

UNIVERZITET U PRIŠTINI  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
ODSEK ZA HEMIJU

Mr Suzana M. Samaržija-Jovanović

**ENERGETSKI EFEKTI PROMENA SASTAVA POLIMERNIH SMEŠA  
NA BAZI ETILEN-PROPILEN-DIEN KAUČUKA  
I AKRILONITRIL-BUTADIEN KAUČUKA**

**-doktorska disertacija-**

**KOSOVSKA MITROVICA, 2002.**

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DEO</b> .....	3
2.1. Nastajanje polimernih mreža .....	3
2.2. Fizička stanja i fazni prelazi kod polimernih materijala .....	6
2.3. Termodinamika mešljivosti polimera .....	9
2.4. Umrežavanje makromolekula kaučuka .....	12
2.5. Ojačanje elastomera punilima .....	17
2.6. Reološko praćenje umrežavanja makromolekula kaučuka .....	23
2.7. Umrežavanje etilen-propilen-dienskog i akrilonitril-butadienskog kaučuka .....	26
2.8. Kinetika procesa umrežavanja i razmrežavanja za sisteme na bazi smeše kaučuka .....	32
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	39
3.1. Sirovine za dobijanje elastomernih materijala .....	40
3.1.1. Kaučuk .....	40
3.1.1.1. Etilen-propilen-dien kaučuk .....	40
3.1.1.2. Akrilonitril-butadien kaučuk .....	44
3.1.2. Punila za ojačanje elastomera.....	46
3.1.2.1. Čađ .....	46
3.1.2.2. Prirodni silicijum-dioksid (tuf).....	46
3.1.2.3. Taložni (precipitirani) amorfni silicijum-dioksid .....	47
3.1.3. Aktivatori nastajanja polimerne mreže .....	48
3.1.3.1. Cink-oksidi .....	48
3.1.3.2. Stearinska kiselina .....	49
3.1.4. Ubrzivači nastajanja polimerne mreže.....	49
3.1.4.1. N-cikloheksil-2-benzotiazilsulfenamidi .....	49
3.1.4.2. Tetrametiluramdisulfid .....	50
3.1.5. Sredstvo protiv oksidacije.....	50
3.1.5.1. N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin . .....	50

3.1.6. Sredstvo za umrežavanje.....	51
3.1.6.1. Sumpor .....	51
3.2. Način pripreme uzorka.....	51
3.2.1. Dvovaljak.....	51
3.2.2. Etažna električna presa .....	52
3.3. Uređaji za karakterizaciju dobijenih materijala .....	52
3.3.1. Reometar .....	52
3.3.2. Dinamometar .....	52
3.3.3. Uređaj za ispitivanje tvrdoće .....	52
3.3.4. Uređaj za ispitivanje elastičnosti pri udaru .....	53
3.3.5. Uređaj za ispitivanje habanja .....	53
3.3.6. Uređaj za ispitivanje starenja .....	53
3.3.7. Određivanje prelaska u staklasto stanje .....	53
3.3.8. Infracrvena spektroskopija kaučuka i punila .....	55
3.4. Projektovanje sirovinskog sastava umrežavajućih sistema na bazi dve vrste kaučuka i njihovih smeša .....	56
3.5. Metode ispitivanja kaučuka, umrežavajućih sistema i umreženih materijala na bazi dve vrste kaučuka i njihovih smeša .....	59
3.5.1. Reometarsko praćenje umrežavajućih sistema .....	59
3.5.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava umreženih materijala .....	60
3.5.2.1. Prekidna čvrstoća .....	60
3.5.2.2. Prekidno izduženje .....	60
3.5.2.3. Modul 200% i 300% .....	61
3.5.2.4. Tvrdoća .....	61
3.5.2.5. Odbojna elastičnost .....	61
3.5.2.6. Habanje .....	62
3.5.2.7. Specifična masa umreženog materijala .....	62
3.5.2.8. Ispitivanje ubrzanog starenja umreženog materijala .....	62
3.6. Reometarska metoda za određivanje energije aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja za sisteme na bazi dve vrste kaučuka i njihovih smeša .....	63

<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	64
4.1. Karakterizacija polaznih makromolekula i punila infracrvenom spektroskopijom .....	64
4.2. Umreženi materijali na bazi čađi i dve vrste kaučuka .....	66
4.2.1. Praćenje procesa umrežavanja .....	66
4.2.2. Energija aktivacije procesa umrežavanja i procesa razmrežavanja umreženih materijala .....	68
4.2.3. Mehanička svojstva umreženih materijala .....	70
4.3. Umreženi materijali na bazi prirodnog silicijum-dioksida (tufa) i dve vrste kaučuka.....	75
4.3.1. Praćenje procesa umrežavanja .....	75
4.3.2. Energija aktivacije procesa umrežavanja i procesa razmrežavanja umreženih materijala .....	77
4.3.3. Mehanička svojstva umreženih materijala .....	80
4.4. Umreženi materijali na bazi precipitiranog silicijum-dioksida i dve vrste kaučuka .....	86
4.4.1. Praćenje procesa umrežavanja .....	86
4.4.2. Energija aktivacije procesa umrežavanja i procesa razmrežavanja umreženih materijala .....	88
4.4.3. Mehanička svojstva umreženih materijala .....	91
4.5. Temperatura staklastog prelaza umreženih materijala na bazi dve vrste kaučuka i njihovih smeša .....	97
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	101
<b>6. SUMMARY</b> .....	105
<b>7. LITERATURA</b> .....	108
<b>8. BIOGRAFIJA</b> .....	113

Ova doktorska disertacija rađena je u D.D. "Balkanbelt" Suva Reka.

Svom mentoru, dr Novici Rakićeviću, vanrednom profesoru PMF-a u Prištini, dugujem posebnu zahvalnost jer mi je pružio dragocene savete prilikom izrade disertacije i na taj način omogućio da disertacija u ovom obliku ugleda svetlost dana.

Profesoru dr Jaroslavi Budinski-Simendić, vanrednom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, posebno se zahvaljujem jer mi je prilikom izrade ove doktorske disertacije pružila dragocene savete i u teškim trenucima pisanja bila posebna podrška.

Profesoru dr Milanu Antonijeviću, vanrednom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru se ovom prilikom najtoplije zahvaljujem na pruženoj pomoći i savetima prilikom izrade ove disertacije.

Želim ovom prilikom da izrazim svoju duboku zahvalnost gospodinu Miroslavu Filipoviću, zameniku generalnog direktora D.D. "Balkanbelt" i mr Šabanu Maksutiju direktoru sektora obezbeđenja kvaliteta D.D. "Balkanbelt", koji su mi prilikom izrade eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije nesebično pomagali i svojim stručnim komentarima doprineli konačnom izgledu eksperimenta u disertaciji.

Svojoj kolegici i prijateljici mr Gordani Marković, inženjeru u A.D. "Tigar" u Pirotu, se najsrdačnije zahvaljujem na nesebično pruženoj stručnoj pomoći prilikom izrade ove doktorske disertacije.

Konačno, želim da se zahvalim svojoj porodici, suprugu Voji, kćerki Tijani i sinu Strahinji, što su mi pomogli svojim razumevanjem da prevaziđem sve nemire, strahove i teškoće prilikom izrade ove doktorske disertacije i konačno privedem kraju ovaj rad.

## 1. UVOD

Pri projektovanju sirovinskog sastava, za dobijanje elastomernih materijala, veoma je bitno izvršiti takav izbor polaznih makromolekula koji će reakcijom umrežavanja dati materijal koji može biti podvrgnut specifičnim uslovima eksploatacije, pri izlaganju različitim vrstama deformacije. U razvojnim laboratorijama gumarske industrije uobičajeno postoji uređaj reometar, kao deo standardne opreme, kojim se prati proces umrežavanja. Nije još uvek ustaljena praksa da se on iskoristi za određivanje aktivacionih energija procesa umrežavanja i razmrežavanja.

Reometarska metoda određivanja aktivacionih energija procesa umrežavanja i razmrežavanja predstavlja dragocenu metodu za brzo projektovanje sirovinskog sastava u razvoju novih tipova elastomernih materijala na bazi nemešljivih polimernih komponenti.

Fizička svojstva elastomernih materijala zavise u prvom redu od strukture upotrebljenih polaznih makromolekula i njihovih morfoloških karakteristika pri čemu treba voditi računa o njihovoj međusobnoj mešljivosti (kompatibilnosti). U termodinamičkom smislu, mešljivost opisuje međusobni odnos molekulskih vrsta u smeši koji omogućava mešanje na molekulskom nivou tako da nastaje jednofazan i homogen sistem. Sa termodinamičkog gledišta dve supstance su potpuno mešljive ako je promena Gibbsove energije mešanja manja od nule. To je spontani egzoterman proces praćen porastom entropije mešanja.

Kako je najveći broj polimera međusobno nemešljiv, pri njihovom mešanju se u pravilu dobijaju heterogeni sistemi. Stvaranjem višefaznih sistema karakteristike pojedinih faza mogu biti delom očuvane ili znatno promenjene usled uticaja međumolekulske interakcije. Zbog toga su savremena istraživanja usmerena ka upotrebi poznatih polaznih polimera i dobijanju novih tipova elastomernih materijala sa novim modifikovanim makromolekulima. Kod kaučuka modifikacija je na osnovnom lancu. Za proizvodnju elastomernih materijala sa novim specifičnim svojstvima neophodno je poznavanje sastava, molekulske strukture, morfologije polaznih polimera i mogućnost prerade materijala prema zahtevima nauke o materijalima i inženjerstva materijala.

Zadatak ove doktorske disertacije je da razvije metode koja će biti primenljive kod uobičajenih polaznih kaučuka u gumarskoj industriji i novih sintetisanih materijala, shodno zahtevima ekologije, uštede energije i specijalne primene u automobilskoj, medi-

cinskoj, građevinskoj industriji. Njihova je važnost u proizvodnji transportnih traka, u svemirskim tehnikama itd. Određivaće se promene u energijama aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja pomoću reometarske metode, nastalih hemijskim promenama u sastavu i strukturi smeša polaznih kaučuka. Ispitivaće se uticaj promene sadržaja kaučuka i punila u smeši u pogledu promene tipa i vrste, kao i dobijanje novih materijala sa pretenzijom za boljim karakteristikama u odnosu na umrežene materijale polaznih kaučuka.

Za realizaciju ove doktorske disertacije biće potrebno:

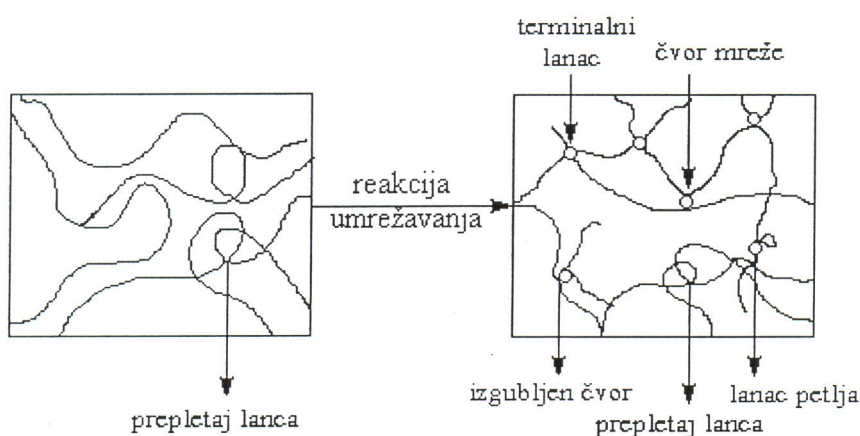
- (I) Utvrditi uticaj različitih vrsta i tipova punila i njihove količine na reološke karakteristike umrežavajućih sistema na bazi etilen-propilen-dien (EPDM) i akrilonitril-butadienskog kaučuka (NBR) i njihovih smeša.
- (II) Izučiti uticaj različitih vrsta i tipova punila i njihovih koncentracija na kinetiku procesa umrežavanja, određivanjem energija aktivacije procesa umrežavanja ( $E_u$ ) i razmrežavanja ( $E_r$ ) materijala na bazi EPDM, NBR kaučuka i njihovih smeša.
- (III) Ispitati uticaj različitih vrsta i tipa punila kao i njihove koncentracije na mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM, NBR kaučuka i njihovih smeša, pre i posle starenja na  $100^{\circ}\text{C}$  u toku 50 i 168 sati u atmosferi vazduha.
- (IV) Primenom metode diferencijalne kalorimetrije istražiti da li su smeše na bazi EPDM i NBR kaučuka mešljive, određivanjem temperature ostakljivanja.
- (V) Odrediti strukture kaučuka sa i bez punila primenom infracrvene spektrometrije.
- (VI) Utvrditi optimalne odnose sadržaja smeša na bazi EPDM i NBR kaučuka i tipa punila.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Nastajanje polimernih mreža

Umreženi polimerni materijali imaju veoma značajnu ulogu ne samo u gumarstvu već i u građevinskoj industriji, industriji plastičnih masa, premaza, smola, avionskoj, biomedicinskih materijala, farmaciji itd. Promene u strukturi, reaktivnosti i funkcionalnosti odabranih komponenti, čak i kada su one minimalne, bitno utiču na sam tok reakcije umrežavanja. Zbog toga se pri kreiranju svojstava ovih materijala, javila potreba za razumevanjem suštine nastajanja polimernih mreža, što je dovelo do razvoja teorija o nastajanju polimernih mreža [1].

Radi dobijanja umreženih materijala specifičnih karakteristika, od neprocenljivog značaja su razvoj i primena novih metoda umrežavanja, često analognih postojećem sofisticiranom i nedostižnom načinu u prirodi. Postojeće metode za sintezu polimernih mreža ne omogućavaju potpunu kontrolu unutrašnje strukture nastale mreže. U mnogim laboratorijama u svetu su razvijene sinteze dobro definisanih polimernih mreža čije su strukture bliske tzv. modelnim mrežama. Princip tih metoda, nazvan spajanje krajeva lanaca, je razdvajanje reakcija polimerizacije od reakcija nastajanja mreža. Prva etapa predstavlja pripremu linearnog prekursora polimera kod koga se na oba kraja smeštaju reaktivne grupe. U drugoj etapi dolazi do obrazovanja veze između lanaca prekursora i na taj način nastaju čvorovi mreže (slika 1).



Sl. 1. Prikaz ansambla linearnih polimernih lanaca koji se spajaju u mrežu [1].



Veze koje ostvaruju umreženje mogu biti hemijske (kovalentne) ili fizičke (prepletaji ili kristaliti). Osnovna strukturna jedinica kod polimera je makromolekul, a osnovna kinetička jedinica je segment koji se sastoji se od nekoliko desetina monomernih karika. Te karike se nalaze na takvoj udaljenosti jedna od druge da se gubi bilo kakva korelacija između prve i poslednje [2, 3]. Strukturu kaučuka čine homogene i nehomogene oblasti. Homogene oblasti čine po celoj zapremini uređenu strukturu koju čine mikroblokovi različitog tipa i oni čine fizičke čvorove molekulске mreže. Nehomogene oblasti čine slobodni segmenti i lanci [4-6].

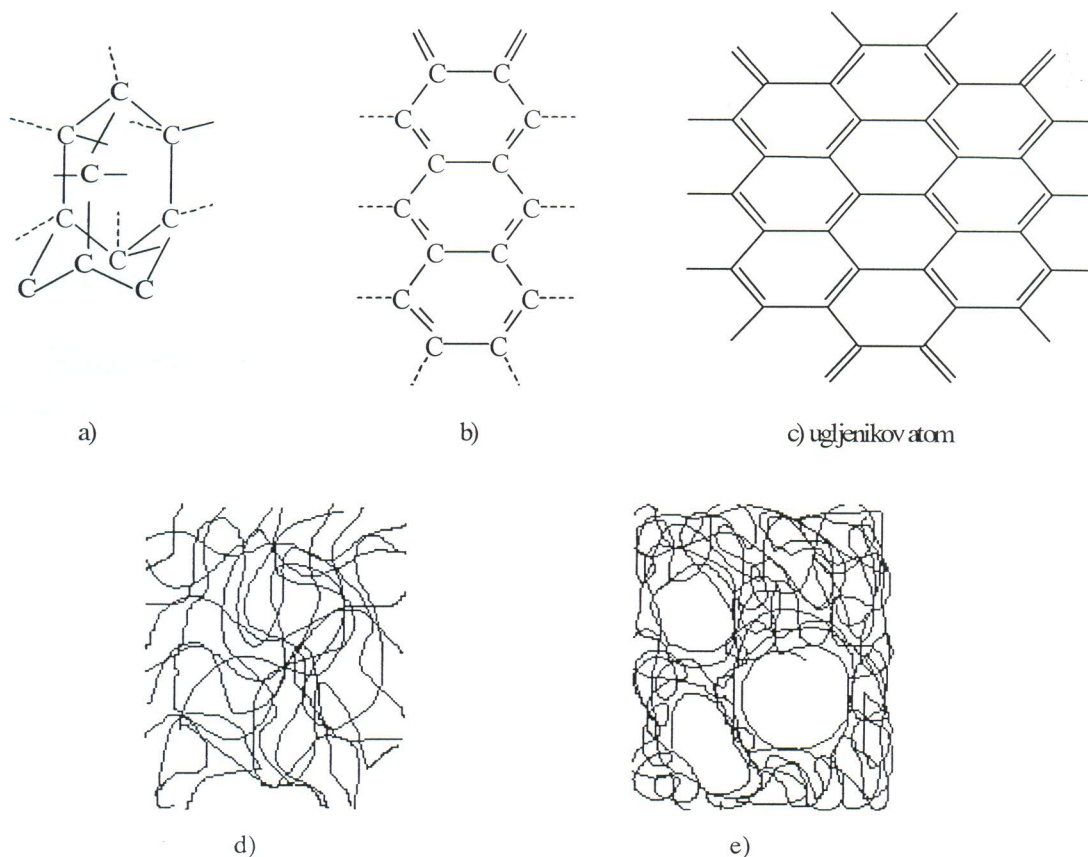
U kaučucima istovremeno postoje tri tipa mikroblokova: globularni nastaju post-segmentalnim odmotavanjem i zamotavanjem, tj. sklupčavanjem dela makromolekula; naborani nastaju nabiranjem segmenata i micelarni nastaju pri agregaciji segmenata različitih lanaca sa paralelnim pakovanjem. Koji tip mikroblokova će preovlađivati i u kom odnosu će se nalaziti zavisi od tipa elastomera, uslova njegovog dobijanja, temperature, stepena umreženosti itd. Veličina mikroblokova se kreće od od 1-3  $\mu\text{m}$  [4, 7, 8]. Veze umreženja obezbeđuju karakterističnu strukturu i fizički integritet mreže [9].

Polimerne mreže se mogu prikazati kao prostorne strukture u kojima je veći broj polimernih lanaca međusobno povezan kovalentnim vezama ili mostovima sastavljenim od više kovalentnih veza i mogu se klasifikovati na razne načine: prema pravilnosti građe, prema mogućnosti rasta, po dimenzionalnosti itd. Mreže mogu biti dvodimenzionalne (slojevite tj. listaste) i trodimenzionalne, regularne ili neregularne, homogene i nehomogene itd. U delimično regularne mreže spadaju tzv. makroporozne mreže u kojima polimerna supstanca nije statistički raspoređena po zapremini materijala, već one imaju pore kroz koje lako ulaze rastvarači i rastvori (slika 2 e.). Regularno razgranate mreže sagrađene su od strukturno ekvivalentnih jedinica. Prema mogućnosti rasta (prostornost rasta) dele se na mreže nultog, I, II i III reda.

Nultog reda je npr., mreža adamantana koja ne može da raste u prostoru. Ona je oblika kaveza, trodimenzionalna, sasravljena od 10 C atoma, polimerna u širem smislu ali ne makromolekulska. Polibutadien ima mrežu I reda koja je lestvičasta, a grafit ima dvodimenzionalnu mrežu II reda. Mrežu III reda ima dijamant [10].

Najvažniji parametri koji karakterišu strukturu mreže su: prosečna molska masa lanaca mreže ( $M_c$ ), prosečna funkcionalnost čvorova mreže ( $f_c$ ), broj elastično aktivnih lanaca mreže po jedinici zapremine ( $v_{EANC}$ ), broj čvorova po jedinici zapremine ( $\mu$ ) i nivo

krugova ( $\xi$ ). Nivo krugova je u suštini mera povezanosti mreže, predstavlja broj nezavisnih krugova koje sadrži mreža.



Sl. 2. Tipovi polimernih mreža [10].

a) trodimenzionalna mreža nultog reda (oblik kaveza) adamantana; b) planarna mreža prvog reda (lestvičast oblik) polibutadiena PB; c) dvodimenzionalna mreža II reda (“parketni“ oblik) grafita; d) trodimenzionalna (makroporozna) delimično regularna mreža trećeg reda-šematski (e).

U svakom slučaju, suštinski podatak, u gumarstvu koje pravi kompozitne elastične materijale na bazi mreža fleksibilnih makromolekula, je gustina umreženja koja se češće izražava kao prosečna masa elastično aktivnog lanca između dva čvora i to je u stvari  $M_c$ . Koncentracija elastično aktivnih lanaca mreže se dobija kada se gustina (specifična masa) podeli sa  $M_c$  [11]. Ovi parametri koji su međusobno povezani, se mogu odrediti teorijski ili pomoću niza eksperimentalnih tehnika. Dve najznačajnije metode su teorija ravnotežnog bubrenja i teorija elastičnosti gume.

Mreže se mogu dobiti i pri procesu umrežavanju makromolekula kaučuka sa sumporom ili peroksidima, pri čemu se tada umrežavanje odvija nasumično, a dužina elastično aktivnih lanaca mreže (EANC) za dati uzorak se menja u širokom opsegu. Ukupan broj nastalih čvorova i visećih lanaca je tada nemoguće saznati. U toku procesa umrežavanja nastaju i petlje (lanci čija oba kraja završavaju u istom čvoru) i dupli spojevi što znatno smanjuje broj EANC.

## 2.2. Fizička stanja i fazni prelazi kod polimernih materijala

Mnoga karakteristična svojstva kaučuka i njihovih umreženih materijala zavise od fizičkog stanja u kome se nalaze. Kaučuci sa linearnom strukturom i malim stepenom kristaliničnosti (amorfni) mogu da se nalaze u zavisnosti od temperature u tri fizička stanja: staklastom, viskoelastičnom i viskoznom [12, 13].

Svakom od tri pomenuta amorfna (nekristalna) stanja odgovara određena pokretljivost delova polimernog lanca različitih veličina. Prelazi iz jednog u drugo fizičko stanje uslovljeni su "odmrzavanjem" ili "zamrzavanjem" kretanja segmenata koji predstavljaju osnovnu kinetičku jedinicu, u zavisno od toga da li se kaučuk zagreva ili hladi. Fizičko stanje polimera zavisi od: konstitucije, konformacije pojedinačnih makromolekula, konfiguracije i spoljnih uslova [14].

Odnos između energije međudejstva i energije toplotnog kretanja strukturnih jedinica određuje da li će se polimer naći u staklastom stanju. Kao rezultat jakih međumolekulskih dejstava odvojenih grupa obrazuju se poprečne veze čineći mrežu različitu od mreže nastale od hemijskih veza. Osnovna razlika je u tome da se mreže nastale od lokalnih poprečnih veza vremenom razgrađuju. Lokalne poprečne veze smanjuju pokretljivost susednih strukturnih jedinica u lancu, time toplotno kretanje delova molekula biva ograničeno. Na temperaturi ostakljenja  $T_g$  svojstva kao što su reološke karakteristike, modul elastičnosti i specifični toplotni kapacitet se naglo menjaju. Pri toj temperaturi elastomer prelazi iz viskoelastičnog u staklasto stanje.

Na temperaturama nižim od  $T_g$  polimeri se ponašaju kao čvrsto telo. Na temperaturama višim od  $T_g$  poprečne molekulske veze se raskidaju, usled čega se povećava pokretljivost strukturnih jedinica i gipkost lanaca, te polimeri prelaze u viskoelastično stanje [14-16]. U staklastom stanju su sva kretanja "zamrznuta" osim vibracija atoma u osnov-

nom lancu oko nekog ravnotežnog položaja, tada polimeri imaju mehaničku čvrstoću kao tvrdo telo, iako su sile deformacije među molekulima veoma velike. U tom stanju nema pokretljivosti segmenata i nema uređenosti većih razmera. Zagrevanjem, polimeri prelaze u viskoelastično stanje koje postoji samo kod visokomolekularnih jedinjenja. Važno svojstvo polimera u tom stanju je visoka elastičnost, odnosno sposobnost polimera da se jako izduži pod dejstvom nevelikih deformacionih sila i mogućnost vraćanja u prvobitno stanje. To se objašnjava ispravljanjem izuvijanih pokretljivih lanaca molekula i njihovim vraćanjem u prvobitnu konformaciju kao rezultat toplotnog kretanja. U viskoelastičnom stanju pokretljivi su segmenti ali ne i celi lanci polimera i još uvek nema uređenosti većih razmera. Taj prelaz iz staklastog u viskoelastično stanje se dešava postepeno (usled amorfности) u određenom temperaturnom intervalu koji se naziva temperaturom ostakljivanja  $T_g$ . Viskoelastično i staklasto stanje kaučuka se bitno razlikuju. Ova transformacija stanja nije prelaz prvog reda kada dolazi do diskontinualne promene nagiba krive topljenja. Upravo,  $T_g$  zavisi od same strukture kaučuka i utoliko je niža ukoliko su elasto-merni lanci savitljiviji i ukoliko ima manje bočnih grupa velike zapremine. Takođe,  $T_g$  zavisi i od molekulske mase i stepena grananja polimera što se objašnjava teorijom slobodne zapremine koja se povećava sa defektima kao što su dodatni krajevi lanaca koji nisu spojeni u mrežu. Sa porastom molekulske mase  $T_g$  raste, dok sa povećanjem razgranatosti lanca ona opada. Zbog specifične strukture kaučuka njihova  $T_g$  je relativno niska i nalazi se u intervalu od  $-120^\circ$  do  $-40^\circ\text{C}$  [17]. Povišavanjem temperature polimeri prelaze u viskozno stanje. Interval temperature pri prelazu iz viskoelastičnog u viskozno stanje naziva se temperaturom otečnjavanja  $T_f$ . Daljim povišenjem temperature dolazi do degradacije polimera. Budući da polimeri imaju veliku molekulsku masu oni se razlažu na temperaturama nižim od temperatura ključanja stabilnih supstanci sa približnom ili istom molekulskom masom.

Mnogi kaučuci pokazuju svojstvo kristaliničnosti, tj. poseduju određeni deo haotično raspodeljenih kristalita u svojoj matrici. Tako na sobnoj temperaturi udeo kristalita je znatan kod polibutadiena PB, etilen-propilen-dienskog kaučuka EPDM, kao i kod niza plastomerastih kaučuka. Kristaliti u kaučucima deluju kao fizički umreživači i ojačivači. Upravo je to razlog da neki kristalinični kaučuci pokazuju u neumreženom stanju konačnu elastičnu silu pri deformaciji, dok kod čisto amorfnih kaučuka sila koja izaziva deforma-

ciju relaksacijom opada prema nuli. Kristaliti smanjuju elastični karakter kaučuka [15, 17-19].

Da bi se kaučuk našao u kristaliničnom stanju potrebno je sniziti temperaturu na temperaturu kristalizacije  $T_c$ , jer tada toplotno kretanje ne ometa sređivanje strukture. U fizičko-hemijskom smislu kristalizacija je proces kojim sistem dolazi u stanje najmanjeg sadržaja energije posredstvom stvaranja čvrste faze u obliku kristala. Kristalizacija je najzastupljeniji proces u hemijskom inženjerstvu. Kristalizacija je moguća onda kada lanac poseduje optimalnu fleksibilnost a to je obično na temperaturi koja se nalazi između  $T_g$  i  $T_c$ . U pravilu proces kristalizacije ne počinje na  $T_c$  već ispod te vrednosti, ali se zbog izdavanja toplote kristalizacije temperatura diže do  $T_c$  i ostaje konstantna do kraja procesa. Da bi polimer kristalizovao potrebno je prisustvo više faktora kao što su: pravilnost strukture, savitljivost lanaca, energija međumolekulskog privlačenja, karakteristično pakovanje molekula itd.

Polimer, a samim tim i kaučuk, ne može se naći u potpuno kristalnom stanju. Razlog je postojanje više centara kristalizacije i ometanje pravilnog rasta kristala obzirom da su u pitanju makromolekuli. Vrednosti tačke topljenja kristala  $T_m$  zavise od strukture kaučuka. Zavisnost  $T_m$  od molekulske mase nije velika, ali je znatna kada je reč o molekulima kod kojih dolazi do grananja lanaca. Grane smanjuju stepen kristaliničnosti i savršenost kristala. Vrednosti za  $T_m$  se povećavaju sadržajem čvrstih jedinica u lancima i postojanjem međumolekulskih vodoničnih veza. Ukoliko kaučuci pokazuju oba prelaza, prelaz u kristalno i staklasto stanje, zbog sličnih faktora koji utiču na topljenje i ostakljenje,  $T_m$  i  $T_g$  su povezani. Najčešće se vrednost za  $T_g$  nalazi između  $0,5 T_m$  i  $0,8 T_m$ . U pravilu, temperatura topljenja je malo viša od temperature kristalizacije, zbog uticaja stepena kristalizacije, veličine kristala i brzine zagrevanja. Zbog toga je uveden pojam "ravnotežno topljenje" koji se definiše kao temperatura pri kojoj se topi beskonačno veliki kristal beskonačno malom brzinom zagrevanja. Obzirom da je kristalizacija relativno spor proces, zbog kinetike uvođenja sklupčanih molekula velike dužine u kristal, struktura kristaliničnih kaučuka zavisi od uslova kristalizacije i to: brzine hlađenja, temperature kristalizacije i vremena kristalizacije [17, 19].

Fizička svojstva kaučuka i realno umreženog materijala (gume) zavise pre svega od strukture kaučuka i njihovih morfoloških karakteristika. Kod amorfni kaučuka se nadmolekulska struktura karakteriše gustinom, stepenom nereda na mikroskopskoj skali i orijentacijom molekula. Amorfni kaučuci ne poseduju kristalnu fazu, mada se mogu naći područja veće gustine dimenzija od 5 do 15 nm, verovatno se ne radi o postojanju druge faze [17, 20]. Od osnovnog je značenja da su konformacije lanaca u amorfni kaučucima slične konformacijama slobodnih neporemećenih lanaca, odnosno, međumolekulske interakcije ne utiču na konformaciju lanaca.

Nadmolekulska struktura kristaliničnih kaučuka se karakteriše stepenom kristalizacije, dimenzijom, oblikom i orijentacijom kristalita, njihovom pravilnošću, strukturom dela koji se nalazi između slojeva. Sem toga važna je morfologija kaučuka sa polarnim grupama koje teže da formiraju odvojene faze; njihovim formiranjem fizička svojstva kaučuka se bitno menjaju. Morfološka ispitivanja su od osnovnog značaja kod kaučukovih smeša. Karakteristike kao što su: veličina čestice upotrebljenog punila i njihova disperzija u kaučuku imaju bitan uticaj na mehanička svojstva gume.

### **2.3. Termodinamika mešljivosti polimera**

Osnovna karakteristika koja opisuje međusobni odnos pojedinih polimera u smeši je njihova mešljivost to jest kompatibilnost. U tečnom stanju komponente sistema se neograničeno mešaju sa malim razlikama u intenzitetu Van der Waalsovih veza. U suprotnom komponente se ograničeno mešaju. U procesu proizvodnje smeša polimera se meša sa sredstvima za umrežavanje, punilima, omekšivačima, sredstvima protiv oksidacije itd. Jednom reči, uvode se potrebni ingredijenti (sastojci). Ukoliko mehanička svojstva takvih umreženih materijala zadovoljavaju zahteve za dati proizvod, i garantuju njegovu eksploataciju, onda su polimeri takvog materijala od tehnološkog značaja.

U termodinamičkom smislu, mešljivost (kompatibilnost) hemijskih vrsta u smeši omogućava mešanje na molekulskom nivou, tako da nastaje jednofazan sistem. Sa termodinamičkog gledišta, smeša dve supstance su potpuno mešljive ako je promena slobodne entalpije mešanja negativna. To je moguće ako je proces mešanja egzoterman proces koji je praćen velikim porastom entropije mešanja [21-23].

Kod polimernih smeša od najveće važnosti je "ravnotežna" mešljivost ili rastvorljivost polimernih komponenti. Veliki broj polimera je međusobno slabo mešljiv što

je karakteristika većine polimernih smeša u praksi. Uzajamna rastvorljivost komponenti može biti razmatrana na osnovu drugog zakona termodinamike.

Uopšte, idealna smeša nastaje kad su u njoj sve interakcije među prisutnim molekulima jednake, da ispunjavaju uslov da promena entalpije mešanja  $\Delta_{\text{mix}}H = 0$  i promena zapremine mešanja  $\Delta_{\text{mix}}V = 0$ . Za neidealnu smešu ove dve promene su različite od nule. Odstupanja su merilo neidealnosti smeše [23a].

Iz odnosa:

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S \quad (1)$$

pošto je za idealnu smešu  $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ , biće:

$$-\Delta_{\text{mix}}G = T\Delta_{\text{mix}}S \quad (1.1)$$

Proces mešanja dovodi do povećanja entropije, što znači do stanja veće neuređenosti. Promena Gibsove energije  $\Delta_{\text{mix}}G < 0$  karakteriše spontano mešanje i čisto je entropijski efekat. U sistemu gde su sve čestice energijski ravnopravne, razređeno stanje komponente je stanje veće verovatnoće. Proces mešanja je moguć, kada je  $\Delta_{\text{mix}}G < 0$ , a termodinamički nemoguć, kada je  $\Delta_{\text{mix}}G > 0$ .

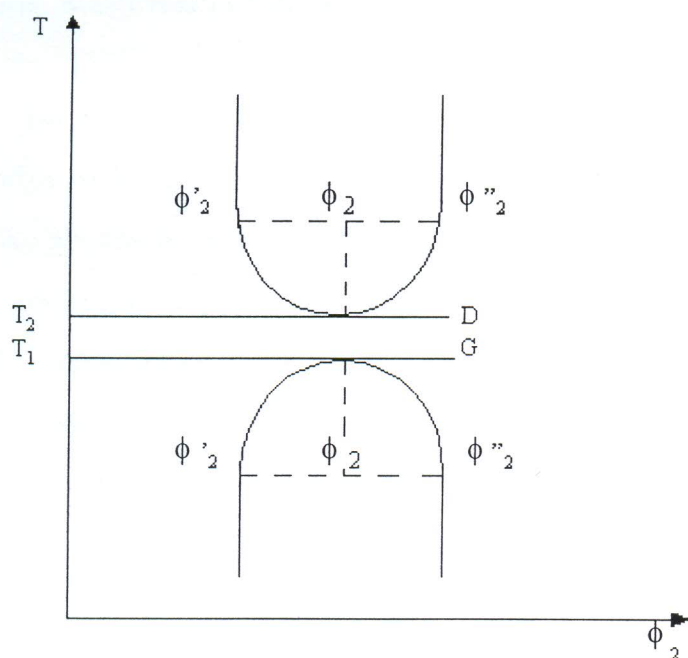
Ponašanje polimera pri mešanju može da se predvidi na osnovu poznate promene entalpije i entropije. Promena entalpije zavisi od karaktera uzajamnog dejstva među komponentama. Ako se pri mešanju dva polimera izdvaja toplota, energija uzajamnog hemijskog dejstva raznorodnih molekula je veća od energije fizičkog međumolekulskog dejstva. Tada su takvi polimeri termodinamički potpuno mešljivi, jer zadovoljavaju uslov:  $T\Delta_{\text{mix}}S > 0$  i  $\Delta_{\text{mix}}H < 0$  tj.  $\Delta_{\text{mix}}G < 0$  [21, 24]. Ustvari reakcioni proces će teći u smeru koji odgovara maksimumu promene entropije  $\Delta_{\text{mix}}S$  i minimumu promene entalpije  $\Delta_{\text{mix}}H$ . Ovome treba dodati da na reakciju polimera utiče njihova priroda i temperatura, zatim katalizatori i zračenje.

Ispitivanja su pokazala da se najveći broj polimera meša uz apsorbovanje toplote, što smanjuje mešljivost, a retko toplotni efekat ima vrednost blizu nule. Za termodinamičku mešljivost takvih sistema potrebno je zadovoljiti uslov:

$$T\Delta_{\text{mix}}S > \Delta_{\text{mix}}H \quad (1.2)$$

Za predviđanja mešljivosti koriste se takozvani Hildenbrandovi parametri rastvorljivosti. Prema ovom pristupu, dva polimera su mešljiva ako im se unutrašnji pritisci poklapaju ili su bliski po vrednostima. Time se potvrđuje pravilo rastvaranja da se neka supstanca bolje rastvara u rastvaraču slične strukture [25].

Mešljivost dva polimera može da se tumači sa termodinamičkog gledišta i u izvesnim slučajevima može da se postavi fazni dijagram. Dijagram stanja polimernih smeša u zavisnosti od temperature  $T$  i zapreminskog udela polimera  $\phi_2$  prikazan je na slici 3 [22].



Sl. 3. Dijagram stanja sistema smeše dva polimera koji se ograničeno mešaju.

D - Donja kritična temperatura rastvorljivosti;

G - Gornja kritična temperatura rastvorljivosti.

Između temperatura  $T_1$  i  $T_2$  postoji potpuna mešljivost polimera. Na temperaturama iznad  $T_2$  i pri  $\phi_2$  zagrevanjem dolazi do razdvajanja u dve homogene smeše sa graničnom površinom između faza čije su koncentracije  $\phi_2'$  i  $\phi_2''$ , koje su pri toj temperaturi u ravnoteži. Na temperaturi ispod  $T_2$  jednofazni homogeni sistem će postojati jedino ako eksperimentalni uslovi omogućće molekulsko mešanje i difuziju za dovoljno dugo vreme. Ako se smeša ohladi ispod  $T_g$  jednog ili oba polimera, ona postaje čvrsta, difuzija je spora i kao rezultat toga nastaje heterogena smeša. Ako je  $T_2$  mnogo viša od sobne tem-



perature a sobna temperatura je ispod vrednosti za  $T_1$ , pri hlađenju ispod  $T_1$  može doći do nepotpunog faznog razdvajanja.

Za slučaj prerade kaučuka, dijagram na slici 3 pokazuje da bi dva nemešljiva kaučuka na povišenoj temperaturi (koja se javlja pri umešavanju) mogla da obrazuju homogeni sistem. Međutim, pri hlađenju i dužem stajanju, pre umrežavanja, metastabilni homogeni sistem može spontano da pređe u dvofazni sistem. Postoje različite metode za određivanje heterogenosti binarnih sistema odnosno delimične rastvorljivosti jednog polimera u drugom na molekulskom nivou, kao što je npr. diferencijalna skanirajuća kalorimetrija. Mešljivost takvih smeša treba ispitivati tek nakon određivanja dali su te smeše homogene [22].

Da bi smeše različitih kaučuka bile mešljive potrebno je zadovoljiti niz uslova: rastvorljivost komponenti treba da su približne; vrednosti za  $T_g$  da su takođe približne; reološko ponašanje da se ne razlikuje mnogo; da se vrednosti za molekulsku masu između dva premošćenja ( $M_c$ ) ne razlikuju previše; da je raspodela molekulskih masa približno ista; da kaučuci imaju slične molekulske strukture itd.

Siguran način za određivanje mešljivosti je određivanje temperature staklastog prelaza. U slučajevima idealne mešljivosti polimera vrednost za  $T_g$  polaznih polimera se nalazi na sredini [21, 23]. Kod polimernih smeša koje pokazuju jednu vrednost za  $T_g$  govori se o mešljivosti ili molekulskoj homogenosti. Kod nemešljivih smeša postoje dve vrednosti za  $T_g$ . U slučaju delimične mešljivost komponenata smeše takođe se primećuju dve vrednosti za  $T_g$  koje se nalaze između vrednosti za  $T_g$  pojedinačnih polimera. Da li će se te vrednosti nalaziti bliže ili dalje od vrednosti za  $T_g$  polaznih polimera zavisice od toga u kojoj meri su mešljivi međusobno [26].

#### **2.4. Umrežavanje makromolekula kaučuka**

Makromolekuli kaučuka mogu biti umreženi neposredno -C-C- vezama ili posredno nekim sredstvom za umrežavanje: atomima ili lancima sumpora, polivalentnim jonima ili polivalentnim organskim radikalima [17]. Mehanizam umrežavanja makromolekula zavisi od strukture odnosno vrste kaučuka. U tehnološkoj praksi najčešće se za umrežavanje koristi sumpor i taj proces je poznat pod nazivom vulkanizacija. Sam ter-

min umrežavanje ima mnogo širi značaj, jer osim sumpora i neka druga jedinjenja mogu da vrše umrežavanje. Za stvaranje direktnih -C-C- veza koristi se peroksidi.

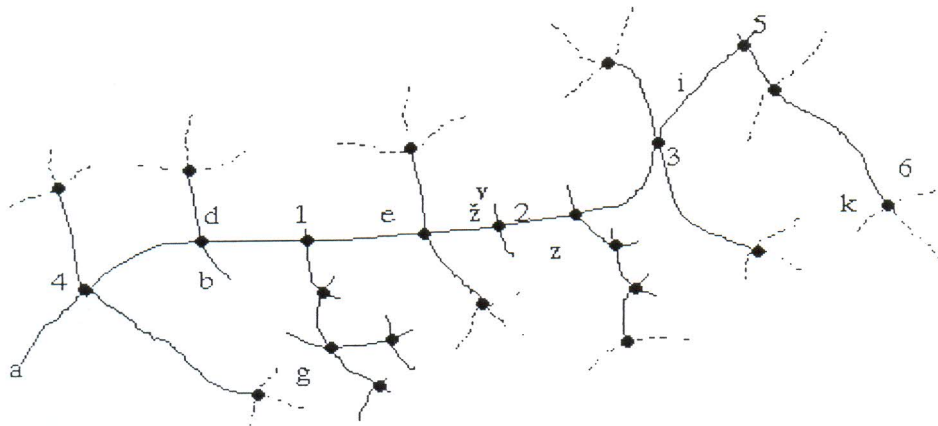
Uopšte, prihvaćeno je da se proces umrežavanja dešava između sumpora i polimernih lanaca kaučuka. Na višim temperaturama dolazi do reakcije molekula kaučuka i molekula sumpora što nije slučaj na običnoj temperaturi. Činjenica da se na običnoj temperaturi ne dešava nikakva reakcija između kaučuka i sumpora, objašnjava se time da je potrebna temperatura da bi se osmočlani prsten sumpora aktivirao, tj. potrebno je raskinuti veze u prstenu sumpora i na taj način ga aktivirati za reakciju sa ugljovodoničnim lancima kaučuka. Reaktivnost dienskih kaučuka, koji se umrežavaju sumporom, zasnovana je na nezasićenom karakteru ovih visokomolekularnih jedinjenja.

Umrežavanje predstavlja proces intermolekulskog povezivanja nezavisnih makromolekula kaučuka poprečnim hemijskim vezama i to rezultuje nastajanjem jedinstvene prostorne mreže odnosno elastomerne mreže.

Fizička svojstva elastomernih mreža direktno zavise od gustine hemijskih veza mreže odnosno od stepena umreženosti materijala. Osnovna karakteristika takvih umreženih materijala je visoka ili gumasta (gumolika) elastičnost, to jest sposobnost vrlo velikih elastičnih deformacija istezanja i povratka u početno stanje po prestanku sile deformacije i prvenstveno je entropijskog karaktera, za razliku od deformacija tvrdih tela gde istezanje čini trajnu deformaciju. Svi oblici deformacija praćeni su promenom potencijalne energije. Uz poboljšanje elastičnih i smanjenje viskoelastičnih karakteristika, umreženost povećava toplotnu postojanost elastomera, iako se toplotna svojstva (toplotna provodljivost, specifični toplotni kapacitet) bitno ne menjaju.

Uslovi, koji moraju ispuniti molekuli, za ostvarenje posebnog fizičkog stanja materijala: gumaste elastičnosti, jeste postojanje dugih i savitljivih lančastih molekula, različitih hemijskih veza u samim lancima i između njih, dajući pri tome jedinstvenu prostornu mrežu preko hemijskih ili fizičkih čvorova mreže (jonomeri, helati, H-veze, prepletaji, mikrokristalni i tvrdi domeni ), slika 4 [27, 28].

Umrežavanje se može ostvariti sa obrazovanjem tetrafunkcionalnih veza između srednjih delova susednih molekula koji se sjedinjavaju poprečnim vezama, pozicije 3 i 6 na slici 4. Na taj način dobijene nove veze dovode do nastajanja mreže i nazivaju se mrežoobrazujućim vezama ili čvorovima mreže.



Sl. 4. Građa mreže (šema spajanja makromolekula kaučuka pri umrežavanju):

a, b -slobodni lanci molekula; v -viseći lanci molekula; g -ostaci grupe molekula koji su prisajedinjeni u mrežu u jednoj tački; d, e (ili ž, z ili i, k) -lanci koji se produžuju; 1,2,5 -neaktivni čvorovi; 3,6 -tetrafunkcionalni čvorovi; 4 -trifunkcionalni čvorovi. Isprekidanom linijom su označeni lanci koji imaju beskonačnu dužinu.

Sjedinjeni lanci molekula u mreži predstavljaju aktivne lance. Za fizička svojstva umreženih materijala odnosno elastomernih materijala je bitno koliko lanaca određena veza poseduje i taj broj predstavlja funkcionalnost veza [17]. Broj lanaca koji izlaze iz jednog čvora predstavlja funkcionalnost čvora.

Ako se krajevi umreženja s drugim aktivnim lancima molekula sjedinjavaju sa srednjim delom aktivnog lanca, obrazuje se trifunkcionalni aktivni čvor, pozicija 4. Postoji niz veza koje nastaju pri umrežavanju a da pritom ne doprinose obrazovanju mreže. Na primer, umrežavanje dva molekula po njihovim krajevima "i" i "k" u čvor pozicija 5, slika 4, dovodi do obrazovanja jednog dugačkog lanca molekula a ne do aktivnog čvora mreže. Umrežavanje sa molekulom, "v" slika 4, koji nije vezan sa susednim molekulima, ne dovodi do nastajanja aktivnog čvora; to se odnosi i na čvor koji nastaje pri umrežavanju dva susedna molekula "g" od kojih jedan nije spojen u mrežu. Veza između dva dela jednog istog lanca je neaktivna. Nespojani krajevi lanaca nisu poželjni u sistemu, jer predstavljaju mesta gde nastaju degradacioni procesi, dolazi do porasta bubrenja i ne doprinose prenosu napona ili smicanja [29].

Aktivni čvorovi mreže umreženog materijala, pri delovanju sila deformacije, primaju celokupno opterećenje. Zahvaljujući prisustvu neaktivnih čvorova, deo molekula polimera može biti neumrežen. Usled toga u umreženom materijalu, uporedo sa tzv. gel

frakcijom (struktuirani koloidni gel) kaučuka, koji je sposoban da ograničeno bubri u rastvaračima, postoji i sol frakcija (sol koloidni sistem) koju je moguće eliminisati rastvaračima procesom ekstrakcije koja traje relativno dugo.

Poprečne hemijske veze predstavljaju čvorove mreže. Delovi molekulskih lanaca, koji se nalaze između čvorova mreže, mogu biti različite dužine, odnosno tada mreža pokazuje neregularnu strukturu. Raspodela dužine lanaca između čvorova mreže ima statistički karakter [27].

Reakcija umrežavanja sa sumporom teče zahvaljujući prisustvu dvostrukih veza u ugljovodoničnim lancima kaučuka, pri čemu sumpor raskida  $\pi$  molekulsku orbitalu dvostruke veze, gradeći nove veze, ili se vezuje na  $\alpha$ - metilenske grupe koje su u susedstvu dvostruke veze [27]. Reakcija je egzotermna, a negativna promena entalpije procesa umrežavanja je proporcionalna količini vezanog sumpora.

Na osnovu napred izloženog, jasno je da količina sjedinjenog sredstva za umrežavanje ne određuje neposredno broj poprečnih veza u mreži. U zavisnosti od karaktera vezivanja čvorovi mreže mogu da pokazuju različitu funkcionalnost.

Ranije se smatralo da čvorovi mreže povezuju četiri lanca, to jest da su oni tetrafunkcionalni. U novije vreme se pokazalo da mogu postojati veze sa proizvoljnom funkcionalnošću, od 2 pa na više [30, 31]. Danas je moguće kontrolisati izradu mreža sa vezama željene funkcionalnosti. Izradom mreža sa kontrolisanom strukturom, omogućeno je proučavanje niza pitanja o gumastoj elastičnosti, defektima kristalne rešetke, interpenetrirajućih mreža itd.

U okviru klasičnih molekularnih teorija gumaste elastičnosti takođe je preovladavalo mišljenje da su elastomerne mreže, trodimenzionalne, topološki uređene strukture sa lancima slučajnih konformacija. Molekularne statističke teorije gumaste elastičnosti temelje se na statistici jednog mrežnog lanca koja se zatim primenjuje na celu mrežu. Tipičan lanac u elastomernoj mreži sadrži 100 do 700 skeletnih veza. Ako se uzme da je prosek 400 veza iz toga proizilazi da je red veličina molekulske mase molekula između veza četvrtog stepena. Za tetrafunkcionalne veze, pri naznačenim molekulskim masama, koncentracija je oko  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ , što znači da pri gustini umreženog materijala od oko  $10^3 \text{ kg m}^{-3}$  gustina veza iznosi  $3 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Pri ovim vrednostima nalazi se da je koren iz prosečnog kvadrata razdaljine između krajeva lanaca nedeformisane mreže približno 7 nm. Ako se uzme u obzir gustina veza, onda će okrugla forma (sfera) sa tim poluprečnikom

posedovati oko 40 veza, što znači da će oko 40 veza datoj vezi biti prostorno bliže nego njen prvi sused. Uopšte, broj prostornih susednih veza (topoloških) unutar delovanja date veze zavistan je od dužine lanca odnosno od gustine veza i konformacijskih karakteristika lanaca, tj. od prosečne vrednosti kvadrata rastojanja između krajeva lanaca. Razlikovanjem susedne veze i topološki susedne veze znatno se menja slika o strukturi elastomernih materijala. Klasična slika mreže kao trodimenzionalne topološki uređene strukture ne razlikuje te dve susedne veze i datoj vezi najbliža veza je ujedno i najbliža topološka veza. Zbog prostornih interpenetracija topoloških domena, elastomerni materijali u stvari predstavljaju topološki neuređene strukture i upravo na tome se temelje novije teorije gumaste elastičnosti (Floryjeva teorija gumaste elastičnosti) [17].

Količina vezanog sumpora ne određuje broj poprečnih veza u umreženom materijalu, zato što one mogu biti različitog hemijskog karaktera: ugljenik-ugljenik -C-C-, monosulfidne -C-S-C-, disulfidne -C-S-S-C-, polisulfidne -C-S<sub>x</sub>-C- veze. Zbog visoke molekulske mase kaučuka za obrazovanje prostorne mreže je dovoljna mala količina umrežavajućeg reagensa. Pri sadržaju 1-2% vezanog sumpora (1,5-3 mas.% od ukupne mase kaučuka) obrazuju se takozvani meki umreženi materijal. Mreža u takvom materijalu ima malu gustinu umreženja, molekuli između čvorova veza su gipki i relativno pokretljivi, znatne deformacije nastaju već pri malim naprežanjima. Sa povećanjem sadržaja vezanog sumpora povećava se tvrdoća umreženog materijala. Na taj način nastaju poluebonit i ebonit. Naporedo sa nastajanjem trodimenzionalne mreže pri umrežavanju teče i povratna reakcija koja dovodi do raskidanja hemijskih veza u tehnološkoj praksi poznata kao "reverzija" (eng. "reversion"). "Reverzija" u procesu umrežavanja dienskih kaučuka je verovatnija kod formiranih sumpornih mostova, koji su manje stabilni, u odnosu na ugljenik-ugljenik mostove.

Najmanja količina sumpora koja dovodi do promena osobina kaučuka se kreće oko 0,15 mas.%. Od 0,3 do 1 mas.% uzrokuje proces umrežavanja, od 1 do 3 mas.% je za meku gumu, 23 do 35 mas.% daje tvrdu gumu ili ebonit. Maksimalna količina sumpora koju kaučuk može da veže iznosi 47 mas.%, odnosno umreženi materijal sadrži 32 mas.% sumpora i tada su sve dvostruke veze u makromolekulima prirodnog kaučuka (NR) raskinute i umreženje dostiže najveću gustinu [32].

U umreženom materijalu skoro uvek postoji izvesna količina tzv. slobodnog sumpora, tako da je ukupna količina sumpora jednaka zbiru slobodnog i vezanog sumpora.

Slobodni sumpor "iscvetava" na površinu umreženog materijala i ne utiče na mehanička svojstva, ali ubrzava proces starenja. Vezani sumpor se lagano oksiduje na vazduhu, izazivajući hemijsku razgradnju makromolekula umreženog materijala.

U tehnološkoj praksi, uticaj temperature na brzinu umrežavanja izražava se temperaturnim koeficijentom umrežavanja  $\gamma$ . Na osnovu Vanthoffovog pravila: temperaturni koeficijent umrežavanja  $\gamma$  se izračunava iz odnosa konstanti brzina umrežavanja  $k_{t+10}$  i  $k_t$  pri temperaturama  $t + 10^\circ\text{C}$  i  $t^\circ\text{C}$ , za koji se dobija isti stepen umreženja:

$$\gamma = k_{t+10} / k_t \approx 2 \text{ do } 3 \quad (2)$$

Temperaturni koeficijent umrežavanja  $\gamma$  ima praktičan značaj za proces umrežavanja, upravo, pokazuje za koliko se puta skraćuje vreme umrežavanja pri povećanju temperature za  $10^\circ\text{C}$ . U praksi se radi sa manjom količinom sumpora i kraćim vremenom umrežavanja. Međutim, pri visokim temperaturama postoje ograničenja, jer dolazi do promena u mehaničkim osobina umreženog materijala

## 2.5. Ojačanje elastomera punilima

Da bi se dobila neka smeša kaučuka, čiji će se umreženi materijali kasnije koristiti u specifičnim uslovima rada, potrebno je dodati niz drugih komponenti, koje će mu, pored elastičnosti, poboljšati i mehaničke osobine. Posebnu ulogu u dobijanju novih, boljih osobina imaju punila. Uvođenjem u upotrebu ovih sirovina rukovodilo se ciljem da se dobiju materijali sa novim mehaničkim svojstvima [33].

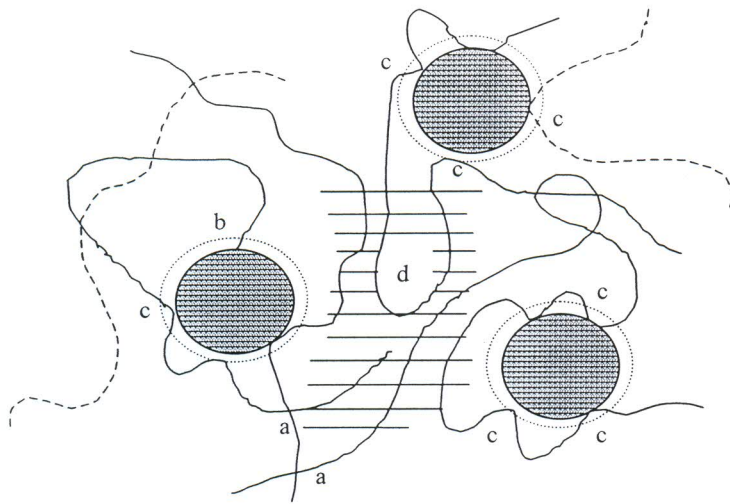
Sadržaj punila u umreženim materijalima može se menjati u širokim granicama. Optimalna količina punila se određuje na osnovu željenih eksploatacionih karakteristika umreženih materijala i podataka o ekonomičnosti procesa [34]. Punila se, prema stepenu njihovog dejstva, dele na "aktivna" i "neaktivna" [35]. Aktivnost punila zavisi od: veličine čestice, geometrijskog oblika čestice, hemijskih interakcija između punila i polimera i površinskih pojava na granici punilo-polimer. Aktivnost punila opada sa povećanjem veličine čestice, usled smanjene aktivne površine. Geometrijski oblik čestice punila bitno utiče na mehanička svojstva umreženih materijala, jer kristalne strukture sa oštrim ivicama omogućavaju brzo kidanje gume, što je razlika od amorfnih punila. Od značaja za aktivnost punila je hemijski karakter punila i njegovo dejstvo na kaučuk. Naime, na površini

čestice punila nalaze se aktivni centri od funkcionalnih grupa sposobne da obrazuju radikale, što vodi stvaranju fizičke ili hemijske veze između punila i elastomera [36]. Postoje ispitivanja koja pokazuju da je veza između punila i polimera čisto fizičke prirode, a u izvesnim slučajevima dolazi do vodoničnog premeštanja sa iznosom energije veze leži Van der Waalsove i prave hemijske veze [37].

Polimer (kaučuk) koji sadrži punilo se u pravilu sastoji od dve komponente: polimerne i punilo-polimerne komponente. Polimerna komponenta se sastoji od "mekih" i "tvrdih" blokova. "Meki" blokovi su po strukturi slični umreženom elastomeru koji ne sadrži punilo i sastoje se od uređenih i neuređenih oblasti. "Tvrdi" blokovi predstavljaju deo (zapreminu) vezanog kaučuka za površinu čestica punila adsorpcionim vezama. Taj sloj kaučuka je manje pokretan i elastičan od kaučuka u "mekom" delu, i ima za posledicu da je kaučuk sa punilom mehanički čvršći od kaučuka bez punila. Punilo-polimer komponenta sastoji se od čestica punila koje obrazuju umreženu prostornu strukturu tj. matricu i "tvrdih" blokova kaučuka [4, 38, 39].

Aktivnost punila se praktično ocenjuje praćenjem izvesnih mehaničkih karakteristika umreženog materijala u funkciji količine dodatog punila. Kod manjih koncentracija punila, čestice punila su međusobno dovoljno razdvojene da je svaka obavijena slojem kaučuka. Postepenim povećavanjem koncentracije punila raspodela čestica se postepeno menja. One nisu više ravnomerno obavijene slojem kaučuka, te dolazi do nastajanja mesta u kaučuku sa većim i manjim koncentracijama punila, što dovodi do pogoršanja mehaničkih svojstava umreženog materijala. Povećavanjem koncentracije punila dolazi do neposrednog dodira između pojedinih čestica punila. Kada se postigne određena koncentracija, punilo formira svoju prostornu mrežu [40]. Na površini čestice punila se tada javlja adsorpcioni sloj polimera koji je manje mobilan od nevezanog polimera. U slučaju kada je interakcija između punila i polimera slabijeg intenziteta, stvaraju se adsorpcioni slojevi ili se razvija mreža punila, slika 5 [41].

Deo polimera koji je vezan za čestice punila se naziva "vezani kaučuk" (eng. "bound rubber") i izražava se kao maseni procenat u odnosu na ukupan sadržaj kaučuka u smesi. Stvaranje "vezanog kaučuka" se objašnjava predpostavkom da se mehaničkim kidanjem lanaca stvaraju slobodni radikali na krajevima novoformiranih lanaca, koji se obično povezuju sa slobodnim radikalima polimera stvarajući na taj način "vezani kaučuk".



Sl. 5. Struktura mreže elastomera sa punilom. PUNE linije predstavljaju lance vezanog kaučuka a isprekidane linije predstavljaju lance slobodnog kaučuka. Isprekidane linije oko čestica punila predstavljaju granicu adsorpcionog sloja debljine oko 1 nm. a - hemijske veze polimer-polimer, b - hemijske veze polimer-punilo, c - adsorpcione veze, d - oblast predstavljena isprekidanim linijama, u kojoj su fragmenti lanaca koji omogućavaju raztezanje lanaca.

Postoje tri oblasti u smeši punilo-polimer, koje se karakterišu različitom pokretljivošću makromolekula kaučuka: 1) oblast nevezanog - mobilnog kaučuka; 2) kaučuk vezan za spoljnu površinu čestice punila sa manjom mobilnošću i 3) jako vezani sloj kaučuka za unutrašnju površinu agregata punila sa malom mobilnošću [15].

Sve tri oblasti su usko povezane. U čvrsto vezanom unutrašnjem sloju ulazi oko 2-3% kaučuka, u spoljašnjem labilno vezanom sloju ulazi oko 10-20% kaučuka dok ostatak čini nevezani kaučuk. Pokretljivost makromolekula kaučuka u ovim slojevima se povećava sa porastom temperature, a smanjuje se u blizini agregata punila. Dokaz toga je smanjeno bubrenje u rastvaračima kao i povećanje  $T_g$ .

Nizom ispitivanja na istezanje i kidanje umreženih materijala sa i bez punila, došlo se do saznanja o mehanizmu ojačavajućeg dejstva punila [42-47]. Izvestan broj kaučuka pokazuje malu prekidnu čvrstoću zbog toga što prilikom deformacije ne postoji ravnomerna raspodela molekulskih lanaca između umreženja a samim tim ni ravnomerna raspodela napona u tim lancima. Kada se oblikovani uzorak takvog kaučuka podvrgne istezanju, jedan broj najkraćih lanaca se pod većim opterećenjem kidaju na početku istezanja. U momentu pre konačnog kidanja celog uzorka, celokupno opterećenje je na manjem broju



lanaca. Ako kod lanaca, koji su najviše istegnuti, dođe do klizanja, smanjuje se njihov napon usled istezanja, tada oni zajedno sa ostalim lancima nose celokupno opterećenje. Ovo stanje je realno do krajnjeg kidanja celog uzorka. Eksperimentom dobijeni rezultati su 20-100 puta manji od prekidne čvrstoće, koja se teorijski izračunava sabiranjem jačina svih hemijskih veza koje prolaze kroz isti poprečni presek.

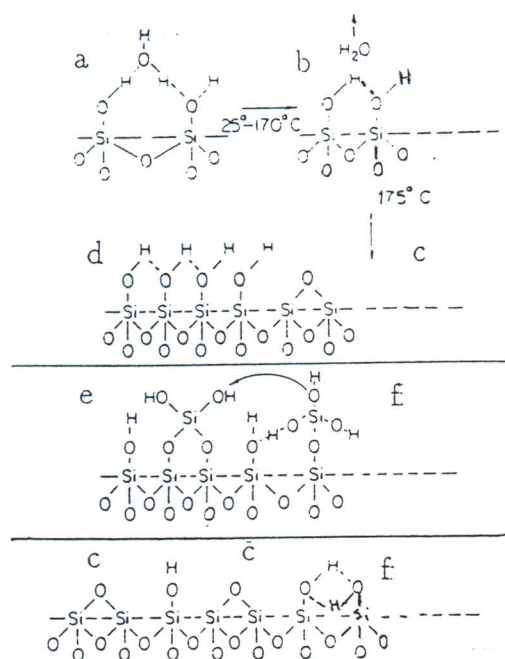
Mehanizam ojačavanja elastomera je veoma složen i nedovoljno izučen. Prilikom razmatranja mehanizma ojačavajućeg dejstva punila treba krenuti od osobina punila kao što su: veličina čestice, specifična površina, struktura i površinska aktivnost.

Što je manja veličina čestice to je pojačavajući efekat punila veći. Specifična površina punila predstavlja ukupnu površinu svih čestica punila po jedinici mase i obrnuto je proporcionalna veličini čestice. Struktura punila je veoma bitna karakteristika iza proces umrežavanja i određuje se preko šupljina u zapremini punila pod standardnim uslovima “pakovanja” čestica. Čestice nesferičnog oblika imaju manje sabijeno “pakovanje” od sferičnih čestica, odnosno kod njih postoji veća zapremina šupljina. Ta zapremina šupljina se obično određuje količinom apsorbiranog bezbojnog ulja dibutilftalata DBP prema standardnom postupku (DBP broj). Površinska aktivnost je određena hemijom površine punila: 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, što određuje primenu punila [48].

Međusobno dejstvo punila i polimera zavisi od brojnih faktora, a najvažniji su: faktor ekstenziviteta (sveukupnost površine); faktor intenziteta i geometrijski faktor. Faktor ekstenziviteta označava ukupnu površinu punila koja je u kontaktu sa polimerom. Budući da je veličina čestice punila obrnuto proporcionalna specifičnoj površini punila, te se faktor odnosi i na veličinu čestice punila. Faktor intenziteta čini specifičnu aktivnost dodirne površine punila i polimera; određen je prirodom i stanjem površine punila, a na određen način zavisi i od strukture kaučuka.

Čađi i silicijum-dioksidna  $\text{SiO}_2$  punila, dve su osnovne grupe ojačavajućih punila, koje mogu da formiraju sopstvenu mrežu u polimernoj matrici. U hemijskom pogledu priroda površine punila se karakteriše reaktivnim grupama kao što su hidroksilne ili metaloksidne kod belih punila, odnosno karboksilne, hinonske ili fenolne kod čađi. Upravo, te grupe na površini punila imaju važnu ulogu i na brzinu procesa umrežavanja.

Na površini čestice  $\text{SiO}_2$  punila nalaze se silanolne grupe i nekondenzovane hidroksilne grupe, slika 6. Broj i raspored silanolnih grupa zavisi od stepena oštećenosti strukture čestice [47]. Utvrđeno je da se na neporoznoj, termički stabilizovanoj, amorfnoj površini  $\text{SiO}_2$  punila, koja je u potpunosti hidroksilirana, nalazi od 4 do 5 silanolnih  $-\text{SiOH}$  grupa na  $1 \text{ nm}^2$ , koje su termički stabilne do  $+150^\circ\text{C}$  [49]. Dokazano je da se na površini rehidratisanog pirogenog  $\text{SiO}_2$  punila nalazi 4,6  $-\text{OH}$  grupa na  $1 \text{ nm}^2$ , 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  $1 \text{ nm}^2$  koje se nepovratno gube pri žarenju. Međutim, broj silanolnih grupa ne karakteriše površinu  $\text{SiO}_2$  punila u potpunosti. Od velikog značaja za karakterizaciju površine  $\text{SiO}_2$  punila je i raspored silanolnih grupa, slika 6, iako sa sigurnošću nije utvrđeno da grupe (e) i (f) postoje na osušenoj površini.



Sl. 6. Šema rasporeda mogućih tipova hidroksilnih grupa na površini amorfno  $\text{SiO}_2$ :  
 a -susedne hidratizane grupe; b -susedne dehidratizane grupe; c -siloksanove dehidratizane grupe; d -izolovana (slobodna) hidroksilna grupa; e -geminalne hidroksilne grupe; f -susedne (vodonično vezane) hidroksilne grupe.

Površina pirogenih  $\text{SiO}_2$  punila sadrži uglavnom izolovane silanolne grupe, dok se taložna  $\text{SiO}_2$  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. U saglasnosti sa tim ni sve hidroksilne grupe nisu ekvivalentne po ponašanju u odnosu na adsorpciju ili hemijske reakcije. Broj silanolnih grupa, njihov raspored i rastojanje imaju veliki uticaj na adsorpciju polarnih molekula, naročito vode. Bliske silanolne grupe su mnogo jača mesta adsorpcije u odnosu na izolovane grupe. Adsorbovana voda omogućava dodatnu adsorpciju. Adsorbovana voda se odstranjuje sušenjem na  $120^\circ\text{C}$  u slučajevima kada ne postoje mikropore u čestici punila. U protivnom adsorbovana voda se može zadržati u mikroporama čestica punila sve do  $180^\circ\text{C}$ . Poznato je da niži sadržaj silanolnih grupa i adsorbovane vode na površini  $\text{SiO}_2$  punila čine da umrežavanje smeša duže traje.

Kod čađi, pored ugljenika koji je zastupljen sa 93-99% nalazi se i kiseonik zastupljen sa 4-4,5%, zatim sumpor sa 1,1%, vodonik sa 0,5-0,6% i 0,3% azota, hlora i primesa drugih elemenata. Kiseonik je na površini čestice vezan u obliku različitih funkcionalnih grupa kao što su: karboksilne, hinonske, ketonske, pirolne ili fenolne itd., čime se na površini stvaraju aktivna mesta koja reaguju sa dvostrukim vezama i slobodnim radikalima iz polimera i time dovode do ojačavajućeg dejstva. Funkcionalne grupe su locirane samo na krajevima grafitnih osnovnih ravni kristala. Adsorpciona moć na površini čestice nije ravnomerno raspoređena već je skoncentrisana na pojedinim mestima čija je ukupna površina manja od 5%. Takva mesta se javljaju na mestima oštećenja kristalne rešetke i na ivicama grafitnih kristala u neuređenim oblastima. Povećanjem specifične površine i specifične površinske aktivnosti čađi uspostavlja se veza polimer-punilo i raste otpornost umreženog materijala na mehanička naprezanja.

Geometrijski faktori su: mikroporoznost i struktura punila. Mikroporoznost punila je manje važan faktor od strukture. Mikropore koje nisu dostupne polimeru ne mogu da daju ojačanje polimeru, ali zato mogu da inaktiviraju izvesnu količinu ubrzivača iz smeše. Tako dolazi do usporavanja procesa umrežavanja. Površina mikropora se u praksi može dobiti kao razlika specifične površine punila merene B.E.T. metodom (apsorpcija azota) i CTAB metodom (apsorpcija cetiltrimetilamonijumbromida).

Struktura čađi se opisuje mikro- i makrostrukturom. Nekada se smatralo da su čestice čađi veoma male loptice međusobno nezavisne. Međutim, uočeno je da čađi sa istom veličinom čestice imaju različitu moć apsorpcije, pa se došlo do teorije da čađi imaju grozdastu strukturu sa prazninama, čime može da se objašnjava različita apsorpciona moć. Pod mikrostrukturom se podrazumeva slojevit raspored ugljenikovih atoma, sličan grafitu. Ugljenikovi atomi čađi grade pljosnate šestočlane prstenove (slično benzenu, naftalinu) koji stvaraju slojeve atoma u jednoj ravni. Nekoliko takvih slojeva se raspoređuju paralelno čineći kristalit. Rastojanje između kristalita iznosi 0,69 - 0,71 nm. Kristalit sadrži oko 200-300 C- atoma. Veliki broj kristalita se raspoređuje bez orijentacije stvarajući osnovnu česticu čađi, koja je sferičnog oblika. Čestice čađi se međusobno povezuju stvarajući lance gradeći agregat. Povezani agregati čine aglomerate. Agregati čine primarnu, aglomerati sekundarnu, a zajedno čine makrostruktuuru punila [15].

Otkrićem silike smatralo se da je nađena zamena za čađ, zbog veoma sitnih čestica i velike specifične površine. Međutim, u poređenju sa čađom, silika i ostala bela punila imaju manji ojačavajući efekat na polimer zbog: 1) slabijeg vezivanja i interakcije sa elastomerima; 2) otežane disperzije zbog visoke specifične površine hidratne silike i 3) usporavanja umrežavanja zbog kisele površine silike i kaolina [50].

Punila na bazi  $\text{SiO}_2$  vezuju manju količinu polimera jer je većina čestica ili individualna ili gradi agregate male specifične površine. Zbog svoje hidrofilne i polarne površine bela punila su manje mešljiva sa polimerima u odnosu na čađi. Događa se da silika uspori proces umrežavanja, jer deo ubrzivača i aktivatora veže na svojoj površini. Ojačavajući efekat belih punila se povećava oplemenjivanjem površine čestice punila hemijskim supstancama; u najširoj su upotrebi organski silani. Oplemenjivanjem se na površinu čestice punila ugrađuju aktivne -OH grupe, koje mogu reagovati u procesu umrežavanja sa slobodnim radikalima polimera.

Danas je osnovni napor, na polju primene neorganskih punila, da se sa što manjim utroškom energije za proizvodnju, uz odgovarajuće oplemenjivanje površine čestica punila, dobiju visokoaktivna punila. Postoji čitav niz organosilicijumovih jedinjenja koja dvojako deluju. Prvo, služe kao aktivni mostovi između punila i polimerne matrice, drugo, poboljšavaju ukupna svojstva umreženog materijala [37].

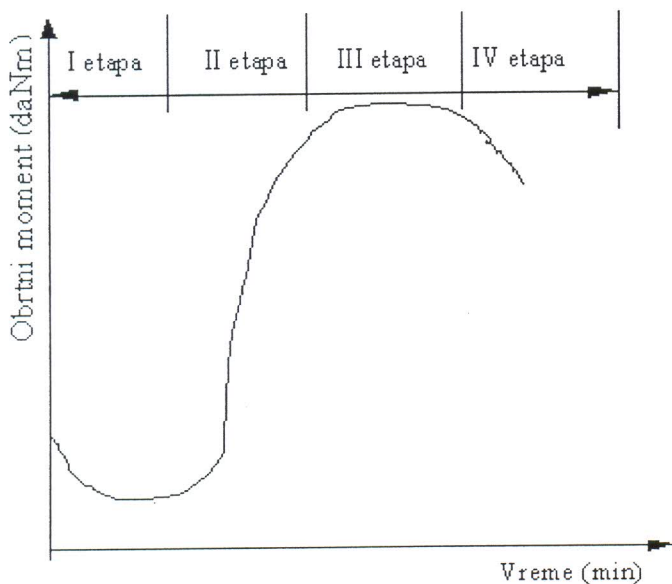
## 2.6. Reološko praćenje umrežavanja makromolekula kaučuka

Umrežavanje kao hemijski proces kinetički posmatrano prolazi kroz četiri etape, slika 7:

- I etapa - indukcionni period (reakcija umrežavanja još nije počela);
- II etapa - početak umrežavanja;
- III etapa - plato umrežavanja i
- IV etapa - razmrežavanje ili "reverzija".

U prvoj etapi materijal poseduje plastičnost (kao sposobnost oblikovanja) i ima malu čvrstoću. Brzi početak umrežavanja nije poželjan, jer iskustvo pokazuje da se time smanjuje stabilnost umrežavajućeg sistema u toku prerade.

U drugoj etapi dolazi do povećanja stepena umrežavanja, te se mehanička svojstva umrežavajućeg sistema monotono menjaju i takvi materijali nemaju tehnološku (upotrebnu) vrednost.



Sl. 7. Tipična reometarska kriva umrežavanja.

Treća etapa se karakteriše optimumom umrežavanja koji predstavlja deo krive koji se nalazi ispod platoa dostignutih tehnoloških parametara. Plato umrežavanja je u uskoj vezi sa optimumom umrežavanja i predstavlja vreme optimuma umrežavanja na kojoj



zatim i -C-C- veze, što se objašnjava nižom vrednošću energije veze, što je očigledno iz tablice 1 [10].

Tablica 1. Srednje standardne entalpije veza na 25°C u J mol<sup>-1</sup>.

Oblik veze	Energija veze (10 <sup>-5</sup> J mol <sup>-1</sup> )
H-H	4,4
C-H	4,2
C-C	3,5
C=C	8,2
C-O	3,5
C=O	7,1
C-N	2,9
C-S	2,8
Si-Si	1,8
C-S-C	2,9
C-S-S-C	2,7
C-S <sub>x</sub> -C	2,5

Raskinute -S-S- veze daju radikale, koji mogu međusobno da reaguju dajući lance manjih dužina od polaznih, ili molekuli polimera mogu međusobno da reaguju gradeći pri tome prstenove (ciklizacija) različitih po veličini i strukturi.

Krajnja svojstva umreženog materijala bitno zavise od strukture poprečnih veza. Ukoliko je zastupljenost polisulfidnih mostova veća utoliko se lakše menja međusobni raspored delova lanaca između čvorova mreže.

## 2.7. Umrežavanje etilen-propilen-dienskog i akrilonitril-butadienskog kaučuka

Za proces umrežavanja kaučuka i smeša kaučuka koriste se pogodni aditivi. U prisustvu aditiva linearni lanci polimera se prevode u trodimenzionalnu mrežu. Ukoliko linearni makromolekuli početnog sistema imaju reaktivne grupe, postoji mnogo više mogućnosti za hemijsko umrežavanje koje se najčešće izvodi u prisustvu sumpornog sistema za umrežavanje. Količina sistema čini 0,5 do 5% u odnosu na ukupnu količinu smeše. Proces se odvija u prisustvu organskih ubrzivača i aktivatora. Postoji stalna težnja da se smanji količina elementarnog sumpora uz povećanje donatora sumpora preko ubrzivača u ukupnom umrežavajućem sistemu. Na taj način se povećava termička i oksida-

ciona stabilnost umreženih materijala. Smanjenje slobodnog sumpora u sistemu dovodi do boljih mehaničkih osobina materijala [53]. Fizička svojstva elastomernih materijala direktno zavise od koncentracije elastično aktivnih lanaca mreže, od broja i vrsta čvorova, koji pak na određeni način zavise od sastava primenjenog sistema za umrežavanje. Korišćenjem sumpornog sistema u kombinaciji sa ubrzivačem tetrametiltiuramdisulfidom, skraćeno TMTD, dobija se efikasan sistem za umrežavanje gde je koncentracija mono- i disulfidnih premošćenja veći od koncentracije polisulfidnih premošćenja. Upotreba sredstva za umrežavanje zavisi od reaktivnih grupa u lancu linearnog makromolekula [29]. Kada makromolekul poseduje hidroksilne, amino ili epoksi grupe, supstance za umrežavanje mogu biti dikarbonske kiseline, anhidridi, aldehidi, diizocijanati ili diepoksidi. Lanci koji imaju halogene mogu biti spojeni u trodimenzionalnu mrežu preko reakcija sa organskim ili neorganskim bazama itd.

Najveći broj polimera međusobno je nemešljiv. Sa termodinamičkog gledišta pri njihovom mešanju dobijaju se heterogeni sistemi. Stvaranjem višefaznog sistema, karakteristike posebnih faza se u dobroj meri mogu očuvati, ali složenije faze bivaju u domenu srednjih vrednosti pojedinačnih komponenti u pogledu osnovnih osobina. Zbog toga su savremena istraživanja usmerena ka kombinovanju poznatih komercijalnih polimera sa pojedinim dominantnim osobinama u nov materijal, što je u duhu razvoja nauke o novih materijalima.

Kod višekomponentnih smeša postoji efektivna nekompatibilnost. Stoga, pri umrežavanju ovih sistema obično dolazi do formiranja novih faza ili prelaznih međufaznih slojeva. Sumpor se neravnomerno raspodeljuje po fazama usled svoje različite rastvorljivosti i brzine difuzije u kaučucima [21]. Obrazovanje prelaznog međufaznog sloja, dobra rastvorljivost sumpora u kaučucima i približno slična brzina umrežavanja, omogućavaju i kumrežavanje tih kaučuka. Na osnovne karakteristike umreženog materijala utiče tip i koncentracija ubrzivača. To znači da treba izabrati takve reakcione sisteme koji imaju približnu brzinu umrežavanja. Pri procesu umrežavanja kaučuk, koji se brže umrežava, deluje kao ojačavajuća komponenta umreženog materijala.

Navedene razlike u brzini umrežavanja, rastvorljivosti sumpora i brzini difuzije sumpora, kod smeša kaučuka dovode do neravnomerne raspodele sredstava za umrežavanje u različitim fazama. To stvara nedovoljnu ili "prekomernu" umreženost pojedinih delova smeše kaučuka, što se odražava na mehanička svojstva krajnjeg proizvoda.



Naravno, umreženi materijal na bazi dve vrste kaučuka na primer, mogu da imaju oslabljena mehanička svojstva u odnosu na polazne kaučuke.

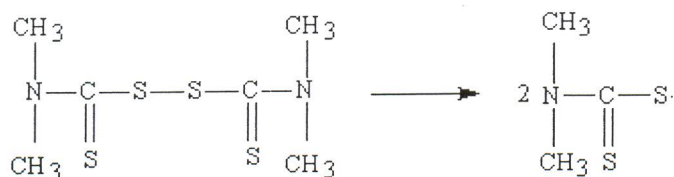
Koumrežavanje etilen-propilen-dienskog kaučuka, skraćeno EPDM, sa drugim nezasićenim kaučucima u pravilu može se ostvariti kada su brzine umrežavanja pojedinačnih kaučuka približno jednake. Iskustvo pokazuje da je koumrežavanje EPDM kaučuka efikasnije u smešama sa nezasićenim kaučucima, pod uslovom da se koriste ubrzivači koji imaju duge ugljovodonične lance kao što je na primer tiuramsulfid. Do koumrežavanja dolazi zbog slične rastvorljivosti ili mešljivosti ubrzivača u kaučucima različite nezasićenosti [21, 54].

Umreženi materijal na bazi smeše etilen-propilen-dienskog i akrilonitril-butadien kaučuka, EPDM/NBR, može se tehnološki dobiti. Zbog razlike u sposobnosti polarizacije molekula kaučuka stvaraju se odvojene faze. Veličina čestica odnosno površina sistema je važna za postojanost prema ozonu. Koumrežavanje takođe predstavlja problem pošto se kaučuci ne umrežavaju istim brzinama [55].

Umrežavanjem EPDM kaučuka sa prirodnim, stiren-butadienskim i akrilonitril-butadienskim kaučucima dobijaju se materijali sa dobrom postojanošću prema ozonu i agresivnim hemijskim supstancama. [56, 57]. Za umrežavanje EPDM i NBR kaučuka i njihovih smeša, kao ubrzivač umrežavanja uobičajeno se koristi tetrametiltiuramdisulfid, skraćeno TMTD.

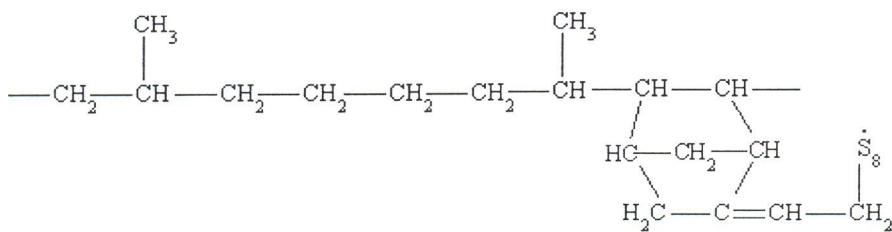
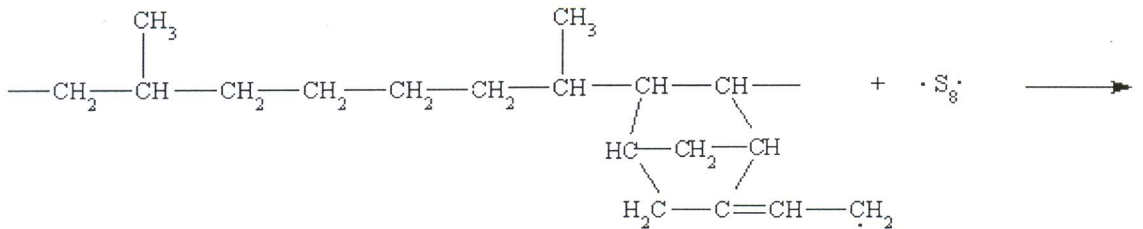
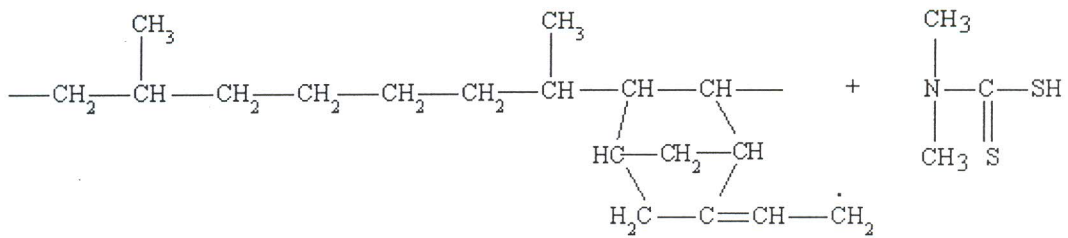
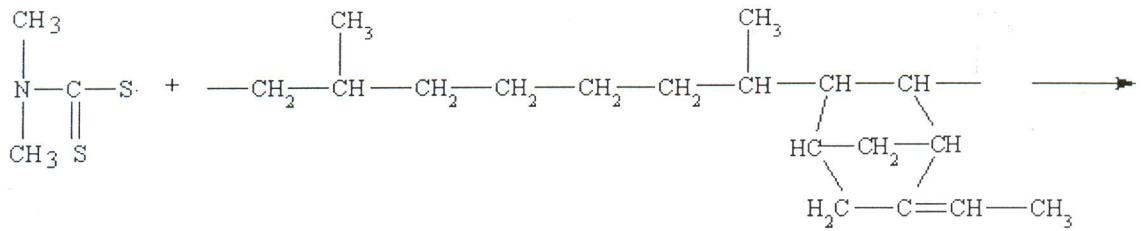
Smatra se da se umrežavanje EPDM i NBR kaučuka odigrava prema sledećem mehanizmu:

(1) Razgradnja tetrametiltiuramdisulfida i molekuskog sumpora  $S_8$ :



gde  $\Delta T$  predstavlja promenu temperature. Sumpor  $S_8$  je vrlo postojan, te je za njegovo razlaganje potrebna energija od  $267 \text{ kJ mol}^{-1}$  i temperatura od oko  $140^\circ\text{C}$ .

(2) Formiranje radikala na lancu polimera, tj. reakcija razvijanja lanca:



Reakcija razvijanja lanca je praćena prenosom atoma vodonika sa lanca polimera na radikal TMTD i nastaje radikal koji dalje reaguje sa aktiviranim sumporom, gradeći novi radikal sa sumporom. Ovo je u suštini lančana reakcija jer su nosioci lanca reakcije reaktivni radikali.





## 2.8. Kinetika procesa umrežavanja i razmrežavanja za sisteme na bazi smeše kaučuka

Uopšte, hemijska kinetika bavi se brzinama i mehanizmima hemijskih reakcija. Za izučavanje kinetičkih procesa primenjuju se različite eksperimentalne tehnike. U tom smislu brzina procesa umrežavanja, može se određivati raznim metodama kao što su:

1. Hemijske metode zasnovane na analizama neposrednog merenja koncentracije proreagovanog i neproreagovanog sredstva za umrežavanje u funkciji vremena;
2. Fizičko-hemijske metode koje se zasnivaju na merenju toplotnih efekata reakcije umrežavanja i
3. Reološke metode kojima se prate mehaničke osobine.

Pri umrežavanju sumpornim sistemom, reakcija se odvija zahvaljujući prisustvu dvostrukih veza u ugljovodoničnim lancima kaučuka, pri čemu se sumpor vezuje ili na dvostruke veze ili na  $\alpha$ -metilenske grupe koje su u susedstvu dvostruke veze [27]. Reakcija teče uz izdvajanje toplote, koja je proporcionalna količini vezanog sumpora. Međutim, količina vezanog sumpora ne određuje broj poprečnih veza u umreženom materijalu. Te veze mogu biti različitog tipa, od monosulfidnih -C-S-C-, disulfidnih -C-S-S- do polisulfidnih -C-S<sub>x</sub>-C-. Istovremeno sa procesom umrežavanja teče i obrnuti proces razmrežavanje poznat kao "reverzija", tj. raskidanje dela nastalih veza. Za direktno određivanje toka umrežavanja i razmrežavanja u tehnološkoj praksi koristi se reometar, kojim se meri promena obrtnog momenta, u toku trajanja procesa umrežavanja u funkciji vremena, odnosno efektivan vremenski put umrežavanja preko svih tipova sumpornih veza [58-60].

Postoji relativno mali broj radova u naučnoj literaturi koji se bave ispitivanjem mehanizama reakcije umrežavanja sa sumporom kod EPDM kaučuka. Crespi i Arcozzi su izneli mišljenje o istovremenom obrazovanju i raskidanju poprečnih veza, shodno zakonu ravnoteže a dalje da kinetika procesa umrežavanja i raskidanja lanaca sledi zakon prvog reda reakcije [61]. German i saradnici su ispitivali zavisnost kinetike reakcije umrežavanja i razmrežavanja od: a) raspodele molekulskih masa u reagujućem sistemu; b) odnosa sadržaja etilena prema propilenu; c) hemijske prirode trećeg monomera; d) temperature umrežavanja u intervalu 130 - 180°C i e) odnosa količina sumpor/ubrzivač [62, 63]. Autori

su došli do zaključka da prvi red reakcije obrazovanja poprečnih veza i ostaje praktično nepromenjen pri različitim gustinama nezasićenih veza. Oršag i saradnici su dokazali da se proces umrežavanja etilen-propilenovog terpolimera različitim supstancama za umrežavanje opisuje jednačinom reakcije prvog reda [64].

Energija aktivacije procesa umrežavanja za terpolimer, koji sadrži diciklopentadien -DCP, ciklooktadien -COD i heksadien -HD se nalazi u intervalu 91-113 kJ mol<sup>-1</sup>, što je približno vrednosti kod umrežavanja nezasićenih kaučuka sumpornim sistemom.

Kod razmatranja kinetike reakcije sjedinjavanja sumpora sa kaučukom, kinetičke krive se uobičajeno opisuju jednačinama za reakcije prvog reda. Brzina reakcije zavisi od promena koncentracije sumpora sa vremenom [65]. Ova zavisnost se objašnjava, tako što u kaučuku postoji određen broj reakciono sposobnih grupa, čiji se broj praktično ne menja od početka reagovanja sumpora do momenta njegovog potpunog vezivanja sa kaučukom. Proces raskidanja veza javlja se kao rezultat pregrupisanja i raskidanja hemijskih veza sumpora usled oslobođene toplote u reakcionom sistemu, koja pospešuje odigravanje endotermne reakcije, reakcije razgradnje sintetisanog polimera.

Pri procesu umrežavanja lanci se mogu međusobno da povezuju kovalentnim vezama oblika -C-C- veza ili posredno preko sredstva za umrežavanje, najčešće na bazi sumpora ili peroksida. Pored sumpora sistem za umrežavanje čine aktivatori i ubrzivači. Ukupan proces umrežavanja predstavlja se složenim sistemom elementarnih hemijskih reakcija. Proces umrežavanja se pojednostavljuje nakon potrošnje ukupne količine ubrzivača prema Coranovoj vulkanizacionoj šemi [66, 67]. Naravno, proces je praćen stvaranjem hemijskih veza, a merenja pokazuju da reakcija sledi kinetički zakon prvog reda.

U tom slučaju, brzina reakcije umrežavanja se definiše izrazom:

$$dc/dt = k(c_0 - c) \quad (3)$$

gde je  $c_0$  početna koncentracija sumpora,  $c$  koncentracija sumpora koji je izreagovao,  $k$  konstanta brzine reakcije i  $t$  je proteklo vreme od početka reakcije. U fizičkom smislu brzina reakcije predstavlja količinu supstance koja iščezava ili nestaje u jedinici zapremine i jedinici vremena.

Jednačina (3) pokazuje, da je brzina reakcije  $dc/dt$  proporcionalna količini ostalog, neizreagovanog sumpora ( $c_0 - c$ ).

Posle integracije jednačine (3) dobija se:

$$c/c_0 = 1 - \exp(-kt) \quad (4)$$

gde  $c/c_0$  predstavlja stepen utrošenosti sumpora u toku reakcije umrežavanja.

Kada je vreme reakcije umrežavanja veliko:  $t \gg 1/k$ , smatra se da je sva početna količina sumpora izreagovala, tada  $c \rightarrow c_0$ . U nizu radova istaknuta je neposredna veza stepena utrošenosti sumpora  $c/c_0$  i vrednosti bilo kog mehaničkog svojstva materijala u procesu umrežavanja. Krive na graficima koje pokazuju promene fizičkih svojstava umreženih materijala od vremena umrežavanja pri konstantnoj temperaturi mogu se nazvati kinetičkim krivama umrežavanja za ispitivano svojstvo.

Scheel je izvršio sistematizaciju kinetičkih krivih za osnovne mehaničke karakteristike guma, na bazi različitih sastava, i dokazao mogućnost opisivanja kinetičkih krivih sa maksimumima na osnovu sledećih pretpostavki: 1) reakcije umrežavanja i razmrežavanja, teku prema zakonu reakcije prvog reda i obe reakcije se događaju istovremeno; 2) intermedijarni proizvod reakcije umrežavanja sa koncentracijom  $c_{in}$  "mostnih" veza (konstanta brzine reakcije umrežavanja je  $k_u$ , a brzina reakcije je proporcionalna koncentraciji neizreagovanog umrežavajućeg sredstva) podleže destruktiji i pri tome nastaje konačni proizvod kao rezultat reakcije umrežavanja i razmrežavanja sa koncentracijom  $c$  "mostnih" veza. Tada je konstanta brzine reakcije  $k_r$ , a brzina reakcije je proporcionalna promeni koncentracije neizreagovanog intermedijarnog proizvoda.

Na osnovu tih pretpostavki, a analogno jednačini (3), za reakciju umrežavanja vredi:

$$dc_{in}/dt = k_u (c_0 - c_{in}) \quad (5)$$

gde je  $c_0$  početna koncentracija sredstva za umrežavanje i posle integracije analogno jednačini (4), dobija se:

$$(c_0 - c_{in}) = c_0 \exp(-k_u t) \quad (6)$$

Konačna koncentracija  $c$  "mostnih" veza se po tome nalazi integracijom jednačine koja izražava brzinu ukupnog procesa reakcije umrežavanja i razmrežavanja:

$$dc/dt = k_u(c_0 - c_{in}) - k_r c = k_u c_0 \exp(-k_u t) - (-k_r c) \quad (7)$$

i dobija se (kada je  $c = 0$  pri  $t = 0$ ):

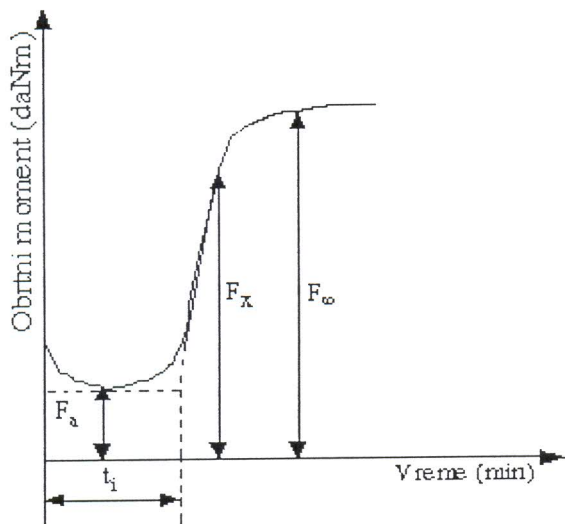
$$c = k_u c_0 [\exp(-k_u t) - \exp(-k_r t)] / (k_r - k_u) \quad (8)$$

U radovima Eckelmana [68, 69] je pokazano da se pri merenju obrtnog momenta tj. momenta sile  $F$  na reometru za vreme umrežavanja dobija odnos:

$$(F - F_a) = k_u (F_\infty - F_a) [\exp(-k_u t) - \exp(-k_r t)] / (k_r - k_u) \quad (9)$$

gde je  $F_a$  vrednost momenta sile smese na početku umrežavanja a  $F_\infty$  najveća vrednost momenta sile smese ukoliko teče samo reakcija umrežavanja. Vrednost za  $F_{\max}$  je uvek niža od vrednosti za  $F_\infty$  i zavisi od temperature. Veličina  $F_\infty$  se očitava sa reometarske krive snimljene na temperaturi pri kojoj se “reverzija” ne primećuje.

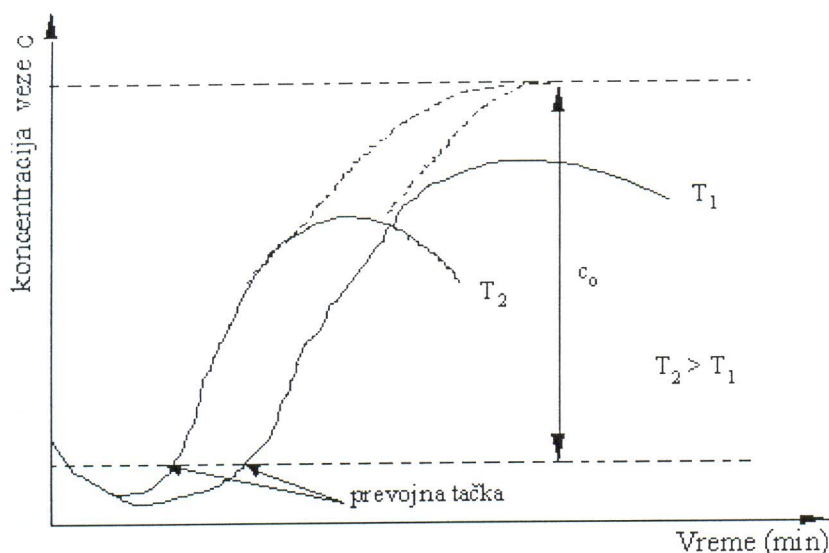
Na slici 8. [70] se mogu videti oznake korišćene u jednačini (9), i njihovo očitavanje sa reometarske krive po DIN-u 53529, II deo [73].



Sl. 8. Praćenje umrežavanja reometarskom metodom prema DIN-u.

Iz teorije gumolike elastičnosti proizilazi proporcionalnost između koncentracije veza i obrtnog momenta, pa se u gumarstvu umrežavanje smeša kaučuka najčešće prati merenjem promene obrtnog momenta smeše sa vremenom umrežavanja pri izotermkim uslovima. Tipične krive zavisnosti koncentracije veza (obrnog momenta) od vremena na dvema različitim temperaturama prikazane su na slici 9.





Sl. 9. Tok umrežavanje kaučukovih smeša: vremenska zavisnost koncentracije sumpornih veza za različite temperature umrežavanja.

Opadanje vrednosti za viskoznost na počecima krivih nastaje usled povišenja temperature kaučukovih smeša, pri čemu se odigrava niz složenih reakcija do prevojne tačke, sve do potpune potrošnje ubrzivača. Prevojne tačke su na istom nivou koncentracije odnosno gustine veza nezavisno od promene temperature [60, 71]. Matematički opis između minimuma i prevojne tačke nije jednostavan, jer na nižim temperaturama taj period je duži usled usporavanja procesa umrežavanja [71]. Ako od prevojne tačke pa nadalje važi zakon prvog reda reakcije za proces umrežavanja, onda se uz pomoć hemijske kinetike može izvesti jednačina (8) za zavisnost promene koncentracije nastajanja sumpornih mostova od vremena [72].

Konstante brzina nastajanja i raskidanja veza zavise od temperature. Prema Arrheniusovoj jednačini:

$$k_u = k_{ou} \exp(-E_u/RT) \quad (10)$$

$$k_r = k_{or} \exp(-E_r/RT) \quad (11)$$

gde su  $k_{ou}$  i  $k_{or}$  konstante početnog stanja sistema, a  $E_u$  i  $E_r$  su energije aktivacije za nastajanje i raskidanje veza u procesima umrežavanja i razmrežavanja kaučuka.

Energije aktivacije nastajanja i raskidanja veza, u tehnološkim uslovima dobijanja materijala u temperaturnom opsegu od 130 do 190°C, malo zavise od temperature. Iz jednačina (8) do (11) vidi se da pri višoj temperaturi umrežavanje teče brže, dok je maksimalna koncentracija veza manja. Za umrežavanje kaučukovih smeša sa sumpornim sistemom, tipičan interval vrednosti za  $E_u$  je 80 - 100 kJ mol<sup>-1</sup>, dok je  $E_r$  dva do tri puta veća. Pri ovim vrednostima aktivacionih energija, promena temperature za 10°C povećaće brzinu reakcije umrežavanja za oko dva puta, što je u saglasnosti sa Van't Hoffovom jednačinom (2).

Ako se traži izvod koncentracija veza po vremenu u jednačini (8), pri uslovima  $t = 0$  (tačka prevoja) i pri  $t = t_m$ , dobiju se jednačine:

$$dc/dt(t=0) = c_0 k \quad (12)$$

$$k_u \exp(-k_u t_m) = k_r \exp(-k_r t_m) \quad (13)$$

Ako se najveća koncentracija označi sa  $c_m$ , kombinacijom jednačina (8), (12) i (13) dobija se sistem simetričnih transcendentnih jednačina:

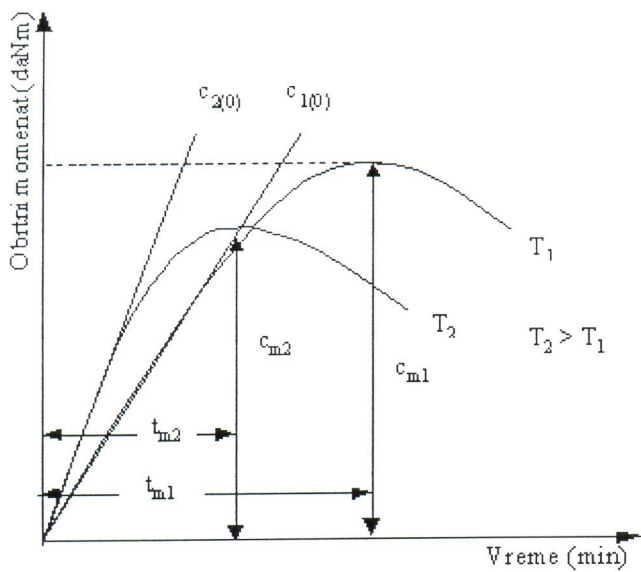
$$\begin{aligned} a &= \exp(-y) \\ ay &= x \exp(-x) \end{aligned} \quad (14)$$

gde je:

$$\begin{aligned} x &= k_u t_m; \\ y &= k_r t_m \quad \text{i} \\ a &= c_m / c_{(0)} \end{aligned} \quad (15)$$

Sa slike 10. mogu se očitati vrednosti za  $c_m$ ,  $c_{(0)}$  i  $t_m$  i jednom od numeričkih metoda rešiti sistem jednačina (14).

U tehnološkim uslovima umrežavanja kaučuka izabrane su relativno visoke temperature zbog većih vrednosti konstanti brzina procesa, pomoću kojih se određuju energije aktivacije procesa umrežavanja  $E_u$  i razmrežavanja  $E_r$ . Drugo, na nižim temperaturama maksimumi na reometarskim krivama mogu da imaju oblik proširenih platoa, što otežava postupak za izračunavanje odgovarajućih energija aktivacije procesa.



Sl. 10. Reometarsko praćenje umrežavanja kaučukovih smeša pri dvema visokim temperaturama.

Određivanjem dveju konstanti brzina reakcija umrežavanja i razmrežavanja, primenom Arrenijusove jednačine, mogu se izračunati \$E\_u\$ odnosno \$E\_r\$ na dvema različitim temperaturama:

$$E = RT_1 T_2 \ln(k_2/k_1)/(T_2 - T_1) \quad (16)$$

gde je \$R\$ univerzalna gasna konstanta, \$k\_1\$ i \$k\_2\$ konstante brzina reakcija pri temperaturama \$T\_1\$ i \$T\_2\$.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

Pri projektovanju sirovinskog sastava za dobijanje elastomernih materijala, veoma je bitno izvršiti takav izbor polaznih makromolekula koji će procesom umrežavanja dati materijal za specifične uslove eksploatacije.

Pripremljeno je i ispitano 54 umrežavajuća sistema na bazi etilen-propilen-dien (EPDM) i akrilonitril-butadien kaučuka (NBR) i sistema na bazi njihovih EPDM/NBR smeša. Od toga 28 umrežavajuća sistema na bazi samo jednog EPDM ili NBR kaučuka sa različitim vrstama, tipovima i sadržajem punila: čađ, prirodni silicijum-dioksid i taložni silicijum-dioksid.

Izvršena su ispitivanja uticaja različitih vrsta i tipa punila i njihovog sadržaja na energiju aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja,  $E_u$  odnosno  $E_r$  primenom nove reometarske metode, dok su mehanička svojstva određivana pre i posle starenja u vazduha na 100°C u toku 168 sati za uzorke 1-8 i 50 sati za uzorke 9-54.

Sirovinski sastav [74] po kojoj su umešani umrežavajući sistemi su date su u tablicama 16-18.

Nakon ispitivanja uticaja vrste, tipa i koncentracije punila na  $E_u$  i  $E_r$  i mehanička svojstva umreženih materijala, odabrani su uzorci između kojih postoji korelacija eksperimentalno izračunatih rezultata za energiju aktivacije u smislu kriterijuma energetske kompatibilnosti: što manja energija aktivacije umrežavanja i što veća energija aktivacije razmrežavanja i rezultata za mehanička svojstva u smislu da su vrednosti za prekidnu čvrstoću što veće.

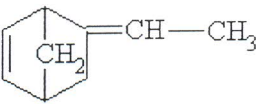
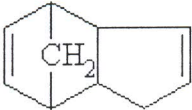
Na osnovu gornjih kriterijuma i dobijenih eksperimentom rezultata pripremljeno je i ispitano još 13 umrežavajuća sistema na bazi EPDM/NBR smeša, tako što je menjan sadržaj pojedinačnih kaučuka a koncentracija punila je bila konstantna, tablice 19-21. Osim toga, poštujući pređašnje kriterijume, ispitivano je još 13 umrežavajućih sistema kada je menjana koncentracija punila dok su sadržaji pojedinačnih kaučuka bili stalni, tablice 22-24.

Sva ispitivanja u vezi određivanja  $E_u$  i  $E_r$ , reoloških i mehaničkih karakteristika su vršena u laboratorijama GHI "Balkanbelt" u Suvoj Reci. Snimanje infracrvenih spektara kaučuka i punila je izvršeno u laboratoriji za geohemiju i kosmohemiju Filozofskog fakulteta u Nišu i u laboratoriji AD "Tigar" u Pirotu, a DSC ispitivanja vršena su na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu.



zasićen, što mu daje odličnu otpornost na starenje. U tablici 2. su data osnovna svojstva dienske komponente kod kaučuka na bazi etilena i propilena.

Tablica 2. Osnovna svojstva dienske komponente kod kaučuka na bazi etilena i propilena.

Dienska komponenta	Formula	Molekulska masa	Agregatno stanje
Etilidennorbornen (EN)		120	Tečno
Diciklopentadien (DCPD)		132	čvrsto
1,4-heksadien (HD)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	82	čvrsto

Od količine dienskog monomera, odnosno nezasićenosti EPDM kaučuci se mogu svrstati u tri grupe [25, 77]:

- srednja nezasićenost sa sadržajem diena od 3 do 5 mas.%;
- visoka nezasićenost sa sadržajem diena od 5 do 8 mas.% i
- veoma visoka nezasićenost sa sadržajem diena od 8 do 10 mas.%.

Komercijalni tipovi EPDM kaučuka najčešće sadrže 4 mas.% diciklopentadiena i etilidennorbornena i 8 mas.% etilidennorbornena. Brzina umrežavanja zavisi pre svega od tipa i sadržaja diena. Etilidennorbornen ima najveću aktivnost pri sintezi, daje od tri do petnaest dvostrukih veza na 1000 C atoma, dok 1,4-heksadien daje devet a diciklopentadien svega šest dvostrukih veza [78]. Radi poređenja, sadržaj dvostrukih veza kod prirodnog kaučuka (NR) i stiren-butadienskog (SBR) kaučuka je 200-250 na 1000 C-atoma. Sve to ukazuje da je nezasićenost EPDM kaučuka mala, što znači da je proces umrežavanje sporiji u odnosu na čiste dienske kaučuke (NR i SBR) [79].

Prema sadržaju etilena EPDM kaučuci se takođe mogu podeliti u tri grupe:

- nizak sadržaj etilena 45-55 mas.%;
- srednji sadržaj etilena 55-65 mas.% i
- visok sadržaj etilena 65-70 mas.%.

Pri sadržaju etilena do 65 mas.% EPDM kaučuci su amorfne strukture sa statističkom raspodelom etilena i propilena u makromolekulu [25]. Povećavanjem sadržaja etilena iznad 65 mas.% formiraju se kristalna područja koja dovode do termoplastičnog ponašanja. Ta kristalnost je posledica stvaranja etilenskih sekvenci kod polimerizacije. Na taj način se dobijaju sekventni tipovi EPDM kaučuka. Bitna karakteristika EPDM kaučuka, od koje zavise fizičke osobine umreženog materijala je prosečna molekulska masa i raspodela molekulskih masa [80].

Relativna molekulska masa polimera kreće se od 5000-250000 i ona je presudna za tečenje polimera. Ukoliko je molekulska masa polimera veća utoliko je viskoznost veća a tečljivost manja. Molekulska masa kaučuka se procenjuje pomoću Mooney (Muni) viskozimetra. Pomoću njega se dobija vrednost viskoziteta prema formuli:  $[ML(1+4)/100\text{ }^{\circ}\text{C}]$  i nalaze se u opsegu od 30 do 80 Mooney jedinica. Princip ispitivanja Mooney viskoziteta se sastoji u izlaganju uzoraka kaučuka ili umrežavajućeg sistema delovanju sila deformacije rotiranjem diska aparata na temperaturi od 100°C, kada se uzorci 1 min zagrevaju i 4 min izlažu deformaciji. Dobijeni rezultati služe za ocenu plastičnosti sirovog kaučuka ili pripadnih umrežavajućih sistema.

Pored molekulske mase veoma je bitna i raspodela mase, koja se može razmatrati poređenjem relaksacije unutrašnjeg napona, pri čemu je karakteristično vreme polurelaksacije. To je proteklo vreme za koje se unutrašnji napon smanji za 50% od prvobitne vrednosti. Kaučuci sa većom molekulskom masom i užom raspodelom molekulskih masa imaju veće vrednost za Mooney viskozitet.

EPDM kaučuci su amorfne prirode sa statističkom raspodelom etilena i propilena u makromolekulu. Glavni polimerni lanac je potpuno zasićen a relativno mali broj dvostrukih veza u bočnom lancu omogućava umrežavanje pomoću sumpora.

Struktura, sastav i zasićenost glavnog lanca daje EPDM kaučucima specifične karakteristike od kojih treba istaći sledeće: odlična postojanost prema različitim vremenskim uslovima; odlična postojanost na temperaturama iznad 150°C; dobra fleksibilnost na niskim temperaturama do - 55°C; dobra dielektrična svojstva; stepen bubrenja je nizak; mala absorpcija vode itd. [80].

Zbog izloženih karakteristika, EPDM kaučuku nije potrebno dodavati sredstva protiv starenja. EPDM kaučuci su u stanju da prime relativno velike količine ulja i čađi: do 100 delova ulja i 100 delova čađi na 100 delova kaučuka, što u praksi pojeftinjuje

EPDM smeše i daje im prednost upotrebe nad nekim drugim kaučucima. U tablici 3. date su neke osnovne karakteristike EPDM kaučuka.

Tablica 3. Tipična svojstva EPDM kaučuka sa DCPD, EN i HD kao dien-  
skim monomerom.

Karakteristika	Vrednost
Sadržaj diena (mas.%)	3-10
Sadržaj etilena (mas.%)	45-75
Molekulska masa	80000-250000
Gustina (g cm <sup>-3</sup> )	0,85 - 0,87
Mooney viskozitet [MI(1+4)/125°C]	30 - 80
Isparljivost (mas.%)	0,30 - 0,70
T <sub>g</sub> (°C)	-56,2 do -71,2

Budući da su EPDM kaučuci slabo nezasićeni, zbog načina i brzine umrežavanja, nisu mešljivi sa većinom visokonezasićenih kaučuka, naročito sa visokonezasićenim nepolarnim kaučucima. Koumrežavanje je moguće sa polarnim makromolekulima kao što su akrilonitril-butadien kaučuk (NBR) i trans-1,4-polihlorpren (CR) [81].

Prema atestu koji je napravljen u laboratoriji GHI "Balkanbelta" etilen-propilendien kaučuk tipa Vistalon 2504 proizvođača "Exxon" Belgija poseduje sledeće karakteristike koje su date u tablici 4.

Tablica 4. Osnovne karakteristike EPDM kaučuka tipa Vistalon 2504.

Karakteristika	Vrednost
Vrsta diena	Nekonjugovan EN
Sadržaj diena (mas.%)	4,5
Sadržaj etilena (mas.%)	50
Gustina (g cm <sup>-3</sup> )	0,86
Mooney viskozitet [MI(1+4)/125°C]	26
Isparljivost (mas.%)	max 0,5



### 3.1.1.2. Akrilonitril-butadien kaučuk

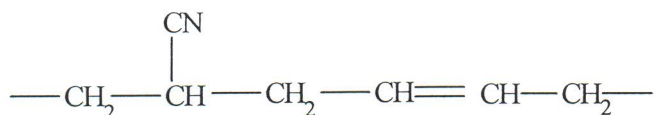
Akrilonitril-butadien kaučuk (NBR) kaučuk je otporan na dejstvo mnogih kiselina, baza i ulja. NBR kaučuci nalaze široku primenu u industriji zahvaljujući postojanosti na starenje, postojanosti na dejstvo ozona, kiselina i baza, ulja itd. [15, 82].

Specifična svojstva NBR kaučuka su uslovljena sadržajem akrilonitrila i na osnovu toga NBR kaučuci se mogu podeliti u više grupa [82]:

- sa niskim sadržajem akrilonitrila 18-22 mas.%;
- sa srednje-visokim sadržajem akrilonitrila 24-28 mas.%;
- sa visokim sadržajem akrilonitrila 28-34 mas.% i
- sa veoma visokim sadržajem akrilonitrila 45 mas.%.

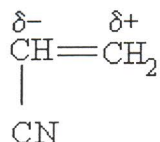
NBR kaučuci su amorfni i polarni, i nemaju sposobnost kristalizacije. Zagrevanjem iznad 150°C postaju tvrdi a na 430°C se razlažu oslobađajući vodonikcijanid. Sa povećanjem sadržaja akrilonitrila mešljivost NBR kaučuka sa prirodnim kaučukom i drugim nepolarnim kaučucima se smanjuje. NBR kaučuci su mešljivi sa polihlorprenom i fenol-formadehidnim smolama kao i sa polivinilhloridom [83].

NBR kaučuci predstavljaju kopolimere butadiena i akrilonitrila:



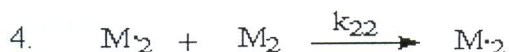
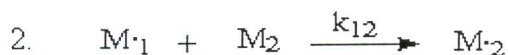
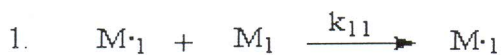
Sl. 12. Strukturna formula NBR kaučuka.

Kako je akrilonitril veoma stabilan monomer, da bi došlo do njegove polimerizacije potrebno je upotrebiti katalizatore. Zbog prisustva elektron-akceptorske nitrilne grupe - CN smanjuje se gustina elektronskog oblaka dvostruke veze :



nastaje polarizacija molekula, što povećava afinitet monomera ka reakciji polimerizacije.

Kopolimerizacija, kao reakcija dva ili više različitih vrsta monomera, se odvija u emulziji po slobodnoradikalском mehanizmu. U reakciji monomera butadiena i akrilonitrila moguće su četiri reakcije:



gde je  $M_1 \cdot$  radikal monomera butadiena,  $M_1$  molekul monomera butadiena,  $M_2 \cdot$  radikal monomera akrilonitrila,  $M_2$  molekul monomera akrilonitrila,  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$  konstante brzina za reakcije od (1) do (4).

Konstanta brzine  $k_{11}$  je mnogo veća od konstante brzine  $k_{12}$  a konstante brzine  $k_{22}$  je pak mnogo veća od konstante brzine  $k_{21}$ . Pri ovakvim uslovima radikali monomera brže reaguje sa sopstvenim monomerima. Pri čemu nastaje blok kopolimer sledeće strukture:



Reakcija NBR kaučuka sa ozonom pokazuje da veći deo makromolekula ima linearnu strukturu, pri čemu su polarne nitrilne grupe raspoređene u pravilnom nizu. Oko 90 mas.% butadiena je povezano u 1,4 položaju, pretežno u trans-konfiguraciji, a 10 mas.% butadiena je povezano u 1,2 položaju. Koja će konfiguracija, cis- ili trans-oblik, biti u većem prinosu, zavisi od temperature polimerizacije. Tada se potvrđuje pravilo da se sadržaj 1,4 trans- izomera povećava sa povišenjem temperature [52]. U tablici 5. data su izvesna tipična svojstva NBR kaučuka.

Tablica 5. Tipična svojstva NBR kaučuka.

Karakteristika	Vrednost
Sadržaj akrilonitrila (%)	18 - 45
Molekulska masa	200000 - 300000
Gustina ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,94 - 0,986
Mooney viskozitet [MI(1+4)/398 K]	30 - 80
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	- 60 do - 30

Po proizvođačkom atestu upotrebljeni akrilonitril-butadien kaučuk tipa Krynac 3550 "Polysar" Kanada ima karakteristike date u tablici 6.

Tablica 6. Osnovne karakteristike NBR kaučuka.

Karakteristika	Vrednost
Sadržaj akrilonitrila (%)	35
Isparljivost (%)	maks. 0,5
Gustina (g cm <sup>-3</sup> )	0,98
Mooney viskozitet [MI(1+4)/100°C]	50
Polimerizacija	Emulziona, hladna

### 3.1.2. Punila za ojačanje elastomera

#### 3.1.2.1. Čađ

Čađ Sevacarb MT N990 je po hemijskom sastavu ugljenik. Prema atestu proizvođača "Philips" Engleska, pripada neaktivnim čađima koja se dobijaju termičkim procesom sa česticama srednje veličine. Osnovne karakteristike prema atestu proizvođača su date u tablici 7.

Tablica 7. Osnovne karakteristike čađi Sevacarb MT.

Karakteristika	Vrednost
Jodni broj (mg/g)	5 - 11
DBP faktor (cm <sup>3</sup> /100g)	34 - 46
BET površina (m <sup>2</sup> /g)	6
pH	8
Ostatak na situ 44 μm (mas.%)	< 0,025
Sadržaj vlage (mas.%)	< 0,5
Sadržaj pepela (mas.%)	< 0,20
Srednja veličina čestice (nm)	350

#### 3.1.2.2. Prirodni silicijum-dioksid (tuf)

Prirodni silicijum-dioksid (tuf) poreklom je iz Češinova u Makedoniji, pripada grupi piroklastičnih stena, koje su proizvod vulkanskih erupcija. Tuf obično nosi naziv

prema prirodi fragmenta stena: bazaltski, andenzitski, riolitski tuf itd. Na osnovu sadržaja  $\text{SiO}_2$  i kristala, tufovi se mogu podeliti na: vitroklastične i kristaloklastične. Pojedini tufovi su sastavljeni uglavnom od čestica staklastog pepela. Staklaste stene se devitrifikuju pri blagom zagrevanju, izdvajajući kristale pojedinih silikata i masa postaje neprovidna. Kada su tufovi izloženi hidrotermalnim uticajima, dolazi do promena koje se ogledaju u silifikaciji, bentonizaciji, kaolinizaciji itd. [84]. Staklasto stanje materije, ispitano pomoću X-zraka, razlikuje se od kristalnog nepotpunom pravilnošću međusobnog rasporeda pojedinih strukturnih elemenata prostorne rešetke.

Prirodni silicijum-dioksid, u nalazištu kod sela Strmoš u Makedoniji je hidrotermalno izmenjena vulkanska stena, piroklastična stena, koja prema prirodi fragmenta stene pripada andenzitskim tufovima. Po boji je bleđ do bleđožut, lako se drobi, sitnozrnast je a prelomi su sa ostrim ivicama. Tuf ima amorfnu strukturu koja je delimično devitrifikovana i sadrži  $\alpha$ -tridimit, kristobalit, kvarc, feldspat, kaolin i nešto limonita [85]. Tuf je predmet stalnog istraživanja zbog njegove primene u građevinarstvu, hemijskoj, gumarskoj i keramičkoj industriji. Proizvodi se najčešće u obliku granula i praškastih proizvoda [86]. Osnovne karakteristike koje daje proizvođač date su u tablici 8.

Tablica 8. Osnovne karakteristike tufa.

Karakteristika	Vrednost
Izgled	Amorfni beli prah
Sadržaj $\text{SiO}_2$ (mas.%)	94,21
Sadržaj $\text{Al}_2\text{O}_3$ (mas.%)	2,54
Sadržaj $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mas.%)	0,57
Sadržaj CaO (mas.%)	0,90
Sadržaj MgO (mas.%)	Tragovi
Sadržaj $\text{Na}_2\text{O}$ (mas.%)	0,06
Sadržaj $\text{K}_2\text{O}$ (mas.%)	0,08
Specifična težina ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2,27
BET površina ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	39,3
pH (5%-tne paste)	7
Srednja veličina čestice ( $\mu\text{m}$ )	40
DBP faktor ( $\text{cm}^3/100\text{g}$ )	200-250
Ostatak na situ (mas.%)	0,15
Nasipna težina ( $\text{kg m}^{-3}$ )	370

Primenjeni  $\text{SiO}_2$  pretežno je amornog oblika sa malim delom kristalnog  $\text{SiO}_2$  u submikroskopskim količinama, koji se dokazuje rendgenografskom analizom.

### 3.1.2.3. Taložni (precipitirani) amorfni silicijum-dioksid

Taložni (precipitirani) amorfni silicijum-dioksid, označen kao SIL, predstavlja precipitirani hidratizirani silicijum-dioksid dobijen specifičnim postupkom koji je razvijen u Institutu za opštu i fizičku hemiju Beograd [87].

SIL se koristi kao aktivno belo punilo za prirodne i sintetičke kaučuke u proizvodnji autoguma, obuće i gumeno-tehničke robe. SIL se sastoji od primarnih čestica prosečne veličine 12 nm koje formiraju agregate lančaste strukture. Ovakvi agregati, koji čine sekundarnu strukturu, predstavljaju funkcionalne čestice čije su dimenzije kontrolisane tehnološkim procesima: filtriranjem, pranjem i sušenjem. Proizvodi se u tri varijante kao SIL-1, SIL-2 i SIL-3. Osnovne karakteristike koje daje proizvođač date su u tablici 9.

Tablica 9. Osnovne karakteristike taložnog amornog silicijum dioksida.

Karakteristika	Vrednost
Izgled	Amorfni beli prah
Sadržaj SiO <sub>2</sub> (mas.%)	> 90
Sadržaj Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mas.%)	> 0,5
Sadržaj (Cu) (ppm)	< 10,0
Sadržaj (Mn) (ppm)	< 10,0
Sadržaj Na <sub>2</sub> O (mas.%)	< 1,5
Specifična težina (g cm <sup>-3</sup> )	1,7
BET površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	200
pH (5%-na pasta)	6 - 8
Srednja veličina čestice (μm)	9 -16
DBP faktor (cm <sup>3</sup> /100g)	200
Ostatak na situ (mas.%)	< 0,5
Nasipna težina (kg m <sup>-3</sup> )	170

### 3.1.3. Aktivatori nastajanja polimerne mreže

#### 3.1.3.1. Cink-oksidi

Cink-oksidi ZnO je aktivator u procesu umrežavanja i prema atestu proizvođača 'Zletovo' iz Makedonije ima karakteristike koje su date u tablici 10.

Tablica 10. Osnovne karakteristike cink oksida.

Karakteristika	Vrednost
Boja-bela u odnosu na MgO [%]	99,4
Sadržaj ZnO (mas.%)	99,99
Sadržaj Pb (mas.%)	max. 0,003
Sadržaj Cd (mas.%)	max. 0,001
Sadržaj Fe (mas.%)	max. 0,001
Isparljive materije na 105°C	< 0,1
Gubitak pri žarenju na 600°C (mas.%)	< 0,5
Ostatak na situ 60 (mas.%)	0
Specifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	5,75
PH	7
Gustina (g cm <sup>-3</sup> )	5,6
Nasipna težina (g dm <sup>-3</sup> )	400 - 600

### 3.1.3.2. Stearinska kiselina

Stearinska kiselina je aktivator primenjenih ubrzivača u procesu umrežavanja. Prema atestu proizvođača osnovne karakteristike korišćene kiseline su date u tablici 11.

Tablica 11. Osnovne karakteristike stearinske kiseline.

Karakteristika	Vrednost
Izgled	Beli prah
Gustina (g cm <sup>-3</sup> )	0,84
Temperatura topljenja (°C)	52 - 60
Sadržaj isparljivih materija (%)	< 0,15
Sadržaj pepela na 800°C (mas.%)	0
Jodni broj	< 8
Kiselinski broj	190 - 208
Saponifikacioni broj	193 - 210

### 3.1.4. Ubrzivači nastajanja polimerne mreže

#### 3.1.4.1. N - cikloheksil - 2 - benzotiazolsulfenamid

Ubrzivač CBS je po hemijskom sastavu N - cikloheksil - 2 - benzotiazolsulfenamid. Karakteristike ubrzivača CBS-a, prema atestu proizvođača "Bayer" Nemačka, date su u tablici 12.

Tablica 12. Osnovne karakteristike ubrzivača CBS-a.

Karakteristika	Vrednost
Izgled	Prah slabožute smeđe do sivozelene boje
Gustina (g cm <sup>-3</sup> )	1,26
Temperatura topljenja (°C)	> 98
Sadržaj isparljivih sastojaka 3h na 60°C (%)	< 0,5
Sadržaj pepela na 600 - 650°C (mas.%)	< 0,5
Nerastvoran u vodi	
Malo rastvoran u petroletru	
Lako rastvorljiv u acetonu, benzolu i hloroformu	

### 3.1.4.2. Tetrametiltiuramdisulfid

Ubrzivač TMTD je po hemijskom sastavu tetrametiltiuramdisulfid i po atestu proizvođača "Bayer" Nemačka, poseduje sledeće karakteristike, tablica 13:

Tablica 13. Osnovne karakteristike ubrzivača TMTD.

Karakteristika	Vrednost
Izgled	Prah bele boje
Gustina (g cm <sup>-3</sup> )	1,33 - 1,40
Temperatura topljenja (°C)	oko 140
Količina vlage (mas.%)	max 0,5
Količina pepela na 800°C (mas.%)	0,3
pH	6,5 - 8,0
Sadržaj Fe (mas.%)	0,05
Nerastvoran u vodi	
Slabo rastvoran u etanolu, benzinu i etilacetatu	
Rastvoran u benzenu i acetonu	

### 3.1.5. Sredstvo protiv oksidacije

#### 3.1.5.1. N - izopropil - N' - fenil - p - fenilendiamin

Vulkanox 4010 NA je po hemijskom sastavu N - izopropil - N' - fenil - para - fenilendiamin proizvod firme "Bayer" iz Nemačke i po atestu poseduje sledeće karakteristike, tablica 14:

Tablica 14. Osnovne karakteristike antioksidanta.

Karakteristika	Vrednost
Izgled	Svetlosive ili tamnobraon ljespe
Gustina ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,14
Temperatura očvršćavanja ( $^{\circ}\text{C}$ )	$> 74,5$
Količina pepela (2h/800 $^{\circ}\text{C}$ ) (mas.%)	$< 0,3$
Sadržaj azota (mas.%)	11,5 - 12,5
Nerastvoran u vodi	
Rastvoran u benzinu, benzenu, acetonu i dihlor metanu	

### 3.1.6. Sredstvo za umrežavanje

#### 3.1.6.1. Sumpor

Korišćen je sumpor proizvođača HI “Zorka” Šabac. Prema atestu proizvođača karakteristike korišćenog sumpora su date u tablici 15.

Tablica 15. Osnovne karakteristike sumpora.

Karakteristika	Vrednost
Izgled	Prah žute boje
Sadržaj elementarnog sumpora (mas.%)	min 99,5
Sadržaj As (mas.%)	0,0005
Sadržaj Cu (mas.%)	0,0008
Sadržaj Fe (mas.%)	0,001
Količina pepela na 800 $^{\circ}\text{C}$ (mas.%)	max 0,2
Količina vlage na 105 $^{\circ}\text{C}$ (mas.%)	max 0,2
Temperatura topljenja ( $^{\circ}\text{C}$ )	112 - 118
Nerastvorljiva količina u $\text{CS}_2$ (mas.%)	max 0,2
Kiselost ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (mas.%)	0,003

### 3.2. Način pripreme uzoraka

#### 3.2.1. Dvovaljak

Svi umrežavajući sistemi su umešani na laboratorijskom dvovaljku-“Veb Getriebe Ohorn 8506” Nemačka, po JUS-U G.C1.071 [88]. dimenzije valjka su 400x150 mm, broj obrtaja valjaka je 22/28 obrtaja u minuti sa frikcijom  $f = 1,23$  i tem-



peraturom valjaka od 50 - 60°C. Masticiranje kaučuka se vrši 5 min a zatim se sledećim redosledom dodaju ostali sastojci: aktivatori nastajanja polimerne mreže 2 min, zatim ubrzivači i antioksidaciono sredstvo 5 min, punilo u toku 5 min i sumpor u toku 3 min. Nadalje se vrši homogenizovanje smeša još 3 min a zatim se presovana smeša "izvlači" odnosno oblikuje u ploču debljine 2 mm.

### **3.2.2. Etažna električna presa**

Za umrežavanje uzoraka za ispitivanje korišćena je etažna električna presa "Belišće", Hrvatska, sa zadatim karakteristikama: dimenzije etaže 400x400 mm, pritisak u cilindru 60 MPa, prečnik klipa 300 mm. Vreme umrežavanja je identično za sve smeše i iznosi 20 min na 150°C.

## **3.3. Uređaji za karakterizaciju dobijenih materijala**

### **3.3.1. Reometar**

U ovom radu korišćen je Monsanto reometar (R-100 C) koji se sastoji od zatvorene komore sa bikoničnim diskom, koji osciluje pod određenim uglom, sistema za prenošenje mernih signala i pisača. Funkcija pisača, u toku merenja procesa umrežavanja, je da se kreće po nepokretnoj traci i ucrtava krivu umrežavanja tzv. reometarsku krivu. Reometarske krive, snimljene na temperaturi od 160°C, pokazuju vreme početka umrežavanja ( $t_{s2}$ ), optimum umrežavanja ( $t_{c90}$ ) kao i maksimalni i minimalni torzioni momenat (Ml i Mh). Snimanje je vršeno i na temperaturama od 180 i 190°C radi merenja kinetičkih veličina procesa umrežavanja i razmrežavanja i izračunavanja pripadnih energija aktivacije.

### **3.3.2. Dinamometar**

Za određivanje zateznih svojstava korišćen je dinamometar "Einsingen Uber Uim" Zwick-Nemačka, koji ima sledeće karakteristike: najveća sila istezanja 500 daN; najveća dužina istezanja 1200% sa brzinom istezanja od 70 do 750 mm/min.

### **3.3.3. Uređaj za ispitivanje tvrdoće**

Za određivanje tvrdoće ispitivanih umreženih materijala primenjuju se različiti tvrdomeri. Tvrdoća se karakteriše otpornošću prema utiskivanju metalnih igli ili kuglica u umreženi materijal, pod dejstvom sile sabijanja opruge ili pod dejstvom tega. Pri ispi-

tivanju uzoraka u ovom radu korišćen je Shoreov tvrdomer "Einsingen Uber Uim" Nemačka, koji se sastoji od na određeni način zatupljene čelične igle koja je preko mehanizma spojena sa skalom na kojoj se direktno očitava izmerena tvrdoća u jedinicama po Shor-u.

### **3.3.4. Uređaj za ispitivanje elastičnosti pri udaru**

Za karakterisanje elastičnih svojstava gume pri brzim jednokratnim deformacijama, često se koriste ispitivanja na udar. Za određivanje elastičnosti pri udaru, tj. odbojne elastičnosti, korišćen je uređaj po Schobu tipa Epgi Ravenstein, Nemačka, koji se sastoji od klatna sa tegom, kazaljke sa povratnim mehanizmom i stalka sa držačima.

### **3.3.5. Uređaj za ispitivanje habanja**

Određivanje habanja uzoraka umreženog materijala vršeno je na uređaju za habanje proizvođača "WPM" iz Nemačke sa rotirajućim valjcima obloženim abrazivom prečnika 150 mm, sa 40 obrtaja u minuti. Osovina, duž koje klizi poluga sa uređajem za držanje epruvete, se nalazi iznad valjka.

### **3.3.6. Uređaj za ispitivanje starenja**

Za ispitivanje ubrzanog veštačkog starenja umreženog materijala korišćena je sušnica po Geeru - "Emerson Conditioning Oven" USA. U toku ispitivanja kroz sušnicu ravnomerno cirkuliše svež vazduh, koji pre ulaska u sušnicu treba da bude zagrejan na temperaturu ispitivanja. U sušnici ne sme biti delova koji su od bakra ili njegovih legura, jer štetno utiču na starenje umreženog materijala. Vešalice za držanje uzoraka treba da budu od stakla ili aluminijuma.

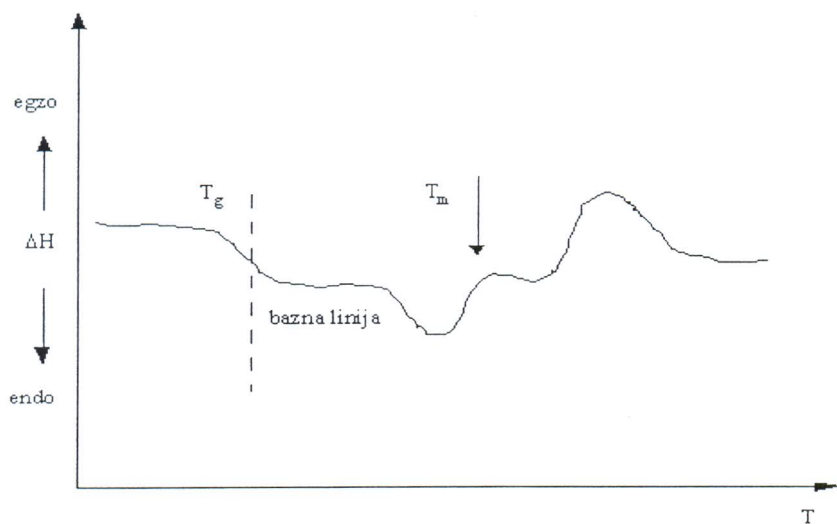
### **3.3.7. Određivanje prelaska u staklasto stanje**

Za određivanje temperature ostakljivanja elastomernih materijala korišćena je metoda diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC). Uređaj se sastoji od programatora Du Pont 990 Termal Analyzer i Du Pont Differential Scanning Calorimetar model 910. Polimerni materijali ne pokazuju oštre fazne prelaze, već se promena dešava u uskom temperaturnom intervalu. Na povišenim temperaturama dešava se prelaz iz stak-

lastog u gumasto stanje i temperatura na kojoj se to dešava predstavlja temperaturu ostakljivanja ili staklište  $T_g$ .

Prelaz u staklasto stanje nije fazni prelaz ali se na toj temperaturi menja toplotni kapacitet uzorka  $C_p$  i specifična zapremina, na primer. Staklasti prelaz se javlja samo kod polimera amorfne strukture a topljenje kao oštar fazni prelaz samo kod polimera kristalne strukture. Niz tehničkih polimera je delimično kristalan pa molski udeo amorfne faze može biti relativno veliki, te se događaju oba prelaza [89].

Nakon spajanja programatora temperature sa DSC modulom, dotera se protok azota od  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Zatim se uključi programator, podese početna i krajnja temperatura ispitivanja i brzina zagrevanja od  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ispitivani uzorak se stavi u aluminijumsku posudicu i zatvori pomoću prese i postavi na određeno postolje. Referentna aluminijumska posudica se stavi na zadnje postolje i na kraju se DSC ćelija zatvara poklopcem, koja je spojena sa posudom za tečni azot. Kada se dostigne željena temperatura, uključi se pislač i počne sa zagrevanjem pri čemu se ispisuje DSC kriva na papiru. Tipična DSC kriva nekog hipotetičnog polimera, kod koga se opaža staklasti prelaz, topljenje, neka endo- ili egzotermna promena, prikazana je na slici 13.



Sl. 13. Tipična DSC kriva hipotetičnog polimera.

Pri promeni molarnog toplotnog kapaciteta  $C_p$  uzorka javlja se pomak od bazne linije, tj. prelaz sa jednog nivoa na drugi. Promena  $C_p$  se javlja pri prelazu iz staklastog u elastično stanje. Toplotni efekat se dobija iz razlika temperature ispitivanog uzorka i referentnog standarda i registruje se kao odstupanje od bazne linije. Pri ovim merenjima za temperaturu prelaza u staklasto stanje se uzima najniža temperatura intervala prelaza

bazne linije sa jednog na drugi nivo ili sredina intervala. Dobijena vrednost ovom metodom je stvarna - strukturna tačka ostakljenja  $T_g$ .

Za ispitivanja su korišćeni uzorci materijala koji su sečeni u tanke trake. DSC analiza uzoraka je vršena u atmosferi azota sa protokom gasa od  $50 \text{ cm}^3$  u minuti, u temperaturnom opsegu od  $-120$  do  $100^\circ\text{C}$ , i brzinom promene temperature od  $10^\circ\text{C}$  u minuti. Masa ispitivanih uzoraka bila je od 10 do 15 mg.

Ispitivanje uzoraka umreženog materijala različitog sastava diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom su vršena na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu.

### **3.3.8. Infracrvena spektroskopija kaučuka i punila**

Ova metoda se koristi za određivanje strukture polimera. Zasniva se na sposobnosti makromolekule tj. polimera da osciluje sa 3N-5 stepena slobode oscilatornog kretanja nelinearnih molekula, ako se osvetli IC svetlošću od 2 do  $16 \mu$ . Apsorpcija fotona određenih talasnih dužina proizvode oscilacije kvantnih prelaza unutar makromolekula, pri čemu se dobija infracrveni spektar karakterističan za svaku strukturu posmatrane makromolekule [90, 91]. Svaka karakteristična grupa makromolekule apsorbuje karakterističnu ali različitu energiju zračenja, zavisno od osobenosti posmatrane grupe, i skoro je nezavisna od ostalog dela makromolekula. IC spektar daje brze i jednostavne informacije o vrsti segmenata u polimerima, o prostornoj raspodeli monomernih jedinica u kopolimeru, o konfiguraciji molekula, optičkoj i strukturnoj izomeriji, o stepenu umreženosti, razgranatosti polimera itd. Tehnika snimanja IC spektara je jednostavna i omogućuje ispitivanje supstanci u sva tri agregatna stanja pod različitim uslovima.

Infracrveni spektri kaučuka su snimljeni tehnikom suvog filma na FTIC-“Perkin Elmer”, na KBr staklu, rastvaranjem čistog elastomera u  $\text{CHCl}_3$ . IC spektri punila snimani su tehnikom KBr pastile u odnosu 0,6 mg/180 mg.

Spektri su snimljeni u laboratoriji AD “Tigar”-Piroto i u laboratoriji za geohemiju i kosmohemiju Filozofskog fakulteta u Nišu.

### 3.4. Projektovanje sirovinskog sastava umrežavajućih sistema na bazi dve vrste kaučuka i njihovih smeša

Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka kao i sistema na bazi EPDM/NBR smeša dati su u tablicama 16-24.

Tablica 16. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka sa čađom tipa N 990.

Broj uzorka	Komponente (phr*)								
	EPDM	NBR	ZnO	Stearin	Čađ	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
1	100	0	5	1	0	1	1,5	0,5	0,8
2	100	0	5	1	40	1	1,5	0,5	0,8
3	100	0	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
4	100	0	5	1	60	1	1,5	0,5	0,8
5	0	100	5	1	0	1	1,5	0,5	0,8
6	0	100	5	1	40	1	1,5	0,5	0,8
7	0	100	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
8	0	100	5	1	60	1	1,5	0,5	0,8

\*masenih delova na 100 delova kaučuka

Tablica 17. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka sa prirodnim silicijum-dioksidom (tuf).

Broj uzorka	Komponente (phr)								
	EPDM	NBR	ZnO	Stearin	Tuf	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
9	100	0	5	1	40	1	1,5	0,5	0,8
10	100	0	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
11	100	0	5	1	60	1	1,5	0,5	0,8
12	100	0	5	1	80	1	1,5	0,5	0,8
13	100	0	5	1	100	1	1,5	0,5	0,8
14	0	100	5	1	40	1	1,5	0,5	0,8
15	0	100	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
16	0	100	5	1	60	1	1,5	0,5	0,8
17	0	100	5	1	80	1	1,5	0,5	0,8
18	0	100	5	1	100	1	1,5	0,5	0,8

Tablica 18. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka sa taložnim silicijum-dioksidom (SIL-1).

Broj uzorka	Komponente (phr)								
	EPDM	NBR	ZnO	Stearin	SIL-1	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
19	100	0	5	1	40	1	1,5	0,5	0,8
20	100	0	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
21	100	0	5	1	60	1	1,5	0,5	0,8
22	100	0	5	1	80	1	1,5	0,5	0,8
23	100	0	5	1	100	1	1,5	0,5	0,8
24	0	100	5	1	40	1	1,5	0,5	0,8
25	0	100	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
26	0	100	5	1	60	1	1,5	0,5	0,8
27	0	100	5	1	80	1	1,5	0,5	0,8
28	0	100	5	1	100	1	1,5	0,5	0,8

Tablica 19. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa čađi tipa N 990.

Broj uzorka	Komponente (phr)							
	EPDM/NBR	ZnO	Stearin	Čađ	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
29	40/60	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
30	50/50	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
31	60/40	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8

Tablica 20. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa prirodnim silicijum-dioksidom (tuf).

Broj uzorka	Komponente (phr)							
	EPDM/NBR	ZnO	Stearin	Tuf	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
32	20/80	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
33	40/60	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
34	50/50	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
35	60/40	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
36	80/20	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8

Tablica 21. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom (SIL-1).

Broj uzorka	Komponente (phr)							
	EPDM/NBR	ZnO	Stearin	SIL-1	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
37	20/80	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
38	40/60	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
39	50/50	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
40	60/40	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
41	80/20	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8

Tablica 22. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa čađi tipa N990.

Broj uzorka	Komponente (phr)							
	EPDM/NBR	ZnO	Stearin	Čađ	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
42	40/60	5	1	60	1	1,5	0,5	0,8
43	40/60	5	1	70	1	1,5	0,5	0,8
44	40/60	5	1	80	1	1,5	0,5	0,8

Tablica 23. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa prirodnim silicijum-dioksidom (tuf).

Broj uzorka	Komponente (phr)							
	EPDM/NBR	ZnO	Stearin	Tuf	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
45	50/50	5	1	60	1	1,5	0,5	0,8
46	50/50	5	1	70	1	1,5	0,5	0,8
47	50/50	5	1	80	1	1,5	0,5	0,8
48	50/50	5	1	90	1	1,5	0,5	0,8
49	50/50	5	1	100	1	1,5	0,5	0,8

Tablica 24. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom (SIL-1).

Broj uzorka	Komponente (phr)							
	EPDM/NBR	ZnO	Stearin	SIL-1	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
50	40/60	5	1	60	1	1,5	0,5	0,8
51	40/60	5	1	70	1	1,5	0,5	0,8
52	40/60	5	1	80	1	1,5	0,5	0,8
53	40/60	5	1	90	1	1,5	0,5	0,8
54	40/60	5	1	100	1	1,5	0,5	0,8

### 3.5. Metode ispitivanja kaučuka, umrežavajućih sistema i umreženih materijala na bazi dve vrste kaučuka i njihovih smeša

#### 3.5.1. Reometarsko praćenje umrežavajućih sistema

Reometarska ispitivanja su izvršena po JUS-u G.S2.118 [92]. Osnovni deo reometra ima komoru kvadratnog preseka sa fiksiranom donjom i pokretnom gornjom pločom. Komora je pneumatski zatvorena za vreme ispitivanja. U komori se nalazi bikonični disk koji osciluje pod uglom od 1, 3 ili 5 stepeni. Uzorak kaučukove smeše za ispitivanje cilindričnog oblika, prečnika oko 50 mm, postavlja se tako da u potpunosti okružuje bikonični disk. Obrtni moment, koji je potreban da bi disk oscilovao pod konstantnim uglom, je proporcionalna tvrdoći uzorka. Na početku merenja smeša se zagreva na zadatu temperaturu, na kojoj smesa omekšava, postaje plastična i otpor oscilovanju diska je mali. Tvrdoća materijala opada sa porastom temperature, tako da obrtni momenat posle izvesnog vremena dostiže svoju minimalnu vrednost. Pod dejstvom toplote započinje proces umrežavanja, smeša postaje elastična i otpor oscilovanju diska je sve veći. Tvrdoća uzorka se za vreme umrežavanja povećava, što dovodi do povećanja obrtnog momenta. Kada se proces umrežavanja završi, obrtni momenat dostiže svoju maksimalnu vrednost. Sve te promene obrtnog momenta se direktno, preko uređaja za registrovanje sa pisačem, prenose na dijagramski papir, na kome se iscrtava kriva toka umrežavanja. Sve promene obrtnog momenta se registruju na dijagramu kao reometarske krive, slika 7.

Pomoću reometarskih krivih određuje se početak umrežavanja  $t_{S2}$ , optimum umrežavanja  $t_{C90}$  kao i maksimalni i minimalni torzioni momenti ( $M_h$  i  $M_l$ ). Optimalno vreme umrežavanja se izračunava pomoću sledećeg izraza:

$$M_{t90} = M_l + (M_h - M_l)0,9 \quad (13)$$

Na bazi vrednosti obrtnog momenta  $M_{t90}$ , na apscisnoj osi reometarske krive očitava se optimalno vreme vulkanizacije  $t_{C90}$ .

Indeks brzine umrežavanja (CRI) se računa na osnovu izraza:

$$CRI = 100 / (t_{C90} - t_{S2}) \quad (14)$$



### 3.5.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava umreženih materijala

Određivanje mehaničkih svojstava umreženih materijala vrši se nakon odležavanja uzoraka u obliku epruveta tokom najmanje 24 h na običnoj temperaturi. Epruvete su pripremljene prema JUS standardima, isecanjem gumenih ploča pomoću podesnih noževa. Za sve uzorke gumene ploče su dobijene procesom umrežavanja pod istim uslovima. Ispitivano je po tri epruvete istog sastava i oblika, a rezultati su prikazani kao prosečna vrednost tri merenja. Epruvete mogu biti prstenaste ili u obliku vesla.

Pri ispitivanju umreženih materijala istezanjem do kidanja, pored prekidne čvrstoće, mogu se odrediti i parametri koji u većoj ili manjoj meri određuju elastična i deformativna svojstva tog materijala kao što su: prekidno izduženje, modul pri zadanom izduženju itd. [93]. Ispitivanja umreženih materijala istezanjem do kidanja izvodi se na baždarenom dinamometrimu.

#### 3.5.2.1. Prekidna čvrstoća

Postupak određivanja otpornosti gume na kidanje pri istezanju pod opterećenjem vršeno je prema JUS-u G.S2.127 [94]. Prekidna čvrstoća predstavlja opterećenje po jedinici površine poprečnog preseka gumene epruvete, koja izaziva kidanje epruvete pri istezanju.

Prekidna čvrstoća se izračunava iz jednačine:

$$\sigma = F / a b \quad (15)$$

gde su:  $\sigma$  prekidna čvrstoća u MPa,  $a$  širina epruvete u mm,  $b$  debljina epruvete u mm,  $F$  sila u momentu kidanja u N. Vrednost prekidne čvrstoće se uobičajeno kreće u opsegu od 5 do 30 MPa.

#### 3.5.2.2. Prekidno izduženje

Prekidno izduženje je izduženje gumene epruvete između mernih linija u momentu kidanja. Prekidno izduženje se izračunava iz jednačine po JUS-u G.S2.127 [94]:

$$I = [(L_i - L_0) / L_0] 100\% \quad (16)$$

gde su:  $L_0$  rastojanje između mernih linija,  $L_i$  rastojanje između mernih linija u trenutku kidanja. Prekidno izduženje se kreće u opsegu od 100 do 1000%, povezan je maksimalnim stepenom deformacije umreženog materijala pri istezanju.

### 3.5.2.3. Moduli 200% i 300%

Za karakterisanje žilavosti i stepena umreženja materijala koristi se tzv. modul pri zadatom izduženju, npr. pri izduženju od 100, 200, 300, 400 i 500% Moduli pri istezanju predstavljaju silu po jedinici površine epruvete pri datom istezanju od 200% i 300%, prema JUS-u G.S2.127 [94]. Što je veći stvarni napon pri zadatom izduženju, utoliko je veća žilavost umreženog materijala, odnosno veća je sila koju treba upotrebiti da bi se obezbedila zadana vrednost izduženja.

### 3.5.2.4. Tvrdoća

Tvrdoća je važna karakteristika umreženih materijala. Definiše se kao otpor kojim se materijal suprostavlja prodiranju drugog tela u njegovu površinu. Telo koje se utiskuje ima određen oblik, dimenziju i tvrđi je od materijala koji se ispituje. Obavezno se ispituje, mada je nedovoljna za karakterisanje kvaliteta materijala i određuje se po po JUS-u G.S2.125 [95]. Dogovorna maksimalna tvrdoća, prema tvrdoći stakla ili metala iznosi 100 relativnih jedinica. Guma, u zavisnosti od sastava i stepena umreženja, ima tvrdoću u opsegu od 40 do 90 jedinica. Vrednosti za tvrdoću rastu sa povećavanjem sadržaja punila i trajanjem procesa umrežavanja. Epruvete za ispitivanje tvrdoće su cilindričnog oblika, visina 6 mm i minimalne površine baze 36 mm<sup>2</sup>. Epruvete su oblikovane pomoću odgovarajućih noževa isecanjem iz folija odgovarajuće debljine. Pri merenjima epruvete su stavljane na potpuno ravnu ploču, koja je ručicom podizana do igle za penetraciju i na mernom uređaju se direktno očitava vrednost tvrdoće ispitivanog uzorka. Kao rezultat se uzima srednja vrednost tri merenja na različitim mestima na epruveti.

### 3.5.2.5. Odbojna elastičnost

Odbojna elastičnost je mera elastičnog ponašanja umreženog materijala. Određuje se, JUS G.S2.131 [96], gubitak mehaničkog rada pri udaru pokretnog čekića o gumenu epruvetu. Ukoliko je elastičnost veća utoliko je gubitak rada manji. Povećavanjem sadržaja punila u gumi, parametar elastičnosti se povećava. Standardna epruveta je cilindričnog oblika debljine 6 mm i prečnika 44,6 mm. Uređaj za ispitivanje se sastoji od pokretnog čekića sa kugličnim ležajem, opterećen tegom mase od 200 g. Postupak ispitivanja se sastoji u tome da se čekić podigne u vodoravan položaj, duž

kružnog luka, na visinu od 0,25 m. Gumena epruveta se dobro učvrsti i čekić se pusti. Baždareni instrument direktno pokazuje vrednost odbojne elastičnosti izražene u procentima.

### 3.5.2.6. Habanje

Ispitivanje otpornosti na habanje (abraziju) vrši se na tzv. habalici, JUS G.S2.301 [97]. Epruveta se pravi u cilindričnog oblika, prečnika 13 mm i debljine 8 mm. Ispitivana epruveta u pogledu habanja se stavlja u ležište koje se opterećuje masom od 1 kg i pusti se da klizi po rotirajućem valjku koji je obavijen šmirgl-papirom određene abrazivnosti. Habanje se izračunava prema jednačini:

$$H = [(G_0 - G_1) 200] / \rho A_0 \quad (17)$$

gde su: H habanje u mm<sup>3</sup>, G<sub>0</sub> masa uzorka pre habanja u g, G<sub>1</sub> masa uzorka posle habanja u g, broj 200 je potrebna abrazivnost šmirgl-papira u mm<sup>3</sup>, A<sub>0</sub> stvarna abrazivnost šmirgl-papira, ρ gustina ispitivanog uzorka u g/mm<sup>3</sup>.

### 3.5.2.7. Specifična masa umreženih materijala

Specifična masa (gustina) umreženih materijala, predstavljena je količnikom mase i zapremine gumene epruvete, tj.  $\rho = m/V$  dimenzija g/cm<sup>3</sup>. Određivanje gustine je vršeno uz pomoć Mohrove vage, za koju uzorak ne mora biti pravilnog oblika. Mohrova vaga se sastoji iz postolja, skale za očitavanje gustine, vage na čijem jednom kraju se nalazi pokretni teg za nivelisanje nule uzorka, a na drugom kuka za nošenje uzorka. Ispod uzorka se nalazi pokretno postolje za sud sa destilovanom vodom. Merenje gustine se vrši na taj način što se posle nivelisanja u vazduhu, ispitivani uzorak zaroni u tečnost podizanjem suda sa destilovanom vodom, tako da uzorak lebdi. Kada se njihanje smiri na skali vage, predhodno kalibrisane očita se gustina ispitivanog uzorka.

### 3.5.3. Ispitivanje ubrzanog starenja umreženih materijala

Ispitivanjem ubrzanog starenja pod uticajem toplote i atmosfere ocenjuje se postojanost umreženih materijala. Uopšte, starenje je univerzalni prirodni proces kao posledica drugog zakona termodinamike: entropija u prirodi raste. Prema tome, polimerni materijali nisu izuzetak. Starenjem se pogoršavaju postojeća svojstva materi-

jala, zbog spontanih promena koje nastaju u osnovnoj strukturi polimera [98]. Proces starenja je definisan skupom nepovratnih fizičkih i hemijskih promena u posmatranom materijalu [99]. Starenje umreženih materijala zavisi od koncentracije nezasićenih veza u osnovnom lancu kaučuka, od stepena grananja lanaca i od prirode monomera iz kojih se sastoje [100].

Postupci ispitivanja starenja sastoje se u izlaganju uzoraka dejstvu štetnih faktora u određenom vremenskom intervalu. Rezultati ispitivanja posle starenja umreženih materijala upoređuju se sa rezultatima ispitivanja pre starenja. Starenje je izvedeno pomoću Geerovog uređaja, tipa Emerson Conditioning Oven, u atmosferi vazduha na 100°C u toku 168 h, uzorci 1-8 i 50 h, uzorci 9-54. Nakon tog perioda uzorci se ostavljaju 24 h na običnoj temperaturi radi zadobijanja temperature okoline, odgovarajuće unutrašnje vlage i površinski adsorbovane vlage. Posle toga se ispituje:

1. promena tvrdoće;
2. promena prekidne čvrstoće i
3. promena prekidnog izduženja.

Rezultati se izražavaju u procentima u odnosu na vrednosti merenih veličina pre starenja, dok se promena tvrdoće daje u Shoreovim jedinicama  $Sh^{\circ}A$ .

### **3.6. Reometarska metoda za određivanje energije aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja za sisteme na bazi dve vrste kaučuka i njihovih smeša**

Reometarska metoda služi za određivanje kinetičkih veličina procesa umrežavanja. Reometrom se brzo i relativno precizno određuju karakteristike procesa umrežavanja ispitivanih uzoraka za vreme umrežavanja. Prema teoriji gumolike elastičnosti postoji proporcionalnost između koncentracije sumpornih veza tj. gustine umreženja i obrtnog momenta. U gumarstvu se brzina umrežavanje smeša kaučuka najčešće prati posredno, merenjem promene obrtnog momenta smeše za vreme procesa umrežavanja na zadatim temperaturama. Tipične krive promene modula smicanja sa vremenom proporcionalnog broju nastajanja sumpornih veza, na dvema temperaturama, prikazane su na slici 10. Primenom jednačina (3) do (16) izračunava se energija aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja. Pomoću kinetičkih parametara dveju reometarskih krivih na  $t_1=180^{\circ}C$  i  $t_2=190^{\circ}C$ , izračunate su energije aktivacije procesa umrežavanja  $E_u$  i procesa razmrežavanja  $E_r$ .

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

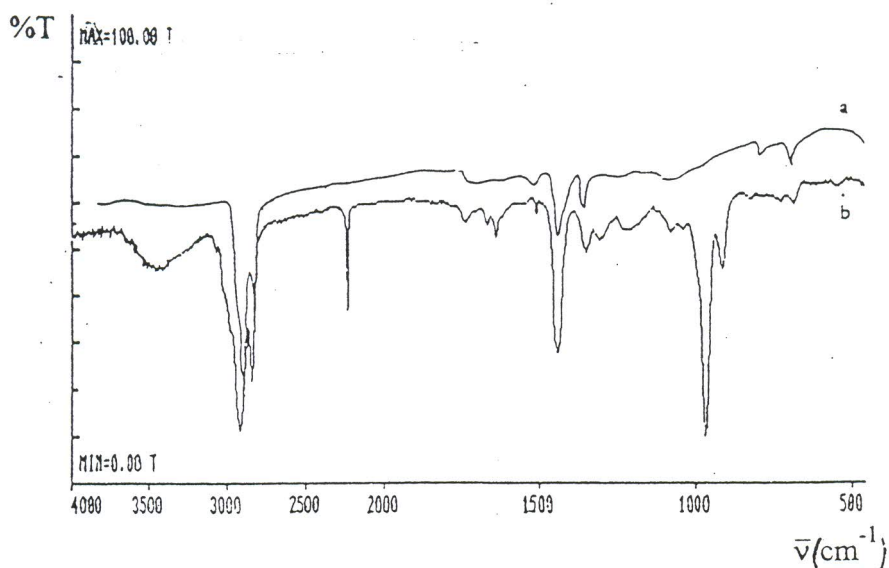
### 4.1. Karakterizacija polaznih makromolekula i punila infracrvenom spektroskopijom

Infracrvena spektroskopija je tačna i brza metoda, koja se koristi za određivanje strukture polimera. Zasniva se na mogućnosti da segmenti makromolekula kvantno osciluju oko ravnotežnih položaja kada se osvetle IC svetlošću talasnih dužina od 2 do 15  $\mu$ . Kaučuci i polimeri imaju svoj karakterističan spektar, na osnovu koga se mogu identifikovati. IC spektar daje informacije o vrsti segmenta u polimerima, o prostornoj raspodeli monomernih jedinica u kopolimeru, o konfiguraciji molekula, o izomeriji itd.

IC spektri kaučuka snimani su tehnikom suvog filma na FTIC "Perkin Elmer" na KBr staklu i rastvaranjem kaučuka u hloroformu  $\text{CHCl}_3$ . IC spektar prirodnog silicijum-dioksida, tufa sniman je primenom tehnike pastile u masenom miligramskom odnosu 0,6/180.

Spektri su snimljeni u laboratoriji AD "Tigar", Pirot i laboratoriji za geohemiju i kosmohemiju Filozofskog fakulteta u Nišu.

Na slici 14. su dati IC spektri EPDM i NBR kaučuka.



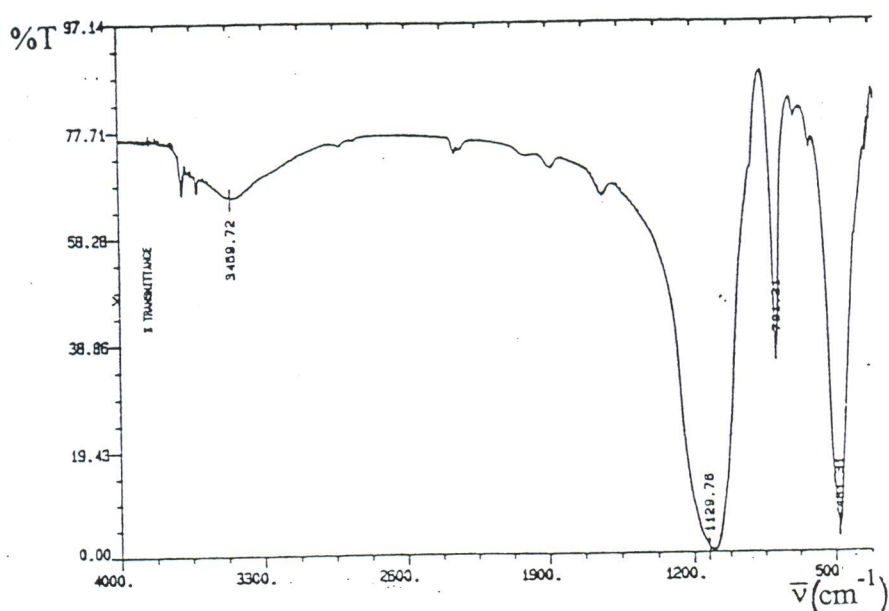
Sl. 14. IC spektri za dva tipa kaučuka: a -EPDM kaučuk; b -NBR kaučuk.

Analizom IC spektra EPDM kaučuka, slika 14 a, vidi se postojanje dve intenzivne trake na 2921 i 2851  $\text{cm}^{-1}$  koje potiču od asimetričnih i simetričnih valencionih

oscilacija C-H veza u alifatičnoj  $\text{CH}_2$  grupi. Na  $1463\text{ cm}^{-1}$  nalazi se traka srednjeg intenziteta i potiče od deformacionih oscilacija C-H veze u alifatičnoj  $\text{CH}_2$  grupi, dok je traka slabog intenziteta na  $1372\text{ cm}^{-1}$  posledica deformacionih oscilacija C-H veze u  $\text{CH}_3$  grupi. Traka slabog intenziteta na  $761\text{ cm}^{-1}$  potiče od deformacionih oscilacija  $\text{CH}_2$  grupe u nizu  $-(\text{CH}_2)_n-$  gde je  $n > 4$ . Traka na  $722\text{ cm}^{-1}$  potiče od deformacionih oscilacija C-H veze bočne vinilidenske grupe, položaj 3 i 4 [25].

Analiza spektra NBR kaučuka, slika 14 b, pokazuje postojanje dve intenzivne trake na  $2918$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$  koje potiču od valencionih asimetričnih i simetričnih oscilacija C-H veze u  $\text{CH}_2$  grupi. Na  $2250\text{ cm}^{-1}$  se nalazi traka srednjeg intenziteta koja potiče od valencionih oscilacija C=N veze. Traka na  $1441\text{ cm}^{-1}$  potiče od deformacionih oscilacija  $\text{CH}_2$  -C= veze. Vrlo jaka traka na  $970\text{ cm}^{-1}$  potiče od deformacionih oscilacija HC=CH veze gde su H atomi u trans- položaju, i kao potvrda toga vide se dve trake slabog intenziteta na  $1350$  i  $1295\text{ cm}^{-1}$  [15].

Na slici 15. dat je IC spektar punila, prirodnog silicijum-dioksida: tufa.



Sl. 15. Infracrveni spektar prirodnog silicijum-dioksida, tufa kao punila.

Na osnovu IC spektra prirodnog silicijum-dioksida može se reći da trake slabog intenziteta na  $3694\text{ cm}^{-1}$  i  $3620\text{ cm}^{-1}$  potiču od oscilacija silanolnih  $-\text{SiOH}$  grupa. Slab intenzitet ovih traka može se tumačiti prisustvom malih količina minerala kaolinita. Široka traka na  $3459\text{ cm}^{-1}$  je posledica oscilacija vodonično vezane vode. Trake koje su

karakteristične za sva tri oblika silicijum-dioksida se nalaze na  $1129,76 \text{ cm}^{-1}$ . Širina ovih traka verovatno zavisi od uređenosti kristalnog i amornog stanja čvrste supstance. Traka na  $915 \text{ cm}^{-1}$  potiče od valencionih oscilacija -SiOH grupa. Nepostojanje ove trake kod taložnog silicijum-dioksida, poznatog kao SIL-1, potvrđuje obradu na visokoj temperaturi, koja dovodi do gašenja te trake. To upućuje na zaključak da se strukturne transformacije odvijaju uz učešće silanolnih grupa na površini čestice [101]. Traka na  $791,21 \text{ cm}^{-1}$  potiče od tridimita i kristobalita dok intenzivna traka na  $481 \text{ cm}^{-1}$  potiče od tridimita, odnosno od deformacionih vibracija Si-O- veze [102].

## 4.2. Umreženi materijali na bazi čađi i dve vrste kaučuka

### 4.2.1. Praćenje procesa umrežavanja

Karakteristike umrežavanja EPDM, NBR kaučukovih smeša i EPDM/NBR smeša su određivane korišćenjem Monsanto Reocheka 100 C snimanjem krivih na  $160^\circ\text{C}$  u toku 24 min. Rezultati merenja i izračunavanja su u tablicama 25-27.

Iz tablica 25-27 može se videti da su vrednosti za maksimalni obrtni momenat  $M_h$  približno iste za sisteme na bazi samo jednog kaučuka i njihovih EPDM/NBR smeše, dok su vrednosti za minimalni obrtni momenat  $M_l$  veće za EPDM/NBR smeše nego za umrežavajuće sisteme na bazi samo jednog kaučuka.

Tablica 25. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	čađ (phr)	$M_h$ (Nm)	$M_l$ (Nm)	$t_{S2}$ (s)	$t_{C90}$ (s)	CRI ( $\text{s}^{-1}$ )
1	100/0	0	6,89	1,19	282	600	0,31
2	100/0	40	8,81	2,49	216	546	0,30
3	100/0	50	8,30	1,53	204	606	0,25
4	100/0	60	8,47	1,69	192	624	0,23
5	0/100	0	6,55	0,68	186	276	1,11
6	0/100	40	7,97	0,90	186	246	1,66
7	0/100	50	9,60	1,02	144	228	1,19
8	0/100	50	10,39	1,19	138	258	0,83

Tablica 26. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM/NBR smeša.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	čađ (phr)	Mh (Nm)	MI (Nm)	$t_{S2}$ (s)	$t_{C90}$ (s)	CRI ( $s^{-1}$ )
29	<b>40/60</b>	50	7,62	3,16	108	324	0,46
30	<b>50/50</b>	50	6,55	3,05	102	360	0,39
31	<b>60/40</b>	50	6,67	3,51	96	399	0,33

Tablica 27. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM/NBR smeša.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Čađ (phr)	Mh (Nm)	MI (Nm)	$t_{S2}$ (s)	$t_{C90}$ (s)	CRI ( $s^{-1}$ )
42	40/60	<b>60</b>	7,68	2,60	138	396	0,39
43	40/60	<b>70</b>	7,60	2,60	134	372	0,42
44	40/60	<b>80</b>	8,13	2,37	132	360	0,44

Vrednosti za vreme početka umrežavanja  $t_{S2}$  za sisteme na bazi EPDM kaučuka sa povećavanjem sadržaja čađi opadaju, uzorci 1-8. Slično je ponašanje EPDM/NBR smeša kada se menja sadržaj kaučuka, uzorci 29-31, i kod EPDM/NBR smeša kada se menja sadržaj punila, uzorci 42-44. Vreme početka umrežavanja  $t_{S2}$  kod sistema na bazi EPDM/NBR smeša se skraćuje, nezavisno je od promena sadržaja kaučuka ili punila, i po vrednostima nalaze se bliže onima koje imaju sistemi na bazi NBR kaučuka. Ovo se objašnjava tako što, pri umrežavanju sistema na bazi EPDM/NBR smeša, dolazi do migracije supstanci za umrežavanje u NBR fazu, te se usled njihovih povećanih koncentracija smanjuju vremena početka umrežavanja. Vrednosti za optimalno vreme umrežavanja  $t_{C90}$  neznatno rastu kod sistema na bazi EPDM kaučuka kod kojih se povećava sadržaj čađi, uzorci 1-4, za razliku od sistema na bazi NBR kaučuka, koji pokazuju trostruko manje vrednosti, ali približno jednake, uzorci 5-8. Kod sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa povećavanjem masenog dela EPDM kaučuka, uzorci 29-31, vrednosti za  $t_{C90}$  rastu i bliske su po vrednostima koje su nađene za sisteme na bazi NBR kaučuka. Kod umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša, gde je odnos sadržaja kaučuka 40/60, sa povećavanjem sadržaja čađi, vrednosti za  $t_{C90}$  opadaju i one su bliže vrednostima koje imaju sistemi na bazi NBR kaučuka, uzorci 42-44.

Indeksi brzine umrežavanja CRI kod sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka opadaju sa povećanjem sadržaja punila, ali su veći kod sistema na bazi NBR kaučuka. Kod sistema na bazi EPDM/NBR smeša, gde se menja sadržaj kaučuka, uzorci 29-31, vrednosti za CRI opadaju dok



kod sistema na bazi EPDM/NBR smeša, gde se menja sadržaj punila, vrednosti za CRI rastu, uzorci 42-44.

#### 4.2.2. Energija aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja umreženih materijala

Pri projektovanju sirovinskog sastava, osnovni cilj je da se prilikom procesa umrežavanja dobije određeni stepen umreženosti materijala koji će kasnije biti izložen specifičnim uslovima eksploatacije. Opšta je tendencija da se proizvede umreženi materijal što manje energije aktivacije procesa umrežavanja  $E_u$  i što veće energije aktivacije procesa razmrežavanja  $E_r$ . Pri tome izvesna osnovna mehanička svojstva moraju da budu zadovoljena. Postojanje reometra, kao dela standardne opreme u razvojnim laboratorijama gumarske industrije, omogućava njegovu sasvim novu primenu a to je praćenje nastalih promena u  $E_u$  i  $E_r$  u zavisnosti od projektovanog sastava umrežavajućih sistema [103]. Korišćenjem ove nove, reometarske metode omogućava se da se u industrijskim uslovima izvrši brzo projektovanje sirovinskog sastava u razvoju novih tipova elastomernih materijala.

“Energetska” kompatibilnost umreženih materijala ispitivana je određivanjem kinetičkih činioca procesa umrežavanja i razmrežavanja. Na osnovu podataka iz dveju snimljenih izoterma na Monsanto Rheocheku 100 C i primenom jednačina od (3) do (16) izračunate su energije aktivacije za oba procesa. Rezultati su datu u tablicama 28 i 29. Vrednosti za  $E_u$  i  $E_r$  umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša, kod kojih je odnos sadržaja EPDM/NBR jednak 40/60 a menjan je sadržaj čađi, nisu računane zbog nemogućnosti očitavanja osnovnih veličina koji se koriste pri proračunu, uzorci 42-44.

Tablica 28. Vrednosti za  $E_u$  i  $E_r$  umreženih materijala na bazi čađi i dve vrste kaučuka.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	čađ (phr)	Energija aktivacije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Odnos $E_r/E_u$
			$E_u$	$E_r$	
1	100/0	0	1,7	208	123,58
2	100/0	40	4,0	896,4	224,1
3	100/0	50	48,2	992,1	20,58
4	100/0	60	121,5	376,4	3,11
5	0/100	0	173,5	383	2,21
6	0/100	40	276	339	1,23
7	0/100	50	241	402	1,67
8	0/100	60	289,7	485,2	1,65

Tablica 29. Vrednosti za Eu i Er umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa čađi.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	čađ (phr)	Energija aktivacije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Odnos Er/Eu
			Eu	Er	
29	40/60	50	33,6	389,4	11,6
30	50/50	50	234,2	329	1,4
31	60/40	50	262,6	530,1	2,02

Na osnovu izračunatih podataka u tablicama 28 i 29 može se videti da Eu raste, kod materijala na bazi EPDM kaučuka, sa porastom sadržaja čađi. Vrednosti za Er sa povećavanjem sadržaja čađi prvo rastu i maksimalnu vrednost dostižu kod materijala sa 50 masenih delova čađi i iznosi  $992,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , zatim naglo opada, dok se minimum nalazi kod materijala koji sadrži 60 masenih delova čađi i iznosi  $376,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Odnos Er/Eu je najveći kod materijala koji sadrži 40 masenih delova čađi i iznosi  $224,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Vrednosti za Eu kod umreženih materijala na bazi NBR kaučuka, sa povećavanjem sadržaja čađi, prvo rastu a zatim opadaju. Najveća vrednost se nalazi kod materijala koji sadrži 60 masenih delova čađi, i iznosi  $289,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vrednosti za Er prvo opadaju, zatim rastu, a maksimalna vrednost se nalazi kod materijala koji sadrži 60 masenih delova čađi i iznosi  $485,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Iz opšteg kriterijuma “energetske” kompatibilnosti: što manja energija aktivacije procesa umrežavanja i što veća energija aktivacije procesa razmrežavanja, znači da je vrednost odnosa Er/Eu veća. Tada je energetski najpovoljniji materijal na bazi EPDM kaučuka koji sadrži 40 masenih delova čađi, uzorak 2, i materijal na bazi NBR kaučuka koji sadrži 50 masenih delova čađi, uzorak 7. Poređenja vrednosti Eu pokazuju da su mnogo veće kod materijala na bazi NBR kaučuka nego kod materijala na bazi EPDM kaučuka. Logično, vrednosti za Er su obrnute.

Kod materijala na bazi EPDM/NBR smeša, gde se menja sadržaj kaučuka, vrednosti za Eu rastu sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka i bliže su vrednostima koje se nalaze kod NBR kaučuka. Vrednosti za Er sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka prvo opadaju, zatim rastu, i približne su vrednostima koje su nađene kod materijala na bazi NBR kaučuka. “Energetski” najpovoljniji materijal je pri najvećem odnosu Er/Eu, a

to je materijal EPDM/NBR sa 40/60 masenih delova umrežen sa 50 masenih delova čađi, uzorak 29.

### 4.2.3. Mehanička svojstva umreženih materijala

Vrednosti mehaničkih svojstava umreženih materijala na bazi dve vrste kaučuka i EPDM/NBR smeša date su u tablicama 30-32.

Tablica 30. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka i čađi.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Čađ (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (MPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh <sup>o</sup> A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm <sup>3</sup> )
1	100/0	0	-	-	0,74	185	48	41	194
2	100/0	40	1,18	1,96	2,21	350	58	38	159
3	100/0	50	1,52	2,40	3,04	365	61	38	194
4	100/0	60	1,76	2,75	3,38	395	63	36	214
5	0/100	0	0,64	0,78	0,98	420	48	19	72
6	0/100	40	1,91	3,14	5,15	430	61	16	150
7	0/100	50	2,06	3,92	5,90	455	63	15	187
8	0/100	60	2,5	4,42	6,72	455	66	14	172

Na osnovu vrednosti iz tablica 30-32 za modul 200%, 300% i prekidnu čvrstoću može se videti da one rastu kod uzoraka materijala koji su na bazi EPDM i NBR kaučuka. Sa povećavanjem sadržaja čađi, vrednosti za module i prekidnu čvrstoću su skoro dvostruko veće za umrežene materijale na bazi NBR kaučuka. Kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša, uzorci 29-31, vrednosti za prekidnu čvrstoću opadaju sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka i približne su vrednostima za umrežene materijale na bazi EPDM kaučuka. Umreženi materijali na bazi EPDM/NBR smeša, uzorci 42-44, sa povećavanjem sadržaja čađi imaju približne vrednosti i maksimum se nalazi kod uzorka 43 koji sadrži 70 masenih delova čađi N 990, ali su veće od vrednosti koje se nalaze kod materijala na bazi EPDM/NBR smeša, uzorci 29-31.

Tablica 31. Mehanička svojstva umreženog materijala na bazi EPDM/NBR smeša i čađi.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Čađ (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (MPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh <sup>o</sup> A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm <sup>3</sup> )
29	40/60	50	2,4	-	2,99	260	61	17	212
30	50/50	50	2,45	-	2,85	260	62	18	194
31	60/40	50	-	-	1,66	130	63	19	251

Razlike u vrednostima za prekidnu čvrstoću, koje se zapažaju kod umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka, objašnjavaju se razlikama u strukturi elastomera i stepenom disperzije punila u elastomeru [3, 104]. Različite brzine umrežavanja EPDM i NBR kaučuka su razlog lošijih mehaničkih karakteristika materijala dobijenih na bazi EPDM/NBR smeša. Tvrdoća kod svih ispitivanih uzoraka umreženih materijala raste, bilo da su na bazi pojedinačnih kaučuka ili njihovih smeša. Umreženi materijali na bazi EPDM kaučuka imaju znatno veću odbojnu elastičnost od materijala na bazi NBR kaučuka. Vrednosti za odbojnu elastičnost za materijale na bazi EPDM/NBR smeša, kod kojih je manji sadržaj kaučuka, rastu i odgovaraju vrednostima za materijale na bazi NBR kaučuka. Kod materijala na bazi EPDM/NBR smeša, gde je sadržaj punila manji, vrednosti za odbojnu elastičnost opadaju, ali su još uvek dvostruko više od vrednosti za materijale na bazi EPDM/NBR smeša, gde je manji sadržaj kaučuka, i po svojim vrednostima odgovara vrednostima za materijale na bazi EPDM kaučuka. Vrednosti za habanje materijala na bazi EPDM kaučuka prvo opadaju sa povećavanjem sadržaja punila, minimum se nalazi kod uzorka 2, a zatim rastu. Kod materijala na bazi NBR kaučuka sa povećavanjem sadržaja punila habanje raste, mada je nešto izraženije kod uzoraka na bazi EPDM kaučuka.

Tablica 32. Mehanička svojstva umreženog materijala na bazi EPDM/NBR smeša i čađi.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Čađ (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (MPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh <sup>o</sup> A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm <sup>3</sup> )
42	40/60	60	2,84	-	3,63	260	63	36	-
43	40/60	70	3,14	3,82	4,02	310	64	35	-
44	40/60	80	3,23	-	3,72	240	66	34	-



Tablica 33. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka nakon procesa starenja.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	čađ (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh <sup>°</sup> A)
1	100/0	0	-20,3	-29,7	6
2	100/0	40	-15,9	-30	8
3	100/0	50	-19,5	-20,6	9
4	100/0	60	-18,0	-29,2	9
5	0/100	0	-50	-69	7
6	0/100	40	-54,4	-27,9	3
7	0/100	50	-26,8	-34	7
8	0/100	60	-29,9	31,8	6

Nakon starenja od 168 h na 100°C, a na osnovu podataka unetih u tablicu 33, može se videti da najmanju promenu za prekidnu čvrstoću trpi materijal sa 40 masenih delova čađi, uzorak 2, a materijal sa 50 masenih delova čađi, za prekidno izduženje, kod umreženih materijala na bazi EPDM kaučuka, uzorak 3. U slučaju umreženih materijala koji sadrže NBR kaučuk, najmanje podložan starenju je materijal sa 50 masenih delova čađi, u pogledu prekidne čvrstoće, uzorak 7, i materijal sa 40 masenih delova čađi, u pogledu prekidnog izduženja, uzorak 6. Nađeno je da tvrdoća kod svih ispitivanih materijala raste posle starenja.

Kod materijala na bazi EPDM/NBR smeša, kod kojih je menjan sadržaj kaučuka, najmanju promenu za prekidno čvrstoću, posle starenja, pokazuje materijal kod koga je odnos sadržaja EPDM/NBR jednak 40/60, uzorak 29, i materijal kod koga je odnos sadržaja EPDM/NBR jednak 60/40, za prekidno izduženje, uzorak 31. Za EPDM/NBR smeše, gde je sadržaj kaučuka konstantan sa odnosom 40/60 masenih delova, sa promenom količine punila najmanju promenu pokazuje materijal koji sadrži 70 masenih delova punila za prekidnu čvrstoću, uzorak 43, i materijal koji sadrži 60 masenih delova punila za prekidno izduženje, uzorak 42.

Tablica 34. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša nakon procesa starenja.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	čađ (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh°A)
29	40/60	50	-1,67	-23,8	2
30	50/50	50	-14,1	-42,3	1
31	60/40	50	+18,1	-7,7	1

Tablica 35. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša nakon procesa starenja.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	čađ (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh°A)
42	40/60	60	+13,5	-12,9	1
43	40/60	70	+2,5	-16,1	1
44	40/60	80	+21,2	+10,4	1

Kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša, gde je manji sadržaj kaučuka i kod materijala na bazi dve vrste kaučuka, gde je odnos sadržaja EPDM/NBR stalan i iznosi 40/60 masenih delova, sa porastom sadržaja punila vrednosti prekidne čvrstoće rastu i veće su u odnosu za materijale koji nisu podvrgnuti starenju. Ovo se objašnjava tako što sumpor iz polisulfidnih veza na povišenoj temperaturi omogućava dodatno umrežavanje kaučuka. Tvrdoća kod svih ispitivanih materijala neznatno raste.

### 4.3. Umreženi materijali na bazi prirodnog silicijum dioksida i dve vrste kaučuka

#### 4.3.1. Praćenje procesa umrežavanja

Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka i njihovih EPDM/NBR smeša određivane su pomoću snimljenih krivih na Monsanto reometru tipa Rheochek 100 C na 160°C u toku 24 min. Rezultati ovih istraživanja su dati u tablicama 36-38.

Tablica 36. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka sa tufom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Tuf (phr)	Mh (Nm)	MI (Nm)	$t_{S2}$ (s)	$t_{C90}$ (s)	CRI ( $s^{-1}$ )
9	100/0	40	8,2	1,7	156	720	0,2
10	100/0	50	6,6	1,8	132	864	0,2
11	100/0	60	6,9	2,0	96	966	0,1
12	100/0	80	6,8	2,4	90	888	0,1
13	100/0	100	5,0	2,8	84	1080	0,1
14	0/100	40	9,2	2,3	168	216	2,1
15	0/100	50	8,9	2,0	180	240	1,7
16	0/100	60	8,6	2,6	222	282	1,7
17	0/100	80	9,3	2,9	180	228	2,1
18	0/100	100	10	3,3	168	222	1,9

Iz tablica 36-38 je očigledno da su vrednosti za maksimalni obrtni momenat Mh približno iste za sisteme na bazi samo jednog kaučuka i njihovih EPDM/NBR smeša, dok za sistema na bazi NBR kaučuka su nešto veće. Zapaža se da su minimalni obrtni momenti MI za sisteme na bazi samo jednog kaučuka i na bazi EPDM/NBR smeša približni.

Sa povećavanjem sadržaja punila, kod sistema na bazi EPDM kaučuka vreme početka umrežavanja  $t_{S2}$  se skraćuje, uzorci 9-13, dok kod sistema na bazi NBR kaučuka vreme početka umrežavanja se produžuje, uzorci 14-18. Kod sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka vrednosti za  $t_{S2}$  opadaju i



približno su jednake vrednostima koje se nalaze kod sistema na bazi EPDM kaučuka, uzorci 32-36. Povećavanjem sadržaja punila kod sistema na bazi EPDM/NBR smeša gde je odnos sadržaja EPDM/NBR jednak 50/50 masenih delova, vrednosti za  $t_{S2}$  opadaju i najmanje su u poređenju sa nađenim vrednostima kod ostalih sistema, koji kao punilo sadrže tuf, uzorci 45-49. Skraćjenja vremena početka umrežavanja govore o tome da se “period razlivanja” smeše skraćuje, tj. proces umrežavanja počinje sve ranije. To se može objasniti time da na površini čestice punila ne dolazi do jače adsorpcije ubrzivača, već da sa povećavanjem sadržaja punila dolazi do dezaktivacije adsorpcionih centara [100].

Tablica 37. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa prirodnim silicijum-dioksidom (tufom).

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Tuf (phr)	Mh (Nm)	Ml (Nm)	$t_{S2}$ (s)	$t_{C90}$ (s)	CRI ( $s^{-1}$ )
32	<b>20/80</b>	50	7,3	2,5	156	216	1,7
33	<b>40/60</b>	50	6,1	2,2	132	186	1,9
34	<b>50/50</b>	50	5,9	2,3	126	180	1,9
35	<b>60/40</b>	50	5,4	2,3	108	156	2,1
36	<b>80/20</b>	50	3,7	2,2	84	126	2,4

Tablica 38. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM/NBR smeša prirodnim silicijum-dioksidom (tufom).

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Tuf (phr)	Mh (Nm)	Ml (Nm)	$t_{S2}$ (s)	$t_{C90}$ (s)	CRI ( $s^{-1}$ )
45	50/50	<b>60</b>	6,0	2,0	84	228	0,7
46	50/50	<b>70</b>	7,1	2,2	66	132	1,5
47	50/50	<b>80</b>	6,6	2,5	62	126	1,6
48	50/50	<b>90</b>	6,3	2,4	72	132	1,7
49	50/50	<b>100</b>	7,7	3,1	48	87	2,6

Istovremeno, optimalna vremena umrežavanja  $t_{C90}$  su kraća za sisteme na bazi EPDM/NBR smeša gde se menja sadržaj kaučuka, uzorci 32-36, kao i za sistema na bazi EPDM/NBR kaučuka gde se menja sadržaj punila, uzorci 45-49, u odnosu na sisteme na bazi samo jedne vrste kaučuka, uzorci 9-18. Pri umrežavanju sa sumporom, sredstva za umrežavanje migriraju u NBR fazu, rezultat toga je povećane koncentracije sumpora i ubrzivača u njoj, što smanjuje vrednosti za  $t_{C90}$  u sistemima na bazi EPDM/NBR smeša u poređenju sa sistemima na bazi jedne vrste kaučuka.

Umrežavajućim sistemima na bazi EPDM kaučuka, sa porastom sadržaja punila, vrednosti za  $t_{S2}$  opadaju dok vrednosti za  $t_{C90}$  rastu. Kod sistema na bazi NBR kaučuka vrednosti za  $t_{S2}$  su približno iste kao i vrednosti za  $t_{C90}$ . Vrednosti za  $t_{S2}$  i  $t_{C90}$  opadaju sa povećanjem sadržaja EPDM kaučuka kod sistema na bazi EPDM/NBR smeša. Sistemi na bazi EPDM/NBR smeša, kod kojih se povećava sadržaj punila, vrednosti za  $t_{S2}$  su približno jednake, za razliku od vrednosti za  $t_{C90}$  koje opadaju.

Vrednosti za indeks brzine umrežavanja, CRI su kod sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka su približno iste, stim što su veće kod sistema na bazi NBR kaučuka. Sa porastom sadržaja EPDM kaučuka kod umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša vrednosti za CRI rastu. Ovo važi i za sisteme EPDM/NBR smeša kod kojih se povećava sadržaj punila. Srazmerno tome vrednosti za CRI su veće su u odnosu na sisteme na bazi samo jedne vrste kaučuka.

#### **4.3.2. Energija aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja umreženih materijala**

U razvojnim laboratorijama gumarske industrije kao deo standardne opreme nalazi se reometar kojim se prati proces umrežavanja. Nije još uvek ustaljena praksa da se on iskoristi za određivanje energija aktivacija procesa umrežavanja i razmrežavanja. Razvijanjem ove metode, tzv. reometarske metode, za određivanje  $E_u$  i  $E_r$ , stvaraju se uslovi za brzo projektovanje sirovinskog sastava za dobijanje novih tipova elastomernih materijala, u industrijskim uslovima. Vrednosti za  $E_u$  i  $E_r$  ispitivanih umrežavajućih sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka i njihovih EPDM/NBR smeša date su u tablicama 39-41.

Tablica 39. Vrednosti za Eu i Er umreženih materijala na bazi tufa i dve vrste kaučuka.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	tuf (phr)	Energija aktivacije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Odnos Er/Eu
			Eu	Er	
9	100/0	40	15,1	202,0	13,4
10	100/0	50	37,8	308,0	8,15
11*	100/0	60	159,7	-	-
12	100/0	80	25,3	201,0	7,94
13	100/0	100	6,8	133,0	19,6
14	0/100	40	149,0	181,0	1,21
15	0/100	50	133,0	280,0	2,11
16	0/100	60	89,6	124,0	1,39
17	0/100	80	3,3	286,0	8,66
18	0/100	100	15,4	672,0	4,36

\*Kod uzorka 11 ne postoji razmrežavanje.

Na osnovu vrednosti iz tablica 39-41 vidi se da Eu raste sa povećavanjem sadržaja punila kod umreženog materijala na bazi EPDM kaučuka. Maksimalna vrednost od  $159,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  nalazi se kod uzorka 11 koji sadrži 60 masenih delova punila, zatim vrednosti za Eu opadaju. Minimalnu vrednost od  $6,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ima uzorak 13 koji sadrži 100 masenih delova punila. Kod materijala na bazi NBR kaučuka vrednosti za Eu opadaju sa povećavanjem sadržaja punila. Minimalna vrednost od  $3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  je izračunata kod uzorka 17 koji sadrži 80 masenih delova punila. Maksimalnu vrednost od  $149 \text{ kJ mol}^{-1}$  ima uzorak 14 koji sadrži 40 masenih delova punila.

Za materijale na bazi EPDM kaučuka vrednosti za Er, u početku rastu sa porastom masenog udela punila a zatim opadaju. Maksimalna vrednost od  $308 \text{ kJ mol}^{-1}$  je kod uzorka 10 koji sadrži 50 masenih delova punila, dok je minimalna vrednosti od  $133,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  izračunata za uzorak 13 koji sadrži 100 masenih delova punila. Upravo, kod uzorka 13 odnos Er/Eu je najveći i iznosi 19,6. Kod materijala na bazi NBR kaučuka vrednosti za Er u početku rastu sa porastom sadržaja punila, zatim opadaju i ponovo rastu. Maksimalna vrednost od  $286,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  dostiže se kod uzorka 17 koji sadrži 80 masenih delova punila.

Shodno kriterijumu "energetske" kompatibilnosti: što manja energija aktivacije procesa umrežavanja a što veća energija aktivacije procesa razmrežavanja i što veći od-

nos Er/Eu, može se istaći da je najpovoljniji elastomer sa 100 masenih delova tufa kod EPDM kaučuka i elastomer koji sadrži 80 masenih delova tufa kod NBR kaučuka.

Tablica 40. Vrednosti za Eu i Er umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa tufom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	tuf (phr)	Energija aktivacije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Odnos Er/Eu
			Eu	Er	
32	<b>20/80</b>	50	364,8	486,8	1,33
33	<b>40/60</b>	50	249,4	265,1	1,06
34	<b>50/50</b>	50	22,1	189,6	8,58
35	<b>60/40</b>	50	68,8	111,9	1,62
36	<b>80/20</b>	50	352,0	645,6	1,82

Tablica 41. Vrednosti za Eu i Er umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa tufom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	tuf (phr)	Energija aktivacije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Odnos Er/Eu
			Eu	Er	
45	50/50	<b>60</b>	135,4	316,4	2,33
46	50/50	<b>70</b>	114,4	199,7	1,74
47	50/50	<b>80</b>	28,5	111,7	3,91
48	50/50	<b>90</b>	26,6	279,0	10,73
49	50/50	<b>100</b>	39,9	114,0	2,86

Vrednosti Eu za uzorke 32-36 na bazi EPDM/NBR smeša, gde je manjan odnos sadržaja EPDM/NBR, opadaju sa porastom sadržaja EPDM kaučuka. Najmanja vrednost od  $22,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  za Eu nađena je kod uzorka 34 koji sadrži 50 masenih delova i EPDM i NBR kaučuka, a potom vrednosti za Eu naglo rastu. Vrednosti Eu opadaju za uzorke 45-49 za elastomere na bazi EPDM/NBR smeša gde se menja sadržaj punila a održava stalan odnos kaučuka. i minimalnu vrednost od  $26,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  pokazuje materijal koji sadrži 90 masenih delova tufa, uzorak 48.

Sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka vrednosti za Er opadaju i minimalnu vrednosti od  $111,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  pokazuje uzorak 35, kod koga je odnos količina

EPDM/NBR jednak 60/40, a zatim naglo raste i maksimalna vrednost se nalazi kod uzorka 36 gde je odnos EPDM/NBR=80/20. Kod uzoraka gde se menja sadržaj punila a odnos EPDM/NBR je konstantan, vrednosti za Er opadaju i minimalna od 111,7 kJ mol<sup>-1</sup> je nađena kod uzorka 47 koji sadrži 80 masenih delova tufa, zatim rastu i ponovo opadaju. Vrednost 8,58 odnosa Er/Eu, je najveća za uzorak 34 na bazi EPDM/NBR smeša, gde se menja sadržaj kaučuka. Kod materijala gde se odnos sadržaja EPDM/NBR održava konstantnim a menja udeo punila odnos Er/Eu od 10,73 kJ mol<sup>-1</sup> je najveći kod uzorka 48 koji sadrži 90 masenih delova tufa. To dalje znači da su ti uzorci “energetski” najpovoljniji.

### 4.3.3. Mehanička svojstva umreženih materijala

Vrednosti mehaničkih svojstava ispitivanih umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka kao i materijala na bazi EPDM/NBR smeša date su u tablicama 42-44.

Tablica 42. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka sa tufom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Tuf (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (MPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh <sup>°</sup> A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm <sup>3</sup> )
9	100/0	40	1,96	2,21	3,04	520	61	38	210
10	100/0	50	1,72	1,91	3,78	770	61	39	232
11	100/0	60	1,81	2,02	5,2	870	63	36	252
12	100/0	80	2,15	2,45	3,92	870	66	34	402
13	100/0	100	1,58	1,76	1,86	400	69	30	395
14	0/100	40	1,81	2,21	3,43	610	60	36	290
15	0/100	50	2,01	2,35	3,54	570	63	32	265
16	0/100	60	2,10	2,40	3,72	750	65	32	318
17	0/100	80	2,45	2,85	4,66	820	69	30	408
18	0/100	100	2,79	3,14	4,91	810	74	26	334

Na osnovu vrednosti iz tablica 42-44 vidi se da kod elastomera na bazi i EPDM i NBR kaučuka, sa porastom sadržaja punila vrednosti za module 200% i 300% monotono rastu. Vrednosti za prekidnu čvrstoću kod materijala na bazi EPDM kaučuka rastu sa porastom sadržaja punila i dostižu maksimum od 5,2 MPa kod uzorka 11 koji

sadrži 60 masenih delova tufa. Daljim porastom sadržaja punila vrednosti za prekidnu čvrstoću opadaju. Uzorak 11 koji ima optimalni sadržaj tufa. Kod materijala na bazi NBR kaučuka vrednosti za prekidnu čvrstoću rastu sa povećavanjem sadržaja tufa. Vrednosti za module 200% i 300% opadaju sa porastom sadržaja EPDM kaučuka kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša. Nasuprot tome, vrednosti za prekidnu čvrstoću pokazuju skokovite promene. Maksimalna vrednost za prekidnu čvrstoću nalazi se kod materijala sa odnosom sadržaja EPDM/NBR koji je jednak 20/80 i iznosi 3,63 MPa. Vrednosti za module 200% i 300% rastu kod materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa porastom sadržaja tufa, dok su vrednosti za prekidnu čvrstoću približno iste, ali su skoro upola niže od vrednosti koje se nalaze kod materijala na bazi NBR kaučuka.

Tablica 43. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa tufom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Tuf (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (Mpa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh°A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm <sup>3</sup> )
32	<b>20/80</b>	50	1,81	2,11	3,63	680	61	27	219
33	<b>40/60</b>	50	1,56	1,66	1,76	370	59	33	247
34	<b>50/50</b>	50	1,37	1,72	2,01	450	58	34	246
35	<b>60/40</b>	50	1,10	1,27	1,27	280	56	37	259
36	<b>80/20</b>	50	0,88	0,88	0,88	470	54	40	129

Nastale razlike, kod umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka, u vrednostima za prekidnu čvrstoću objašnjavaju se razlikom u strukturi kaučuka, stepenom disperzije punila u kaučuku i aktivnošću punila [3, 104, 105]. EPDM i NBR kaučuci imaju različite brzine umrežavanja, što se odražava na mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša.

Prekidno izduženje predstavlja meru elastičnosti umreženih materijala, zapravo elastičnost je veća ukoliko je sadržaj kaučuka veći. Povećavanjem sadržaja punila u polimernoj matrici stvaraju se čvrsti segmenti, koji povećavaju čvrstoću umreženog materijala a elastičnost se tada smanjuje. Sa porastom sadržaja punila kod materijala na bazi EPDM kaučuka prekidno izduženje u početku raste a zatim se smanjuje, dok kod materijala na bazi NBR kaučuka prvo se smanjuje a zatim raste.

Tablica 44. Mehanička svojstva umreženog materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa tu-  
fom.

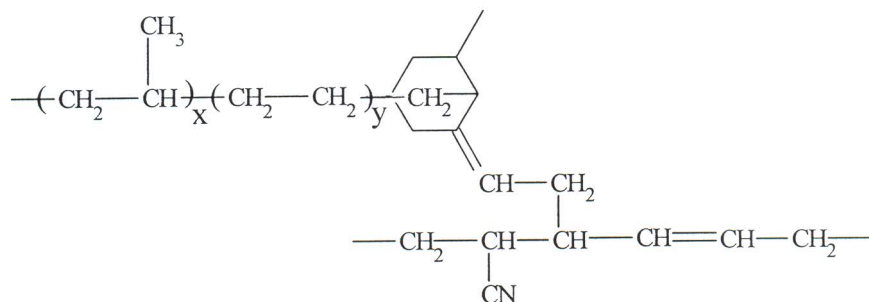
Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Tuf (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (MPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh <sup>o</sup> A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm <sup>3</sup> )
45	50/50	<b>60</b>	1,27	1,86	2,01	390	60	46	-
46	50/50	<b>70</b>	1,76	1,91	1,91	230	62	44	-
47	50/50	<b>80</b>	1,91	2,01	2,01	300	63	43	-
48	50/50	<b>90</b>	2,06	2,06	2,06	250	66	40	-
49	50/50	<b>100</b>	2,15	2,15	2,15	250	72	38	-

Kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša vrednosti za prekidno izduženje pokazuju skokovite promene, uzorci 32-36 i 45-49. Kod umreženih materijala na bazi EPDM ili NBR kaučuka tvrdoća raste sa porastom sadržaja punila, uzorci 9-18, slično je i za materijale na bazi EPDM/NBR smeša, uzorci 45-49. Umreženim materijalima na bazi EPDM/NBR smeša sa porastom sadržaja EPDM kaučuka tvrdoća opada, uzorci 32-36. Vrednosti za odbojnu elastičnost opadaju sa porastom sadržaja punila za umrežene materijale na bazi EPDM kaučuka; ova zavisnost vredi i za materijale na bazi NBR kaučuka. Kod materijala na bazi EPDM/NBR smeša, gde se povećava sadržaj punila, vrednosti za odbojnu elastičnost opadaju, ali su veće nego kod drugih ispitivanih materijala. Za materijale na bazi EPDM/NBR smeša, sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka, vrednosti za odbojnu elastičnost rastu. Bolju otpornost prema habanju pokazuju materijali na bazi EPDM/NBR smeša u odnosu na materijale koji su na bazi EPDM ili NBR kaučuka.

Pogoršanje mehaničkih svojstava umreženih EPDM/NBR smeša, u odnosu na materijale na bazi samo jedne vrste kaučuka, objašnjava se njihovim različitim brzinama umrežavanja i nastalim različitim strukturama umreženih materijala. NBR kaučuk se brže umrežava od EPDM kaučuka, te na taj način odvlači sredstva za umrežavanje iz reakcionog sistema pre nego što se završi kompletno umrežavanje EPDM kaučuka. Stoga u umreženom materijalu nastaju mesta sa većom ili manjom gustinom umreženja, što se odražava na pogoršanje mehaničkih svojstava. Nepotpuno umreženi delovi biće

meki i favorizovaće hemijsku i termičku degradaciju kao i proces bubrenja. U delovima gde se dogodilo prekomerno umrežavanje dolazi do porasta tvrdoće [29].

Poboljšavanje određenih mehaničkih karakteristika kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeše, gde je sadržaj EPDM/NBR jednak 20/80, radi se o uzorku 32, objašnjava se pojavom da kaučuci formiraju hemijske veze između nastalih faza. Pored sulfidnih veza stvaraju se ugljenik-ugljenik veze između lanaca EPDM i NBR kaučuka, odnosno dolazi do koumrežavanja na granici faza:



Proces starenja ispitivanih uzoraka određivan je Geerovom metodom u trajanju 50 h na 100°C. Proces je nepovratan. Prekidna čvrstoća se smanjuje a promene su veće što je proces starenja duži. Kod pojedinih uzoraka prekidna čvrstoća raste i nakon starenja, što je posledica daljeg procesa umrežavanja. Utvrđeno je da sumpor iz polisulfidnih -C-S<sub>x</sub>-C- veza dovodi do daljeg umrežavanja [98]. Smanjenje vrednosti za prekidno izduženje se objašnjava procesom razgradnje umreženih materijala, odnosno smanjenjem molekulske mase polimera zbog kidanja osnovnih lanaca, čime se elastičnost gume smanjuje [100]. Tvrdoća gume tokom procesa starenja raste.

Mehanička svojstva umreženih materijala nakon starenja data su u tablicama 45-47. Rezultati eksperimenta se izražavaju u procentima u odnosu na izmerene vrednosti pre starenja, dok se promena tvrdoće daje u Shoreovim jedinicama.

Nakon starenja u trajanju od 50 h na 100°C, iz tablica 45-47 je očigledno da najmanju promenu prekidne čvrstoće trpi uzorak 9 sa 40 masenih delova punila za prekidnu čvrstoću, i uzorak 13 sa 100 masenih delova punila za prekidno izduženje, kod umreženih materijala na bazi EPDM kaučuka. Od umreženih materijala, koji sadrže NBR kaučuk, najmanje podložan starenju je uzorak 16 sa 60 masenih delova punila za prekidnu čvrstoću i uzorak 17 sa 80 masenih delova tufa za prekidno izduženje. Tvrdoća kod svih ispitivanih materijala raste posle starenja.



Tablica 45. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka sa tufom nakon procesa starenja.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Tuf (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh°A)
9	100/0	40	0	-40,4	3
10	100/0	50	-30	-44,5	0
11	100/0	60	-29	-35,6	2
12	100/0	80	-5	-45,9	0
13	100/0	100	+68	-10,0	3
14	0/100	40	-8,7	-19,6	1
15	0/100	50	+6,3	-17,5	1
16	0/100	60	-5,1	-24,0	1
17	0/100	80	-5,4	-13,4	2
18	0/100	100	-12,2	-45,6	1

Kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša kod kojih je manjan sadržaj kaučuka, najmanju promenu posle starenja pokazuje uzorak 34 kod koga je odnos sadržaja EPDM/NBR jednak 50/50 i koji sadrži 50 masenih delova tufa. Promena tvrdoće kod svih uzoraka je nevelika. Kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša kod kojih je manjan sadržaj punila, najmanje promene posle starenja pokazuju uzorci 45 i 46 koji sadrže 60 odnosno 70 masenih delova tufa.

Tablica 46. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa tufom nakon procesa starenja.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Tuf (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh°A)
32	<b>20/80</b>	50	-46	-75	2
33	<b>40/60</b>	50	-11,4	-46,4	1
34	<b>50/50</b>	50	-7,5	-22,4	1
35	<b>60/40</b>	50	-7,8	-50	0
36	<b>80/20</b>	50	-11,3	+6,3	0

Tablica 47. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa tufom nakon procesa starenja.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	tuf (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh°A)
45	50/50	<b>60</b>	+7	-30,7	1
46	50/50	<b>70</b>	+18	0	2
47	50/50	<b>80</b>	+36	-16,6	3
48	50/50	<b>90</b>	+33	-44	5
49	50/50	<b>100</b>	+36	-52	2

Iz tablica 45-47 vidi se da kod pojedinih umreženih materijala, posle starenja, dolazi do povećavanja vrednosti za prekidnu čvrstoću ili prekidno izduženje. Kod materijala na bazi EPDM/NBR smeša, gde je odnos sadržaja EPDM/NBR jednak 50/50 a manjan je sadržaj punila, promene u prekidnoj čvrstoći imaju pozitivan predznak. Jedna od posledica starenja je da dolazi do strukturnih promena u samom umreženom materijalu, tj. do raskidanja lanaca makromolekula i umrežavanja. Termička oksidacija, odnosno postojanost pojedinih kaučuka, zavisi od sastava i strukture molekula, što određuje reaktivnost kaučuka prema dejstvu kiseonika. To znači da nezasićeni glavni lanac makromolekula reaguje sa molekulskim kiseonikom, drugim rečima oksidacioni proces će se biti lakše odvijati. Dvostruke veze u bočnim grupama EPDM kaučuka su manje podložne reakciji sa kiseonikom. Reakciona sposobnost polarnih kaučuka, kao što je NBR kaučuk, zavisi od prisutnosti elektrofilnih atoma ili grupa koje menjaju hemijsko ponašanje  $\pi$ -elektrona dvostruke veze [106].

U procesu starenja kaučuka postoje dva paralelna procesa. Prvi, čisto termička razgradnja vodi opadanju gustine umreženosti materijala. Drugi, proces termooksidacione razgradnje, u konkretnom slučaju NBR kaučuka, znači da oksidaciona razgradnja lanaca makromolekula biva nadmašena reakcijama umrežavanja, što povećava prekidnu čvrstoću i tvrdoću materijala [107]. Dokazano je da se proces umrežavanja događa putem hemijskih reakcija koje vode poprečnom povezivanju susednih molekula. Mehanizam reakcije je između slobodnih radikala, koji nastaju kidanjem lanaca i odvajanjem vodonika, ili reakcijom sa kiseonikom ili ozonom. Mehanizam oksidacije zavisi od

početnog energetskog izvora (toplotni, svetlosni ili mehanički). Termička oksidacija se dešava na temperaturi okoline za nezasićene kaučuke, dok su za manje reaktivne zasićene kaučuke potrebne znatno više temperature, čak iznad 200°C. Najreaktivnija mesta za nukleofilni napad kiseonika su tercijarni vodonikovi atomi kod zasićenih kaučuka, odnosno metilenske grupe u  $\alpha$ -položaju prema dvostrukoj vezi kod nezasićenih kaučuka [99].

#### 4.4. Umreženi materijali na bazi taložnog silicijum-dioksida i dve vrste kaučuka

##### 4.4.1. Praćenje procesa umrežavanja

Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka i njihovih EPDM/NBR smeša određivane su korišćenjem krivih koje su snimljene na Monsanto Rheocheck-u 100 C na 160°C u toku 24 min. Rezultati su dati u tablicama 48-50.

Tablica 48. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka sa taložnim silicijum-dioksidom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Mh (Nm)	MI (Nm)	$t_{S2}$ (s)	$t_{C90}$ (s)	CRI ( $s^{-1}$ )
19	100/0	40	5,87	2,32	162	1122	0,1
20	100/0	50	6,65	2,88	96	1212	0,1
21	100/0	60	7,91	4,01	108	1210	0,1
22	100/0	80	10,16	8,47	144	1128	0,1
23	100/0	100	-	-	-	-	-
24	0/100	40	7,34	1,81	234	284	2
25	0/100	50	7,80	2,48	240	288	2,1
26	0/100	60	8,20	3,20	222	276	1,9
27	0/100	80	8,50	4,15	206	260	1,9
28	0/100	100	9,72	7,45	204	264	1,7

Tablica 49. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Mh (Nm)	MI (Nm)	$t_{S2}$ (s)	$t_{C90}$ (s)	CRI ( $s^{-1}$ )
37	<b>20/80</b>	50	8,90	4,70	156	204	2,1
38	<b>40/60</b>	50	7,0	3,70	144	181	2,7
39	<b>50/50</b>	50	7,50	4,70	132	174	2,4
40	<b>60/40</b>	50	6,30	4,40	126	172	2,2
41	<b>80/20</b>	50	6,30	4,40	96	456	0,3

Tablica 50. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Mh (Nm)	MI (Nm)	$t_{S2}$ (s)	$t_{C90}$ (s)	CRI ( $s^{-1}$ )
50	40/60	<b>60</b>	7,91	4,90	78	115	2,7
51	40/60	<b>70</b>	9,70	7,20	79	127	2,1
52	40/60	<b>80</b>	10,90	9,20	84	176	1,1
53	40/60	<b>90</b>	12,02	10,47	179	227	2,1
54	40/60	<b>100</b>	15,05	13,58	135	1316	0,1

Iz tablica 48-50 se vidi da vrednosti Mh rastu sa porastom sadržaja punila kod umrežavajućih sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka. Vrednosti Mh za sistema na bazi EPDM/NBR smeša opadaju, gde se menja sadržaj kaučuka. Kod uzoraka EPDM/NBR smeša gde je sadržaj kaučuka konstantan, EPDM/NBR=40/60 masenih delova, sa porastom sadržaja punila Mh vrednosti rastu.

Sa porastom sadržaja punila, vrednosti MI rastu kod umrežavajućih sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka. Kod sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka vrednosti za MI se malo menjaju. Uzorcima EPDM/NBR smeša, gde je odnos EPDM/NBR jednak 40/60 masenih delova, sa porastom sadržaja punila vrednosti MI rastu.

Vremena početka vulkanizacije  $t_{S2}$  kod uzoraka na bazi EPDM kaučuka su u intervalu od 96 do 167 s. Uzorci na bazi NBR kaučuka imaju vrednosti u intervalu od 204

do 234 s ali su gotovo dvostruko veće od vrednosti za EPDM kaučuke. Umrežavajući sistemi na bazi EPDM/NBR smeša pokazuju da vrednosti za  $t_{S2}$  opadaju sa povećanjem sadržaja EPDM kaučuka, što je razlika od sistema na bazi EPDM/NBR smeša gde sa porastom sadržaja punila one rastu.

Vrednosti  $t_{C90}$  se malo menjaju kod sistema na bazi EPDM kaučuka sa povećavanjem sadržaja punila i u intervalu su od 1122 do 1212 s i u odnosu na sve ostale ispitivane umrežavajuće sisteme su najveće. To su uzorci 24-28, 37-41 i 50-54. Kod sistema na bazi NBR kaučuka sa povećavanjem sadržaja punila  $t_{C90}$  se opet malo menjaju i u intervalu su vrednosti od 260 do 288 s.

Optimalna vremena vulkanizacije  $t_{C90}$  se skraćuju kod sistema na bazi EPDM/NBR smeša, gde je manji sadržaj kaučuka, u odnosu na vrednosti  $t_{C90}$  za sisteme na bazi EPDM i NBR kaučuka. Za EPDM/NBR smeše, gde je povećavan sadržaj punila, vrednosti  $t_{C90}$  rastu. Sve EPDM/NBR smeše imaju kraća optimalna vremena vulkanizacije nego uzorci na bazi EPDM i NBR kaučuka, izuzetak čini uzorak 54. To se objašnjava migracijom supstanci za umrežavanje u NBR fazu, tj. povećanje koncentracije sumpora i ubrzivača uzrokuje smanjenje vrednosti za  $t_{C90}$ .

Vrednosti za CRI su kod uzoraka na bazi EPDM kaučuka približno iste, što važi i za uzorke na bazi NBR kaučuka s tim da su one dvostruko veće. Vrednosti za CRI kod sistema na bazi EPDM/NBR smeše, kod kojih je manji sadržaj kaučuka i punila, su približne vrednostima koje su nađene za sistema na bazi NBR kaučuka.

#### **4.4.2. Energija aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja umreženih materijala**

U razvojnim laboratorijama industrije polimernih materijala deo standardne opreme je reometar kojim se prati proces umrežavanja elastomera. Još uvek nije ustaljena praksa da se on koristi za određivanje energija aktivacija procesa umrežavanja i razmrežavanja. Razvijanjem ove metode, tzv. reometarske metode za određivanje  $E_u$  i  $E_r$ , omogućeno je brže projektovanje sirovinskog sastava u industrijskim uslovima, sa ciljem dobijanja novih i boljih elastomernih materijala. Stalni je cilj da se sintetišu ma-

terijali koji će imati malu  $E_u$  i veliku  $E_r$ , uz uslov da određena mehanička svojstva budu zadovoljena [103].

“Energetska” kompatibilnost ispitivanih smesa je praćena preko kinetičkih veličina koje su određene na osnovu krivih snimljenih pomoću Monsanto Rheoček 100 C aparata. Primenom jednačina (9) do (16) izračunate su aktivacione energije umrežavanja i razmrežavanja. U tablicama 51-53 uneti su rezultati za  $E_u$  i  $E_r$  ispitivanih umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka kao i njihovih EPDM/NBR smeša.

Tablica 51. Vrednosti za  $E_u$  i  $E_r$  umreženih materijala na bazi taložnog silicijum-dioksida i dve vrste kaučuka.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Energija aktivacije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Odnos $E_r/E_u$
			$E_u$	$E_r$	
19*	100/0	40	71,9	-	-
20*	100/0	50	57,4	-	-
21	100/0	60	53,4	135,5	2,54
22	100/0	80	92,3	255,9	2,77
23**	100/0	100	-	-	-
24	0/100	40	93,4	113,4	1,27
25	0/100	50	26,9	411,3	15,29
26	0/100	60	88,3	140	1,59
27**	0/100	80	-	-	-
28**	0/100	100	-	-	-

\*Kod uzorka 19 i 20 ne postoji razmrežavanje; \*\*nemoguće izračunavanje.

Tablica 52. Vrednosti za  $E_u$  i  $E_r$  umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Energija aktivacije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Odnos $E_r/E_u$
			$E_u$	$E_r$	
37	<b>20/80</b>	50	68	185,6	2,73
38	<b>40/60</b>	50	35,4	297,5	8,40
39	<b>50/50</b>	50	39,3	206,8	5,26
40	<b>60/40</b>	50	85,1	267,5	3,14
41*	<b>80/20</b>	50	45,1	-	-

\*Kod uzorka 41 ne postoji razmrežavanje

Na osnovu vrednosti iz tablica 51-53 jasno se vidi da vrednosti za Eu opadaju sa povećanjem sadržaja punila kod umreženih materijala na bazi EPDM kaučuka. Minimalna vrednost za Eu od  $53,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  se nalazi kod uzorka 21 koji sadrži 60 masenih delova SIL-1. Nadalje vrednosti za Eu rastu i maksimalna vrednost od  $92,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  dostiže se kod uzorka 22 koji sadrži 80 masenih delova SIL-1. Nemogućnost očitavanja potrebnih podataka za uzorak 23, koji sadrži 100 masenih delova SIL-1, energije aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja nisu izračunate.

Kod materijala na bazi NBR kaučuka vrednosti za Eu sa povećanjem sadržaja punila prvo opadaju a posle rastu. Minimalna vrednost za Eu od  $26,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  se nalazi kod uzorka 25 koji sadrži 50 masenih delova SIL-1. Maksimalna vrednosti  $93,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  za Eu se nalazi kod uzorka 24 koji sadrži 40 masenih delova SIL-1. Što se tiče vrednosti za Er, one rastu, za materijale na bazi EPDM kaučuka, i maksimalna vrednost od  $255,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  dostiže se kod uzorka 22 koji sadrži 80 masenih delova SIL-1. Upravo, količnik Er/Eu je najveći kod uzorka 22 i iznosi 2,77. Vrednosti za Er, kod smesa na bazi NBR kaučuka prvo rastu, maksimalna od  $411,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  je kod uzorka 25 koji sadrži 50 masenih delova SIL-1, zatim opadaju i minimalna od  $118,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  je kod uzorka 24 koji sadrži 40 masenih delova SIL-1. Odnos Er/Eu je najveći kod uzorka 25 i iznosi 15,29.

Tablica 53. Vrednosti za Eu i Er umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Energija aktivacije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Odnos Er/Eu
			Eu	Er	
50	40/60	<b>60</b>	1,2	111,8	93,16
51	40/60	<b>70</b>	49	172,7	3,52
52	40/60	<b>80</b>	90,2	355,6	3,94
53	40/60	<b>90</b>	8,1	667,2	82,37
54	40/60	<b>100</b>	47,1	67,7	1,43

Polazeći od kriterijum “energetske” kompatibilnosti: što manja energija aktivacije procesa umrežavanja a što veća energija aktivacije procesa razmrežavanja, to veći odnos Er/Eu, može da se tvrdi da je kod materijala na bazi EPDM kaučuka energetska najpovoljnija smeša uzorka 22 sa 80 masenih delova SIL-1 i uzorak 20 koji sadrži 50

masenih delova SIL-1 a kod kog ne postoji proces razmrežavanja. Kod materijala na bazi NBR kaučuka uzorak 25 koji sadrži 50 masenih delova SIL-1, takođe ispunjava taj kriterijum.

Kod EPDM/NBR smeša, gde je sadržaj punila konstantan a odnos sadržaja EPDM/NBR je menjan, vrednosti za  $E_u$  prvo opadaju i minimalna  $35,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  je kod uzorka 38 gde je odnos sadržaja EPDM/NBR jednak 40/60, zatim raste i maksimalna  $85,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  je kod uzorka 40 gde je odnos sadržaja EPDM/NBR jednak 60/40, i na kraju opada. Kod EPDM/NBR smeša, gde se menja sadržaj punila a konstantan je sadržaj EPDM/NBR u iznosu 40/60 masenih delova, vrednosti za  $E_u$  prolaze kroz maksimum kod uzorka 52 sa 80 masenih delova SIL-1 sa vrednošću od  $90,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , posle toga opadaju i na kraju rastu. Najmanja vrednost je  $1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  kod uzorka 50 koji sadrži 60 masenih delova SIL-1. Vrednosti za  $E_r$  sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka prvo rastu, dostižući maksimalnu vrednost od  $297,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  kod uzorka 38, gde je sadržaj EPDM/NBR jednak 40/60 masenih delova, zatim opadaju, pa zatim opet rastu. Kod uzoraka, gde se menja sadržaj punila a sadržaj EPDM/NBR je konstantan, vrednosti za  $E_r$  rastu do uzorka 53 koji sadrži 90 masenih delova SIL-1, sa maksimalnom vrednošću od  $667,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a zatim naglo padaju.

Odnos  $E_r/E_u$  od 8,4 za EPDM/NBR smeše najveći je kod uzorka 38, gde je sadržaj punila konstantan a sadržaj EPDM/NBR jednak 40/60. Kod uzoraka gde se menja sadržaj punila, odnos  $E_r/E_u$  od  $93,16 \text{ kJ mol}^{-1}$  se nalazi kod uzoraka 50 koji sadrži 60 masenih delova punila, što znači da je taj uzorak uslovno energetski najpovoljniji.

#### **4.4.3. Mehanička svojstva umreženih materijala**

Vrednosti mehaničkih svojstava za umrežene materijale - na bazi EPDM i NBR kaučuka i njihovih EPDM/NBR smeša - date su u tablicama 54-56. Iz tablica se može videti da vrednosti za module 200% i 300% rastu sa povećavanjem sadržaja punila za materijale na bazi EPDM i NBR kaučuka. Vrednosti za prekidnu čvrstoću rastu kod materijala na bazi EPDM kaučuka. Maksimalna vrednost od  $7,8 \text{ MPa}$  se dostiže kod uzorka 21 koji sadrži 50 masenih delova SIL-1, što znači da uzorak ima optimalni sadržaj punila. Daljim povećavanjem sadržaja punila vrednosti za prekidnu čvrstoću naglo opadaju. Kod umreženih materijala na bazi NBR kaučuka vrednosti za prekidnu



čvrstoću prvo rastu sa porastom sadržaja punila. Maksimalna vrednost od 16,2 MPa je kod uzorka 25 koji sadrži 50 masenih delova SIL-1. Posle toga vrednosti za prekidnu čvrstoću padaju, pa ponovo rastu, ali su približno 2-3 puta veće u odnosu na uzorke na bazi EPDM kaučuka.

Tablica 54. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka sa taložnim silicijum-dioksidom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (MPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh <sup>°</sup> A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm <sup>3</sup> )
19	100/0	40	1,67	1,81	2,6	830	66	27	235
20	100/0	50	1,86	1,96	3,04	850	74	26	265
21	100/0	60	2,35	2,64	7,85	880	80	26	237
22	100/0	80	2,94	3,28	4,81	560	87	22	138
23	100/0	100	4,02	4,02	4,02	520	91	21	271
24	0/100	40	1,57	1,86	10,1	930	65	31	208
25	0/100	50	1,96	2,35	16,2	940	69	29	193
26	0/100	60	2,16	2,65	12,9	930	75	27	162
27	0/100	80	2,89	3,73	12,3	830	84	23	191
28	0/100	100	4,90	6,97	14,7	720	92	21	194

Nastale razlike, kod umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka, u vrednostima za prekidnu čvrstoću objašnjavaju se strukturnim razlikama kaučuka, stepenom disperzije punila u kaučuku i aktivnošću punila [3, 104, 105]. Maksimalna vrednost za ovu karakteristiku se nalazi kod onog uzorka gde je optimalno punjenje i ako su svi aglomerati punila dispergovani do agregata. Postoji više modela kojima se pokušava objasniti fenomen optimalne količine punila, koja daje maksimalno ojačanje materijala stvaranjem različitih struktura. Prema Vigandu, pri optimalnom sadržaju punila, formira se, u materijalu, diskretna faza kaučuka koja nije kontinualna, i koja solvatizuje čestice punila stvarajući komplekse kaučuk-punilo. Nastajanjem ovakvih, “pseudohomogenih”, struktura povećava se jačina interakcija u sistemu koje ojačavaju umreženi sistem. Daljim uvećavanjem sadržaja punila mehanička čvrstoća umreženog materijala opada. Prema ovoj teoriji sa “viškom” punila nastaju agregati kojima se umanjuje mehanička čvrstoća, to jest, stvaraju se oslabljene oblasti u polimeru koja su inicijalna mesta za početak razaranja materijala [10].

Prema Dogatkinu pri optimalnom punjenju aktivno punilo (posebno čađ) stvara “pseudo mrežu” čestica punila koja paralelno sa kovalentnom mrežom kaučuka prožima ceo umreženi materijal. Ojačavanje se javlja kao posledica zbirnog dejstva ove dve mreže. Opadanje vrednosti za čvrstoću se i po ovom modelu tumači stvaranjem aglomerata [108].

Treći model ojačavanja umreženog materijala zasniva se na promeni prenaprežanja na krajevima mikropukotina unutar materijala i relaksacionim procesima. U tom slučaju naprežanje se preraspodeljuje na više segmenata u strukturi materijala, čime se smanjuje mogućnost prenaprežanja. Lanci kaučuka se fizičkim interakcijama vezuju za površinu punila. Kada naprežanje u elementu zapremine, koji obuhvata nekoliko segmenata mreže, pređe kritičnu vrednost, umesto kidanja mreže dolazi do odvajanja od površine punila ili klizanja segmenata po njoj u najpovoljniji položaj. Na taj način punioci “amortizuju” preopterećenje u materijalu. Budući da EPDM i NBR kaučuk imaju različite brzine umrežavanja, za posledicu se imaju lošija mehanička svojstva materijala na bazi EPDM/NBR smeša.

Prekidno izduženje kod uzoraka na bazi EPDM kaučuka raste, maksimalna vrednost od 880% se dostiže kod uzorka 21 koji sadrži 60 masenih delova SIL-1, a zatim se smanjuje. Kod uzoraka na bazi NBR kaučuka vrednosti za prekidno izduženje rastu i maksimalnu vrednost od 940% dostiže kod uzorka 25 koji sadrži 50 masenih delova SIL-1, a zatim daljim povećavanjem sadržaja punila prekidno izduženje se smanjuje.

Tablica 55. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (MPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh <sup>o</sup> A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm <sup>3</sup> )
37	20/80	50	2,11	3,43	11,1	850	71	24	184
38	40/60	50	2,65	3,53	7,88	680	73	31	226
39	50/50	50	2,94	3,92	5,7	510	74	34	328
40	60/40	50	3,34	3,83	4,02	305	75	37	367
41	80/20	50	2,84	2,84	2,84	150	75	41	235

Tablica 56. Mehanička svojstva umreženog materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (MPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh <sup>o</sup> A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm <sup>3</sup> )
50	40/60	60	3,48	4,71	8,83	590	77	36	-
51	40/60	70	4,91	6,86	9,37	500	85	34	-
52	40/60	80	5,84	8,04	8,10	290	88	33	-
53	40/60	90	6,91	8,93	9,30	340	91	31	-
54	40/60	100	8,14	8,14	8,14	200	93	30	-

Kod materijala na bazi EPDM/NBR smeša, sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka vrednosti za module 200% i 300% rastu za uzorke 37-41, dok vrednosti za prekidnu čvrstoću opadaju sa porastom sadržaja EPDM kaučuka i približavaju se vrednostima koje se nalaze kod uzoraka na bazi EPDM kaučuka. Kod EPDM/NBR smeša gde je konstantan maseni odnos kaučuka: EPDM/NBR = 40/60 i menja se sadržaj punila, vrednosti za module 200% i 300% rastu, dok su vrednosti za prekidnu čvrstoću relativno ujednačene i nalaze se u između 8,1 do 9,4 MPa.

Kod EPDM/NBR smeša za uzorke 37-41 sa porastom sadržaja EPDM kaučuka prekidno izduženje opada, što važi i za uzorke 50-54 EPDM/NBR smeša gde je menjan sadržaj punila.

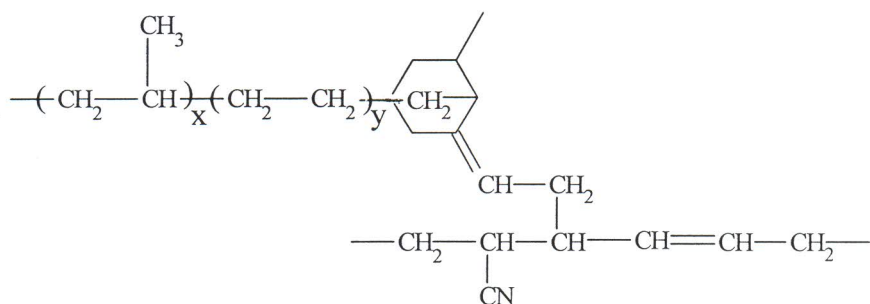
Tvrdoća kod svih ispitivanih uzoraka raste sa porastom sadržaja SIL-1 pri stalnom sadržaju kaučuka i sa stalnom količinom SIL-1 pri porastu količine bilo kojeg kaučuka, što se vidi iz tablica 54, 55 i 56.

Vrednosti za odbojnu elastičnost opadaju kod uzoraka na bazi EPDM kaučuka; isto važi i za uzorke na bazi NBR kaučuka. Kod EPDM/NBR smeša, kod kojih se menja sadržaj kaučuka, vrednosti za odbojnu elastičnost rastu; kod uzoraka kod kojih je sadržaj EPDM/NBR konstantan, porastom sadržaja punila odbojna elastičnost se smanjuje.

Veću otpornost na habanje pokazuju umreženi materijali na bazi NBR kaučuka. Vrednosti za habanje kod EPDM/NBR smeša kod kojih je menjan sadržaj punila nisu

određivani, tablica 56. U drugim tablicama vrednosti habanja rastu, pa opadaju, zavisno od masenog odnosa količina komponenata uzetih za umrežavanje materijala

Poboljšavanje određenih mehaničkih karakteristika kod materijala na bazi EPDM/NBR smeše, gde je sadržaj EPDM/NBR jednak 20/80, uzorak 37, objašnjava se stvaranjem hemijskih veza između formiranih faza tokom procesa umrežavanja. Pored sulfidnih veza, kako je napred rečeno, postoji mogućnost formiranja ugljenik-ugljenik veza između lanaca EPDM i NBR kaučuka, kada realno dolazi do kumrežavanja na granici faza:



Određivano je starenje po Geerovoj metodi izlaganjem uzoraka 50 h na temperaturi 100°C. Zapaža se da se starenjem prekidna čvrstoća smanjuje i promene su utoliko veće ukoliko su uzorci duže izloženi procesu starenja. Kod nekih uzoraka prekidna čvrstoća raste nakon starenja, što je stvarna posledica daljeg umrežavanja elastomera, zato što se razlaganjem polisulfidnih  $-C-S_x-C-$  veza stvara reagujući sumpor koji dovodi do daljeg umrežavanja [98].

Smanjenje vrednosti za prekidna izduženja objašnjava se procesom destrukcije umreženih materijala, smanjenjem dužine i molekulske mase osnovnih lanaca polimera, što čini da se elastičnost gume smanjuje [100]. U sklopu ovih razmatranja može se objasniti zašto tvrdoća gume tokom starenja raste.

Mehanička svojstva umreženih materijala nakon starenja u trajanju od 50 h na 100°C data su u tablicama 57-59. Rezultati su izraženi u procentima u odnosu na vrednosti merenih veličina pre procesa starenja. Promena tvrdoće je data u Shoreovim jedinicama.

Tablica 57. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka sa taložnim silicijum-dioksidom, nakon procesa starenja.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh°A)
19	100/0	40	+58,5	-3,6	1
20	100/0	50	+66,8	-30,6	0
21	100/0	60	+25	-30,7	4
22	100/0	80	-8,3	-50	1
23	100/0	100	+70,6	-88,5	1
24	0/100	40	+40,8	-7,5	5
25	0/100	50	+9	-12	4
26	0/100	60	+29	-24,7	6
27	0/100	80	-28	-36	5
38	0/100	100	+36,8	-33,3	0

Na osnovu vrednosti iz tablica 57-59 vidi se da najmanju promenu posle starenja za prekidnu čvrstoću trpi uzorak 22 koji sadrži 80 masenih delova SIL-1. Najmanju promenu za vrednost prekidnog izduženja ima uzorak 19, koji sadrži 40 masenih delova SIL-1, umreženog materijala na bazi EPDM kaučuka. Uzorci na bazi NBR kaučuka najmanje su podložni starenju, stim što uzorak 25 sa 50 masenih delova SIL-1 pokazuje najmanju promenu u vrednostima za prekidnu čvrstoću. Uzorak 24 koji sadrži 40 masenih delova SIL-1 pokazuje najmanju promenu u vrednostima za prekidno izduženje. Tvrdoća u svakom slučaju starenjem raste.

Tablica 58. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom, nakon procesa starenja.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh°A)
37	<b>20/80</b>	50	+23,7	-18,8	6
38	<b>40/60</b>	50	+5,7	-42,6	4
39	<b>50/50</b>	50	+3,2	-53	3
40	<b>60/40</b>	50	+17	-47,5	2
41	<b>80/20</b>	50	+45	-26,7	1

Tablica 59. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša sa taložnim silicijum-dioksidom, nakon procesa starenja.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (°Sh)
50	40/60	60	+4,4	-37,3	5
51	40/60	70	-1,6	-51	2
52	40/60	80	+27,2	-31	3
53	40/60	90	+10,8	-48,5	3
54	40/60	100	+26,5	-25	2

Kod EPDM/NBR smeša, kod kojih je menjan sadržaj kaučuka, najmanju promenu prekidne čvrstoće posle procesa starenja pokazuje uzorak 39, kod koga je maseni odnos EPDM/NBR=50/50. Uzorak 37 gde je maseni odnos EPDM/NBR=20/80, ima najmanju vrednost za prekidno izduženje. Vrednosti tvrdoće uglavnom opadaju sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka. Kod EPDM/NBR smeša, gde je menjan sadržaj punila a održavan stalan maseni odnos EPDM/NBR kaučuka 40/60, a to su uzorci 50-54, najmanju promenu za prekidnu čvrstoću posle procesa starenja pokazuje uzorak 51 sa 70 masenih delova SIL-1. Uzorak 54, koji sadrži 100 masenih delova SIL-1, ima najmanju vrednost za prekidno izduženje.

Na osnovu rezultata iz tablica 57-59 očigledno je da nakon procesa starenja vrednosti za prekidnu čvrstoću rastu. Ovo se objašnjava dodatnim umrežavanjem kaučuka sa neizreagovanim sumporom u smeši i smanjenjem gustine polisulfidnih veza u umreženom materijalu. U procesu starenja tvrdoća svih ispitivanih uzoraka raste, za razliku od vrednosti prekidnog izduženja koje se smanjuju.

#### 4.5. Temperatura staklastog prelaza umreženih materijala na bazi dve vrste kaučuka i njihovih smeša

Najsigurniji način za određivanje mešljivosti (kompatibilnosti) smeša dve vrste kaučuka je određivanje temperature staklastog prelaza  $T_g$  pomoću diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC). Prelaz u staklasto stanje nije fazni prelaz ali se na toj temperaturi menja toplotni kapacitet uzorka  $c_p$  [89]. Za razliku od  $T_g$ , temperatura topljenja  $T_m$ , je temperatura faznog prelaza prvog reda koji se karakteriše skokom ental-

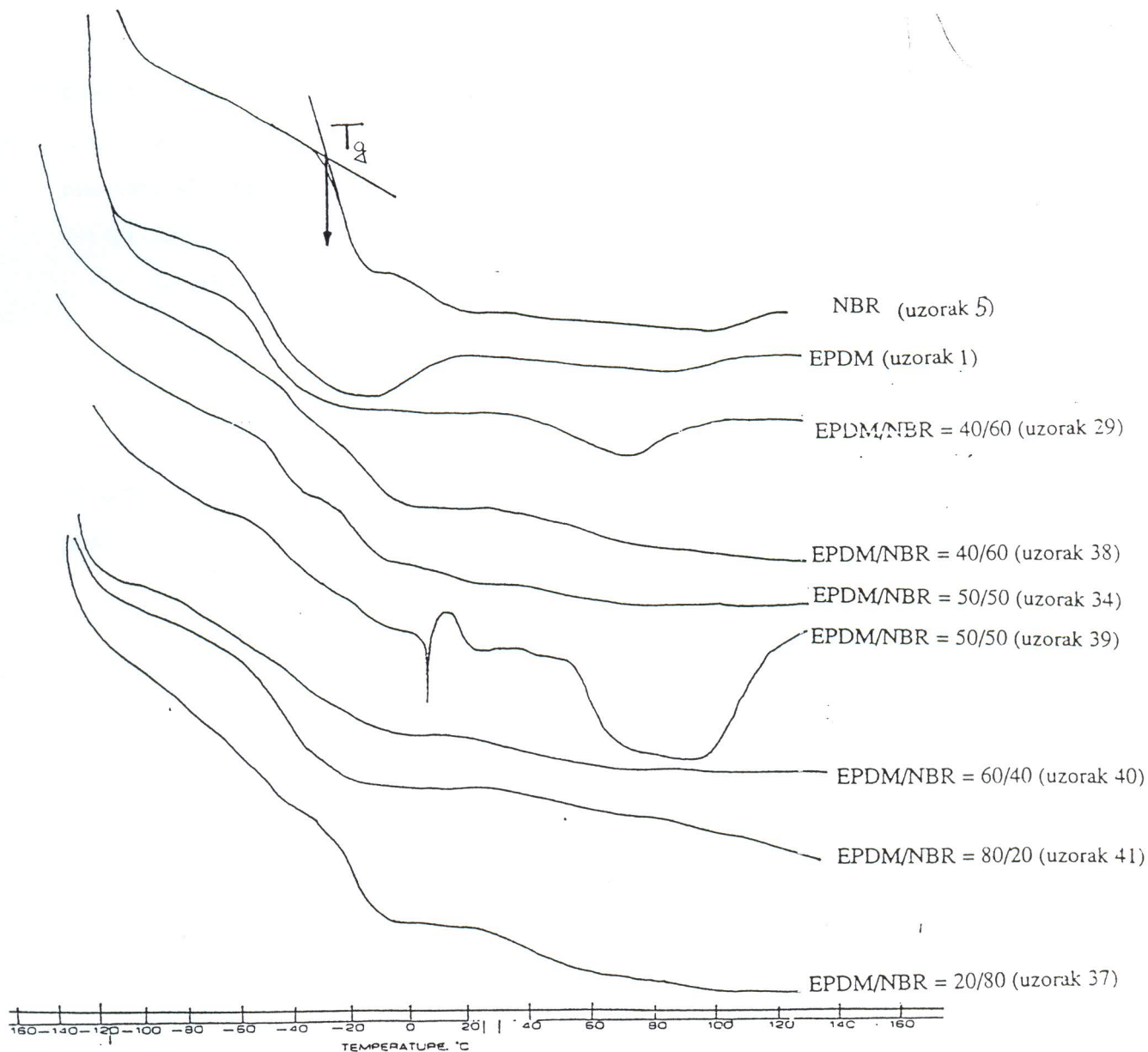
pije odnosno apsorpcijom toplote. Pri promeni  $c_p$  uzorka dolazi do pomaka linije i takva promena se javlja samo pri prelazu iz staklastog u viskoelastično stanje. Kao temperatura prelaza u staklasto stanje uzima se najniža temperatura intervala prelaza bazne linije sa jednog na drugi nivo, ili sredina temperaturnog intervala, ili se uzima kao tačka preseka osnovne (bazne) linije sa tangentom diskontinuiteta i mora se naglasiti način određivanja. Dobijena vrednost predstavlja stvarnu tj., strukturnu  $T_g$ .

Za umrežene materijale na bazi čistih EPDM i NBR kaučuka, uzorci 1 i 5, potom uzorak 29 sa sadržajem EPDM/NBR = 40/60 + 50 mas. delova čađi, uzorak 34 sa sadržajem EPDM/NBR = 50/50 + 50 mas. delova tufa, zatim za uzorke 37-41 gde je menjan sadržaj EPDM kaučuka a sadržaj punila je konstantan od 50 masenih delova taložnog silicijum-dioksida, temperature staklastog prelaza određene su pomoću DSC metode u opsegu temperatura od -120 do 100°C. DSC krive ispitivanih uzoraka date su na slici 16, a očitane temperature staklastog prelaza prikazane su u tablici 60. Temperatura staklastog prelaza je određena kao tačka preseka osnovne linije sa tangentom diskontinuiteta.

Tablica 60. Temperature staklastog prelaza umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka i njihovih EPDM/NBR smeša.

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	Punilo (phr)	$T_{g1}$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
1	100/0	0	-58	-
5	0/100	0	-	-28
29	40/60	50 <sup>a</sup>	-55	-30
34	50/50	50 <sup>b</sup>	-54	-26
37	10/80	50 <sup>c</sup>	-55	-28
38	40/60	50 <sup>c</sup>	-53	-22
39	50/50	50 <sup>c</sup>	-53	-20
40	60/40	50 <sup>c</sup>	-53	-23
41	80/10	50 <sup>c</sup>	-54	-31

$T_{g1}$  i  $T_{g2}$  pripadaju EPDM kaučuku i NBR kaučuku; <sup>a</sup>čađ; <sup>b</sup>tuf; <sup>c</sup>SIL-1



Sl. 16. DSC krive umreženih materijala na bazi EPDM I NBR kaučuka i njihovih EPDM/NBR smeša.

Iz tablice 60 i na osnovu slike 16 vidi se da je temperatura staklastog prelaza za EPDM kaučuk  $-58^{\circ}\text{C}$ , a za NBR kaučuk  $-28^{\circ}\text{C}$ . Kod uzorka 29, gde je sadržaj EPDM/NBR = 40/60 i koji sadrži 50 masenih delova čađi, postoje dve temperature staklastog prelaza koje potiču od EPDM kaučuka ( $-55^{\circ}\text{C}$ ) i od NBR kaučuka ( $-28^{\circ}\text{C}$ ).



Kod uzorka 34, gde je sadržaj EPDM/NBR = 50/50 sa 50 masenih delova prirodnog silicijum-dioksida takođe se očitavaju dve temperature staklastog prelaza i to na  $-54^{\circ}\text{C}$  koja potiče od EPDM kaučuka i na  $-26^{\circ}\text{C}$  koja potiče od NBR kaučuka.

Ispitani su uzorci 37-41 EPDM/NBR smeša, gde je menjan sadržaj EPDM kaučuka a sadržaj punila održavan stalnim. Kod svih ovih uzoraka primetno je postojanje dve temperature ostakljivanja. Prva se, koja potiče od EPDM kaučuka, nalazi u intervalu od  $-55$  do  $-53^{\circ}\text{C}$ , a druga, koja potiče od NBR kaučuka, nalazi se u intervalu od  $-31$  do  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Za kriterijum mešljivosti (kompatibilnosti) polimernih smeša uzima se postojanje samo jednog staklastog prelaza, odnosno postojanje samo jedne  $T_g$  i to na sredini između onih  $T_g$  koje odgovaraju čistim kaučucima. Na osnovu rezultata iz tablice 60 i slike 16 zapaža se postojanje dve odvojene temperature staklastog prelaza, što ukazuje na to da su EPDM i NBR kaučuk međusobno nemešljivi, ili mešljivi u maloj meri, što je posledica razlika njihovog hemijskog sastava i fizičkih stanja.

## 5. ZAKLJUČAK

Na osnovu istraživanja, opisanih u ovom doktorskom radu, može da se zaključi da je razvijena metoda za određivanje aktivacionih energija procesa umrežavanja i razmrežavanja dragocena za brzo projektovanje sirovinskog sastava u razvoju novih tipova elastomernih materijala na bazi nemešljivih polimernih komponenti. U tom smislu, pri određenom odnosu sadržaja EPDM i NBR kaučuka u umrežavajućem sistemu dobijeni su materijali sa boljim mehaničkim karakteristikama u odnosu na umrežene materijale koji su na bazi samo EPDM ili NBR kaučuka.

Na osnovu rezultata istraživanja može se istaći sledeće:

1. Kod umrežavajućih sistema na bazi EPDM i NBR kaučuka, u zavisnosti od vrste i tipa punila: čađ, prirodni silicijum-dioksid ili taložni silicijum-dioksid, vremena početka umrežavanja  $t_{S2}$  se znatnije menjaju tako da postaju kraća sa povećavanjem sadržaja neaktivnih punila kao što su čađ i prirodni silicijum-dioksid, dok povećavanjem sadržaja aktivnog punila, taložni silicijum dioksid, vrednosti za  $t_{S2}$  se malo menjaju.
2. Optimalno vreme umrežavanja  $t_{C90}$  kod umrežavajućih sistema na bazi EPDM kaučuka, u zavisnosti od vrste i tipa punila, produžuje se sledećim redom: čađ < prirodni silicijum-dioksid < taložni silicijum-dioksid. Kod umrežavajućih sistema na bazi NBR kaučuka, sa povećavanjem sadržaja punila, neaktivnog ili aktivnog, optimalna vremena umrežavanja su približno ista. Vrednosti za  $t_{C90}$  kod sistema na bazi NBR kaučuka višestruko su manja, drugim rečima to znači da se sistemi na bazi NBR kaučuka umrežavaju brže od sistema na bazi EPDM kaučuka.
3. Vremena početka umrežavanja  $t_{S2}$  za umrežavajuće sisteme na bazi EPDM/NBR smeša, sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka se skraćuju, nezavisno od punila u reakcionoj smeši, i kraća su u odnosu na vremena početka umrežavanja sistema na bazi EPDM ili NBR kaučuka. Kod umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša, sa porastom sadržaja neaktivnih punila vremena početka umrežavanja  $t_{S2}$  se

skraćuju, nasuprot sistemima koji sadrže aktivno punilo, gde sa porastom sadržaja vremena se produžuju i kraća su u odnosu na vremena početka umrežavanja kod sistema na bazi EPDM ili NBR kaučuka.

4. Optimalna vremena umrežavanja  $t_{C90}$  umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša, koje sadrže čađ kao punilo, produžuju se sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka i između su vrednosti za umrežavajuće sisteme na bazi EPDM odnosno NBR kaučuka. U slučaju EPDM/NBR smeša sa povećavanjem sadržaja EPDM kaučuka optimalna vremena umrežavanja se skraćuju, nezavisno od upotrebljenog punila, ali su kraća u odnosu na optimalna vremena umrežavanja koja su nađena kod sistema na bazi EPDM ili NBR kaučuka.
5. Kod umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša, u kojima se menja sadržaj neaktivnih punila, optimalno vreme umrežavanja  $t_{C90}$  se skraćuje, što je razlika od sistema sa aktivnim punilom gde se  $t_{C90}$  produžava. U svakom slučaju, kod umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša, menjanjem sadržaja kaučuka, vrste, tipa i sadržaja punila optimalna vremena umrežavanja  $t_{C90}$  su kraća nego kod sistema na bazi EPDM ili NBR kaučuka.
6. Vrednosti energija aktivacije procesa umrežavanja  $E_u$  se menjaju, kod umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka, zavisno od vrste, tipa i sadržaja punila. Kod materijala, gde je kao punilo korišćena čađ,  $E_u$  raste sa povećavanjem sadržaja čađi. Kada je kao punilo korišćen prirodni ili taložni silicijum-dioksid, vrednosti energije aktivacije procesa umrežavanja se smanjuju u odnosu na uzorke kod kojih je kao punilo korišćena čađ. Vrednosti za  $E_u$  su veće kod materijala na bazi NBR kaučuka, nezavisno od upotrebljenog punila. Energije aktivacije procesa razmrežavanja  $E_r$ , kod umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka su u pravilu veće kod materijala na bazi EPDM kaučuka. Kada se kao punila koriste prirodni i taložni silicijum-dioksid, zapaža se da kod pojedinih uzoraka ne postoji proces razmrežavanja, te ne postoji ni pripadna energija aktivacije  $E_r$ .

7. Vrednosti za energije aktivacije procesa umrežavanja  $E_u$  kod EPDM/NBR smeša, gde je manjan sadržaj EPDM kaučuka, veće su u odnosu na vrednosti za  $E_u$  koje su izračunate kod materijala na bazi EPDM ili NBR kaučuka. Vrednosti za energije aktivacije procesa razmrežavanja dobijenih elastomera  $E_r$  gde je kao punilo upotrebljena čađ, manje su nego kod uzoraka na bazi EPDM ili NBR kaučuka.
8. Kod uzoraka 42-44 na bazi EPDM/NBR smeša, gde je manjan sadržaj čađi, nije bilo moguće izračunati aktivacione energije procesa umrežavanja i razmrežavanja zbog nemogućnosti očitavanja potrebnih veličina.
9. Kako je kriterijum “energetske” kompatibilnosti: što manja energija aktivacije procesa umrežavanja i što veća energija aktivacije procesa razmrežavanja, to sledi veći odnos  $E_r/E_u$ . Tada se može istaći da su uzorci 2, 13 i 20 na bazi EPDM kaučuka “energetski” kompatibilni, oni sadrže 40 masenih delova čađi, 100 masenih delova prirodnog silicijum-dioksida i 50 masenih delova taložnog silicijum-dioksida. Umreženi materijali na bazi NBR kaučuka su uzorci 7, 17 i 25 koji sadrže 50 masenih delova čađi, 60 masenih delova prirodnog silicijum-dioksida i 50 masenih delova precipitiranog silicijum-dioksida. Kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša kod kojih je manjan sadržaj EPDM kaučuka, to su uzorci 29 i 38 kod koga je sadržaj EPDM/NBR=40/60 kada je u pitanju čađ ili taložni silicijum-dioksid i uzorak 34 kod koga je sadržaj EPDM/NBR=50/50 u slučaju kada je kao punilo upotrebljen prirodni silicijum-dioksid.
10. Eksperimentom određene kinetičke veličine, za izračunavanje energija aktivacija procesa umrežavanja i razmrežavanja potvrđuju vrednosti dobijene za mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka i njihovih EPDM/NBR smeša, koji su neophodni u proizvodnji guma.
11. Kod umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka sa povećavanjem sadržaja punila vrednosti za mehanička svojstva uglavnom rastu, premda su višestruko veće kod umreženih materijala na bazi NBR kaučuka koji sadrže aktivno punilo. Karakteristično je da se kod tih uzoraka može naći maksimalna vrednost za prekidnu

čvrstoću pri optimalnom doziranju punila, što na određen način ističe značaj aktivnog punila u procesu umrežavanja.

12. Vrednosti mehaničkih svojstava kod EPDM/NBR smeša opadaju kod uzoraka sa čađi kao punilom, gde je manji sadržaj EPDM kaučuka, i nalaze se između vrednosti za mehanička svojstva materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka. Kod uzoraka 32 i 37 na bazi EPDM/NBR smeša, gde se menja sadržaj EPDM kaučuka, kao punilo koristi prirodni ili taložni silicijum-dioksid sa odnosom količina EPDM/NBR=20/80, dolazi do poboljšanja većine ispitivanih svojstava. Smatra se da je to rezultat događanja hemijskih reakcija premošćavanja na granicama faza u polimernim smešama i formiranju prelaznih međuslojeva.
13. Kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša, gde je menjana vrsta, tip i sadržaj punila, vrednosti za mehanička svojstva se nalaze između vrednosti koje su nađene za uzorke materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka.
14. Ispitivanja DSC metodom umreženih materijala na bazi EPDM i NBR kaučuka, uzorci 1 i 5, njihovih EPDM/NBR smeša, uzorci 29, 34 i 37-41, uočavaju se dve temperature staklastog prelaza koje potiču od EPDM i NBR kaučuka. Otuda proizilazi da su komponente EPDM/NBR smeša nemešljive. Naravno, to je posledica njihovih razlika u fizičkom ponašanju i hemijskoj reaktivnosti.

## 6. SUMMARY

On the base described of investigation in this doctorate, we can conclusion that a new method for determined energy of activation and reversion incompatible polymers was developed. Energies of activation and reversion are very important for fast projection compatibility of polymer blends for that, we made compounds with EPDM and NBR rubbers in EPDM/NBR blends with optimum mass ratio and mechanical properties.

Results of investigation are:

1. Crosslinking EPDM and NBR systems with fillers (carbon black, natural SiO<sub>2</sub>, precipitated SiO<sub>2</sub>) have different value of scorch time ( $t_{S2}$ ) with increased filler contents (inactive) the values of  $t_{S2}$  decreased but  $t_{S2}$  is a little changed with active fillers.
2. Optimum cure rate ( $t_{C90}$ ) in EPDM crosslinking system changed follow: carbon black < natural SiO<sub>2</sub> < precipitated SiO<sub>2</sub>. In the NBR crosslinking systems, the values of  $t_{C90}$  are similar same for each fillers.
3. In the EPDM/NBR crosslinking systems the values of  $t_{S2}$  decreased (inactive fillers), or increased (active fillers) with the EPDM contents increased.
4. Optimum cure rate ( $t_{C90}$ ) in EPDM/NBR crosslinking systems, with carbon black increased, with the EPDM contents increased. In the EPDM/NBR crosslinking systems  $t_{C90}$  decreased with the EPDM contents increased.
5. The optimum cure rate ( $t_{C90}$ ) decreased in EPDM/NBR crosslinking systems with inactive fillers, but increased with active fillers. In general, the values of  $t_{C90}$  are less, than  $t_{C90}$  in EPDM and NBR crosslinking systems alone.

6. The values of energy activation of crosslinking process  $E_u$ , in EPDM and NBR crosslinking systems depends of type and contents of fillers. With increased filler contents, energy activation, increased (active filler), and decreased (inactive filler). The values of  $E_u$  for NBR crosslinking system are greater than EPDM crosslinking systems. Energy of reversion is greater for EPDM than NBR crosslinking systems.
7. Activation energy crosslinking processes of EPDM/NBR compounds are greater than EPDM and NBR compounds. The values of reversion energy with carbon black fillers are less than EPDM and NBR compounds.
8. The energy of activation and reversion is not determined for 42-44 EPDM/NBR samples.
9. The energy of compatibility is: activation energy crosslinking process is less; reversion energy crosslinking process is greater; the  $E_r/E_u$  ratio is greater. Compound compatibility are: 2, 13 and 20 samples of EPDM rubbers (40 phr carbon black, 100 phr natural  $\text{SiO}_2$ , 50 phr precipitated  $\text{SiO}_2$ ); 7, 17 and 25 samples of NBR rubbers (50 phr carbon black, 60 phr natural  $\text{SiO}_2$ , 50 phr precipitated  $\text{SiO}_2$ ); 29 and 38 samples of EPDM/NBR=40/60 crosslinking systems (carbon black and precipitated  $\text{SiO}_2$ ); 34 sample of EPDM/NBR=50/50 with natural  $\text{SiO}_2$ .
10. The values of kinetically parameters determined by experimental (activation energy crosslinking process and reversion) these values correlation with mechanical properties.
11. The mechanical properties of EPDM and NBR crosslinking systems are increased with increased of filler contents.
12. In EPDM/NBR crosslinking systems with carbon black, the values of mechanical properties decreased are between EPDM and NBR rubbers. 32 and 37 samples have increased of properties (EPDM/NBR=20/80 with  $\text{SiO}_2$ ). These are results of chemical reaction between phases of compounds.

13. The mechanical properties of EPDM/NBR crosslinking systems between EPDM and NBR rubbers alone.
14. By DSC analyses of EPDM, NBR and EPDM/NBR crosslinking systems, we can conclude that EPDM and NBR are not compatible (two glass transition point  $T_g$ ).



## 6. LITERATURA

1. J. Budinski-Simendić, Doktorska teza, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1995.
2. W.G.Moffatt, G.W.Pearsall, J.Wulff, Struktura i osobine materijala I, TMF, Beograd, str. 119, 1975.
3. I.V. Garmonov, Sinteticheskii kauchuk, "Khimiya", Leningrad, str. 4-49, 238, 1983.
4. G.M. Bartenev, Struktura i relaksatsionnye svoistva elastomerov, "Khimiya", Moskva, str. 288, 1979.
5. G.M. Bartenev, J.V. Selenev, Plast. Kautsch. 23, 166, 1976.
6. G.M. Bartenev, Plast. Kautsch. 21, 499, 1974.
7. G.M. Bartenev, N.M. Lyalina, V.V. Alekseev, Vysokomolek. Soed. A 20, 1020, 1978.
8. A.E. Chalyh, F.M. Smehov, A.T. Sanharovskii, S.V. Yakubovich, Vysokomolek. Soed. A 10, 1748, 1974.
9. J. Filipović, M. Kalagasidis-Krusić, E. Đunizović, J. Bajić, D. M. Petrović-Đakov, Kongres "Yu-Polimeri 2002", KP-1, 2002.
10. M. Plavšić, Polimerni materijali-nauka i inženjerstvo, Naučna knjiga, Beograd, str. 30, 1996.
11. J. Budinski-Simendić, Kongres "Yu-Polimeri 2002", KP-48, 2002.
12. Z. Petrović, Fizička hemija makromolekula, Tehnološki fakultet, N. Sad, str. 114, 1980.
13. A.B. Belocvetov, S.D. Beskov, N.G. Klynychikov, Khimicheskaya tehnologiya, Prosveshchenie, Moskva, str. 257, 1976.
14. B. Vlatković, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, N. Sad, str. 9, 1989.
15. V. Jovanović, Magistarska teza, Filozofski fakultet, Niš, 1997.
16. A.A. Tager, Fizikohimiya polimerov, Khimiya, Moskva, str. 157, 1978.
17. Z. Šušterič, Fizikalne metode u gumarstvu, DPG, Zagreb, str. 2, 1988.
18. A.N. Gent in "Science and Technology of Rubber", (F.R. Eirich ed.), Academic press, New York, p. 419, 1978.
19. A.J. Kinloch, R.J. Young, Fracture Behavior of Polimers, Applied Science Publishers, London, str. 370, 1983.
20. G. Ver Strate in "Science and Technology of Rubber", (F.R. Eirich ed.), Academic press, New York, str. 75, 1978.

21. R. Popović, Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 1995.
22. D. Heikens, Kem. Ind., 31 (4), 165, 1982.
23. P. Corish, B. Powell, Rubber Chem. Technol., 47, 481, 1974.
- 23a. S. Đorđević, V. Dražić, Fizička hemija, TMF, Beograd, 1987.
24. A.G. Sharc, B.N. Dinzbarg, Sovmesheniye kauchukov s plastikami i sinteticheskimi smolami, Khimiya, Moskva, str.105, 1979.
25. G. Jovanović, Magistarska teza, Filozofski fakultet, Niš, 1993.
26. F. Karasz, Kem. Ind., 31 (4), 193, 1982.
27. A.I. Lukomskaya, P.F. Kepersha, Teploviye osnovu vulkanizacii rezinovyh izdelii, Khimiya, Moskva, str. 216, 247, 1972.
28. J. Budinski-Simendić, Pneumatici, 50, 2000.
29. J.B. Simendić, M. Plavšić, Svet Polimera 3, 5, 2000.
30. D.S. Pearsons, W.W. Graessley, Rubber Chem. Technol. 52, 304, 1979.
31. W.W. Graessley, Macromolecules 8, 186, 1975.
32. M. Milosavljević, Opšta tehnologija gume, Viša politehnička škola, Beograd, str. 178, 1991.
33. S.Samaržija, Magistarska teza, Filozofski fakultet, Niš, 1992.
34. H.S. Katz, V. Milevski, Napolniteli dlyz polymernyh kompozitsionnyh materiyalov, Khimiya, Moskva, str. 19-92, 1981.
35. O.B. Vučković, Kem. Ind., 7, 185, 1958.
36. J. Lebras, J. Appl. Polym. Sci., 22, 525, 1978.
37. B. Ljubić, Savetovanje: Dodaci polimerima, Dubrovnik 1974.
38. G.M. Bartenev, N.M. Lyalina, V.M. Storozhenko, Vysokomolek. Soed. A 25, 1450, 1973.
39. G.M. Bartenev, N.M. Lyalina, Plaste und Kautschuk, 10, 776, 1975.
40. G. Vinogradov, A. Malkin, Reology of Polymers, Mir, Moskva, str. 380, 1980.
41. V.M. Litvinov, V.G. Vasilev, Vysokomolek. Soed. A 11, 2330, 1990.
42. C.M. Blow, Rubber Technology and Manufacture, Butterworths, London, str. 227-262, 1971.
43. D. Kraus, Usilenie elastomerov, Khimiya, Moskva, str. 29, 1968.
44. Y.S. Lipatov, Kompozicionnye polumernie materialy, Naukova Dumko, Kiev, str. 75, 1975.

45. W.M. Hess, V.E. Chirico, Doklad na I-i Evropeyskot konferencii po usilivayushchemu deystviyu polymernye materialy, Bryusel, 1975.
46. Y.S. Lipatov, Vysokomolek. Soed. A 17, 2358, 1975.
47. M.P. Wagner, Chemical Div. PPG. Industries, Inc: Rubber World str. 45-54, 1971.
48. N. Lazić, Kongres "Yu-Polimeri" 2002, KP-39, 2002.
49. R.K. Ailer, Khimia kremnezema, chast 2, Mir, Moskva, str. 872, 1982.
50. I. Petrov, Magistarski rad, Kemijski fakultet, Zagreb, 1990.
51. R. Ristić, S. Zonji, 4. Međunarodni sajam plastike, gume i opreme, Beplast 96., Beograd, R15/1, 1996.
52. A. Dushi, M. Filipović, Tehnologija i prerada gume i plastike I deo, Rudarsko-metalurški fakultet, K. Mitrovica, str. 54, 1982.
53. A. Whelan, K.S. Lee, Developments in Rubber Technology, vol. 1., Applied Science Publisher 105, 1979.
54. K. Hashimoto, J. Soc. Rub. Japan, 43, 652, 1970.
55. H.H. Bertram, Novi trendovi razvoja NBR, Tehnička dokumentacija firme Bayer Nemačka
56. M.E. Woods, J.A. Davidson, Rubber Chem. Technol., 49, 112, 1976.
57. A.H. Speranzini, S.J. Drost, Rubber Chem. Technol., 43, 8, 1970.
58. A. Dushi, S. Rashani, Kem. Ind. 10, 579, 1981.
59. Z. Šušterič, Polimeri 10, 276, 1989.
60. Z. Šušterič, Vestn. Slov. Kem. Drus., 27, 121, 1980.
61. G. Crespi, A. Arcozzi, Rubber Chem. Technol., 38, 590, 1965.
62. R. German, Kautsch. Gummi Kunstst., 19, 67, 1966.
63. R. German, Rubber Chem. Technol., 40, 596, 1967.
64. A. Orshag, P. Gachunski, L. Cehanovich, Trudi Mezhdunarodnoy konferencii po kauchuke i rezine, izd. Himiya, str. 197, 1971.
65. M. Filipović, A. Dushi, Hem. Ind. 5, 101, 1983.
66. A.Y. Coran, Rubber Chem. Technol., 37, 689, 1964.
67. A.Y. Coran, Rubber Chem. Technol., 38, 1, 1965.
68. W. Eckelmann, D. Reichenbah, H. Semph, Kautsch. Gummi Kunstst., 20, 374 1967.
69. W. Eckelmann, D. Reichenbah, H. Semph, Kautsch. Gummi Kunstst., 22, 5 1969.
70. Z. Rigbi, Kautsch. Gummi Kunstst., 6, 442, 1996.
71. Z. Šušterič, 5, Dani društva plastičara i gumaraca, Zagreb, B11/1, 1982.

72. D.A. Hills, Heat Transfer and Vulcanization of Rubber, Elsevier, London, 1971.
73. DIN 53529, part 2, 1983.
74. M. Novaković, Polimeri 7, 311, 1986.
75. Tehnička dokumentacija firme DSM Holandija, 6-16-04-001, 6/1987.
76. V. Kabanov, Entsiklopediya polimerov, tom 2, Sovetskaya entsiklopediya, str. 1021, 1977.
77. Tehnička dokumentacija firme Montedison Italija, DU 078 403 E , 12/1984.
78. W. Hofman, Gummi Asbest Kunststoffe 9, 422, 1986.
79. B.Scheimer, J. Wolpers, Buna AP: Der Aethylen-Propylen Kautschuk von BWH, 161, 8, 1971.
80. G. Rajčetić, Lj. Čvorkov, 4. Međunarodni sajam plastike, gume i opreme, Beoplast 96, Beograd, R14/2, 1996.
81. R. Ristić, S. Zonji, B. Mladenović-Pilić, Kurs: Sastavljanje receptura za gumene smeše, N. Sad, str. 9, 1996.
82. W.S. Penn, Syntetic rubber technology, Volume I, Maclaren and Sons, LTD., str. 229-329, 1960.
83. R. Ristić, 3. Međunarodni sajam gume i plastike, Gumaplast, N. Sad str. 24, 1995.
84. H.T. Stamboliev, D.K. Burevski, B. Pop Antonska, Kem. Ind. 2, 87, 1976.
85. B. Cekova, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Skoplje, 1988.
86. Tehnička dokumentacija RIN, Opalit, Makedonija
87. Tehnička dokumentacija Birač Zvornik, Republika Srpska
88. JUS G.C1.071
89. Z. Petrović, Praktikum iz fizičke hemije makromolekula, Tehnološki fakultet, Novi Sad, str. 83, 1992.
90. J.C. Henniker, Infrared Spectroscopu of Industrial Polymers, Academic Press, New York, 1967.
91. F.A. Bovey, L.M. Jelinski, Chain Structure and Conformation of Macromolecules, Academic Press, New York, 1982.
92. JUS G.S2.118
93. M. B. Plavšić, R. S. Popović, R. G. Popović, Elastomerni materijali-kaučuk, guma i kompoziti, Naučna knjiga, Beograd, 1995.
94. JUS G.S2.127
95. JUS G.S2.125

96. JUS G.S2.131
97. JUS G.S2.301
98. F. Flajšman, Polimeri 9, 217, 1988.
99. N. Denić, Č. Lačnjevac, 4. Međunarodni sajam plastike, gume i opreme, Beplast 96, Beograd, R17/1, 1996.
100. U. Soltmen, Stereoregulyarnye kauchuki, chast 2, Mir, Moskva, str. 95, 1981.
101. Z. Hurem, J. Serb. Chem. Soc., 3, 199 1992.
102. L.H. Little, Infrared Spectra of Adsorber Species, Academic press, New York, 1976.
103. B. Stojčeva Radovanović, S. Samaržija, Plast. i guma, 12, 3, 1992.
104. J. Funt, Rubber World, 21, 193, 1986.
105. A. Patel, W. Brown, Rubber World 194, 21, 1986.
106. LJ. Čvorkov, S. Kovačev, O. Milić, 4. Međunarodni sajam plastike, gume i opreme, Beplast 96, Beograd, R13/1, 1996.
107. D. Raković, V. Vuksanović, Gumiplast 87, Sarajevo, str. 469, 1987.
108. B.V. Dogatkin, Himiya elastomerov, Himiya, Moskva, 1972.

## 8. BIOGRAFIJA

Suzana M. Samaržija-Jovanović je rođena 24.09.1964. godine u Nišu. Osnovno i srednje obrazovanje je stekla u Nišu. Školske 1983/84. godine upisala je Filozofski fakultet, Studijsku grupu za hemiju, u Nišu gde je i diplomirala oktobra 1988. godine. Poslediplomske studije je upisala na istom fakultetu školske 1989/90. godine, gde je i odbranila magistarsku tezu pod nazivom: "Uticaj aktivnih belih punila na kinetiku procesa vulkanizacije i fizičko-mehanička svojstva elastomernih vulkanizata" septembra 1992. godine.

Za asistenta na PMF-u u Prištini, na Odseku za hemiju, izabrana je 1993. godine i držala je vežbe iz predmeta Fizička hemija I i II -do školske 2000/2001. godine- i Hemijska tehnologija. Školske 1994/95. godine bila je angažovana za asistenta na predmetu Neorganska hemija na Poljoprivrednom fakultetu Univerziteta u Prištini. Sada obavlja radne zadatke asistenta na Odseku za hemiju za predmet Hemijska tehnologija.