći sloj pneumatika (tabela 2, oznaka uzorka SBR-C-Sil (50/0)), čađ (C) je zamenjena sintetisanim silicijum(IV)oksidom (Sil).

Tabela 2. Sastav modelne smeše gazećeg sloja pneumatika ojačane kombinovanim punilom sa različitim sadržajem čađi (C) i silicijum(IV)oksida (Sil)

Table 2. Compositions of model tyre tread compound mixtures reinforced with the combination of two active nanofillers (carbon black (C) and silica (Sil))

Oznaka uzorka	SBR-C-Sil (50/0)	SBR-C-Sil (35/15)	SBR-C-Sil (25/25)	SBR-C-Sil (15/35)	SBR-C-Sil (0/50)
Materijali	Maseni delovi, phr				
Stiren-butadienski kaučuk	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 tip N220 (C)	50,0	35,0	25,0	15,0	-
Silicijum(IV)oksid (Sil)	-	15,0	25,0	35,0	50,0

Kaučukove smeše (2000 g) su umešane u sistemu Haake Rheocord System 90, proizvođača Haake, Nemačka, po postupku detaljno opisanom u tabeli 3. Sistem je kompjuterizovan, u cilju istovremenog kontinualnog zapisa u funkciji od vremena, tako da se istovremeno beleže temperature smeše i okoline (kućišta miksera i rotora) u funkciji vremena, kao i obrtni moment, kumulativna utrošena energija za mešanje i broj okretaja rotora u minuti. Početna temperatura je bila 40 °C, broj obrtaja je iznosio 50 o/min i faktor punjenja (odnos zapremine smeše i zapremine praznog prostora komore miksera) je bio 0,6. 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 od 3 do 5 minuta. Navedeni uslovi su neophodni za postizanje optimalne disperzije svih komponenata i optimalne raspodele agregata punila u polimernoj matrici. Nakon 24 h kondicioniranja, smeše su umrežene na temperaturi od 160 °C i pri optimalnom vremenu umrežavanja, t_{c90} . Gustina pripremljenih uzoraka je određena primenom standarda ISO 2781 [38].

Tabela 3. Postupak umešavanja kaučukove smeše na bazi SBR i kombinacije aktivnih punila (nanočestica čađi i SiO₂)

Table 3. Mixing procedure of elastomers based on SBR and a combination of active fillers (carbon black and SiO₂ nanoparticles)

Vreme, s	Proces
0	Unošenje kaučuka u mikser
10	Dodavanje pola mase punila, ZnO i stearinske kiseline
100	Dodavanje ostatka mase punila i aromatskog ulja
360	Dodavanje CBS, DPG i sumpora
420	Završetak mešanja u mikseru
600	Homogenizovanje smeša na dvovaljku valjanjem od 3 do 5 minuta
900	Izvlačenje trake debljine 5 mm, merenje mase i kondicioniranje na 20-22 °C u toku 24 h

2. 2. Analiza procesa umrežavanja

Proces umrežavanja smeše na bazi SBR i kombinacije aktivnih punila, praćen pomoću reometra sa oscilirajućim diskom, Haake Mars II, proizvođača Termo Fisher Scientific, Nemačka, iskazan je kroz sledeće parametre: vreme skorča, t_{s2} , optimalno vreme umrežavanja, t_{c90} , indeks brzine umrežavanja (engl. *cure rate index* - CRI), minimalni obrtni moment, M_L , i maksimalni obrtni moment, M_H (tabela 4). Parametri su određeni pri umrežavanju smeše na temperaturama od 150 °C i 160 °C.

2. 3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korišćena za ispitivanje kriogenog preloma uzoraka elastomera ojačanih kombinovanim punilima. Uzorci su snimljeni na elektronskom mikroskopu JEOL, JSM 6460, proizvođača International Equipment Trading Ltd, Sjedinjene Američke Države, pri 25kV, uz uvećanje od 100.000×. Uzorci, dimenzija približno 5×20×2,5mm, potapani su u tečni azot oko 30 minuta i potom lomljeni da bi se dobio presek za snimanje. Pripremljeni uzorci su potom stavljeni na specijalne držače i u komoru za naparavanje parama zлата strujom jačine 30 mA, na razdaljini uzorka od 5 cm, u trajanju od 180 s, pri vakuumu od 10⁻² Pa.

2. 4. Modulovana diferencijalno skenirajuća kalorimetrija

Modulovani diferencijalno skenirajući kalorimetar (MDSC, Q1000 TA Instrument, Sjedinjene Američke Države) je korišćen za određivanje temperature prelaska u staklasto stanje dobijenih kompozitnih materijala. Zagrevanje je vršeno od $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ u atmosferi azota (protok 50 ml/min), brzinom zagrevanja od $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Period modulacije je iznosio 40 s , a temperaturna amplituda modulacije je bila $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pripremljeni uzorci su bili prvo ohlađeni do $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom hlađenja od $3\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, i 5 min stabilisani na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. 5. Dinamičko-mehanička analiza

Dinamičko-mehanička analiza (DMA) dobijenog materijala sa kombinovanim punilom je urađena pomoću instrumenta Rheometrics tip 600, proizvođača Rheometrics Scientific, Sjedinjene Američke Države, uz torziona naprezanje, pri učestalosti od 1 Hz , konstantnoj temperaturi $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ i sa promenom amplitude dvostruke deformacije u opsegu od $0,01\%$ do 10% (uzorak u obliku trake $12\times 10\times 3\text{ mm}$). Instrument Rheometrics Scientific System IV, proizvođača Rheometrics Scientific, Sjedinjene Američke Države je korišćen za ispitivanje dinamičko-mehaničkog ponašanja sintetisanih nanokompozita, pri brzini zagrevanja od $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ i pri promeni amplitude dvostruke deformacije od $0,1\%$ do 10% , na konstantnoj temperaturi $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i na dve frekvencije od 1 Hz i 10 Hz ; kao i pri konstantnoj amplitudi dvostruke deformacije od 1% u temperaturnom opsegu od -100 do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (uzorak u obliku trake $25\times 3\times 2\text{ mm}$).

2. 6. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva umreženih nanokompozita ispitana su na kidalici Monsanto, tip 500, proizvođača Monsanto Ltd., Sjedinjene Američke Države. Izmereni su moduli elastičnosti pri 100% (M100), 300% (M300) i 500% (M500) izduženja, zatezna čvrstoća i izduženje pri kidanju. Otpornost na abraziju utvrđena je prema standardnoj metodi [39]. Ispitivanje tvrdoće sintetisanih poliuretanskih uzoraka vršeno je utiskivanjem pomoću durometra tvrdoće po šoru A, model Zvik 3100 proizvođača Zwick, Nemačka. Strukturna čvrstoća (otpor cepanju gume) pripremljenih uzoraka je određena primenom standarda SRPS.G.S2.735 [40].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3. 1. Analiza procesa umrežavanja

Prilikom projektovanja i optimizovanja sirovinskog sastava elastomernih materijala, veoma je značajno poznavati karakteristike umrežavanja, u cilju postizanja, primenom raspoložive tehnologije, adekvatnog mešanja komponenti i vađenja gotovog proizvoda iz kalupa, uz istovremeno vođenje računa da svi koraci postupka proizvodnje budu u skladu sa principima uštede energije i ekološkim zahtevima. U tabeli 4 su prikazani parametri umrežavanja određeni na reometru sa oscilirajućim diskom: vreme skorča, t_{s2} , vreme umrežavanja, t_{c90} , indeks brzine umrežavanja, CRI, minimalni obrtni moment, M_L , i maksimalni obrtni moment, M_H .

Minimalni obrtni moment predstavlja indirektni pokazatelj viskoznosti kaučukovih smesa. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4, uočeno je da minimalni moment na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, ima veće vrednosti u smeši sa punilom Sil u odnosu na smešu sa čađi, shodno hidrodinamičkoj teoriji i sklonosti SiO_2 da učestvuje u punilo-punilo interakcijama i formira trodimenzionalnu mrežu [41].

Tabela 4. Parametri umrežavanja smeše na bazi SBR i kombinacije aktivnih punila određeni na reometru sa oscilirajućim diskom: vreme skorča - t_{s2} , vreme umrežavanja - t_{c90} , indeks brzine umrežavanja - CRI, minimalni obrtni moment - M_L , maksimalni obrtni moment - M_H i razlika maksimalnog i minimalnog obrtnog momenta - ΔM

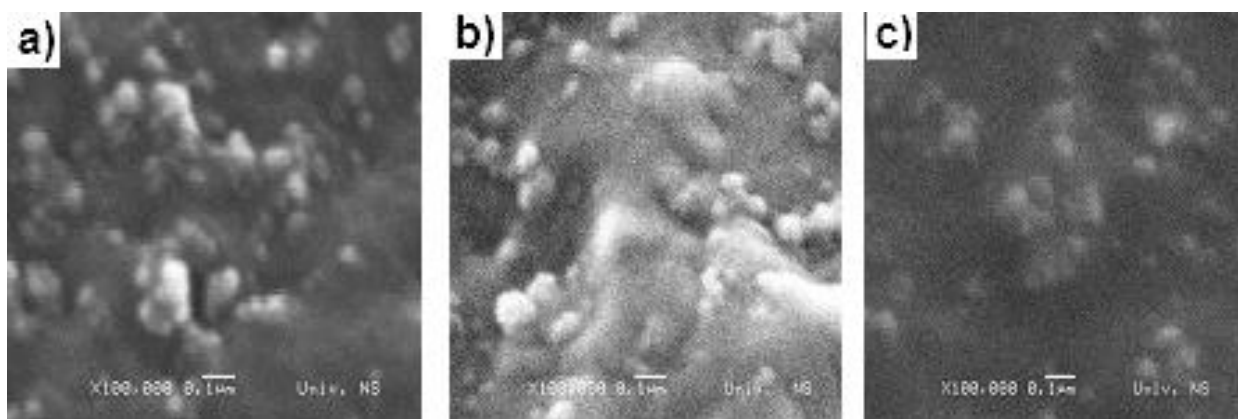
Table 4. Crosslinking parameters of the compounds based on SBR and combinations of active fillers: scorch time - t_{s2} , cure time - t_{c90} , cure rate index - CRI, minimum torque - M_L , maximum torque - M_H and difference of maximum and minimum torque - ΔM

Svojstvo	Oznaka uzorka									
	SBR-C-Sil (50/0)		SBR-C-Sil (35/15)		SBR-C-Sil (25/25)		SBR-C-Sil (15/35)		SBR-C-Sil (0/50)	
M_L / dNm ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)	59		59		65		71		68	
Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	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
$\Delta M / \text{dNm}$	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

Najverovatnije je da je udeo okludovanih i zarobljenih lanaca u smeši sa punilom Sil veći s obzirom na dvostruko veći N_{DBP} broj (tabela 1), koji opisuje strukturu punila. Smeše sa kombinovanim punilom samo na 100 °C i pri phr delovima punila SiO₂ (Sil) većim od 15 phr ispoljavaju manju vrednost minimalnog momenta, dok su na višim temperaturama vrednosti minimalnog momenta slične. Na osnovu toga, pretpostavlja se da pri ovim temperaturama dolazi do razaranja mreže agregata. Vreme početka umrežavanja i vreme optimalnog umrežavanja se produžavaju dodatkom punila Sil, a indeks brzine umrežavanja je niži za kompozite koji sadrže kombinaciju nanočestica čađi i silicijum(IV)oksida.

3. 2. Analiza morfologije sintetisanih nanokompozita

Na slici 1 prikazani su SEM snimci SBR kompozita koji sadrže kombinaciju aktivnih punila (različitih phr delova čađi i SiO₂). Na osnovu dobijenih SEM mikrografa, uočeno je obrazovanje aglomerata (prečnika oko 180 nm) u strukturama kompozita koji sadrže samo nanočestice čađi ili samo SiO₂ punila (uzorci oznaka SBR-C-Sil (50/0) i SBR-C-Sil (0/50)). Ipak, najveći aglomerati (oko 370 nm) su uočeni za uzorak sa kombinovanim punilom koji sadrži 25 phr čađi i 25 phr sintetisanog silicijum(IV)oksida.



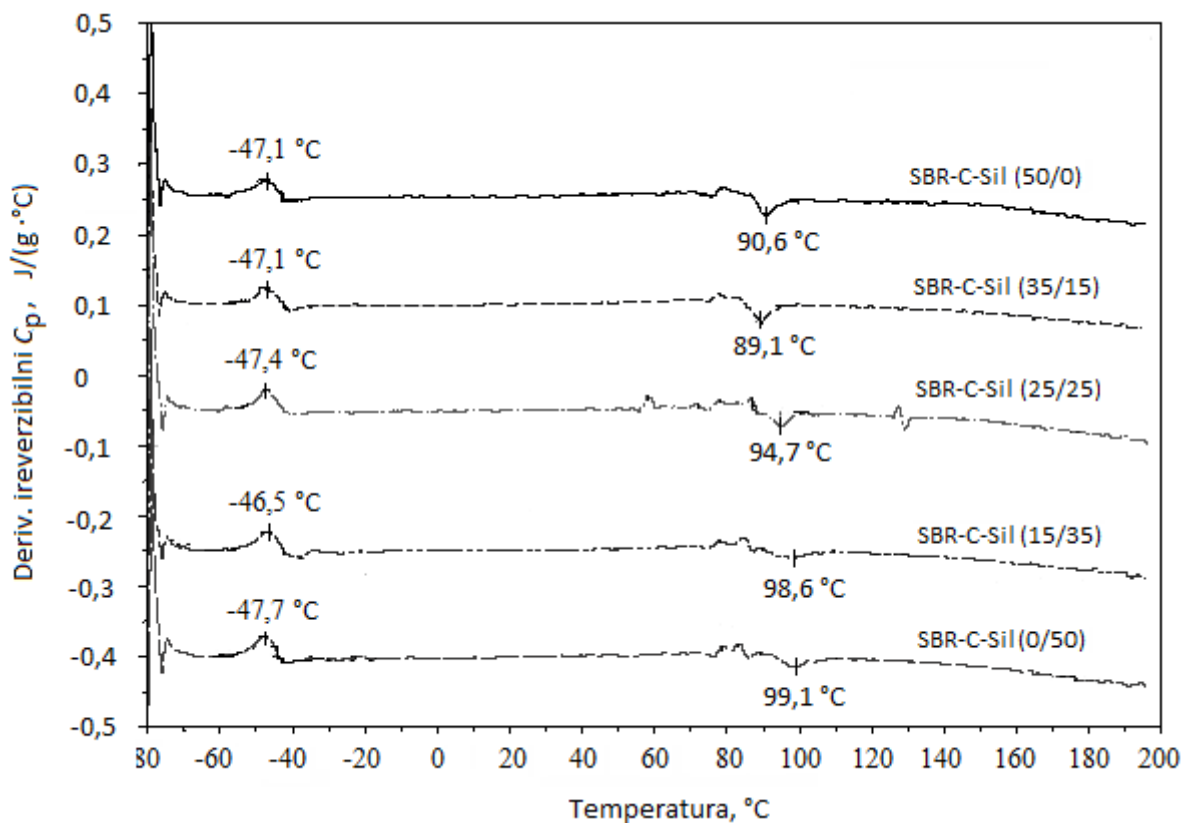
Slika 1. SEM mikrografije dobijenih kompozita (pri uvećanju 100.000x): a) sa nanočesticama silicijum(IV)oksida (uzorak SBR-C-Sil (0/50)); b) sa kombinovanim punilom (uzorak SBR-C-Sil (25/25)) i c) sa česticama čađi (uzorak SBR-C-Sil (50/0)); (razmernik: 0,1 μm)
Figure 1. SEM micrographs of prepared composites containing: a) experimentally obtained silica filler (sample code SBR-C-Sil (0/50)), b) combination of active nanofillers (sample code SBR-C-Sil (25/25) and c) carbon black filler (sample code SBR-C-Sil (50/0)); (scale bar: 0.1 μm)

3. 3. Termička svojstva dobijenih nanokompozita

Uticaj kombinacije dva ispitivana aktivna punila (čađi N220 i sintetisanog SiO₂) na termička svojstva kompozitnih materijala je dat na slici 2, na kojoj je prikazana zavisnost derivativnog nepovratnog toplotnog kapaciteta pripremljenih uzoraka od temperature. 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 osnovu slike 2, može se zaključiti da dodatak kombinacije aktivnog punila nije značajno uticao na temperaturu prelaska u staklasto stanje, T_g , koja je za sve ispitivane uzorke registrovana u temperaturnoj oblasti između -50 i -40 °C. Osim endoternog pika povezanog sa prelaskom u staklasto stanje, na MDSC krivama nepovratnog toplotnog kapaciteta je uočena još jedna grupa pikova u temperaturnom opsegu između 70 i 100 °C. Postojanje ovih pikova se može dovesti u vezu sa mogućnošću odvijanja nekog kinetičkog procesa. Drugo moguće objašnjenje postojanja pika na MDSC krivama nereverzibilnog toplotnog kapaciteta na temperaturi od oko 100 °C se može prepisati postojanju prelaza tečno-tečno [5]. Ovaj fenomen predstavlja prelaz trećeg reda, koji se kod polimera javlja usled glatkog prelaska tečnosti iz jednog dinamičkog režima u drugi, zbog čega se isti ne smatra stvarnim faznim prelazom [42].

Na osnovu MDSC rezultata, u tabeli 5 su sumirani podaci o uzorcima različitih sastava, kao i vrednosti njihove deformacione energije, izračunate na osnovu podataka o gustini, reverzibilnom toplotnom kapacitetu i razlici temperatura između kojih je registrovan prelaz u staklasto stanje elastomera (ΔT). Maksimalnu deformacionu energiju ima SBR nanokompozit sa većim udelom čađi (uzorak oznake SBR-C-Sil (35/15)).



Slika 2. MDSC krive diferencijala zavisnosti nereverzibilnog toplotnog kapaciteta od temperature za dobijene kompozite na bazi SBR i kombinacije aktivnih punila

Figure 2. MDSC curves of the differential dependence of the irreversible heat capacity on temperature for obtained elastomers based on SBR and combination of active fillers

Tabela 5. Termička svojstva određena MDSC metodom i deformaciona/relaksaciona energija na temperaturi prelaska u staklasto stanje (oko -47 °C) nanokompozita ojačanih kombinacijom aktivnih punila

Table 5. Thermal properties obtained by the MDSC method and the deformation/relaxation energy at the glass transition temperature (about -47 °C) of the nanocomposites reinforced by combinations of active fillers

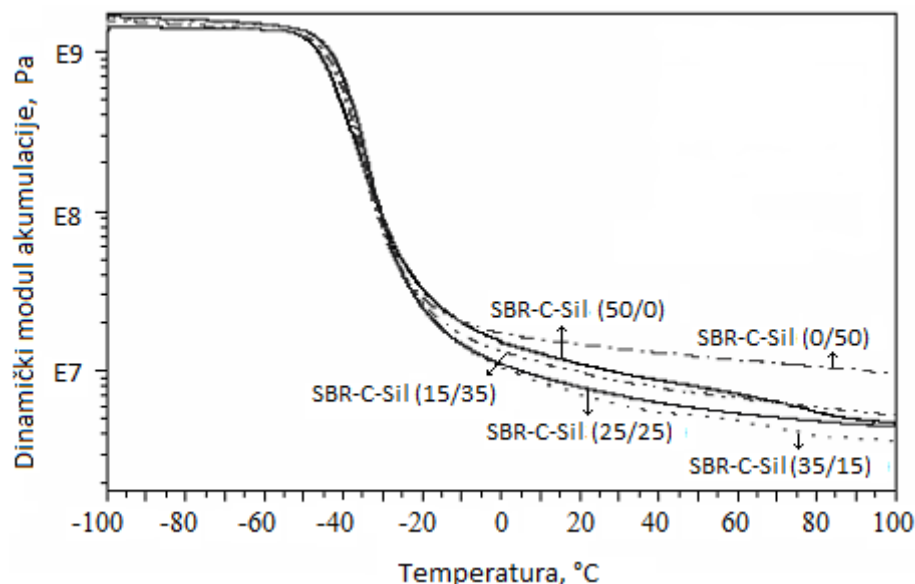
Termička svojstva	Oznaka uzorka				
	SBR-C-Sil (50/0)	SBR-C-Sil (35/15)	SBR-C-Sil (25/25)	SBR-C-Sil (15/35)	SBR-C-Sil (0/50)
C_p (rev.) / J g ⁻¹ °C ⁻¹	0,70	0,72	0,50	0,60	0,54
T_g / °C	-47,1	-47,1	-47,4	-46,6	-47,7
ρ / g cm ⁻³	1,1363	1,1396	1,1418	1,1440	1,1475
W^* / J cm ⁻³	13,25	13,69	7,65	8,98	7,42

*Deformaciona (relaksaciona) energija ($W = \Delta T \cdot \rho \cdot C_p$)

3. 4. Dinamičko-mehanička svojstva sintetisanih nanokompozita

Ispitivanjem dinamičko-mehaničkih svojstava dobijeni su podaci za modul sačuvane energije, G' , modul izgubljene energije, G'' , kao i mehanički faktor gubitaka, $\tan \delta$. Temperature prelaska u staklasto stanje, T_g , su na dijagramima temperature zavisnosti registrovane na 3 načina: kao početak pada krive, G' , kao temperature maksimuma krivih, G'' , i $\tan \delta$. Na slici 3 je data zavisnost G' od temperature za nanokompozite ojačane kombinacijom aktivnih punila, pri frekvenciji od 10Hz i deformaciji od 1%. Uočeno je da dobijeni kompoziti sa kombinovanim punilima u staklastom stanju, odnosno, u temperaturnom rasponu od -100 do -30 °C, ne pokazuju značajnije razlike u vrednosti modula sačuvane energije. Razlika u vrednostima temperature prelaska u staklasto stanje primenom MDSC metode (određene na oko -47 °C) i DMA metode (registrovane na oko -35 °C) se može objasniti različitom osetljivošću pokretljivosti segmenata mreže, koji se različito detektuju pomenutim metodama. U temperaturnom opsegu od -30 do 0 °C javlja se tzv. "Payne" efekat, tj. razaranje i reformisanje agregata. Iz literature je poznato da su vrednosti modula sačuvane energije u temperaturnom području od -20 do 0 °C veoma značajne za predviđanje svojstava gazećeg sloja pneumatika, otpornosti

na klizanje na ledu i u vlažnim uslovima kolovoza [43-44]. Na slici 3 se može uočiti da najniže vrednosti modula sačuvane energije u tom temperaturnom opsegu imaju uzorci ojačani kombinacijom aktivnih punila čađi i silicijum(IV)oksida. U viskoelastičnom stanju (temperaturni interval od -40 °C do 80 °C) najviše vrednosti modula sačuvane energije imaju uzorci koji sadrže samo SiO₂ kao punilo, dok najniže vrednosti imaju uzorci sa kombinovanim punilima. U poslednjem temperaturnom području, odigrava se trajno razaranje agregata. Plato gumolikog ponašanja, registrovan na krivama modula sačuvane energije ojačanih elastomera zavisi i od hidrodinamičkog uticaja ojačavajućeg punila, uticaja vezanog elastomera i interakcije punilo-punilo.



Slika 3. Zavisnost dinamičkog modula sačuvane energije od temperature za kompozite na bazi SBR i kombinacije aktivnih punila, pri frekvenciji od 10 Hz i amplitudi dvostruke deformacije od 1 %

Figure 3. The temperature dependence of the dynamic shear storage modulus for obtained composites based on SBR and combinations of active fillers, determined at the frequency of 10 Hz and the double strain amplitude of 1 %

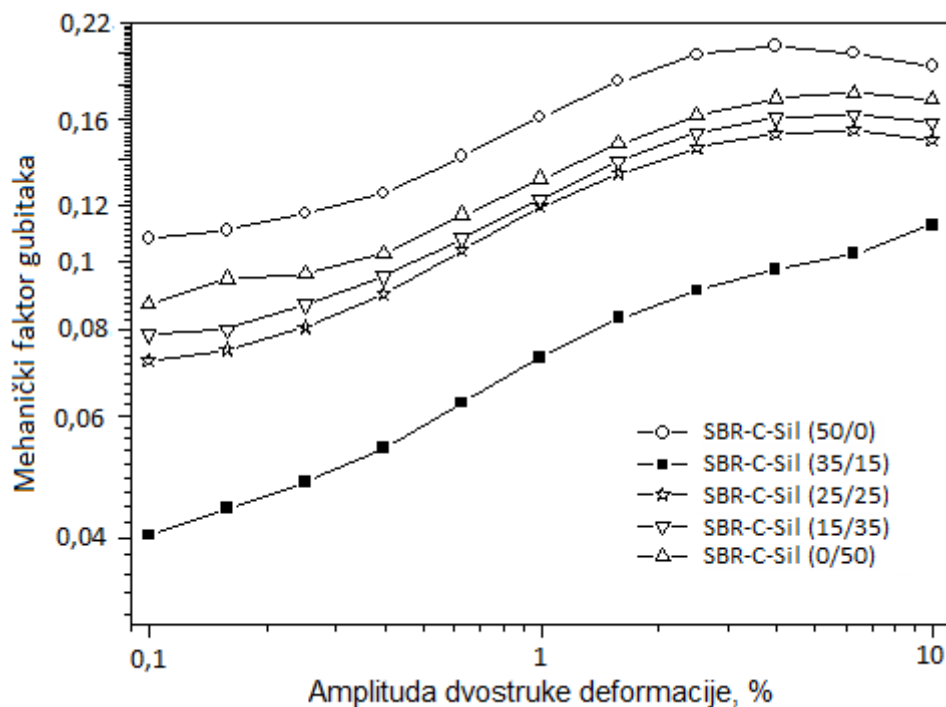
Zavisnost mehaničkog faktora gubitaka od amplitude dvostruke deformacije (od 0,1 do 10 %) za kompozite sa kombinovanim punilima, pri frekvenciji od 1 Hz i temperaturi od 40 °C, je prikazana na slici 4. Može se uočiti da se povećanjem deformacije, povećava i maksimalna vrednost $\tan \delta$. Kritična amplituda deformacije, posle koje se dolazi do razaranja mreža punila, za kompozit ojačan česticama čađi iznosi 5 %. Porast udela punila Sil dovodi do povećanja vrednosti trajne deformacije. U tabeli 6 sumirani su podaci o vrednosti mehaničkog faktora gubitaka, $\tan \delta$, na 0 °C, 40 i 70 °C, pri različitim frekvencijama (1 i 10 Hz). Dobijeni podaci na datim temperaturama su veoma značajni za predviđanje svojstava gazećeg sloja pneumatika, otpornosti na klizanje na ledu i u vlažnim uslovima kolovoza, smanjenja otpornosti na kotrljanje i uštede u potrošnji goriva.

Tabela 6. DMA podaci o vrednosti mehaničkog faktora gubitaka ($\tan \delta$) koji su određeni na različitim karakterističnim temperaturama (0, 40 i 70 °C), pri različitim frekvencijama (1 i 10 Hz)

Table 6. Values of $\tan \delta$, obtained from DMA data at characteristic temperatures (0, 40 and 70 °C), at different frequencies (1 and 10 Hz)

Oznaka uzoraka	Mehanički faktor gubitaka					
	1 Hz			10 Hz		
	0 °C	40 °C	70 °C	0 °C	40 °C	70 °C
SBR-C-Sil (50/0)	0,181	0,171	0,156	0,215	0,163	0,153
SBR-C-Sil (35/15)	0,170	0,168	0,151	0,213	0,171	0,147
SBR-C-Sil (25/25)	0,163	0,155	0,140	0,205	0,152	0,130
SBR-C-Sil (15/35)	0,143	0,142	0,136	0,174	0,139	0,122
SBR-C-Sil (0/50)	0,098	0,082	0,085	0,123	0,079	0,075

Na osnovu podataka iz table 6, ustanovljeno je da se povećanjem sadržaja sintetisanog-silicijum(IV)oksida smanjuje vrednost mehaničkog faktora gubitaka, što je veoma značajno u temperaturnom opsegu između 40 i 80 °C, radi smanjenja otpornosti na kotrljanje i uštede u potrošnji goriva.



Slika 4. Zavisnost mehaničkog faktora gubitaka od amplitude dvostruke deformacije za nanokompozite na bazi SBR i kombinacije punila, pri frekvenciji od 1 Hz i temperaturi od 40 °C

Figure 4. The dependence of the mechanical loss factor on the double strain amplitude obtained for nanocomposites based on SBR and combinations of active fillers, at the frequency of 1 Hz and the temperature of 40 °C

3. 5. Mehanička svojstva pripremljenih nanokompozita

U tabeli 7 su sumirana mehanička svojstva kompozita sa kombinovanim punilima. Na osnovu dobijenih rezultata, može se uočiti da moduli elastičnosti opadaju sa porastom udela čestica silicijum(IV)oksida u kombinaciji aktivnih punila. Izduženje pri kidanju raste, a zatezna čvrstoća opada sa porastom sadržaja punila Sil. Uzorak SBR-C-Sil (50/0) koji je ojačan samo česticama čađi ima najveću zateznu čvrstoću koja iznosi 21,8 MPa, dok uzorak SBR-C-Sil (0/50) koji sadrži samo čestice Sil punila ima najmanju vrednost zatezne čvrstoće (12,3 MPa). Uzorci sa kombinovanim punilima imaju vrednosti zatezne čvrstoće u rasponu od 17,1 do 19,4 MPa. Ojačanje SBR elastomera kombinovanim punilima sa različitim masenim odnosima ne utiče značajno na tvrdoću (za sve uzorke iznosi oko 65 ± 3 HShA).

Tabela 7. Mehanička svojstva SBR nanokompozita ojačanih kombinacijom aktivnih punila

Table 7. Mechanical properties of SBR nanocomposites reinforced by combinations of active fillers

Svojstvo	Oznaka uzorka				
	SBR-C-Sil (50/0)	SBR-C-Sil (35/15)	SBR-C-Sil (25/25)	SBR-C-Sil (15/35)	SBR-C-Sil (0/50)
Modul elastičnosti pri 100 % izduženju (M100), MPa	2,2	1,6	1,4	1,2	1,1
Modul elastičnosti pri 300 % izduženju (M300), MPa	10,7	6,2	4,8	3,5	2,0
Modul elastičnosti pri 500 % izduženju (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
Izduženje pri kidanju, %	505	575	659	711	744
Strukturna čvrstoća (otpornost na cepanje gume), N/mm	54,4	48,9	43,8	44,2	32,1
Tvrdoća, HShA	65	61	62	64	68
Gubitak pri abraziji, mm ³	91,1	112,8	144,9	153,9	136,5

Jedno od najznačajnijih svojstava savremenih pneumatika je otpornost na abraziju. Rezultati pokazuju da otpornost na abraziju opada sa porastom udela punila Sil. Dosadašnja istraživanja pokazuju da veću otpornost na abraziju imaju elastomeri sa većim modulom elastičnosti [17]. Takođe, bolje rezultate otpornosti na abraziju pokazuju uzorci sa ostvarenom dobrom disperzijom punila [45], pa se, prema tome, smatra da loša disperzija čestica silicijum(IV)oksida ili snažne interakcije između čestica tog punila uzrokuju slabiju otpornost na abraziju sa povećanjem sadržaja čestica Sil.

4. ZAKLJUČCI

Cilj rada bio je da se ispita uticaj kombinacije aktivnih punila (sa različitim sadržajima čađi i sintetisanog silicijum(IV)oksida) na morfologiju, karakteristike mešanja, termička, dinamičko-mehanička i mehanička svojstva nanokompozita na bazi SBR kao prekursora mreže. Na bazi SEM rezultata, najveći aglomerati u strukturi su uočeni kod nanokompozita koji sadrži 25 phr čađi i 25 phr Sil. Kod određivanja režima umrežavanja ustanovljeno je da minimalni obrtni moment na 100 °C, 150 °C i 160 °C ima veće vrednosti kod smeša sa punilom Sil što je u skladu sa sklonošću SiO₂ da učestvuje u interakcijama punilo-punilo. Vreme početka umrežavanja (skorč) i vreme optimalnog umrežavanja se produžavaju dodatkom punila Sil. Na osnovu MDSC analize, utvrđeno je da dodatak kombinovanog punila nije značajno uticao na temperaturu prelaska u staklasto stanje, koja je za sve ispitivane uzorke registrovana na oko -47 °C. Dobijeni su podaci o modulima sačuvane energije u opsegu od -20 do 0 °C, u kome je uočen "Payne" efekat (razaranje i reformisanje agregata), koji su veoma značajni za predviđanje svojstava gazećeg sloja pneumatika, otpornosti na klizanje na ledu i u vlažnim uslovima kolovoza. Povećanjem sadržaja sintetisanog silicijum(IV)oksida opada vrednost mehaničkog faktora gubitaka, što je izuzetno značajno u temperaturnom opsegu između 40 i 80 °C, radi smanjenja otpornosti na kotrljanje i uštede u potrošnji goriva. Otpornost na abraziju sintetisanih nanokompozita raste smanjenjem sadržaja punila Sil u kombinovanom punilu. Elastomer koji sadrži najveću koncentraciju čađi, SBR-C-Sil (50/0), ima najveću zateznu čvrstoću od 21,8 MPa. Na osnovu dobijenih rezultata, uzorak SBR-C-Sil (25/25) je pokazao najatraktivnija svojstva za potencijalnu primenu u proizvodnji poboljšanih pneumatika.?

Zahvalnica: Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (projekat III 45022). Autor iz Praga dužuje zahvalnost fondaciji „Czech Science Foundation“ (project No. 17-013103S).

LITERATURA

- [1] Chandra AK, Kumar NR. Polymer Nanocomposites for Automobile Engineering Applications. *In Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*. Berlin: Heidelberg, Springer; 2017; 139-172.
- [2] Ramarad S, Khalid M, Ratnam CT, Chuah AL, Rashmi W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Prog in Mater Sci*. 2015; 72: 100-140.
- [3] Boonmahitthisud A, Chuayjuljit S. Effects of nanosized polystyrene and polystyrene-encapsulated nanosilica on physical properties of natural rubber/styrene butadiene rubber nanocomposites. *Polym Plast Technol Eng*. 2012; 51: 311-316.
- [4] Heinrich G, Klüppel M. Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. *In Filled elastomers drug delivery systems*. Berlin: Heidelberg, Springer, 2002; 1-44.
- [5] Lazić NL, Budinski-Simendić J, Petrović ZS, Plavšić MB. Modification of Dynamic Properties of The SBR Rubber Composites with Silica Fillers. *Mater Sci Forum*. 2006; 518: 417-422.
- [6] Allegra M, Raos G, Vacatello M. Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: from chain statistics to reinforcement. *Prog Polym Sci*. 2008; 33: 683-741.
- [7] Al-Hartomy OA, Al-Ghamdi AA, Farha Al Said SA, Dishovsky N, Mihaylov M, Ivanov M. Influence of carbon black/silica ratio on the physical and mechanical properties of composites based on epoxidized natural rubber. *J Compos Mater*. 2016; 50: 377-386.
- [8] Waddell WH, Evans LR. Use of nonblack fillers in tire compounds. *Rubber chemistry and technology*. 1996; 69: 377-423.
- [9] Limper A. *Mixing of Rubber Compounds*. Munich: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG; 2012.
- [10] Lacayo-Pineda J. Filler Dispersion and Filler Networks. *Encyclopedia of polymeric materials*. 2014; 771-776.
- [11] Kojić D, Lazić N, Pavličević J, Aleksić V, Dugić P, Marković G, Budinski-Simendić J. Strukturiranje ojačanih elastomernih materijala za dobijanje pneumatika. *Anali poslovnje ekonomije*. 2017; 17: 67-74.
- [12] Budinski-Simendić J, Milić J, Cvetković I, Radičević R, Korugić-Karasz LJ, Vukov M, Mirković D. Uticaj punila na svojstva elastomernih materijala na bazi poli (etilen-ko-propilen-ko-2-etilen-5-norbornen) kaučuka. *Hem Ind*. 2006; 60: 321-326.
- [13] Atashi H, Shiva M. Formulation for Passenger Tread Tire Compound Based on Styrene Butadiene Rubber/cis-Butadiene Rubber/Natural Rubber Blend and Semi-Dispersible Silica/Carbon Black Filler System. *Asian J Chem*. 2010; 22: 7519-7530.
- [14] Stöckelhuber KW, Svistkov AS, Pelevin AG, Heinrich G. Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composite. *Macromolecules*. 2011; 44: 4366-4381.

- [15] Domingues KN, Camesasca M, Kaufman M, Manas-Zloczower I, Gaspar-Cunha A, Covas JA. Modeling of Agglomerate Dispersion in Single Screw Extruders. *Int Polym Proc.* 2010; 25: 251–257.
- [16] Alberola ND, Benzarti K, Bas C, Bomal Y. Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica. *Polym Composite.* 2001; 22: 312-325.
- [17] Choi SS, Park BH, Song H. Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica. *Polym Advan Technol.* 2004; 15: 122-127.
- [18] Katueangana K, Tulyapitaka T, Saetunga A, Soontaranonb S, Nithi-uthaia N. Renewable Interfacial Modifier for Silica Filled Natural Rubber Compound. *Procedia Chemistry.* 2016; 19: 447–454.
- [19] Mohamed R, Mohd Nurazzi N, Huzaifah M. Effect of carbon black composition with sludge palm oil on the curing characteristic and mechanical properties of natural rubber/styrene butadiene rubber compound. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2017; 223: 012008
- [20] Marković G, Dević S, Marinović-Cincović M, Budinski-Simendić J. Influence of carbon black on reinforcement and gamma-radiation resistance of EPDM/CSM CR/CSM rubber blends. *Kgt Kaut Gummi Kunst.* 2009; 62: 299–305.
- [21] Ooi ZX, Ismail H, Bakar AA. Optimisation of oil palm ash as reinforcement in natural rubber vulcanisation: a comparison between silica and carbon black fillers. *Polym Test.* 2013; 32: 625-630.
- [22] Bijarimi M, Zulkafli H, Beg MDH. Mechanical Properties of Industrial Tyre Rubber Compounds. *Journal of Applied Sciences.* 2010; 10: 1345-1348.
- [23] Ulfah IM, Fidyarningsih R, Rahayu S, Fitriani DA, Saputra DA, Winarto DA, Wisojodharmo LA. Influence of Carbon Black and Silica Filler on the Rheological and Mechanical Properties of Natural Rubber Compound. *Procedia Chemistry.* 2015; 16: 258-264.
- [24] Tadiello L, D'Arienzo M, Di Credico B, Hanel T, Matejka L, Mauri M, Morazzoni F, Špirkova M, Scotti R. The filler-rubber interface in styrene butadiene nanocomposites with anisotropic silica particles: morphology and dynamic properties. *Soft Matter.* 2015; 11: 4022-4033.
- [25] Sarkawi SS, Kaewsakul W, Sahakaro K, Dierkes WK, Noordermeer JWM. A Review on Reinforcement of Natural Rubber by Silica Fillers for Use in Low-Rolling Resistance Tyres. *Jl of Rubber Res.* 2005; 18: 203-233.
- [26] Lazić NL, Budinski-Simendić J, Ostojić S, Kićanović M, Plavšić MB. Effects of Nano-Structure of Silica on Dynamic Properties of Styrene-Butadiene Rubber. *Mater Sci Forum.* 2017; 555: 473-478.
- [27] Ten Brinke JW, Debnath SC, Reuvekamp LA, Noordermeer JW. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica–rubber composites. *Compos Sci and Technol.* 2003; 63: 1165-1174.
- [28] Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polym Test.* 2007; 26: 369-377.
- [29] Zafarmehrabian R, Gangali ST, Reza Ghoreishy MH, Davallu M. The Effects of Silica/Carbon Black Ratio on the Dynamic Properties of the Tread compounds in Truck Tires. *E-J Chem.* 2012; 9: 1102-1112.
- [30] Saeoui P, Suchiva K, Sirisinha C, Intiya W, Yodjun P, Thepsuwan U. Effects of Blend Ratio and SBR Type on Properties of Carbon Black-Filled and Silica-Filled SBR/BR Tire Tread Compounds. *Adv Mater Sci Eng.* 2017; Article ID 2476101: 8 pages <https://doi.org/10.1155/2017/2476101>
- [31] Alberola ND, Benzarti K, Bas C, Bomal Y. Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica. *Polym Composite.* 2001; 22: 312-325.
- [32] Mark JE, Erman B, Eirich FR. *The Science and Technology of Rubber.* 3rd Ed. Burlington, USA: Elsevier Academic Press; 2005.
- [33] Baeza GP, Genix A, Degrandcourt C, Petitjean L, Gummel J, Couty M, Oberdisse J. Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM. *Macromolecules.* 2013; 46: 317–329.
- [34] Musić S, Filipović-Vinceković N, Sekovanić L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Braz J Chem Eng.* 2011; 46: 89-94.
- [35] 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.
- [36] ASTM D3765-04: Standard Test Method for Carbon Black—CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) Surface Area. 2004.
- [37] ISO 5794.1: Rubber compounding ingredients -- Silica, precipitated, hydrated -- Part 1: Non-rubber tests. 2005.
- [38] ISO 2781: Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of densit. 2008.
- [39] ASTM D2228-04: Standard Test Method for Rubber Property—Relative Abrasion Resistance by Pico Abrader Method. 2015.
- [40] SRPS G.S2.735: Fizikalna ispitivanja gume i plastičnih masa: Ispitivanje otpora prema cepanju gume, folija iz plastičnih masa i elastičnih penastih proizvoda. 1970.
- [41] Wang MJ, Kutsovsky Y, Zhang P, Mehos G, Murphy L J, Mahmud K. Using carbon-silica dual phase filler-Improve global compromise between rolling resistance, wear resistance and wet skid resistance for tires. *Kgt Kaut Gummi Kunst.* 2002; 55: 33-40.
- [42] Murthy SSN. Liquid–liquid transition in polymers and glass-forming liquids. *Article in Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics.* 1993; 31: 475 – 480.
- [43] Flanigan CM, Beyer L, Klekamp D, Rohweder D, Stuck B, Terrill ER. Comparative study of silica, carbon black and novel fillers in tread compounds. *Rubber World.* 2013; 245: 18-31.

- [44] Al-Hartomy OA, Al-Ghamdi AA, Said SFA, Dishovsky N, Mihaylov M, Malinova P. Comparative study of the dynamic properties of natural rubber based composites, containing carbon-silica dual phase fillers obtained by different methods. *J Chem Technol Metall.* 2015; 50: 567-576.
- [45] Choi SS. Improvement of properties of silica-filled natural rubber compounds using polychloroprene. *J Appl Polym Sci.* 2002; 83: 2609-2616.

SUMMARY

The influence of combined active fillers on the properties of elastomeric materials for eco-friendly tyres

Dejan Kojić¹, Nada Lazić¹, Jaroslava Budinski-Simendić¹, Milena Špirkova², Pero Dugić³, Sanja Ostojić⁴, Jelena Pavličević¹

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Novi Sad, Serbia

²Institute of Macromolecular Chemistry AS CR v.v.i., Prague, Czech Republic

³University of Banja Luka, Faculty of Technology, Bosnia and Herzegovina

⁴Institute of general and physical chemistry, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Reinforcing of elastomers by the addition of various nanofillers has led to significant improvements in elastomer properties, and therefore, to the increase of potentials for use as suitable materials for special applications. The aim of this study was to investigate the effects of combinations of two active fillers (carbon black and synthesized silica (50/0; 35/15; 25/25; 15/35; 0/50; phr)) on the morphology, curing, as well as thermal, dynamic-mechanical and mechanical properties of nanocomposites based on the styrene-butadiene rubber as the network precursor. Based on SEM results, the largest agglomerates were observed in the structure of the nanocomposite containing 25 phr of carbon black and 25 phr of SiO₂. Determination of curing characteristics indicated that the minimum torque at 100, 150 and 160 °C had higher magnitudes for the compounds with silica filler, which is in accordance with the tendency of SiO₂ to form filler-filler interactions. Values of the scorch time and the optimal time of crosslinking increased by increasing the silica phr content in the fillers mixture. It could be thus supposed that the fraction of occluded and trapped chains in the structure of elastomer reinforced by SiO₂ is higher due to the almost 2-fold higher value of the silica N_{DBP} number as compared to the N_{DBP} number of carbon black particles. On the basis of MDSC results, it was assessed that the addition of combined active fillers had negligible effects on the glass transition temperature, registered at about -47 °C for all tested samples. The obtained DMA data, concerning storage moduli in the temperature range from -20 to 0 °C, (characteristic for "Payne" effect) are very significant for predictions of the properties of the tyre tread such as the slip resistance on the road on ice and in the wet conditions. The increase of silica content in the combined filler induced a decrease of the dynamic mechanical loss factor of prepared nanocomposites in the temperature range from 40 to 80 °C. The obtained results are very important for the structuring of elastomeric materials aimed for production of tyres with reduced rolling resistance and fuel consumption. The elastomer containing the highest content of carbon black showed the highest value of the tensile strength (21.8 MPa). The abrasion resistance of the synthesized nanocomposites increased as the silica content was reduced in the combined fillers.

Keywords: styrene-butadiene rubber, combined filler, nanocomposites, reinforcement of elastomers, tyres