



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ У ЛЕСКОВЦУ

Јелена Н. Радосављевић

**ОПТИМИЗАЦИЈА УМРЕЖАВАЊА
ИЗОЛАЦИОНОГ СЛОЈА СРЕДЊЕ
НАПОНСКИХ КАБЛОВА НА БАЗИ
ЕТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕН ПОЛИМЕРА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Лесковац, 2019.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF TECHNOLOGY LESKOVAC

Jelena N. Radosavljević

**OPTIMIZATION OF THE CROSSLINKING
FOR INSULATION LAYER OF MEDIUM
VOLTAGE CABLES BASED ON
ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE
POLYMER**

DOCTORAL DISSERTATION

Leskovac, 2019.

МЕНТОР:

Проф. др Љубиша Николић, редовни професор
Универзитет у Нишу
Технолошки факултет у Лесковцу

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

Проф. др Сузана Цакић, редовни професор
Универзитет у Нишу
Технолошки факултет у Лесковцу

Проф. др Горан Николић, редовни професор
Универзитет у Нишу
Технолошки факултет у Лесковцу

Проф. др Марија Николић, ванредни професор
Универзитет у Београду
Технолошко-металуршки факултет у
Београду

др Снежана Илић-Стојановић, доцент
Универзитет у Нишу
Технолошки факултет у Лесковцу

Датум одбране:

Подаци о докторској дисертацији

Ментор:	Проф. др Љубиша Николић, редовни професор Технолошки факултет у Лесковцу, Универзитет у Нишу
Наслов:	Оптимизација умрежавања изолационог слоја средње напонских каблова на бази етилен-пропилен диен полимера
Резиме:	<p>Захваљујући својим извршним својствима, као што су електрична отпорност, флексибилност и изванредна отпорност умреженог полимера, етилен-пропилен-диен (ЕПДМ) се широко користи као изолациони материјал за електричне каблове. Изолациони слојеви енергетских каблова, који чине 95% електричних каблова у нуклеарним електранама, направљени су од еластомера. Стога, нормални рад може бити озбиљно угрожен ако се изолације неких каблова лако оштећују или деградирају. Перформансе електричних каблова зависе од физичког интегритета кључних компоненти у изолационим слојевима, јер микро-пукотине могу довести до губитка изолационих карактеристика. Примена полимерних материјала за производњу електричне изолације заснована је на њиховим повољним својствима, која су везана за њихову високу стабилност. Оксидација као главни деградациони процес мења функционалне карактеристике електричних изолација. Добијање изолационих слојева струјних каблова са задовољавајућим својствима у електричном пољу може се постићи добро одабраном формулацијом која се састоји од материјала високих перформанси. У овој дисертацији је спроведено истраживање везано за избор формулације полимера са ЕПДМ-ом и испитивање умрежавања одговарајуће ЕПДМ формулације помоћу пероксидних једињења у циљу успоравања деградације изолационих полимерних слојева средње напонских каблова. Предложене ЕПДМ формулације испитане су у погледу деградације, побољшања реолошких, механичких и електричних перформанси, као и термичке стабилности. Испитана је могућност смањења концентрације цинк-оксида у формулацији са истовремено побољшаном термичком и електричном стабилношћу због штетног утицаја цинк-оксида на околину као и економичности процеса израде изолације на кабловима. Развијена је нова HPLC метода која би се у кабловској индустрији могла искористити за рутинска мерења процента искоришћености пероксида у процесу израде изолационих полимерних слојева од ЕПДМ-а. Добијени резултати показују да избор одговарајуће врсте и концентрације пероксида, као и количине етилена у ЕПДМ-у</p>

доводе до развоја стабилних изолација средње напонских каблова са одличном електромеханичком ефикасношћу.

Научна област:

Технолошко инжењерство

Научна
дисциплина:

Хемија и хемијске технологије

Кључне речи:

Оптимизација, Пероксидно умрежавање, ЕПДМ, Реолошке карактеристике, Механичке карактеристике, Електричне карактеристике, Термичка стабилност, Цинк-оксид, HPLC

УДК:

678.74: 678.063

CERIF
класификација:

T 390 Полимерна технологија

Тип лиценце
Креативне
заједнице:

CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral
Supervisor:

dr Ljubiša Nikolić, professor
Faculty of Technology Leskovac, University of Niš

Title:

Optimization of the crosslinking for insulation layer of medium voltage cables based on ethylene-propylene-diene polymer

Abstract:

Thanks to its excellent properties, such as electrical resistivity, flexibility and resistance, ethylene-propylene-diene (EPDM) is widely used as an insulating material for electrical cables. Insulation layers of power cables, which make up 95% of electrical cables at nuclear power plants, are made of elastomers. Therefore, normal work can be seriously compromised if insulation of some cables is easily damaged or degraded. The performance of electrical cables depends on the physical integrity of the key components in the insulation layers, because micro-cracks can lead to loss of insulation characteristics. The use of polymeric materials for the production of electrical insulation is based on their favorable properties, which are related to their high stability. Oxidation as a major degradation process changes the functional characteristics of electrical insulations. The obtaining of insulating layers of current cables with satisfactory properties in an electric field were achieved by a well-chosen formulation consisting of high performance materials. In this dissertation, a research was carried out regarding the choice of polymer formulations with EPDM, testing the crosslinking of the appropriate EPDM formulation using peroxide compounds in order to slow down the degradation of insulation polymer layers of medium voltage cables. The proposed EPDM formulations were examined in terms of degradation, improvement of rheological, mechanical and electrical performances, and thermal stability. The possibility of reducing the concentration of zinc oxide in the formulation with simultaneous improved thermal and electrical stability due to the adverse impact of zinc oxide on the environment as well as the cost-effectiveness of the insulation process on the cables were investigated. A new HPLC method that were developed could be used in the cable industry for routine measurements of percentage peroxide utilization in the process of making insulating polymer layers of EPDM. The results obtained showed that the appropriate types and concentrations of peroxides, as well as the amounts of ethylene in EPDM, can result in the development of stable insulation of medium voltage cables with excellent electromechanical efficiency.

Scientific Field: Technological engineering
Scientific Discipline: Chemistry and chemical technology

Key Words: Optimization, Peroxide crosslinking, EPDM, Rheology characteristics, Mechanical properties, Electrical properties, Thermal stability, ZnO, HPLC.

UDC: 678.74: 678.063

CERIF Classification: T 390 Polymer technology

Creative Commons License Type: **CC BY-NC-ND**

ЗАХВАЛНИЦА

Експериментални део ове докторске дисертације је реализован у лабораторијама фабрике АД Холдинг каблови у Јагодини. Испитивања реолошких, механичких карактеристика пре и после убрзаног старења као и електричних карактеристика урађена су у лабораторијама Института АД Холдинг каблови у Јагодини. Испитивања динамичко-механичких карактеристика урађена су у лабораторији Технолошко-металурушког факултета у Београду. Експериментални део који се тиче хроматографске анализе и FTIR анализе урађен је у лабораторијама Технолошког факултета у Лесковцу, Универзитета у Нишу. Израдом рада руководио је др Љубиша Николић, редовни професор Технолошког факултета у Лесковцу Универзитета у Нишу, коме овим путем изражавам искрену захвалност за указано поверење, подршку и стручном знању, посебно на избору теме, реализацији и интерпретацији добијених резултата као и на корисним сугестијама приликом израде ове дисертације. Без његове помоћи реализовање ове докторске дисертације није било могуће.

Посебно се захваљујем мр Ратку Вучуровићу, генералном директору АД Холдинг каблови у Јагодини, као и запосленим радницима у фабрици каблова у Јагодини на великом интересовању, издвојеном времену, корисним саветима и сугестијама при изради докторске дисертације.

Захваљујем се др Јасни Ђонлагић и др Марији Николић, професорима Технолошко-металурушког факултета у Београду, на пруженој помоћи у бројним фазама експерименталног рада и тумачењу резултата. Посебно се захваљујем на стручној помоћи, драгоценим саветима и коментарима др Сузани Цакић, др Горану Николићу и др Снежани Илић Стојановић, професорима Технолошког факултета у Лесковцу, Универзитета у Нишу, који су допринели да ова докторска дисертација добије овај изглед.

Велику захвалност дугујем и стручном сараднику Бојани Костић на указаном поверњу и помоћи при раду на FTIR спектроскопу.

Посебну захвалност дугујем др Драгану Стоиљковићу, професору Технолошког факултета у Лесковцу, на указаној подршци и поверењу.

Захваљујем се својој породици на неизмерној подршци, разумевању и љубави коју ми пружају.

Јелена Радосављевић

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	4
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....	7
2.1. Гума (еластомер).....	7
2.1.1. Етилен–пропилен диен претполимер (EPDM).....	9
2.1.2. Утицај диена на карактеристике EPDM-а.....	10
2.1.3. Утицај односа етилена и пропилена у EPDM-у на механичке карактеристике.....	11
2.2. Умрежавање еластомера.....	12
2.2.1. Пероксидно умрежавање EPDM-а.....	13
2.2.2. Избор пероксида и активатора.....	16
2.3. Деградација полимерних материјала за изолацију каблова.....	22
2.3.1. Утицај температуре на процес деградације.....	24
2.3.2. Утицај јонизујућег зрачења на процес деградације.....	25
2.3.3. Утицај кисеоника на процес деградације.....	26
2.3.4. Остали утицаји средине на процес деградације.....	27
2.4. Промена хемијских својстава изолације током деградације.....	28
2.5. Промена физичких својстава изолације током деградације.....	30
2.5.1. Промена механичких својстава изолације током деградације.....	30
2.5.2. Промена електричних својстава изолације током деградације.....	31
2.6. Технике мерења хемијских својстава EPDM изолације кабла.....	32
2.6.1. FTIR метода.....	32
2.6.2. HPLC метода.....	33
2.7. Технике мерења физичко-механичких својстава EPDM изолације кабла.....	35
2.7.1. Реолошка мерења.....	36
2.7.2. Тестови напрезања пре и после убрзаног старења.....	38
2.7.3. Динамичко механичка анализа (DMA).....	41
2.7.4. Тест мерења тврдоће.....	43
2.8. Технике мерења електричних својстава EPDM изолације кабла.....	44
2.8.1. Тестови за одређивање запреминске електричне отпорности и електричне проводности.....	44

2.8.2. Диелектрични тест са извором напајања наизменичним АС напоном за одређивање фактора губитака $\text{tg}(\delta)_{el}$ и капацитивност диелектрика.....	45
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	47
3.1. Реактанти коришћени за израду EPDM формулација.....	47
3.1.1. Етилен-пропилен диен каучук.....	47
3.1.2. Умреживачи.....	47
3.1.2.1. Дикумил пероксид (DCP).....	47
3.1.2.2. Ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензен пероксид (DIB).....	48
3.1.2.3. Пероксид 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексан (DPH).....	48
3.1.3. Пуниоц.....	49
3.1.4. Антиоксидант.....	49
3.1.5. Агенс за спајање.....	49
3.1.6. Антибломирајући агенс.....	50
3.1.7. Активатор.....	50
3.2. Припрема EPDM формулација.....	50
3.3. Карактеризација EPDM формулација.....	53
3.3.1. Испитивање механичких својстава.....	53
3.3.2. Испитивање динамичко-механичких карактеристика.....	54
3.3.3. Испитивање електричних карактеристика.....	54
3.3.4. Праћење тока умрежавања.....	55
3.3.5. HPLC метода.....	55
3.3.6. FTIR анализа.....	55
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	56
4.1. Утицај органских пероксида на реолошка и механичка својства EPDM формулација.....	56
4.1.1. Праћење тока умрежавања преко реолошких кривих различитих EPDM формулација.....	56
4.1.2. Испитивање механичких карактеристика EPDM формулације.....	65
4.2. Утицај концентрације и врсте пероксида и садржаја етилена у EPDM-у на механичке и електричне карактеристике средње напонске изолације каблова.....	71
4.2.1. FTIR анализа.....	71
4.2.2. DMA анализа.....	76
4.2.3. Електрична својства.....	80

4.3. Утицај концентрације ZnO на механичка и електрична својства пероксидно умрежене EPDM формулације	86
4.3.1. ZnO као пуниоц у EPDM формулацијама	86
4.3.2. FTIR анализа.....	87
4.3.3. Испитивање реолошких карактеристика.....	89
4.3.4. Испитивање механичких карактеристика	96
4.3.5. DMA анализа.....	97
4.3.6. Испитивање електричних карактеристика	102
4.4. Испитивање деградације пероксидно умрежене EPDM формулације уз помоћ HPLC методе	104
5. ЗАКЉУЧАК.....	112
6. ЛИТЕРАТУРА.....	115
ПРИЛОЗИ	127
Прилог 1: Припрема EPDM формулације на двоваљку	127
Прилог 2: Пресовање узорка EPDM формулације	127
Прилог 3: Изглед неумрежене и умрежене EPDM формулације	128
БИОГРАФИЈА.....	129
БИБЛИОГРАФИЈА.....	130

ЛИСТА РЕЛЕВАНТНИХ СКРАЋЕНИЦА И СИМБОЛА

EPDM	етилен-пропилен диен
ENB	етилен норбонен диен
HP	1,4-хексадиен
DCPP	дициклопентадиен
OD	оптичка густина
ε	моларна апсорбтивност
T_g	температура стакластог прелаза полимера
E_a	енергија активације
R	гасна константа
p	парцијални притисак кисеоника
δ	сила истезања
U	унутрашња енергија
S	ентропија (висок систем уређености)
L	дужина узорака
$t_{1/2}$	полувреме распада пероксида
v_{ox}	брзина пропустљивости кисеоника у материјал
ϕ	брзина потрошње кисеоника
σ	тензиони напон (нормални или тангенцијални)
A	издужење
A	површина попречног пресека узорка
F	сила
L	растојање између мерних линија у тренутку кидања
l_0	растојање између мерних линија
TAC	триалил цијанурат
FTIR	инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом
HPLC	течна хроматографија високих перформанси
t_{90}	време потребно да се достигне 90% максималног обртног момента
t_{s2}	почетно време умрежавања
DMA	динамичко-механичка анализа
$\text{tg } \delta$	фактор губитака
G'	модул сачуване енергије
G''	модул изгубљене енергије

CRI	индекс брзине умрежавања
M_H	максимални обртни момент
M_L	минимални обртни момент
t_{Mc}	време обртног момента при датом степену умрежавања M_c
a	почетна концентрација пероксида
x	прореаговала количина пероксида у времену t
M_t	обртни моменат за време t
K	константа брзине реакције
$\text{tg}(\delta)_{el}$	фактор диелектричних губитака
ϵ_0	диелектрична константа вакуума
ϵ'	реална компонента диелектричне константе
ϵ''	имагинарна компонента диелектричне константе
ρ_V	запреминска електрична отпорност
S	површина попречног пресека електроде
h	дебљина узорка између електрода
C	капацитивност
γ	електрична проводност

1. УВОД

У индустријској пракси се 50 година примењује пероксидно умрежавање еластомера за прављење изолација средње напонских каблова. Проучавање механичких и електричних својстава полимера који се користе као изолације каблова су од великог техничког значаја. Истраживачи су се суочили са изазовом симулације услова околине и оперативних услова у којима се експлоатишу каблови, а који се налазе унутар и изван електричних постројења. Други изазов је био предвиђање деградације проузроковане стресним факторима. Стога, нормални рад електричних постројења може бити озбиљно угрожен уколико се изолација средње напонских каблова оштети или деградира. Заправо, перформансе електричних каблова зависе од физичког интегритета кључних компоненти у изолационим слојевима, јер микроруптуре могу довести до губитка изолационих карактеристика. Полимерни материјали који се највише користе за прављење изолације су етилен-пропилен-диен претполимер (EPDM) и полиетилен (PE) (Drake и сар., 1992; Drake и сар., 1994). EPDM полимер има боље електричне карактеристике од PE: (1) оптималну електричну отпорност која омогућује да каблови издрже велике вредности електричног напона; (2) продужену оперативност кабла, када се узме у обзир дуго време рада услед дејства електричног напона; (3) велику отпорност полимера услед дејства јонизујућег зрачења који делује као додатни фактор старења, (4) оптималну вредност електричне проводности и фактора губитака који снажно утичу на количину диелектричних губитака у изолационом слоју кабла и (5) велику отпорности на пенетрацију воде. EPDM полимер се разликује од осталих гумастих и еластичних полимера по три различита мономера чији се однос може мењати у самом стадијуму синтезе EPDM-а. EPDM еластомер као такав, са различитим састојцима формулације у различитим концентрацијама приликом умрежавања, даје крајње производе са различитим механичким, електричним и реолошким карактеристикама. Са друге стране потребе произвођача се значајно мењају према специфичним карактеристикама производа који желе да добију. Постоји и физичко ограничење у оквиру кога се изводи производни процес: економска као и производна ограничења (опсег рада, дужина производне линије и распон брзине).

У производним процесима пожељно је користити EPDM еластомер, пре него PE приликом израде изолације средње напонских каблова, због смањеног електричног

пражњења као и изводљивости предпроцесне фазе на нижим температурама која није могућа са PE (Schuvalov и сар., 2003). EPDM еластомер пружа могућност избора великог броја комерцијално доступних пероксида у циљу добијања жељеног степена умрежености крајњег производа, који је кључан за механичка својства изолатора.

Због својих изврских својстава, као што су електрична отпорност, флексибилност и изузетна отпорност на штетне услове околине, EPDM полимер се користи као изолацијски материјал за електричне каблове (Mogeno и Gogur, 2001; Gogur и сар., 1989). Апликације полимерних материјала као изолације се заснивају на њиховим повољним својствима, која се односе на њихову високу стабилност (Okabe и сар., 2006). Трајност каблова је углавном дефинисана интегритетом изолације која штити проводник. Оксидација као главни процес деградације ствара поларне групе које мењају функционалне карактеристике електричне изолације (Tamus, 2012). Етилен-пропилен еластомери су произведени кополимеризацијом етилена и пропилена у разним односима и стабилни су материјали (Gogur и сар., 1989). Њихова подложност деградацији зависи од односа етилен/пропилен у EPDM-у (Zaharescu и Jira, 1997). EPDM гума, која се састоји од три компоненте: етилен, пропилен и 5-етилиден-2-норборнен као диенска компонента, је одговарајући материјал за апликације у тешким условима рада (Luo, 2003; Seo и сар., 2011; Gamlin и сар., 2002). Електричне карактеристике (електрична отпорност и проводност) су проучавани у различитим врстама комерцијално доступних EPDM-а (Zaharescu и Mihalcea, 1995; Kurata и сар., 1995; Sorichetti и сар., 2007; Canaud и сар., 2000; Anandakumaran, 2007; Abdel-Aziz и сар., 1998; Suh., 2002). Постизање задовољавајућег понашања у електричном пољу зависи од добро одабране формулације, која се састоји од висококвалитетних материјала (Bulinski и сар., 1998).

На основу прегледа доступне литературе уочено је да су пероксидно умрежене EPDM формулације које се користе за израду изолације средње напонских каблова веома мало испитиване. То је био мотив да се пронађе нова пероксидно умрежена EPDM формулација, као и да се уради упоредна анализа структурних, морфолошких, динамичко-механичких, затезних својстава и електричних карактеристика. Постављен је и циљ да се у EPDM формулацији смањи количина ZnO и тиме смањи могућност преумрежавања услед присуства веће количине ZnO у EPDM формулацијама. Пошто кабловска индустрија није у могућности да рутински мери удео потрошње органских пероксида приликом умрежавања, постављен је циљ да се развије нова HPLC метода

која би дала увид који пероксид би дао најбоље резултате приликом умрежавања EPDM-а.

Главни циљеви истраживања су:

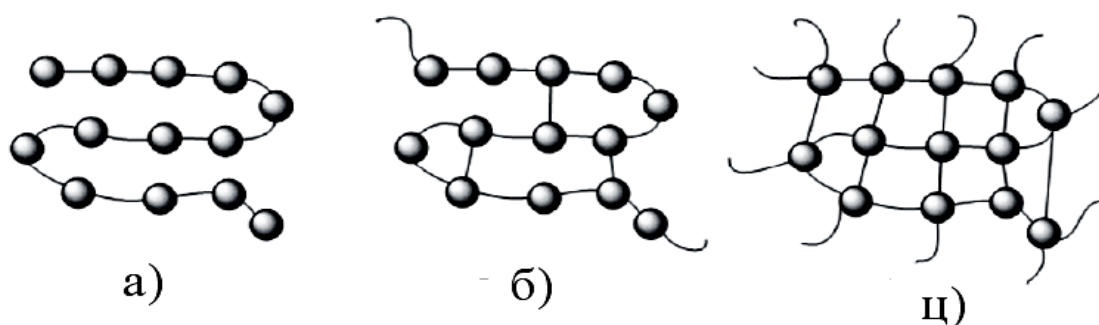
- ❖ Развој нове EPDM формулације пероксидним умрежавањем уз примену умреживача, дикумил пероксида, ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензена и 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексана.
- ❖ Испитивање утицаја промене садржаја етилена у EPDM претполимеру и концентрације пероксида на механичка својства умрежених EPDM формулација пре и после старења 7 дана на 135°C.
- ❖ Испитивање утицаја промене садржаја етилена у EPDM претполимеру и концентрације пероксида на динамичко-механичка својства умрежених EPDM формулација.
- ❖ Структурна карактеризација умрежених EPDM формулација инфрацрвеном спектrophотометријом са Фуријевом трансформацијом (FTIR).
- ❖ Испитивање утицаја промене садржаја етилена у EPDM претполимеру и концентрације пероксида на електричне карактеристике умрежених EPDM формулација.
- ❖ Испитивање могућности смањења количине ZnO у EPDM формулацијама FTIR, DMA карактеризацијом, електричним и реолошким испитивањем, као и испитивањем механичких карактеристика.

Одређивање садржаја резидуалних умреживача дикумил пероксида, ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензена и 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексана у умреженим EPDM формулацијама вршено је применом HPLC методе.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Гума (еластомер)

Гума (еластомер) је врста материјала која се битно разликује од других материјала, као што су метали, стакло или дрво. Она се разликује и од других полимерних материјала због својих специфичних особина. Најпознатији еластомер је природни каучук. Може реаговати са сумпором и пероксидима на високим температурама и формирати умрежене структуре. Тако се умрежавањем или вулканизацијом природног каучука добија гума. У данашње време се овај материјал назива природна гума (NR) (Werner, 1980). Први покушај да се произведе синтетичка гума је настао хомополимеризацијом диена, нарочито изопрена, јер је он мономер природног каучука. Гумени производи могу настати умрежавањем полиизопрена сумпором и тако постати еластични и отпорни на високе температуре (Billmeyer, 1984). Процес при коме се умрежене структуре стварају у еластомеру се назива вулканизација. Умрежене структуре приказане су на слици 1.



Слика 1. Неумрежене структуре полимера: а) пластомер (термопластични полимер) и умрежене структуре гуме б) еластомер (слабо умрежена структура) и ц) дуромер (чврсто умрежена структура) (Vashchuk и сар., 2018)

Хемија умрежавања није била позната због своје сложености до открића до којих је дошао Goodyear 1839. године. Умрежавањем настаје јака еластична гума од слабе термопластичне масе која нема добра механичка својства. Својства пре и после умрежавања каучука су дата у табели 1 (Dick, 2001).

Табела 1. Својства каучука пре и после вулканизације (Dick, 2001)

Особине	Каучук	Вулканизована гума	Ојачана гума
Затезна чврстоћа (МПа)	2,1	20,1	31
Прекидно издужење (%)	1200	800	600
Модул еластичности (МПа)	-	2,7	17,2
Упијање влаге	Велико	Мало	
Отпорност на раствараче (угљоводоничне)	Растворљив	Нерастворљив	

Стандард ASTM D 1418 садржи 50 стандардних скраћеница за синтетичке и природне гуме. У табели 2 су приказане различите врсте гуме и њихове ASTM скраћенице са основним карактеристикама. Прављење гуме се заснива на одабиру различитих компоненти формулације и у различитим концентрацијама и сагласно томе могу да се праве и успешне гумене мешавине за специфичну примену. Веома значајна карактеристика полимера, је изузетно очувана флексибилност, еластичност и механичка постојаност полимера на температурама нижим од $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Табела 2. Основне карактеристике неких полимера (Dick, 2001)

Име полимера	ASTM скраћеница	Минимална чврстоћа (по Шору А)	Максимална чврстоћа (по Шору А)	Максимална затезна чврстоћа (МПа)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Етилен-пропилен-диен	EPDM	40	90	13,8	-58
Нитрил гума	NBR	40	90	17,2	-51
Хидрогенизована нитрил гума	HNBR	45	90	20,7	-55
Полихлоропрен	CR	40	90	17,2	-54
Природна гума	NR	30	90	24,1	-58
Полиизопрен	IR	30	90	20,7	-58
Стирен бутадиен гума	SBR	40	90	17,2	-58
Бутил гума	IIR	40	80	13,8	-58
Полибутадиен	BR	40	80	13,8	-73
Флуоро еластомер	FKM	55	90	13,8	-40

Стандард ASTM D5899 указује на 18 различитих функционалних састојака гумених мешавина (Dick, 2001). Неке од ових класификација су дате у табели 3.

Табела 3. Функционалне карактеристике основних састојака у гуменим мешавинама (Dick, 2001)

Састојци гумене мешавине	Основне функције	Примери
Активатори	Утичу на ефикасност вулканизације	Акрилати, метакрилати, триалил цијанурати, триалил фосфати
Анти-деградирајуће компоненте	Спречавају оштећења умрежене гумене мешавине која настају услед изложености кисеонику, озону, топлоти, јонизујућем зрачењу и механичком савијању	Диамини, супституисани феноли, кинолин
Пуниоци и компоненте за ојачавање	Побољшавају физичке карактеристике умрежене гумене мешавине	Чађ, смоле за ојачавање, силикати
Материјали који побољшавају прераду гумених мешавина	Смањују густину гумене мешавине и тако побољшавају прерадљивост	Уља, пластификатори, естри, сапуни
Гума	Базни материјал гумене мешавине	Дате у табели 1. вулканизована гума, ојачана гума
Компоненте за умрежавање	Директно одговорне за стварање умрежених структура приликом умрежавања	Органски пероксиди, сумпор

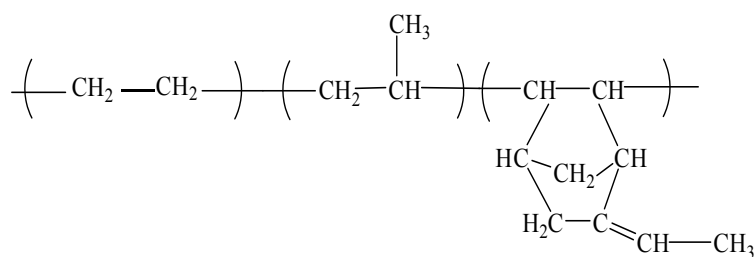
2.1.1. Етилен–пропилен диен претполимер (EPDM)

Кополимери етилена и пропилен скраћено се називају ЕРМ (етилен, пропилен, метилен-понављајуће јединице у ланцу) а терполимери етилена, пропилен и диена називају се EPDM. Етилен-пропилен диенски каучуци (кополимери и терполимери) се скраћено називају EPR (Ebewele, 2000). Кополимери етилена и пропилен (ЕРМ) са средњим садржајем етилена су аморфни или полукристални еластомери. Као резултат недостатка двоструких веза, ЕРМ се не може умрежавати са сумпором и није реактиван са пероксидним средствима. Како би се повећала реактивност за умрежавање диен се полимеризује у комбинацији са етиленом и пропиленом. EPDM садржи углавном засићен главни полимерни ланац са мало двоструких веза па је због тога врло отпоран на штетне услове средине: озон, оксидацију и радијацију и у том погледу је бољи од

јефтинијих еластомера као што су природна гума (NR), бутадиенска гума (BR) и стирен-бутадиенска гума (SBR).

EPDM има ниску температуру стакластог прелаза, па су његова динамичка својства врло добра. Управо због таквих својстава EPDM је еластомер који се користи на отвореном, при изради електричних изолација које су изложене дејству спољашње средине. На крајња својства EPDM гуме утиче расподела молекулске масе, однос етилена и пропилена у EPDM-у, као и садржај и врста незасићења насталог од некоњугованог диена.

Овим параметрима се може манипулисати током производног процеса EPDM-а у циљу добијања жељених карактеристика финалног производа. На слици 2 је дат шематски приказ структурне формуле EPDM-а.



Слика 2. Структурна формула EPDM-а

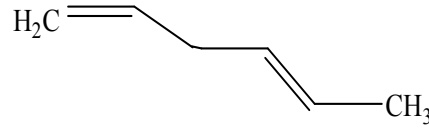
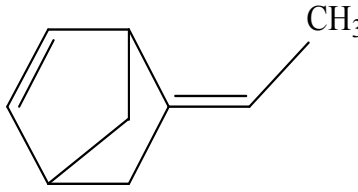
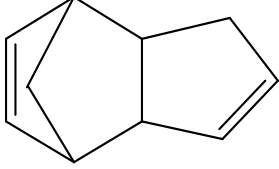
2.1.2. Утицај диена на карактеристике EPDM-а

Најчешће коришћени некоњуговани диени који уносе незасићене везе у EPDM-у су: етилдиен норборнен, 1,4-хексадиен и дициклопетадиен.

Услед структурних карактеристика, различите врсте диена дају различита својства EPDM-а. У табели 4 су приказане различите врсте коришћених диена и својства насталих полимера.

Кополимери EPDM са етилдиен норборненом (ENB) се највише користе при индустријском процесу производње EPDM гуме због способности убрзане полимеризације и спречавања стварања прекомерног гела приликом примене. Комерцијално доступни EPDM садрже од 1,5-10 мас.% ENB-а. Повећање удела диена резултира повећањем могуће густине умрежавања. Диен се налази на бочном ланцу у EPDM-у, те стога је и ефикасан у спречавању деградације основног полимерног ланца услед оксидације.

Табела 4. Врсте коњугованих диена у EPDM-у (Arhart, 1993)

Име диена	Структура	Особине EPDM-а
1,4-хексадиен (HP)		<ol style="list-style-type: none"> 1) нормална брзина умрежавања 2) нема стварања разгранатих структура 3) велике вредности почетка умрежавања (t_{s2})
Етилдиен норборнен (ENB)		<ol style="list-style-type: none"> 1) велика брзина умрежавања 2) ствара разгранате структуре 3) добре механичке особине 4) смањена безбедност при пожару
Дициклопентадиен (DCPD)		<ol style="list-style-type: none"> 1) мала брзина умрежавања 2) велико стварање разгранатих структура 3) одлична механичка својства

2.1.3. Утицај односа етилена и пропилена у EPDM-у на механичке карактеристике

EPDM који се користи у индустрији је доступан са различитим степенима кристаличности. Избор врсте EPDM-а зависи од жељених карактеристика финалног производа. Различити однос мономера етилена и пропилена у ланцу претполимера даје различите карактеристике EPDM-а.

Чврстоћа EPDM-а се повећава са повећањем садржаја етилена, док је EPDM са нижим садржајем етилена мек, еластичан. Садржај етилена и пропилена у EPDM-у утиче на температуру стакластог прелаза (T_g). T_g показује нелинеарну зависност од садржаја пропилена и расте са повећањем садржаја пропилена у EPDM-у. То указује да се кристалне структуре више формирају са повећањем садржајем етилена у EPDM-у. Висока кристаличност је повезана са добрим механичким карактеристикама финалног производа. Већи садржај пропилена резултује смањењем чврстоће EPDM-а са повећаном еластичношћу на ниским температурама.

Висок садржај етилена у EPDM-у је важан за задржавање облика, даје бољу прерадљивост EPDM-а и повећава ефикасност умрежавања. Ниски и средњи садржај

етилена у EPDM-у дају одличну флексибилност на ниским температурама и доприносе да T_g буде -60 °C. Са друге стране EPDM са већим садржајем етилена поред својих супериорних механичких и физичких карактеристика има недостатке у виду погоршања механичких особина затезне чврстоће и прекидног издужења у условима термичког старења. Генерално EPDM комерцијално доступан има садржај етилена 50-75 mas.% (Kerrut, 1973; Ostromislenski, 1915). Кополимери који садрже 55 mas.% етилена у EPDM-у су потпуно аморфни и нису ојачани. EPDM са већим садржајем етилена од 60-70% садрже кристаличне делове. Кристалични делови формирају термичке реверзибилне умрежене структуре које као и код термопластичних еластомера обезбеђују већу чврстоћу без хемијског умрежавања EPDM-а, док са друге стране могу погоршати затезне карактеристике, те стога већина примена у којима се користи крајњи производ захтева претходну вулканизацију EPDM-а.

2.2. Умрежавање еластомера

Умрежавање је процес који се користи за добијање еластомерних (гумених) материјала. Еластомери су полимерне мреже, који се под дејством спољашње силе, истежу више од њихове првобитне дужине и након уклањања силе која изазива механичке деформације се враћају у првобитни положај. Термички су врло стабилни. Умрежавање или вулканизација се може дефинисати као процес којим се стварају попречне ковалентне везе између полимерних ланаца и тиме се повећава сила истежања и смањује удео трајне деформације. Стога вулканизација доприноси повећању еластичности, док у исто време смањује пластичност гумених материјала. Према теорији еластичности гуме сила истежања која се одупире деформацији је пропорционална броју умрежених полимерних ланаца по јединици запремине еластомера. Између чворова умрежених структура се налазе линеарни молекулски сегменти полимера односно делови полимерних ланаца. Вулканизација је процес хемијског стварања умрежених структура између полимерних ланаца. Умрежавање ствара значајне промене на молекуларном нивоу. Услед стварања умрежених структура, сама гума постаје нерастворна у било ком растварачу нити се може обратити у миксеру, екструдеру, млину.

Умрежавање значајно смањује однос вискозне компоненте према еластичној компоненти отпорној на деформацију. Физичка својства еластомера су дефинисана

хемијском природом полимера. Деформација идеалних гумених материјала је изохрони процес. У региону гуме под константним нивоом напрезања, сила истезања идеалне гуме је пропорционална апсолутној температури.

$$\delta = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (1)$$

где је: δ - сила истезања, L - дужина узорка, U - унутрашња енергија, S – ентропија (висок степен уређености). Када је први члан из претходне једначине $(\partial U/\partial L)_{T,V} = 0$ следи:

$$\delta = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (2)$$

Сила истезања идеалног еластомера је пропорционална промени ентропије S .

2.2.1. Пероксидно умрежавање EPDM-а

Пероксидно умрежавање је процес који доводи до стварања умрежених структура еластомера преко реакција слободних радикала. Дикумил пероксид је почео комерцијално да се користи 1950. године. Пероксидно умрежавање се користи код засићених и незасићених еластомера. Највише се користи код гумених мешавина чија употреба захтева добру отпорност на старење и обраду на високим температурама.

Пероксидна вулканизација, као и све реакције преко слободних радикала се одвијају кроз три елементарне реакције: иницирање, пропација и терминација (Van der Hoff, 1963). Иницирање почиње хомолитичким распадом пероксидног једињења:

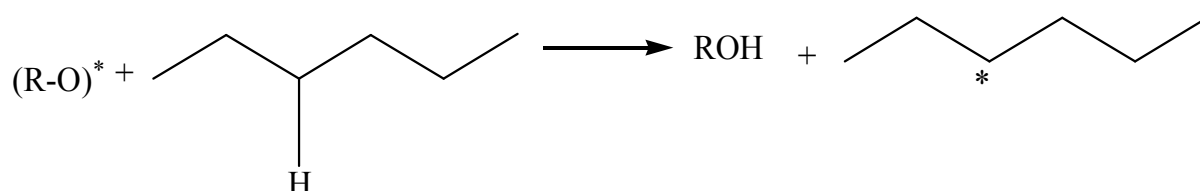


Распадање пероксида се обично постиже загревањем (Keller, 1988). Иницијација прати кинетику реакције првог реда, па је брзина добијања пероксидног радикала пропорционална концентрацији пероксида у било ком тренутку.

Време и температура умрежавања повезани су са полувременом распада пероксида. Полувреме распада пероксида ($t_{1/2}$) је дефинисано као време потребно за распадање половине почетне количине пероксида на датој температури. За типичне пероксиде $t_{1/2}$ се смањује за око 1/3 за свако повећање температуре од 10 °C (Baranwal, 2001). Уобичајено време потребно за умрежавање гумене мешавине износи 5

полувремена распада, како би се осигурало да непрореаговалог пероксида остане мање од 5 %.

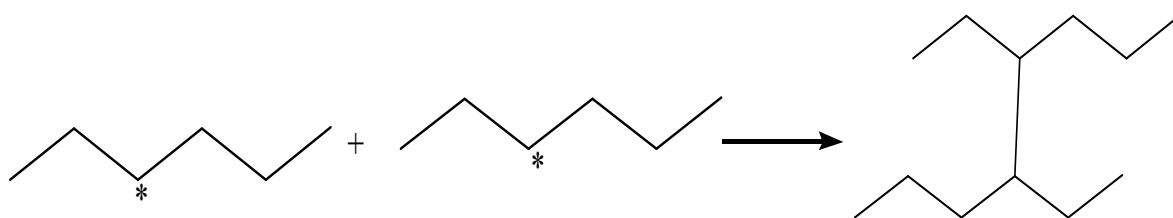
У зависности од температуре умрежавања остатак непрореаговалог пероксида може довести до оксидације и кидања умрежених полимерних ланаца или до формирања додатних умрежених структура (Alvarez, 2007). Током реакције, откидање водониковог атома из полимерног ланца доводи до стварања радикала на молекулу полимера као што је приказано на слици 3.



Слика 3. Настанак радикала одузимањем водониковог атома са полимерног ланца (Alvarez, 2007)

Ова реакција је бимолекуларна јер су укључене две врсте: алкокси радикал и ланац полимера. Међутим, она не прати кинетику реакције другог реда, јер је количина водоникових атома велика и та концентрација не варира значајно током реакције (Class, 1999). Она прати кинетику првог реда обзиром на чињеницу да је кинетика реакције умрежавања одређена само концентрацијом алкокси радикала. Сходно томе, количина насталих полимерних радикала тј. степен умрежености полимерног материјала ће бити директно пропорционалан количини искоришћеног пероксида (Keller, 1988).

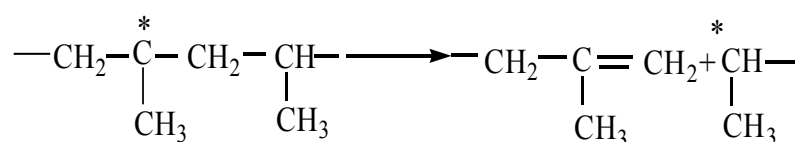
У завршном кораку тј. терминацији, два радикала на полимерним ланцима се повезују формирајући С-С ковалентну везу, како је то приказано на слици 4.



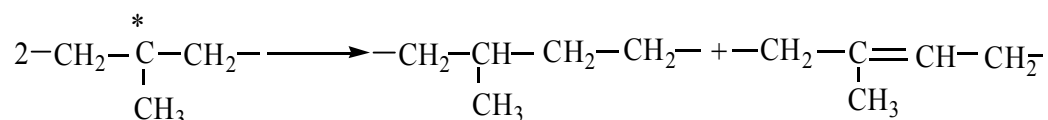
Слика 4. Терминација спајањем два полимерна ланца (Alvarez, 2007)

Према овом механизму формира се једна веза која доприноси умрежавању два полимерна ланца. Концентрација насталих пероксидних радикала пропорционална

је количини прореаговалог пероксидног једињења. Настала количина умрежених структура по молу иницијалног пероксида представља ефикасност пероксидног умрежавања. У пракси је нешто мања вредност због постојања споредних реакција у којима учествују настали радикали (Keller, 1998; Loan, 1964). Ако су молекули кисеоника присутни током умрежавања могу реаговати са радикалом на полимерном ланцу и формирати пероксидни радикал, који даље доводи до деградације полимера уместо стварања умрежених структура. Из тог разлога се пероксидно умрежавање увек изводи у одсуству кисеоника. Друге непродуктивне нежељене реакције су цепање (кидање) ланаца полимера:

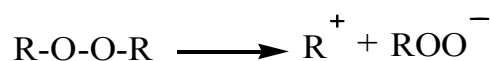


и диспропорционисање радикала:



Ове реакције фаворизује присуство терцијаних радикала и доводе до смањења ефикасности умрежавања.

Поред цепања (или кидана) ланаца и диспропорционисања постоје и друге нежељене реакције које негативно утичу на процес умрежавања, као што је распад пероксида катализован металима, пренос активности (трансфер), оксидација (Dluzenski и сар., 2001). Још један пример споредних нежељених реакција је хетеролитички распад молекула пероксида под дејством киселина:



Као последица тога не формирају се радикали тј. нема умрежавања (Class, 1999). Присуство киселих супстанци у гуменим мешавинама може да утиче на ефикасност умрежавања. Због тога пуниоци који се користе за умрежавање пероксидима не треба да имају кисела својства. Прави избор састојака формулације је од пресудне важности за смањење негативних реакција и побољшања ефикасности пероксидног умрежавања (Dluzenski, 2001).

2.2.2. Избор пероксида и активатора

Широк спектар пероксида за умржавање гуме је доступан на тржишту. Неки од комерцијално коришћених пероксида су приказани на сликама 5-7. Обично се за вулканизацију гуме користе пероксиди који су стабилни на температури складиштења и на температури обраде која може бити веома висока. Треба изабрати пероксид који ће омогућити брзу вулканизацију и отпорност на високим температурама. Реактивност пероксида је дефинисана његовом молекуларном структуром (Dluzenski, 2001).

Већи број аутора се слаже на која својства треба обратити пажњу при одабиру пероксида (Keller, 1988; Loan, 1964; Dluzenski, 2001; Ogunniyi, 1999):

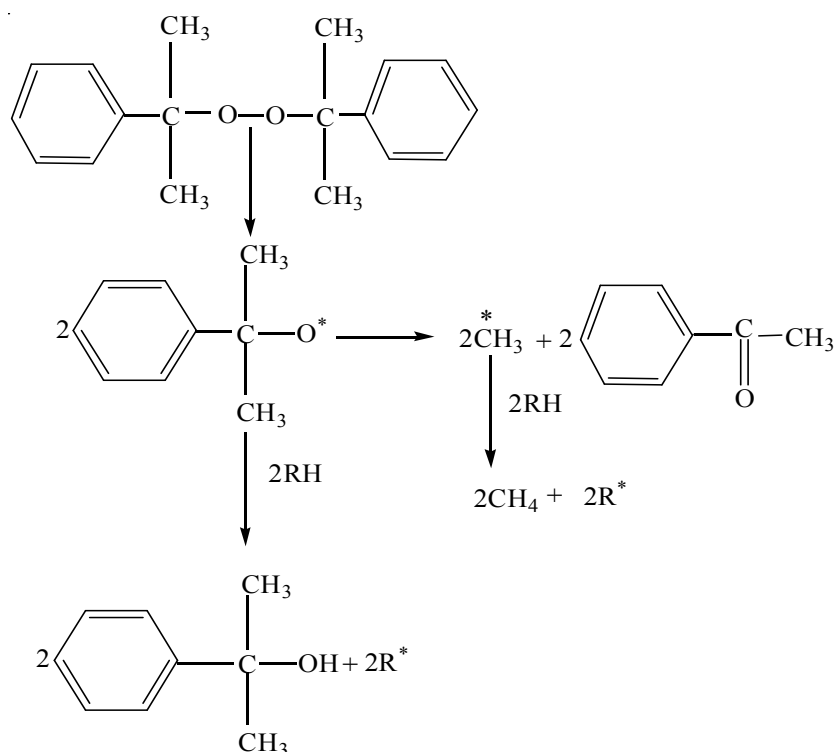
- појава штетних производа приликом разлагања пероксида,
- утицај адитива на ефикасност и стабилност пероксида,
- подложност дејству штетних утицаја споредних реакција, које смањују ефикасност пероксида,
- мала и велика растворљивост, могућност избегавања губитака у концентрацији при мешању и преради гумених мешавина,
- могућност стварања мириса,
- сигурност при употреби, нетоксичност,
- сигурно коришћење при температури обраде и при складиштењу,
- стварање производа разлагања.

Веома важан фактор који се узима у обзир приликом избора пероксида је природа радикала насталих њиховим распадањем. У зависности од реактивности ових радикала одвија се више реакција добијања нових радикалних врста.

Ови нови радикали су реактивни, али смањена реактивност ће се у односу на почетни радикал негативно одразити на ефикасност пероксида. Приликом коришћења, дикумил пероксид се разлаже на метил радикале, како је приказано на слици 5 (Loan, 1964). Ови радикали су и даље веома реактивни и нису стерно ометени од стране кумилокси радикала.

Због тога су ефикасни приликом умрежавања гуме. Најефикаснији радикали пероксидног умрежавања су метил и кумилокси радикали. Сlike 5-7 приказују главне механизме иницирања умрежавања најчешће коришћених пероксида у индустрији. За

дикумил пероксид право иницирање умрежавања настаје од стране 2-фенилпропанокси радикала и метил радикала, како је приказано на слици 5.



Слика 5. Механизам разградње дикумил пероксида (Thitithammawong и сар., 2009)

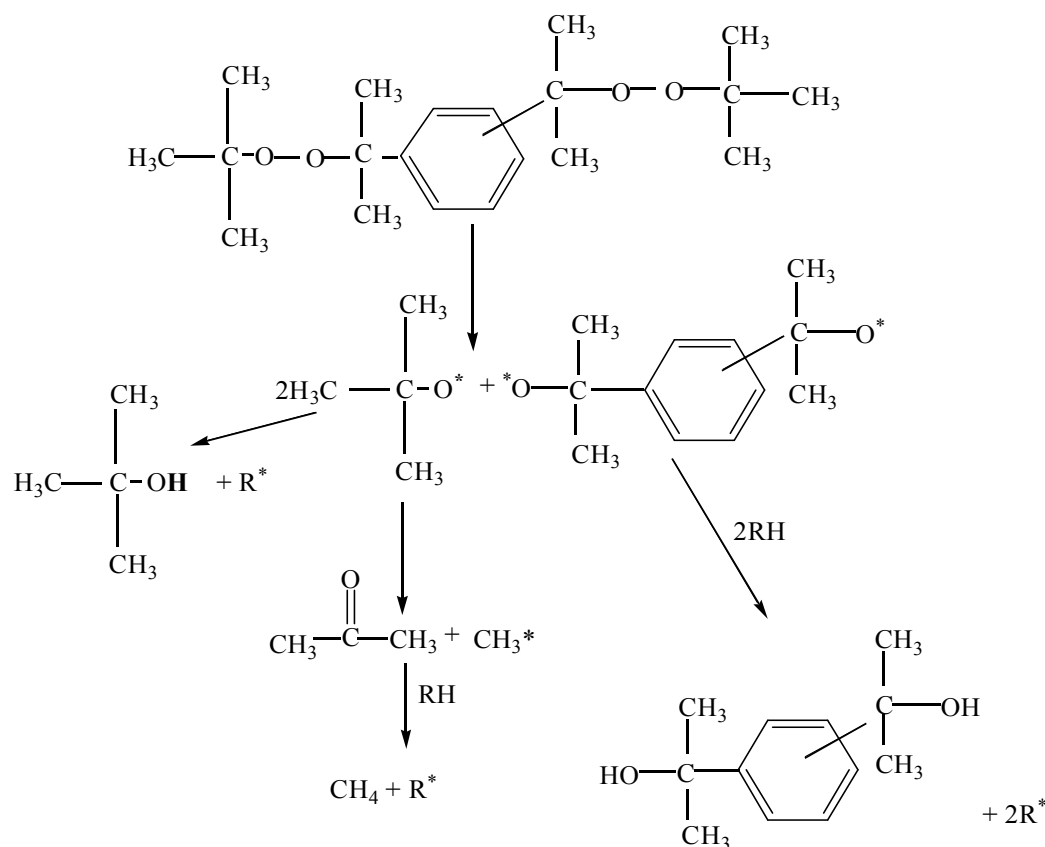
Први корак пероксидног умрежавања је хомолитичка деградација дикумил пероксидног молекула како би се формирала два алкокси радикала. Кинетички параметри ове реакције зависе искључиво од температуре и од концентрације дикумил пероксида. У следећем кораку β цепање кумилокси радикала доводи до стварања молекула ацетофенона. Ацетофенон је испарљив и нестаје након умрежавања.

Кумилокси радикал може директно напасти угљоводоничне ланце и одузети водоников атом, створити молекул кумил алкохола и макрорадикал. Метил радикали који настају β цепањем кумилокси радикала могу одузети водоников атом и формирати молекул метана и макрорадикал. Ова два молекула су лако испарљива. Потрошња двоструке везе из етилдиен норборнена је резултат радикалног напада предходно формираних макрорадикала.

Адирање макрорадикала на двоструку везу ЕНВ ствара макрорадикале умрежене структуре, које се касније могу формирати комбинацијом секундарних радикала насталих од етиленских јединица. Због тога се укупна количина створених умрежених структура може израчунати збиром ових приноса. Кинетички приступ за

одређивање животног века дикумил пероксида је могућ, обзиром да се реакција разградње одвија према првом реду реакције. У литератури су дате вредности енергије активације $E_A=1,84$ kJ/mol и вредност предекспоненцијалног фактора $A = 1,84 \times 10^{14}$ (Endstra, 1985). На основу ових података добијамо полувреме распада за дикумил пероксид од 2 минута на 170 °C. Искоришћеност дикумил пероксида после 15 минута на 170 °C је већа од 99%.

Код пероксида ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензена производи разградње су терц-бутокси, метил и ди-хидрокси пропил бензен радикали, приказани на слици 6.

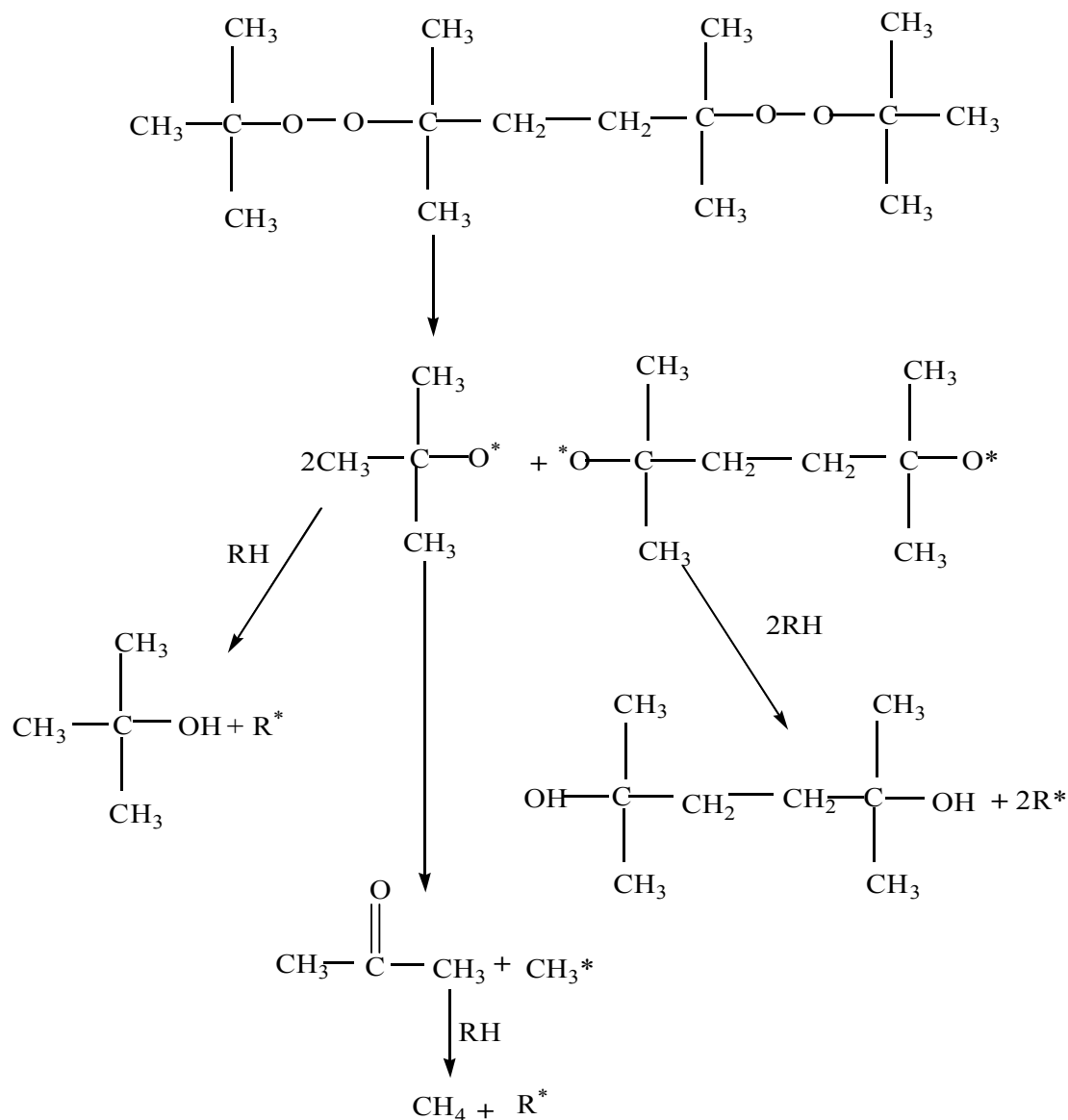


Слика 6. Механизам разградње пероксида ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензена (Thitithammawong и сар., 2007)

Брзина умрежавања зависи од температуре разлагања пероксида, јер је првобитна брзина у процесу умрежавања одређена првим редом реакције слободних алкокси радикала. Према томе, пероксид треба изабрати на основу степена разлагања при температури умрежавања (Endstra, 1985).

Ароматична природа пероксида је повезана са температуром разлагања пероксида и нижа је са повећањем садржаја аромата у хемијској структури пероксида.

Механизам разградње ди алкилних пероксида се заснива на хомолитичком раздвајању О-О везе како би се добили одговарајући алкокси радикали. Главни производи разградње пероксида 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексана су метан, етан, ацетон, терц-бутанол и терц-амилалкохол, који су приказани на слици 7.



Слика 7. Механизам разградње пероксида 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексана (Kruželák и сар., 2014)

Очигледно је да пероксиди ди(терц-бутилпероксиизопрпил)бензен и 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексан имају више производа разградње и већу количину радикала од дикумил пероксида, што им омогућује већу густину умрежавања која се смањује са повећањем температуре услед нежељених реакција приликом умрежавања (Kruželák и сар., 2014)

Укупна енталпија умрежавања има константне вредности по молу пероксида за концентрације веће од 10%. Испод ове концентрације тотална енталпија по молу пероксида се смањује. Ово одступање је предходно уочено за бутил гуму и нитрил бутадиен са концентрацијом већом од 5% пероксида (Braizer и Schwartz, 1980). Одступање од линеарности испод 10% дикумил пероксида је повезано са дисперзијом пероксида у полимеру. У ствари, пероксид је хомогено диспергован при ниским концентрацијама у полимеру. Опште карактеристике пероксида су дате у табели 5.

Табела 5. Опште карактеристике пероксида (Nasakar, 2004)

Пероксиди	M, g/mol	Температура (°C) на којој је $t_{1/2}=1 \text{ min}$	Типична температура умрежавања (°C)	Ефикасност умрежавања* (%)
2,5-диметил- 2,5ди(терцбутилперокси)хексан	290	183	170	41
ди(терц- бутилпероксиизопропил) бензен	338	185	170	52
дикумил пероксид	270	189	160	50

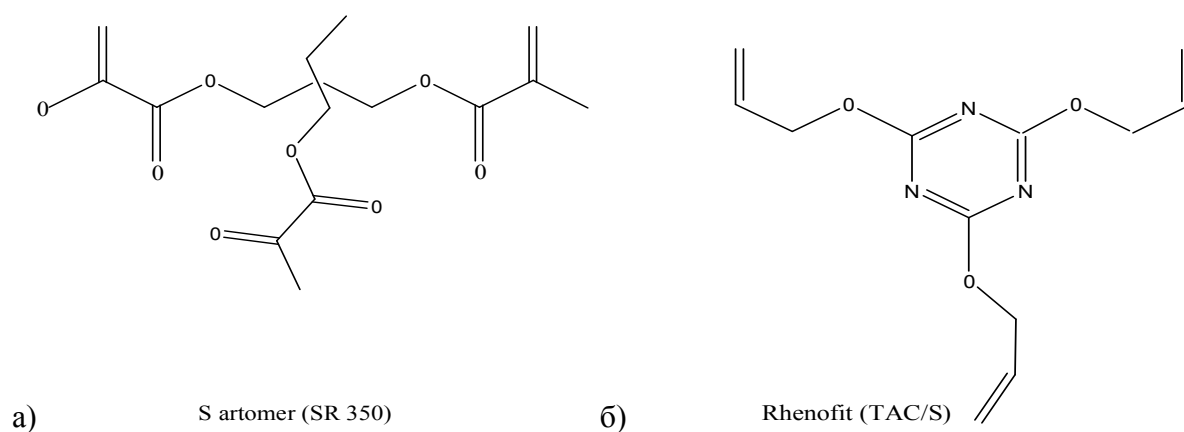
Редослед на основу брзине умрежавања пероксидима приказан је на следећи начин: 2,5-диметил-2,5ди(терцбутилперокси)хексан < дикумил пероксид < ди(терцбутилпероксиизопропил)бензен (Nasakar, 2004). Типична температура умрежавања је температура где се око 90% умрежавања одвија за 12 минута (Keller, 1988).

Активатори су мултифункционална реактивна средства која се користе за повећање ефикасности умрежавања. Улога активатора је да смање цепање полимерног ланца стабилизовањем макрорадикала, смање настанак непожељних споредних реакција полимерног остатка. Активатори се уграђују у еластичну мрежу EPDM-а, за разлику од пероксида који само иницирају умрежавање. Дејство активатора је слично деловању трећег мономера који реагује са EPDM макрорадикалима. Активатори побољшавају следеће карактеристике крајњег производа: већи модул еластичности, веће прекидно издужење и затезну чврстоћу, већу тврдоћу, повећану отпорност на трајну деформацију. Када се еластомеру дода активатор уводи се незасићење које обезбеђује већу густину умрежавања за дату концентрацију пероксида.

Активатори су подељени на основу њиховог доприноса умрежавању.

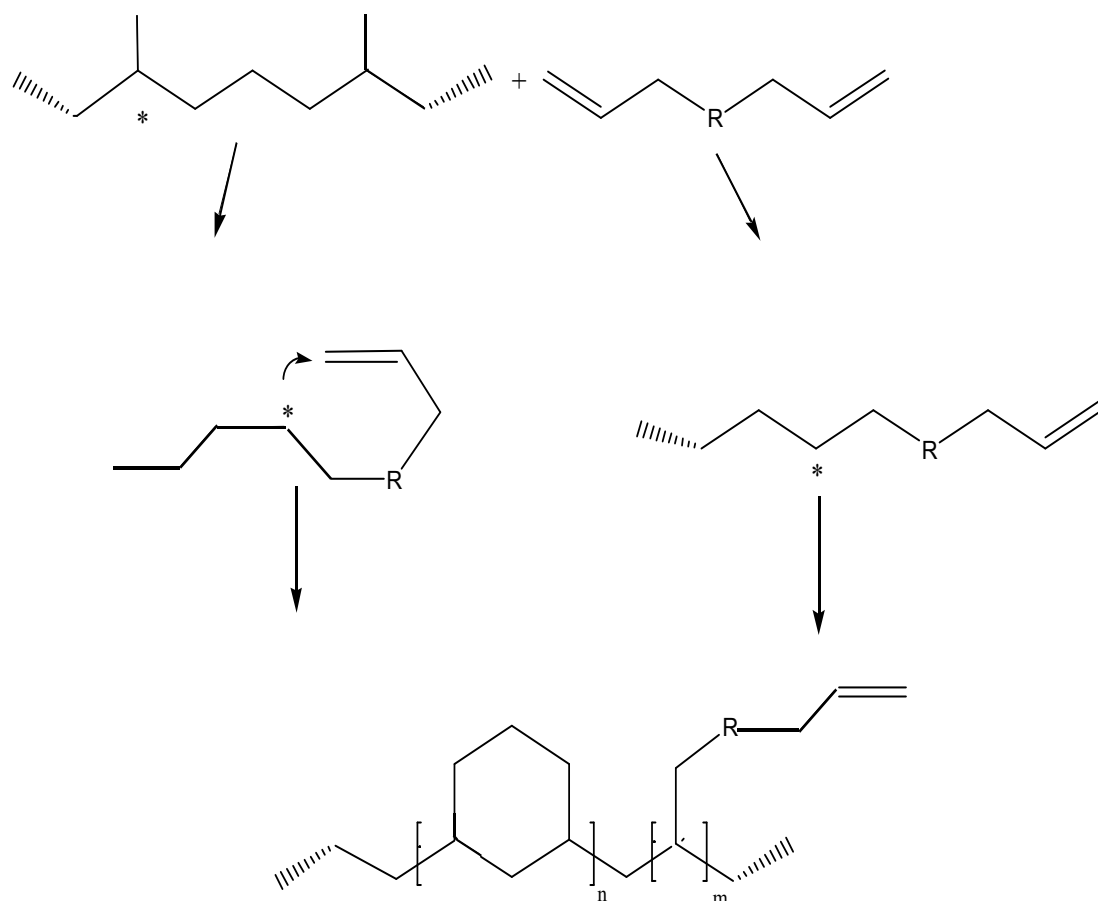
Тип 1 активатори повећавају степен умрежавања и брзину умрежавања. Поларни су, мултифункционални, мале молекулске масе, стварају кроз реакцију адисије веома реактивне радикале.

Тип 2 активатори су мање реактивни и утичу само на степен умрежавања. Они укључују високофункционалне акрилатне естре. Хемијске структуре активатора тип 1 триметил пропан триметакрилат (Sartomer SR 350) и тип 2 триалил цијанурат (Rhenofit TAC/S) су приказане на слици 8 (Henning и Costin, 2005, Mitra и сар., 2006).



Слика 8. Хемијске структуре: а) активатора тип 1 триметилопропан триметакрилат (Sartomer SR 350) и б) активатора тип 2 триалил цијанурат (Rhenofit TAC/S) (Mitra и сар., 2006)

Механизам дејства активатора тип II је приказан на слици 9.



Слика 9. Механизам дејства активатора тип 2 на еластомере (Van Duin, 2002)

Доказано је да се алилне групе екстрахују и учествују у реакцијама пропагације и циклизације. Трифункционални активатори као што је триалил цијанурат могу да формирају умрежене структуре преко производа циклополимеризације или спајањем алилних група као што је приказано на слици 9.

2.3. Деградација полимерних материјала за изолацију каблова

Продужење животног века електричних постројења до 60 година је једно од главних изазова у индустрији. Како електрични каблови представљају једно од трајних решења која се не мењају приликом пројектовања електричних постројења (њихов животни век треба да испуни најмање 40 година), од битног је значаја процена деградације и предвиђање животног века електричних изолација у таквим постројењима. Полимерни материјали који се користе за израду изолације средње напонских каблова у електричним постројењима су подложни старењу и деградацији

узрокованој изложености многим штетним утицајима околине приликом експлоатације.

Превремено старење кабла може довести до гашења система одговорних за безбедност рада оваквог постројења чак и до самог гашења постројења.

Са економске стране, замене оваквих каблова су неисплативе. Поред ефикасних система праћења рада на лицу места, једно од предложених решења је и развој нових формулација адаптираних за такве услове приликом експлоатације, на основу електричних особина, електричне проводности и фактора диелектричних губитака добијених формулација и успостављање критеријума за избор праве формулације. Изолације каблова се праве од полимерних материјала који пролазе испитивања деструктивним методама као што су тест затезања и убрзаног термичког старења. На крајње карактеристике кабла могу утицати и сам процес израде, као и геометрија кабла. Синергистички ефекат компоненти смеше услед термичке деградације је направио проблем још тежим. Да би се схватила и направила корелација електричних особина крајњег производа са физичко-хемијским механизмом деградације, неопходна је физичко-механичка анализа полимерне формулације у циљу проналажења параметра који утичу на деградацију полимерних материјала.

Ова анализа ће помоћи у дефинисању оптималних вредности садржаја кључних компоненти смеше, без којих оперативност кабла је могућа али није препоручљива.

Услови у електричним постројењима могу изазвати хемијске или физичке промене на полимерном материјалу који даље узрокују деградацију и смањење функционалних карактеристика кабла. Материјали се са временом мењају због свог нестабилног термодинамичког стања. Код електричних каблова највећу деградацију ће претрпети плашт и изолација кабла, угрожавајући даље електричне перформансе самог кабла. Деградација основних полимерних ланаца изазива кртост материјала тј. утиче на крајње механичке карактеристике.

Таква деградација доводи до кидања макромолекуларних ланаца, где прекид једног полимерног ланца доводи до стварања два нова полимерна ланца и то је најчешће резултат разлагања алкокси и пероксидних група. Као резултат деградације јавља се слабљење механичких карактеристика полимера. Деградација може прозроковати и формирање ковалентних веза између два суседна полимерна ланца.

Повећањем густине тих веза повећава се и кртост материјала као последица формирања тродимензионалних структура. Продужено умрежавање ствара повећану

густину материјала. Уколико је доминантан један од ових феномена смањује се ефикасност полимерног материјала.

Механичка деградација полимера има директан утицај на интегритет диелектрика и изазива квар електричне изолације. Постоји велики број узрочника старења који доводе до деградације електричних изолација у електричним постројењима.

2.3.1. Утицај температуре на процес деградације

Полимери у нуклеарним постројењима углавном деградирају термички уз присуство кисеоника, као резултат дејства између полимерних ланаца и акумулације производа оксидације. На собној температури и температури околине долази до споре деградације полимерних материјала. Локално повећање температуре може проузроковати значајну штету. Брзина деградације се повећава са повећањем температуре.

Код термичког старења однос између константа реакције брзине деградације (k) зависи од температуре T , према Аренијусовој зависности (3).

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (3)$$

где су: E_A - енергија активације, A - фреквенциони фактор, R - гасна константа.

Како би се предвидео животни век кабла испитане су разградње на вишим температурама. Екстраполацијом уз помоћ Аренијусове једначине је добијено да се брзина деградације повећава 2 пута за повећање температуре од 10 °С, за вредности енергије активације полимерних материјала који се типично користе у кабловској индустрији. Брзина термичке деградације зависи од више фактора: природе материјала, интензитета грејања, удаљености од извора топлоте, и присуства термичке заштите (вентилације). Главни проблем је то што се енергија активације може мењати у одређеном температурном опсегу и са саставом формулације изолационог материјала. Познавање температуре умрежавања материјала који се користе за прављење изолације каблова је од пресудног значаја. Уколико су непознате вредности енергије активације на датим температурама, препоручује се да се користи вредност енергије активације од 63 кЈ/mol за температуре мање од 100 °С. Код интензивније деградације Аренијусова једначине не може да се примени код предвиђања животног века кабла (De Schoutheete, 2011).

2.3.2. Утицај јонизујућег зрачења на процес деградације

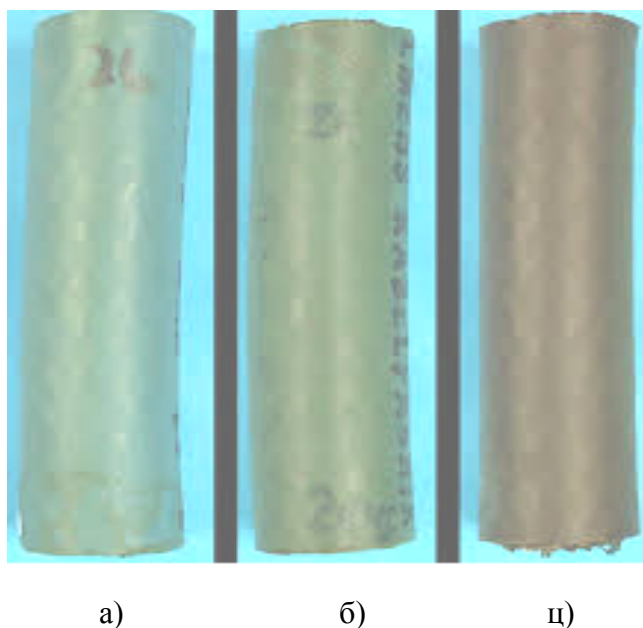
Гама и неутронско зрачење значајно утичу на животни век каблова у нуклеарним постројењима посебно у присуству кисеоника. Током квара нуклеарних постројења присутно је β зрачење. Уколико кабл није заштићен долази до деградације, стога су услови средине од битног значаја. Деградација услед радијације је оксидативна деградација.

Карактеристике каблова се погоршавају са повећањем дозе апсорбованог зрачења, али многи полимерни материјали су осетљиви и на брзину дозирања зрачења. Брзина деградације са дозом апсорбованог зрачења је у нелинеарном односу. Полимерни материјали су осетљивији на дејство јонизујућег зрачења него метали и керамика.

Када се полимерни материјали подвргну јонизујућем зрачењу долази до стварања јона унутар материјала, након чега долази до стварања радикала који су различито реактивни и доводе до реакција на главном или бочном полимерном ланцу. Мобилни електрони могу настати радијацијом и заробљени на местима ниске потенцијалне енергије, што касније има утицај на електрична својства кабла. Стварање слободних радикала под утицајем зрачења резултира прекидом веза или даљим умрежавањем које ствара неповратне промене у механичким, хемијским и електричним карактеристикама кабла. На пример, промена фактора губитака и електричне проводности може утицати на понашање резонантних кола и угрозити његово даље функционисање. Јавља се и могућност ефекта пост зрачења материјала, јер се слободни радикали распадају полако. Механизам дејства антиоксиданата је заснован на њиховој реакцији са слободним радикалима насталим током деградације полимера. Утицај количине зрачења је битан фактор који утиче на деградацију електричних каблова. Код неколико полимерних материјала количина зрачења која је потребна да се постигне одређени ниво деградације је мања уколико је брзина зрачења мања.

Услед зрачења у вакууму или у инертним срединама обично количина дозираног зрачења не утиче на крајње карактеристике полимерног материјала. Такође, може доћи и до значајног прегревања материјала. Приликом повећања температуре долази до убрзања хемијске реакције и промене покретљивости полимерних ланаца (посебно близу температуре остакљивања, T_g).

Током озрачивања полимера могућа је и емисија гасова из материјала (Corbin, 2005). На слици 10 је приказан изглед кабла EPDM након деградације изазване јонизујућим зрачењем и загревањем.



Слика 10. Изглед EPDM кабла а) пре деградације б) услед деградације изазване загревањем ц) услед деградације изазване загревањем и јонизујућим зрачењем

2.3.3. Утицај кисеоника на процес деградације

Оксидација у присуству ваздуха је главни начин деградације EPDM изолације каблова (Segughi и сар., 2011). Реакција иницирања може бити подстакнута термички или дејством зрачења или њиховом комбинацијом. Могућа су два различита процеса која утичу на промене карактеристика полимерног материјала погођеног оксидацијом:

- стварање слободних радикала,
- дифузија кисеоника кроз материјал.

Дифузија кисеоника је процес контролисан дебљином материјала. Дифузија кисеоника може бити контролишући фактор уколико кисеоник који је присутан у материјалу брже реагује са слободним радикалима (насталим приликом зрачења) него кисеоник који дифундује из атмосфере. Уколико се јавља овакав феномен, деградација полимерног материјала је хетерогена: оксидација се јавља на површини материјала а мало је присутна у самом материјалу или је нема. Код нижих доза зрачења, кисеоник има више времена да уђе у материјал и настаје деградација у унутрашњим слојевима

материјала. Дебљина слоја полимерног материјала при којој процес оксидације не доводи до деградације (L) је дефинисана једначином:

$$L = 2 \left(\frac{p \cdot v_{ox}}{\varphi} \right)^{0.5} \quad (4)$$

где су: p -парцијални притисак кисеоника, v_{ox} - брзина пропустљивости кисеоника кроз материјал и φ брзина потрошње кисеоника (Gillen и сар., 2005). Брзина потрошње као и пропустљивост кисеоника зависе од температуре и количине зрачења. То је значајно уколико се користе узорци велике дебљине и где се тестови убрзаног старења изводе на целим кабловима. Уколико се користе узорци мање дебљине онда ће брзина потрошње кисеоника бити 95%. Употреба антиоксиданата је веома честа у производњи каблова. Доказано је да антиоксиданти дају значајну стабилност против дејства високих температура и радијационог зрачења. Студије су показале да је потребна мала количина антиоксиданта за заштиту материјала од деградације.

Сматра се да већи садржај антиоксиданта не доприноси већој заштити од деградације. Убрзана деградација настаје услед повећања температуре која доводи до испарења антиоксиданта у полимерној матрици.

2.3.4. Остали утицаји средине на процес деградације

Поред утицаја температуре, зрачења и оксидације постоје и други узрочници деградације који се јављају у нуклеарним постројењима. Присуство влаге је један од њих. У неким деловима постројења електрични каблови могу бити изложени утицају влаге која може проћи кроз плашт и изолацију кабла и допрети до самог проводника што доводи не само до промена механичких особина, већ и електричних карактеристика. Електрични стрес, као и механички (дејство вибрација), дејство озона из окружења или хемијска контаминација су потенцијални узрочници деградације средње напонских каблова у електричним постројењима. У табели 6 су приказани параметри који утичу на старење и њихови ефекти на изолацију каблова.

Табела 6. Узроци и ефекти старења кабловских изолација

Могући узрочници и ефекти старења кабловских изолација		
Фактори старења	Механизми старења	Последице старења
Термички утицај		
Висока температура	-Хемијска реакција -Некомпатибилност материјала -Термичко ширење -Дифузија -Механичко напрезање -Топљење изолационог материјала	-Стврдњавање, омекшавање -Губитак механичке снаге -Повећање tgδ -Скупљање, губитак адхезије, раздвајање на интерфејсима -Губитак течности, емисија гасова -Пенетрација проводника -Ротирање кабла - Повећање миграције састојака
Ниска температура	-Ломљивост -Термичко скупљање	Скупљање, губитак адхезије Губитак/ улазак течности и гасова
Електрични утицај		
Електрични напон, наизменична струја, АС, једносмерна струја, DC	-Делимична пражњења -Потпуна пражњења -Пражњења настала услед влаге -Диелектрични губици и капацитивност	-Оштећење изолације -Повећани диелектрични губици, -Моментални прекид рада изолације
Јачина електричне струје	-Прегревање услед повећања температуре	-Термално старење
Механички утицај		
Дејство затезања, притиска, смицања, цикличног савијања, вибрације и замора	-Прекид -Пуцање -Попустљивост материјала	-Механичке руптуре -Губитак адхезије - Раздвајање -Губитак/ Продирање течности и гасова
Остали утицаји средине		
Влажност, течности/гасови контаминација	-Диелектрични губици и капацитивност -Корозија -Пражњења услед пенетрације воде	-Повећање температуре, -Термичко старење, -Повећање фактора губитака и електричног пражњења, високонапонских прекида
Радијација	-Повећање брзине хемијске реакције	Очвршћивање, омекшавање, губитак механичке снаге

2.4. Промена хемијских својстава изолације током деградације

Хемијски састав изолационих слојева кабла варира од произвођача до произвођача. Описан је изолациони слој средње напонског кабла који се у основи састоји од етилен-пропилен диен полимера.

EPDM као базни полимер може варирати у погледу садржаја етилена који утиче на садржај кристалиничних структура у материјалу и на температуру стакластог прелаза (T_g). Већи садржај етилена у EPDM обезбеђује бољу оксидативну стабилност као и већу отпорност на прекид полимерних ланаца приликом умрежавања. Пуниоци, као што су калцинисана глина и силицијум диоксид, повећавају модул еластичности и

обезбеђују већу отпорност приликом издужења полимерног материјала. Адхезија пуниоца на еластомер утиче на отпорност материјала приликом издужења. Сваки губитак ове адхезије пуниоца може смањити дату отпорност. Пуниоци на бази глине смањују брзину умрежавања, те стога захтевају коришћење убрзивача приликом њихове примене. Може се и површина ових типова пуниоца третирати различитим силанима за побољшање адхезије и побољшање брзине умрежавања. Антоксиданти помажу током рада на високим температурама и у условима дужег термичког третмана. Други пуниоци, као што су цинк оксид, парафински воскови, уља и пластификатори, доприносе побољшању термичке стабилности и флексибилности полимерних материјала на ниским температурама (Vanderbilt, 2010).

Механичка својства полимера у великој мери зависе од молекулске структуре полимерног ланца. Семикристалични полимери имају уређене области које су оријентисане, као и аморфне области. Није неуобичајено да такви полимери садрже пластификаторе, антиоксиданте, неорганска пунила и разне адитиве за побољшање крајњих карактеристика полимера. Хемијски састав полимерних система директно утиче на крајње механичке, физичке и електричне карактеристике материјала. Свака промена у саставу материјала директно је повезана са променом осталих карактеристика крајњег производа. Најчешћа промена настала услед деградације је прекид полимерног ланца.

Прекид полимерног ланца смањује молекулску масу полимера и утиче на механичку јачину и модул еластичности, на густину, температуру стакластог прелаза и на диелектрична својства крајњег производа. Слободни радикали одговорни за прекид полимерног ланца могу довести до формирања нових веза у материјалу укључујући и умрежавање између полимерних ланаца које касније утиче на крајње карактеристике производа. Услед старења изазваног радијацијом, реактивне групе као што су радикали се једнако стварају и у аморфним и кристаличним областима полимера (Gillen и сар., 2005).

На температури испод тачке топљења кристаличних области ови радикали су заробљени у кристаличним областима и нису способни да реагују и стварају производе оксидације услед смањене покретљивости полимерних ланаца. Деградација онда настаје примарно кроз оксидативне реакције прекидом полимерних ланаца дуж аморфних области полимера, где су покретљивост полимерних ланаца, и дифузија кисеоника већи. Прекид полимерног ланца у овим деловима има значајни ефекат на механичка својства крајњег производа. Уколико деградација услед радијације настаје

на вишим температурама, ближим температури топљења кристаличних делова у полимеру, покретљивост полимерних ланаца је довољна да заробљене слободне радикале ослободи да реагују и формирају ковалентне умрежене структуре пре самог прекида полимерних ланаца. Повећање мобилности полимерних ланаца смањује могућност рекристализације, што доводи до обнове веза које су нестале услед оксидације у аморфним областима. Комбинацијом ових ефеката може се поправити оштећење настало услед дејства зрачења на високим температурама.

Штетни утицаји средине могу довести до промене у хемијским својствима полимера укључујући и смањење молекулске масе, прекомерно умрежавање, емисију испарљивих материја, трансформацију функционалних група (формирање карбонилних група) и прекид полимерних ланаца (Scheirs, 2000).

2.5. Промена физичких својстава изолације током деградације

Температура стакластог прелаза (T_g), јако је важна за процену нискотемпературне отпорности гуме. T_g зависи од природе мономера и мења се значајно када се додају пунила или умрежавањем. Температурни интервал T_g може се преместити у подручје нижих температура услед додатка пластификатора (омекшивача). Када се загреје, гума постаје мека, лепљива и на температури од 200 °C почиње деградација. Повишење температуре узрокује главне промене у структури гуме, које су неповратне. Промена структуре мења хемијску отпорност и електрична својства. Такође, као последица штетних утицаја средине (вибрације) сегменти полимерних ланаца ротирају и утичу на термичка и механичка својства полимера.

2.5.1. Промена механичких својстава изолације током деградације

Велики број хемијских и структурних својства полимерног материјала утиче на механичке карактеристике крајњег производа. Густина, чврстоћа, кртост су одређене степеном кристаличности у семикристалним полимерним материјалима. Чврстоћа је повезана са степеном умрежавања, количином пуниоца и пластификатора. Температура топљења и температура стакластог прелаза су уско повезане са хемијском структуром полимера (Crawford, 1998). Структура полимера значајно варира од

полимера до полимера и уређеност полимерних ланаца има значајан утицај на механичке карактеристике крајњег производа.

Уређеност полимерних ланаца је од великог значаја за еластомере и од кључног је значаја за веће вредности издужења, модула еластичности и механичке јачине семикристаличних полимера високо уређених структура (Crawford, 1998; Vanderbilt, 2010). Кључни показатељ свих промена које су испитане најсавременијим технологијама је и модул, који је повезан са прекидним издужењем и који зависи од промене у структури полимера. Друге механичке карактеристике као што су напрезање, опоравак и релаксација су повезане са способношћу полимера да се врати у првобитно стање током одређеног времена. Механичка својства се могу мењати употребом пластификатора, средства за побољшање прерадљивости и адитива. Мања концентрација пластификатора може значајно утицати на издужење и модул еластичности.

Тестови издужења се користе у кабловској индустрији како би се добили механички параметри (прекидно издужење и затезна чврстоћа) пре и после тестова старења. Вредност прекидног издужења се смањује са старењем, док вредност затезне чврстоће може расти са старењем до максималне вредности, па након тога долази до опадања.

2.5.2. Промена електричних својстава изолације током деградације

Електрична проводност полимерног материјала варира са променом густине носилаца наелектрисања у материјалу.

Приликом старења повећава се број носилаца наелектрисања у изолацији кабла, чиме се повећава електрична проводност чије повећање може довести до електричног оштећења. Повећање садржаја јона у полимерном материјалу током времена настаје уласком воде или других нечистоћа, смањењем концентрације адитива и стварањем наелектрисаних структура насталих услед прекида веза приликом оксидације.

Промена просторне расподеле адитива, пластификатора и пуниоца, као и преуређивање структуре полимера као што је стварање кристалиничних области током времена, мењају електрична својства материјала.

Одређивањем вредности диелектричне чврстоће (напона електричне струје одређеног према дебљини слоја полимера), отпора изолације (примењеног напона који

је одређен протоком струје) и електричне проводности пружају нам корисне информације о промени електричних перформанси средње напонског кабла. Ове промене могу бити уско повезане и са другим мерљивим карактеристикама материјала као што су прекидно издужење и дају информације о функционалном веку трајања кабловске изолације (Grellmann и Seidler, 2007).

2.6. Технике мерења хемијских својстава EPDM изолације кабла

Промене механичких и електричних својства полимера су узроковане хемијским променама у полимерном систему. Аналитичке методе инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR) и течна хроматографија високих перформанси (HPLC) су коришћене да би се идентификовале настале хемијске промене и повезале са механичким и електричним особинама полимерних изолација. Хемијске промене полимера које настају приликом процеса старења су: оксидација, прекомерно умрежавање и прекид полимерних ланаца. FTIR метода, којом се може пратити промена интензитета трака које потичу од функционалних група које настају или се губе услед ових процеса, погодна је за праћење полимерне деградације.

Како би се осигурало да кабловска изолација добијена из одређене формулације са EPDM-ом даје најбоље резултате и има највећу потрошњу пероксида при вулканизацији, потребно је развити аналитички поступак за одређивање количине различитих састојака у EPDM гуми за потребе контроле квалитета. Одређивање врсте и количине адитива у полимерним формулацијама инструменталним техникама пролази кроз претходни корак екстракције. Међутим, недвосмислена идентификација ових компонената није увек могућа, када се анализирају спектроскопским техникама, као што је FTIR због преклапања карактеристичних трака различитих компоненти (Dutra, 1996). Поступак издвајања адитива из матрице EPDM-а у разумном временском периоду је главни проблем у поступку анализе (Quinn, 1985).

2.6.1. FTIR метода

FTIR спектроскопија је релативно једноставна инструментална метода којом се могу идентификовати карактеристичне резонанце хемијских веза. Ова метода се

користи за анализу и квантификацију хемијских група које су присутне у материјалу и њихове промене током времена.

Концентрација сваке хемијске групе је пропорционална интензитету спектралне апсорпције и може се израчунати на основу Ламберт-Бееровог закона датог једначином:

$$OD = \epsilon lc \quad (5)$$

где су: OD - оптичка густина или апсорбанца, l - дужина пута IR зрака тј. дебљина узорка (cm), ϵ - моларна апсорбтивност или моларни екстинкциони коефицијент (dm^3/molcm), c - концентрација (mol/dm^3).

Код EPDM изолације кабла, услед умрежавања и процеса оксидације настају нове хемијске везе C=O (карбонилне) и C=C, које имају јединствене вибрационе фреквенце. FTIR је једна од најосетљивијих спектроскопских метода за идентификацију молекула који садрже функционалне групе као што су C=C и C=O. Зато је FTIR метода коришћена за праћење реактивности пероксида и EPDM гуме, као и полимерне деградације пре и после умрежавања.

2.6.2. HPLC метода

EPDM еластомере карактерише изузетна отпорност према озону, оксидацији, старењу, и високим температурама (Crompton, 2007). Ова својства се могу приписати стабилној и потпуно засићеној структури полимера. Њихове јединствене карактеристике чине EPDM погодним за примену као електричне изолације отпорне на дејство повишене температуре. Добро познавање компоненти формулације важно је за евалуацију својстава финалног производа. Анализом различитих EPDM еластомера утврђен је утицај топлоте на деградацију (Ito, 2007). Такође, уочено је да се механизам старења EPDM-а мења са повећањем времена термичког старења (Lau, 2013). Изгледа да термо-оксидативно старење има велики утицај на деградацију пероксидно умреженог EPDM-а. Претходне студије указују на утицај вулканизирајућег агенса на процес старења. За полимере је познато да топлота може изазвати промене у полимерној надмолекулској структури (топљење и преуређивање кристалних подручја), а може и утицати на везе између и унутар полимерних ланаца. Познато је да изложеност топлоти повећава умрежавање таквих полимера који имају ниске вредности T_g . Конкурентна реакција реакцији умрежавања је прекид ланаца и он се

повезује са оксидацијом. Оксидација се сматра главним механизмом деградације еластомера. Овај ефекат се јавља путем механизма слободних радикала где се формирају и учествују у процесу перокси радикали. Перокси радикали реагују са лабилним водониковим атомима из полимера, формирајући нестабилне хидропероксиде који ће се временом распасти и узроковати додатну деградацију (Makuchi и Cheng, 2011).

Реакција постаје ауто-каталитичка када се хидропероксиди распадају у алкокси и хидрокси радикале. Током времена долази до повећања затезне чврстоће и смањеног прекидног издужења.

За хомогену дистрибуцију кисеоника је познато да изазива додатну деградацију материјала (Reynolds и сар., 1995). Како би се осигурало да је кабловска изолација дефинисана формулацијом EPDM која даје најбоље резултате и оптималну потрошњу најбољег пероксида при вулканизацији, потребно је развити аналитички поступак за одређивање различитих састојака у EPDM формулацији за потребе контроле квалитета. Одређивање адитива у полимерним формулацијама инструменталним техникама пролази кроз претходни корак екстракције. У овој дисертацији је описана аналитичка техника за одређивање нивоа органских пероксида у EPDM формулацији. Процент дикумил пероксида, одређен је мерењем помоћу течне хроматографије под високим притиском.

Поступак издвајања адитива из матрице EPDM-а у разумном временском периоду је главни проблем у поступку анализе (Quinn, 1985). Међутим, идентификација ових компонената није увек могућа, када се анализирају спектроскопским техникама, као што је инфрацрвена спектроскопија због преклапања трака других адитива (Dutra, 1996). Комплексност формулација за припрему електро-изолације на бази EPDM једињења представља проблем за хроматографску анализу.

Течна хроматографија високих перформанси (HPLC) представља врсту хроматографије којом се постиже изузетно добра резолуција при раздавајању чак и веома комплексних смеша. HPLC раздвајања се заснивају на различитој расподели супстанце између две фазе: течне (мобилне фазе) која носи смешу анализата кроз порозни материјал (стационарну фазу), при чему, услед различите врсте интеракција анализата са стационарном фазом долази до разлике у времену миграције компоненти анализираниог узорка. Оно што је разликује од осталих метода је то што је мобилна фаза изложена дејству високог притиска. Висок притисак омогућава континуирани проток мобилне фазе и успостављање динамичке равнотеже са стационарном фазом.

Динамичка равнотежа је услов добре селективне расподеле компоненти у испитиваном узорку. Типичан HPLC систем се састоји од релативно поларне мобилне фазе и неполарне стационарне фазе. Основни делови HPLC система су: пумпа – ствара притисак око 10^7 Pa и омогућава континуалну промену брзине мобилне фазе, колона (најважнији део HPLC система), детектор – најчешће се користе UV/Vis детектори. UV/Vis детектори као извор зрачења користе деутеријумску лампу која има веома широк емисиони спектар зрачења (200 – 700 nm), (слика 11).



Слика 11. HPLC уређај

2.7. Технике мерења физичко-механичких својстава EPDM изолације кабла

Физичка својства еластомера су одређена хемијском природом полимера. Проучавање процеса вулканизације у сложеним гумираним слојевима могуће је реолошким мерењима.

Основни инструменти за мерење вулканизације су реометри који омогућавају праћење процеса вулканизације кроз анализу изотерми умрежавања.

Најчешће коришћено мерење механичких карактеристика је тестирање деструктивним затезањем, чиме се добијају величине као што су затезна чврстоћа и прекидно издужење. Вредности затезне чврстоће се повећавају током старења, а затим

се драматично смањују. Један од кључних показатеља јесте промена у модулу еластичности изолационог материјала кабла.

Старење полимера који се користе као кабловска изолација, обично проузрокује повећану чврстоћу материјала, што се одражава као промена модула еластичности материјала.

2.7.1. Реолошка мерења

Основни типови опреме за испитивање су осцилујући дискотермореометар (ODR) и покретни мерни реометар (MDR) који су технички класификовани као реометри (Drake и сар., 1992 и Shuvalov и сар., 2003). У реометру, гумена смеша се налази у шупљини са ротором који осцилира константном брзином. Како се вулканизати умрежавају на одређеној температури, ствара се обртни моменат потребан за смицање који се може прочитати са криве вулканизације у односу на време умрежавања (Kerrut, 1973 и Ostromislenski, 1915). Рад реометра заснован је на чињеници да се чврстоћа материјала повећава формирањем умрежених структура током вулканизације. Генерално, четири етапе су јасно представљене кривом вулканизације која представља промену обртног момента са временом. У првој етапи је индукциони период који карактерише спора реакција између полимера и адитива. Омогућава сигурну обраду и добар проток полимера унутар модуларне шупљине. У првој етапи брзи почетак умрежавања није пожељан, јер искуство показује да се тиме смањује стабилност умрежавајућег система током прераде.

Другу етапу карактерише повећање чврстоће полимерног материјала како би се формирале умрежене структуре. У другој етапи долази до повећања степена умрежавања, те се механичка својства умрежавајућег система монотонно мењају и такви материјали немају употребну вредност.

Трећа етапа се карактерише оптимумом умрежавања. Ширина платоа може да послужи као мера термичке отпорности умреженог материјала. Оптимално време умрежавања (t_{90}) је време потребно да се достигне 90% максимално остварљивог обртног момента, а односи се на време потребно да умрежена гума постигне оптималне особине (Cambun и Gardette, 2004). Последња фаза може укључити реакције прекомерног умрежавања у зависности од врсте гуме, пероксида и температуре.

Четврта етапа представља процес разлагања успостављених веза који доводи до смањења густине попречних веза између макромолекула и карактерише се погоршањем механичких карактеристика (Ristić и Zonji, 1996). Насупрот томе, може доћи до додатних умрежавања (изазваних реакцијом врло реактивних агенаса вулканизације, као што су хипероксиди). Познато је да прегревавање гумених мешавина обично има непожељан утицај на квалитет производа. Из овога следи да је неопходно прецизно одређивање времена умрежавања како би производња финалних производа имала оптималне перформансе са конкурентским трошковима. Поред тога, добро разумевање фактора који утичу на вулканизацију је пресудно за предвиђање оптималног времена умрежавања. Под дејством топлоте започиње процес умрежавања, смеша постаје еластична и отпор осциловању диска је мали. Тврдоћа узорка за време умрежавања се повећава што доводи до повећања обртног момента. Када се процес умрежавања заврши, обртни момент достиже своји максималну вредност. Све промене обртног момента се региструју на дијаграму као реометарске криве. Помоћу реометарских кривих се одређује почетно време умрежавања t_{s_2} (време почетка умрежавања се узима као време потребно да се достигне 2% вредности ($M_H - M_L$) на основу стандарда EN ISO 6502), минимални обртни моменат M_L , и M_H максимални обртни моменат. Време умрежавања t_{90} и t_{10} и индекс брзине умрежавања CRI су рачунати према следећим једначинама (6) и (7):

$$(x/100)(M_H - M_L) + M_L = t_{Mc} \quad (6)$$

$$100/t_{90} - t_{10} = CRI \quad (7)$$

где су: M_L - минимални обртни моменат [dNm], M_H - максимални обртни моменат [dNm], (Mc)- степен умрежавања [%], t_{Mc} - време обртног момента при датом степену (Mc) умрежавања [мин].

Високе вредности степена умрежавања указују на брзу вулканизацију. Најбољи услови за обраду материјала се постижу када почетно време умрежавања има високе вредности. Повећање обртног момента може се десити врло брзо. Ако се то деси, делимично умрежени полимер не може да протиче више, то се назива превремено умрежавање и повезан је са ниским вредностима t_{s_2} . Такође, количина резидуалног пероксида се теоријски може израчунати:

$$((a - x)/a) * 100$$

где су: a - почетна концентрација пероксида, x - прореаговала количина по јединици запремине пероксида у тренутку времена t .

При процесу умрежавања, полимерни ланци могу међусобно да се повезују ковалентним везама или посредно преко умреживача. Поред пероксида систем за умрежавање чине и активатори. Укупан процес умрежавања представља се сложеним системом елементарних хемијских реакција. Процес умрежавања EPDM-а пероксидом се описује реакцијом првог реда (Orsag и сар., 1971). У том случају брзина реакције умрежавања се дефинише следећом једначином (8):

$$\ln(a - x) = -kt + \ln a \quad (8)$$

где су: a - почетна концентрација пероксида, x - прореаговала количина пероксида у тренутку времена t , k - константа брзине реакције првог реда.

Из теорије гумолике еластичности произилази пропорционалност између концентрације веза и обртног момента, као што је приказано у једначини (9):

$$\begin{aligned} x &= (M_t - M_L) \\ a &= (M_H - M_L) \\ (a - x) &= (M_H - M_t) \end{aligned} \quad (9)$$

Зато се у гумарству умрежавање смеша каучука најчешће прати мерењем промене обртног момента формулације са временом умрежавања при изотермским условима (Katoou и сар., 2009). Брзина реакције умрежавања се дефинише једначином (10):

$$\ln(M_H - M_t) = -kt + \ln(M_H - M_L) \quad (10)$$

где су: M_L - минимални обртни моменат [dNm], M_H - максимални обртни моменат [dNm], M_t - обртни момент у тренутку времена t [dNm] и k - константа брзине хемијске реакције првог реда.

2.7.2. Тестови напрезања пре и после убрзаног старења

Тестови напрезања се користе за добијање информација о механичким својствима материјала, као што су прекидно издужење и затезна чврстоћа.

Узорак се истеже до кидања и прати се оптерећење и издужење самог узорка. Обзиром на то да су појава кртости и промена структурног интегритета веома важне последице деградације полимера због старења, прекидно издужење се сматра меродавним показатељем при процени функционалности изолације кабла и осетљивости на деградацију приликом старења. Природа материјала полимерног кабла се мења са старењем и деградацијом приликом рада електричних постројења преко 40, 60, 80 или више година. Међутим, експерименти са контролисаним лабораторијским старењем могу разумно трајати највише неколико година.

Стога се услови убрзаног старења који симулирају деградацију у кабловским материјалима планирају у периоду између неколико недеља и неколико година. Уопштено гледано, што су ближи условима на терену који се могу постићи у лабораторијском тесту, укључујући нижу температуру, то је корелација са старењем која се може очекивати реалнија. Најчешће неповољно окружење којим су изложени електрични кабови у електричним постројењима је повишена температура. Убрзано термичко старење кабловских сегмената и кабловских материјала врши се у температурно контролисаним пећницама, са циркулишућим ваздухом, опремљеним вишеструким термоелементима за праћење и снимање података о температури, приказаним на слици 12. Механичка својства полимерних мешавина су веома зависне од компонената мешавине и услова обраде. Током истезања полимерни ланци аморфне и кристаличне области оријентишу се дуж правца истезања. Ове оријентације проузрокују блиско паковање полимерних ланаца, чиме повећавају интермолекуларне силе које узрокују веће напрезање.



Слика 12. Тест убрзаног старења у пећници

На коначне механичке карактеристике (затезна чврстоћа и прекидно издужење) утичу температура умрежавања и концентрација пероксида.

Вредности затезне чврстоће су у нелинеарној зависности са максималним вредностима обртног момента постигнутог током умрежавања. Затезна чврстоћа је дефинисана као максимални напон забележен при истезању тестираног узорка. Потребни напон, σ (МПа), је изражен као сила по јединичној површини првобитног попречног пресека узорка и израчунава се као што је приказано у једначини (11):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (11)$$

где су: F - сила [N], A - површина попречног пресека узорка [mm^2]. Вредности затезне чврстоће се крећу од 5 до 30 МПа.

Током огледа прати се укупно издужење (ε) приказано у једначини (12):

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l} \quad (12)$$

где су: l – растојање између мерних линија при одређеном напону [mm] и l_0 – почетно растојање између мерних линија [mm].

Прекидно издужење се обично назива коначним издужењем на месту прекида и дефинише се као издужење на коме се прекидање узорка јавља приликом примене

континуираног напона. Прекидно издужење представља издужење гумене епрувете између мерних линија у моменту кидања.

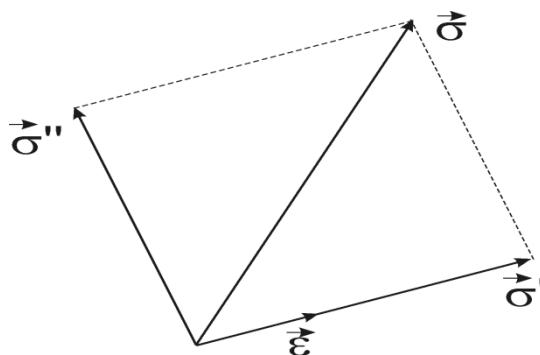
Прекидно издужење се креће у опсегу од 100% до 1000% и повезано је са максималним степеном деформације умреженог материјала при истезању.

2.7.3. Динамичко механичка анализа (DMA)

Динамичко механичка анализа (DMA) је најчешће коришћена техника за проучавање механичких својстава и везе између структуре и својства у полимерним материјалима. Резултати DMA анализе су изражени као зависност модула сачуване енергије (G'), модула изгубљене енергије (G'') и фактора пригушења ($\tan \delta$) од температуре.

Наведене величине су осетљиве на ниво кристаличности и умрежавање. DMA се може користити за карактеризацију својстава материјала као функције температуре, времена, фреквенције, напона. DMA може такође да се користи за испитивање реолошких појава, као што су пузање и релаксација напона.

Кашњење деформације за напоном је изазвано релаксационим појавама у полимеру. Да би се раздвојили еластични и вискозни (пластични) одговори вискоеластичног тела на дејство синусног напона, вектор напона се представља као векторски збир две компоненте од којих је једна у фази σ' , а друга изван фазе σ'' која касни 90° у односу на деформацију, ε .



Слика 13. Векторски приказ напона као збир напона две компоненте σ' и σ''

На овај начин се дефинишу два модула еластичности, један је назван модул сачуване енергије (G') приказан у једначини (13):

$$G' = \frac{\sigma'}{\varepsilon} \quad (13)$$

Други је модул изгубљене енергије (G'') који је дат односом компоненте напона која је фазно померена за 90° , приказан у једначини (14) и на слици 13:

$$G'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon} \quad (14)$$

Угао кашњења деформације за напоном, δ , назива се угао губитака, а тангенс овог угла назива се фактор пригушења, и дефинисан је једначином (15):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (15)$$

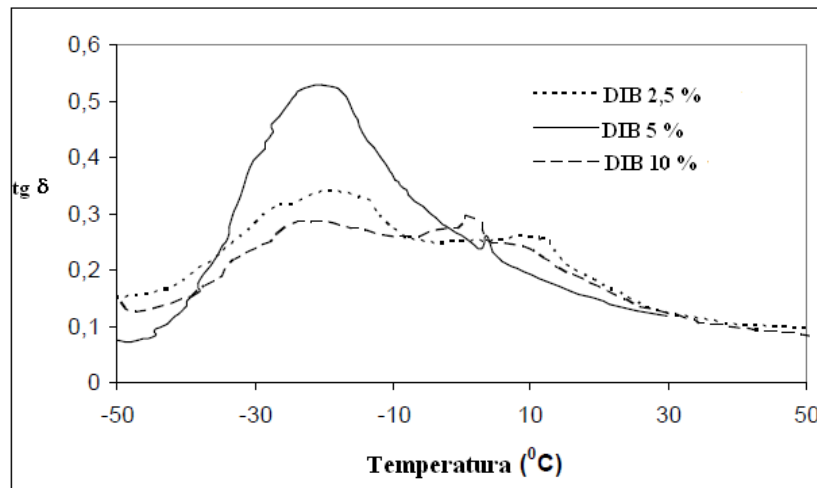
Модул сачуване енергије представља еластичну компоненту материјала, док, модул изгубљене енергије представља вискозну компоненту материјала. Однос модула сачуване и модула изгубљене енергије представља меру расипања енергије у материјалу (тангенс δ). Тангенс δ је аналоган мерењима електричних карактеристика који представља меру заостајања између примењеног и измереног оптерећења.

Применом DMA у широком опсегу температура може се одредити промена вискоеластичног понашања полимерних материјала под дејством топлоте.

Крутост и фактор пригушења који су у вези са морфологијом композита могу се проучавати применом DMA анализе.

DMA анализа је погодан метод за процену температуре преласка из стакластог у гумолико стање полимера која зависи од састава формулације. Модул сачуване енергије из DMA је у корелацији са затезним карактеристикама материјала. Ова врста података је вредна за процену и праћење промене својстава EPDM-а изазваних старењем, односно током деградације.

На слици 14 су приказане криве зависности тангенса угла губитака тј. фактора пригушења од температуре за умрежене EPDM формулације са пероксидом ди(терц-бутилпероксиизопропил)бенzenом при различитим концентрацијама (Cavdar, 2007). Температура остакљивања, T_g , (очитана као максимум на кривој зависности $\operatorname{tg} \delta$) благо опада са повећањем концентрације пероксида од 2,5% до 10% што је у сагласности са slabим механичким карактеристикама EPDM формулације са концентрацијом од 10% пероксида ди(терц-бутилпероксиизопропил)бенzenа (Cavdar, 2007).



Слика 14. Утицај концентрације пероксида ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензена у EPDM формулацији на тангенс угла губитака $\text{tg } \delta$ тј. фактора пригушења на различитим температурама (Cavdar, 2007)

Проширени пик фактора пригушења указује да хетерогеност расте са повећањем концентрације пероксида од 5% до 10%. Ово је у сагласности са предходним истраживањима која су показала да EPDM формулација умрежена са пероксидом ди(терц-бутилпероксиизопропил)бенzenом при концентрацији од 10% показује слабије механичке карактеристике (Cavdar, 2007).

2.7.4. Тест мерења тврдоће

Под тврдоћом се подразумева отпор којим се материјал супроставља продирању другог тела у његову површину. Тело које се утитискује има одређени облик, димензију и тврђе је од материјала који се испитује. Тврдоћа се мери у стандардним условима користећи дурометре. Дурометри су врло једноставни и јефтине уређаји који се могу користити за мерење тврдоће по Шору. Скала тврдоће је од 0 за материјале мале тврдоће када се пенетратор сав утисне у узорак, до 100, када нема никаквог утискивања. Скала по Шору А се користи за изражавање тврдоће меке гуме, док се скала по Шору Д користи за тврде материјале.

2.8. Технике мерења електричних својстава EPDM изолације кабла

Електрична својства као што су: фактор губитака, електрична отпорност и диелектрична константа су најважнији у квалификацији материјала као електричних изолатора (Ku и Liepins, 1987; Krevelen, 1990).

Вредност електричне отпорности указује на отпорност материјала на пролаз струје кроз његову површину или његову запремину, чиме се избегавају излазеће струје, одговорне за његово загревање и губитак изолацијских својстава. Према томе, вредности електричне отпорности морају бити што веће.

Диелектрична константа представља способност материјала да складишти електрично наелектрисање (Hilado, 1974; Ku и Liepins, 1987), а апсолутне вредности треба да буду што је могуће ниже за материјал који се сматра изолатором.

Фактор губитака је однос између изгубљене електричне струје од стране изолатора и количине наелектрисања која пролази кроз проводник, под дејством електричног напона. Ова величина се изражава у процентима. Фактор губитака је мера диелектричног губитка који се јавља услед диелектричне релаксације, као последица кашњења диполне оријентације приликом примењеног електричног поља.

Варијација фактора губитака са фреквенцијом је последица смањења диелектричне константе. Обзиром да се фреквенција повећава на већу или нижу вредност, диполи се морају усагласити са алтернативним пољем (Kuand и Liepins, 1987). Због тога већи молекули или агломерати имају више потешкоћа да се оријентишу у фреквенцији алтернативног поља и постану ван фазе у односу на њега, што доводи до смањења поларизације и диелектричне константе. Одговарајуће промене у диелектрику: константа и поларизабилност полимера су прилично велике и лако променљиве током фазних прелаза (стакласти прелази, топљење или кристализација).

2.8.1. Тестови за одређивање запреминске електричне отпорности и електричне проводности

Израчунавање запреминске електричне отпорности ρ_v је дато једначином (16) а електричне проводности, γ , једначином (17):

$$\rho_v = R_v \frac{s}{h} \quad (16)$$

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad (17)$$

где су: R_V - измерена омска отпорност између електрода (Ω), S - површина попречног пресека мерне електроде (m^2), h - дебљина узорка између електрода (m), γ - електрична проводност.

2.8.2. Диелектрични тест са извором напајања наизменичним АС напоном за одређивање фактора губитака $tg(\delta)_{el}$ и капацитивност диелектрика

Електрична својства диелектрика, постављеног у паралелном плочастом кондензатору под наизменичним напоном угаоне фреквенције (ω) се могу описати мерењем његове капацитивности (C) и проводности (γ) које су дате следећим једначинама (18) и (19):

$$C(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \frac{S}{d} \quad (18)$$

$$\gamma(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \frac{S}{d} \quad (19)$$

где су S и d површине попречног пресека и дебљине узорка, респективно, и ε_0 је диелектричност вакуума. Стварни и имагинарни делови релативне диелектричне константе су функција $i^2 = -1$ изражени једначином (20):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (20)$$

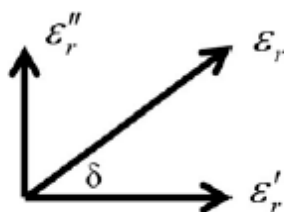
Реални део диелектричности, ε' , изражава способност диелектричног медијума за складиштење енергије и састоји се од доприноса вакуума, што је реално, јер не може бити губитка повезаних са вакуумом и стварног дела осетљивости самог материјала.

$$tg(\delta/\omega)_{el} = \varepsilon''(\omega) * \omega$$

Међутим, имагинарна компонента (ε'') диелектричне константе описује губитке енергије које су у потпуности повезане са материјалом. Најчешће значајне презентације диелектричних резултата у полимеру према датим параметрима су диелектричност $\varepsilon(\omega)$, проводност $\gamma(\omega)$ и електрична отпорност $\rho(\omega) = 1/\gamma(\omega)$.

Фактор губитака или $\text{tg}(\delta)_{el}$ се често користи за карактеризацију полимера код многих електричних и инжењерских апликација. Фактор губитака се карактерише као заостајање између електричног наизменичног поља $E(t)=E_0e^{i\omega x}$ и индукције диелектрика $D(t)=D_0e^{i(\omega x-d)}$ и мера је инерције поларизације система у односу на електрични стимуланс. Његове вредности се крећу у распону од 10^{-4} за полимере са ниским губицима до 1 за полимере са великим електричним губицима. Фактор губитака $\text{tg}(\delta)_{el}$ је однос реалне и имагинарне компоненте диелектричне константе ових двеју векторских величина (слика 15). Представља однос енергије из примењеног електричног поља који се складишти у одређеном материјалу и количине енергије која је изгубљена и дефинисан је једначином (21):

$$\text{tg}(\delta)_{el} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (21)$$



Слика 15. Однос између реалне и имагинарне компоненте диелектричне константе

Одговарајуће промене у диелектрику: диелектрична константна и поларизабилност полимера су прилично велике током фазних прелаза (стакластих прелаза, топљења, или кристализација)

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Реактанти коришћени за израду EPDM формулација

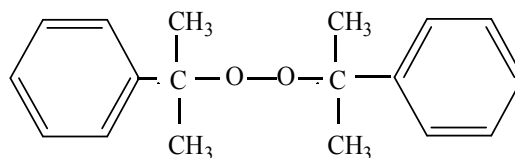
3.1.1. Етилен-пропилен диен каучук

За пероксидно умрежавање су коришћени комерцијални типови EPDM каучука Keltan 2470 са садржајем етилена 75% и диена етилиденнорборнена (ENB) 4,2%; Keltan 2450 са садржајем етилена 45% и диена (ENB) 4,1% и Keltan 5469 Q са садржајем етилена 59% и диена (ENB) 4,0%, купљени од Lanxess Bayer, Leverkusen (Germany). Комерцијални типови EPDM каучука најчешће садрже 4 мас.% ENB. Етилиден норборнен има највећу активност при синтези од осталих диена, даје од 3 до 15 двоструких веза на 1000 C атома. Структура, састав и засићеност главног ланца даје EPDM каучуцима специфичне карактеристике: одличну постојаност на температурама изнад 150 °C, добру флексибилност на ниским температурама до – 55 °C, добра диелектрична својства, низак степен бубрења и малу апсорпцију воде. Због изложених карактеристика EPDM каучуку није потребно додавати средства против старења. EPDM каучуци су у стању да приме релативно велике количине уља и чађи: до 100 делова уља и 100 делова чађи на 100 делова каучука, што у пракси појефтиније EPDM смеше и даје им предност употребе над неким другим каучуцима.

3.1.2. Умреживачи

3.1.2.1. Дикумил пероксид (DCP)

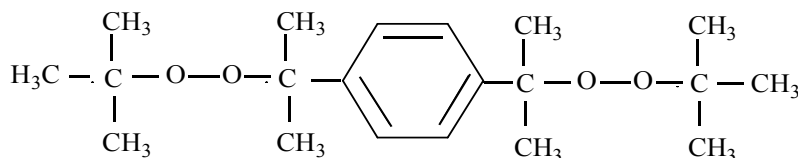
Најчешће коришћен умреживач за умрежавање природних и синтетичких каучука је дикумил пероксид. У овом раду је коришћен дикумил пероксид DCP, Akzo Nobel (Netherlands). Дикумил пероксид је бели прах моларне масе 270,4 g/mol са садржајем активног кисеоника 2,31-2,43%, густине 1,53 g/cm³ и структурне формуле приказане на слици 16. Главни производи разградње су метан, ацетофенон, 2-фенилпропан-2-ол и α метилстирен.



Слика 16. Структурна формула дикумил пероксида

3.1.2.2. Ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензен пероксид (DIB)

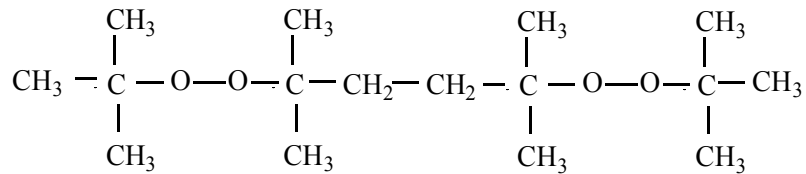
Ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензен, DIB, је пероксид који се користи за умрежавање природне и синтетичке гуме, као и за термопластичне полиолефине. За умрежавање EPDM каучука коришћен је ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензен пероксид (Akzo Nobel, Netherlands) структурне формуле приказане на слици 17. Ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензен пероксид је жути прах моларне масе 338,5 g/mol са садржајем активног кисеоника мин. 9,08%, густине 1,08 g/cm³ и структурне формуле приказане на слици. Главни производи распадања су: 2-метил-2-пропанол, ацетон, метан, дихидрокси изопропил бензен 2-(3-ацетилфенил)-2-пропанол.



Слика 17. Структурна формула пероксида ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензена

3.1.2.3. Пероксид 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексан (DPH)

Пероксид 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексан, DPH, је пероксид који се користи за умрежавање природних и синтетичких каучука као и за термопластичне полиолефине. За умрежавање EPDM каучука коришћен је пероксид 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексан, Akzo Nobel (Netherlands). Пероксид 2,5-диметил-2,5-ди(терц-бутилперокси)хексан је жути прах моларне масе 290,4 g/mol са садржајем активног кисеоника 11,02%, густине 1,50 g/cm³ и структурне формуле приказане на слици 18. Главни производи распадања су: метан, етан, ацетон, терц-бутанол, терц-амилалкохол.



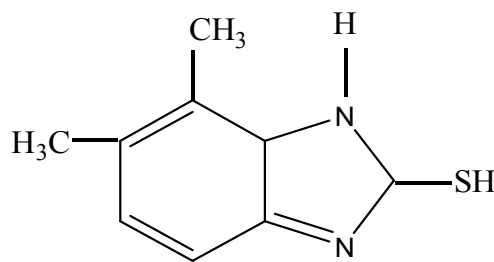
Слика 18. Структурна формула пероксида 2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексана

3.1.3. Пуниоц

Као пуниоц је коришћен цинк-оксид, трговачког назива Isoqure ZnO 25CC, Isochem (Germany). ZnO је бели прах чистоће 93%, специфичне површине 20-30 m²/g и садржаја тешких метала: Pb < 10ppm, Cu < 5 ppm, Mn < 10 ppm.

3.1.4. Антиоксидант

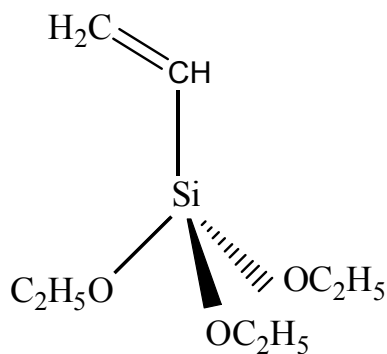
Као антиоксидант је коришћен 4,5-метилбензимидазол-2-тиол, трговачког назива Vulkanox MB, Lanxess (Germany). Антиоксидант 4,5-метилбензимидазол-2-тиол је бела кристална супстанца чистоће 97%, густине 1,3 g/cm³, температуре топљења близу 270°C и структурне формуле дате на слици 19.



Слика 19. Структурна формула антиоксиданта 4,5-метилбензимидазол-2-тиола

3.1.5. Агенс за спајање

Као агенс за спајање је коришћен винил силан, трговачког назива Silane DSC, /Hexopol Compounding (Belgium). Винил силан је бела кристална супстанца густине 1,15 g/cm³ и структурне формуле дате на слици 20.



Слика 20. Структурна формула винил силана

3.1.6. Антиблокирајући агенс

Као антиблокирајући агенс је коришћена калцинирана глина, трговачког назива Polestar R, Imerys Minerals (England). Глина је калцинисана на температури изнад 1000 °C, чистоће 98%, садржај силике мање од 1 мас.%, садржаја влаге 0,2%, упијање уља 50 g на 100 g EPDM-а, величине честица 53 μm максимално 0,5%, 10 μm максимално 8%, 2 μm максимално 55% и 1 μm максимално 25%.

3.1.7. Активатор

Као активатор је коришћен триалил цијанурат, трговачког назива Rhenofit TAC, Rhein Chemie (Germany). Rhenofit TAC је бели прах који садржи 70% триалил цијанурата и 30% силике, густине 1,25 g/cm³.

3.2. Припрема EPDM формулација

Пероксидно умрежене EPDM формулације добијене су на следећи начин: тачно одмерена количина EPDM од 600 g пренешена је у лабораторијски миксер (Francis Shaw МК3, Manchester, England). Након 5 минута умешавања се додају: 30 g пуниоца цинк-оксида, 12 g антиоксиданта 4,5-метилбензимидазол-2-тиола (Vulkanox MB), 9 g активатора триалил цијанурата (TAC/S (70%)), 600 g калцинисане глине (Polestar 200 R) као антиблокирајући агенс и 9 g винил силана (Silane DSC). Добијени састав је умешаван 10 минута на температури од 50-60 °C при 15 о/мин све док се не добије хомогена смеша. На крају се у формулацију додаје изабрани пероксид: (дикумил пероксид, ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензен или 2,5-диметил-2,5ди(терц-

бутилперокси)хексан који се меша још 5 мин. Узорци за даља истраживања, су припремљени на двоваљку Verstroff, Хамбург, према стандарду ASTM D 3162-07.

Након припреме на двоваљку узорци су стављени у калуп, односно у пресу, где су даље умрежавани на 175 °C 20 минута.

При пероксидном умрежавању EPDM варирани су: садржај етилена у EPDM, концентрација умреживача и концентрација ZnO, док су концентрације осталих компоненти формулације константне. За пероксидно умрежавање EPDM-а су припремљене по 3 серије узорака за три различите врсте умреживача, при чему је садржај етилена у EPDM-у био 45%, 59% и 75%, количине умреживача су 7,5%, 10% и 12,5%. Количине ZnO износиле су 5% и 15% у односу на количину EPDM формулације. У даљем тексту EPDM/дикумил пероксид формулације биће означене скраћеницом EPDM/DCP, EPDM/ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензен формулације скраћеницом EPDM/DIB и EPDM/2,5-диметил-2,5ди(терц-бутилперокси)хексан скраћеницом EPDM/DPH. Потребне количине реактаната за пероксидно умрежавање приказане су у табелама 7-9 редом. Након умрежавања EPDM формулација, плоче узорака дебљине 2 mm су коришћене за тестирање механичких својстава, плоче дебљине 1,5 mm су примењене за динамичко-механичка испитивања, а плоче гумених формулација од 1 mm за електрична тестирања. Узорци су чувани у пластичним кесама најмање 72 сата пре анализе. Процес убрзаног старења је испитан на 135 °C током 7 дана.

Табела 7. Одмерене количине реактаната за израду EPDM/ DCP формулација

Формулација	Садржај етилена у EPDM, mas. %	Маса (g)	
		EPDM	DCP
E45/DCP7,5	45	600	45
E45/DCP10	45	600	60
E45/DCP12,5	45	600	75
E59/DCP7,5	59	600	45
E59/DCP10	59	600	60
E59/DCP12,5	59	600	75
E75/DCP7,5	75	600	45
E75/DCP10	75	600	60
E75/DCP12,5	75	600	75

Табела 8. Одмерене количине реактаната за израду EPDM/ DIB формулација

Формулација	Садржај етилена у EPDM, mas. %	Маса (g)		
		EPDM	DIB	ZnO
E45/DIB7,5/ZnO5 ^a	45	600	45	30
E45/DIB10	45	600	60	30
E45/DIB12,5	45	600	75	30
E59/DIB7,5/ZnO5	59	600	45	30
E59/DIB10	59	600	60	30
E59/DIB12,5	59	600	75	30
E75/DIB7,5/ZnO5	75	600	45	30
E75/DIB10	75	600	60	30
E75/DIB12,5	75	600	75	30
E45/DIB7,5/ZnO15	45	600	45	90
E59/DIB7,5/ZnO15	59	600	45	90
E75/DIB7,5/ZnO15	75	600	45	90

^a У називу узорка, E45/DIB7,5/ZnO5, први број означава mas.% етилена у EPDM-у, други број mas.% умреживача у односу на укупну количину EPDM формулације, а трећи mas.% ZnO у односу на укупну количину EPDM формулације.

Табела 9. Одмерене количине реактаната за израду EPDM/DPH формулација

Формулација	Садржај етилена у EPDM, mas. %	Маса (g)	
		EPDM	DPH
E45/DPH7,5	45	600	45
E45/DPH10	45	600	60
E45/DPH12,5	45	600	75
E59/DPH7,5	59	600	45
E59/DPH10	59	600	60
E59/DPH12,5	59	600	75
E75/DPH7,5	75	600	45
E75/DPH10	75	600	60
E75/DPH12,5	75	600	75

3.3. Карактеризација EPDM формулација

3.3.1. Испитивање механичких својстава

Механичка својства су процењена мерењем затезне чврстоће и прекидног издужења и тестова тврдоће. Тестови затезања одређени су коришћењем узорака у облику тегова у складу са ASTM D 412 и измереним помоћу машине за тестирање OTTO Wolpert EZP-30, Немачка. Након што су припремљени у мешалици и припремљени на двоваљку, узорци су пресовани уз помоћ Burkle Robert пресе, модел LA 100 (Немачка). Да би се испитала својстава еластомера у функцији степена умрежавања, плоче дебљине 2 mm су пресоване у калупе на 175 °C 20 минута. Сви узорци су одмах складиштени најмање 72 сата пре свих мерења.

Механичке карактеристике после старења су испитане након што су узорци подвргнути процесу старења на 135 °C у трајању од 7 дана. Резултати су упоређени са узорцима који нису подвргнути старењу. Резултати испитивања теста затезања пружили су информације о појави деградације индуковане у материјалу након излагања условима старења. Деградација може да доведе до малих површинских дефеката који делују као места иницијације за пукотине већих димензија. Ти узорци за механичко испитивање су одрезани са плоча димензија 150 mm x 150 mm x 2 mm помоћу аутоматске машине за сечење и испитивани на кидалици на собној температури (23 °C) са брзином главе кидалице 200 mm/min (слика 21). Узорак се припреми према стандарду у облику епрувете. Постоље кидалице и покретни мост имају клеме за стезање узорака који ће се услед подизања моста истезати. Податке о сили и деформацији обрађује компјутерски софтвер и даје дијаграм напрезања. Ова метода даје увид у целокупно понашање материјала, од почетног еластичног истезања до коначног пуцања. Вредност прекидног издужења и затезне чврстоће за сваки узорак је одређена као средња вредност пет мерења (тачност мерења је $\pm 0,2$ МПа за затезну чврстоћу и $\pm 4,95\%$ за издужење при прекиду).



Слика 21. Кидалица

Тврдоћа по Шору А је испитана тако што је изложена страна узорка плоче измерена дурометром (тип TH200, Кина) према стандарду ISO 7619:1986, прецизност и неправилности теста износила су $\pm 0,8$. Тестирана су најмање три узорка у циљу добијања поузданих резултата.

3.3.2. Испитивање динамичко-механичких карактеристика

Динамичко механичка анализа (DMA) је спроведена на EPDM узорцима користећи Discovery HR-2 (TA Instruments, USA) динамички механички анализатор. За динамичко-механичко испитивање припремљени су узорци димензија 63 mm x 12,5 mm x 1,5 mm са плоча аутоматским сечењем и тестирани увијањем при константној фреквенцији од 1 Hz и опсегу температуре $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при брзини грејања од $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, претходно хлађење узорка је постигнуто уз помоћ течног азота. Модул сачуване енергије (G'), модул изгубљене енергије (G'') и фактор пригушења ($\text{tg } \delta$) су мерени као функција температуре за све репрезентативне узорке.

3.3.3. Испитивање електричних карактеристика

Вредности капацитивности (ϵ) и фактора губитака испитиваних EPDM формулација су добијене уз помоћ АС диелектричног теста мерењем на Шеринговом мосту модел PS-1-GP-50-220 (Industrial Instruments, Cedar Grove, NJ) према стандарду ASTM 150-98.

Запреминска отпорност је одређена тако што је узорак одговарајуће величине према стандарду ASTM D 257-99, постављен између две електричне електроде. Напон

је измерен уз помоћ Мегаомметра тип 1864 ВР, према стандарду ASTM D 257-83. Потом је израчуната електрична отпорност узорка.

3.3.4. Праћење тока умрежавања

Праћење тока умрежавања испитиваних EPDM формулација изведено је уз помоћ Монсанто Moving Die реометара (Модел MDR 2000, Alpha Technologies, SAD) према методи ASTM D 5289-97. Узорци EPDM формулација масе око 4 g су тестирани на температурама од 180 °C до 200 °C са временом мерења од 15 минута.

3.3.5. HPLC метода

Процент пероксида је одређен мерењем помоћу течне хроматографије високих перформанси. Одређивање нивоа пероксида у EPDM-у је праћено HPLC методом под следећим условима: апарат Agilent 1100 (Валдборн, Немачка), колона Zorbax Eclipse XDB C-18, 4,6 x 250 mm, 5 μ m, температура колоне 25 °C, елуент је био метанол, проток мобилне фазе 1 cm³/min, запремина ињектирања 10 μ l; детектор DAD, детекција на 205 nm. Узорци су узети из реакционе мешавине по 0,1 cm³ у различитим временским интервалима: на почетку синтезе, и током синтезе праћене у 15-минутним интервалима. Узорци су течном фазом (циклохексанон) разблажени до 10 cm³, а затим филтрирани кроз мембрански филтер (0,45 μ m) и анализирани помоћу HPLC методе.

Процедура квантификације на основу спољашњег стандарда (ESTD) је основни поступак квантификације у којем се анализирају стандардна супстанца, калибрација и непознати узорци под истим условима.

3.3.6. FTIR анализа

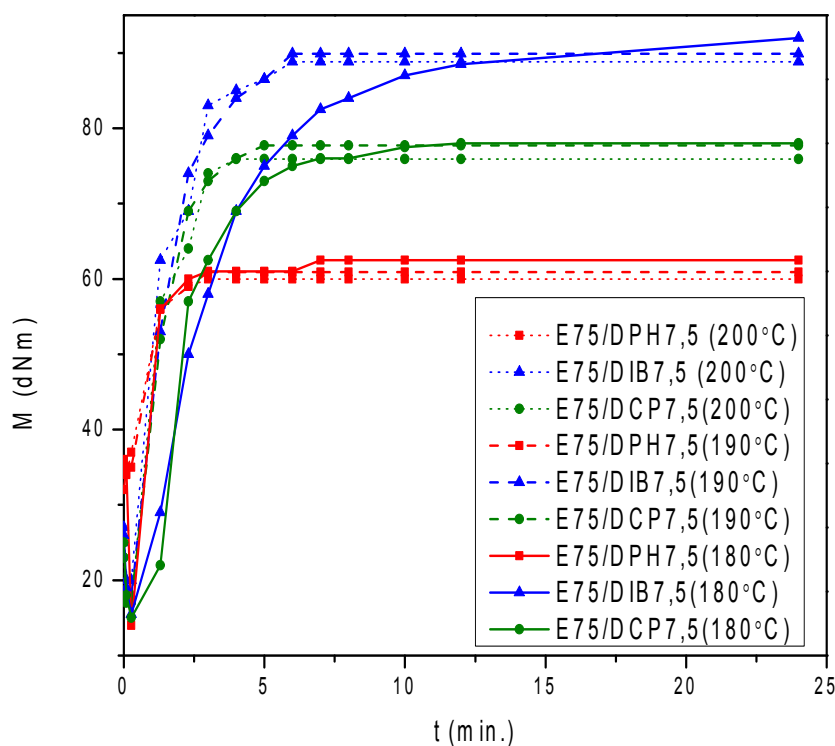
FTIR спектри EPDM узорака снимани су на FTIR спектроскопу (Hartman&Braun MB-100) у режиму преноса појачане укупне рефлексије (ATR), у опсегу таласних дужина од 4000-400 cm⁻¹, са номиналном резолуцијом 4 cm⁻¹, користећи мод 2 са 10 скенирања. Узорци су припремљени у виду KBr пастила.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Утицај органских пероксида на реолошка и механичка својства EPDM формулација

4.1.1. Праћење тока умрежавања преко реолошких кривих различитих EPDM формулација

На слици 22 приказане су реолошке криве пероксидно умрежених EPDM формулација E75/DCP7,5, E75/DIB7,5 и EPDM/DPH формулације E75/DPH7,5 на 180 °C, 190 °C и 200 °C.



Слика 22. Реолошке криве пероксидно умрежених формулација: E75/DCP7,5, E75/DIB7,5 и E75/DPH7,5 на 180 °C, 190 °C и 200 °C

Према резултатима приказаним на слици 22 може се закључити да при повећању температуре узорка нема значајног пораста обртног момента у платоу.

Највеће вредности обртног момента M_H постижу све три врсте пероксида на температури 180 °C при чему је пероксид DIB најефикаснији.

На температури 180 °C је и највећа брзина умрежавања што доводи до високих вредности обртног момента (Baranwal и Stephenes, 2001). За оптимално умрежавање EPDM-а са пероксидом DCP требало би најмање 11 мин.

Параметри умрежавања формулације са дикумил пероксидом E75/DCP7,5 (почетно време умрежавања ts_2 , оптимално време умрежавања t_{90} , M_H максимални обртни моменат, времена умрежавања потребна да се достигне 95% максималног обртног момента t_{95} и времена умрежавања потребна да се достигне 100% максималног обртног момента t_{100}) на температурама 180 °C, 190 °C, 200 °C, добијени из реометарских кривих приказани су у табели 10.

Табела 10. Параметри умрежавања формулације E75/DCP7,5

Температура °C	M_H dNm	$M_H - M_L$ dNm	t_{90} min.	t_{95} min.	t_{100} min.	ts_2 min.
180	78,0	62,5	4,27	5,30	11,0	0,8
190	77,7	61,8	2,48	3,12	5,02	0,5
200	75,9	60,4	1,48	2,09	3,03	0,5

Параметри умрежавања формулације са ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензеном E75/DIB7,5 (почетно време умрежавања ts_2 , оптимално време умрежавања t_{90} , M_H максимални обртни моменат, времена умрежавања потребна да се достигне 95% максималног обртног момента t_{95} и времена умрежавања потребна да се достигне 100% максималног обртног момента t_{100}) на температурама 180 °C, 190 °C, 200 °C, добијени из реометарских кривих дати су табели 11.

Табела 11. Параметри умрежавања формулације E75/DIB7,5

Температура °C	M_H dNm	$M_H - M_L$ dNm	t_{90} min.	t_{95} min.	t_{100} min.	ts_2 min.
180	92,0	77,1	8,12	14,0	24,0	0,8
190	89,9	72,4	3,36	4,45	8,30	0,6
200	88,8	70,3	2,18	3,03	4,48	0,5

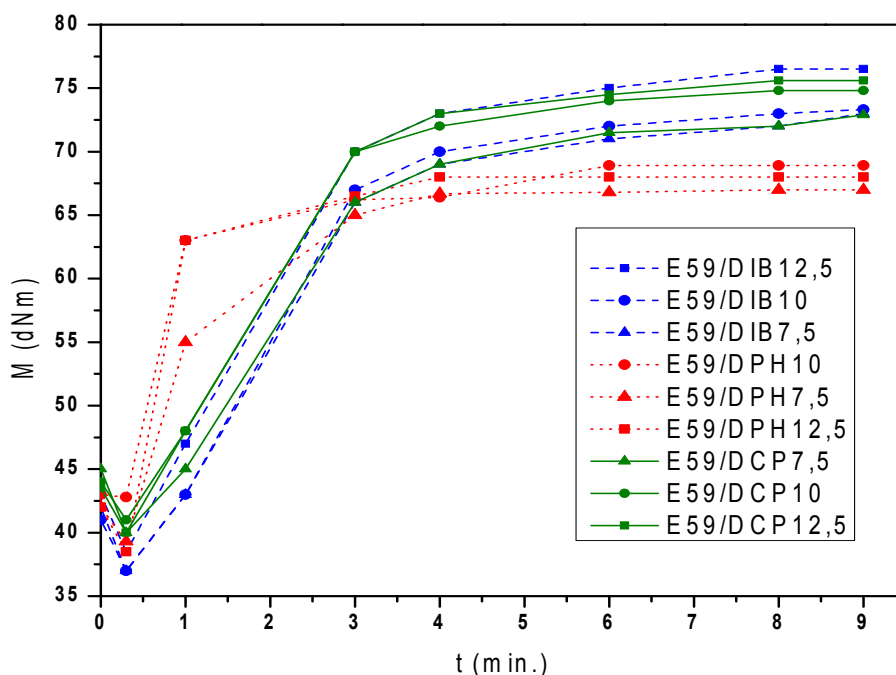
Параметри умрежавања са 2,5-диметил-2,5-ди(терц-бутилперокси)хексаном формулације E75/DPH7,5 (почетно време умрежавања t_{s_2} , оптимално време умрежавања t_{90} , M_H максимални обртни моменат, времена умрежавања потребна да се достигне 95% максималног обртног момента t_{95} и времена умрежавања потребна да се достигне 100% максималног обртног момента t_{100}) на температурама 180 °C, 190 °C, 200 °C, добијени из реометарских кривих дати су табели 12.

Табела 12. Параметри умрежавања формулације E75/DPH7,5

Температура °C	M_H dNm	$M_H - M_L$ dNm	t_{90} min.	t_{95} min.	t_{100} min.	t_{s_2} min.
180	60,9	27,0	2,48	3,30	10,0	0,9
190	62,5	28,6	1,54	3,30	4,39	0,5
200	60,0	25,4	1,06	1,12	2,30	0,4

Густина умрежавања је блиско повезана са вредностима $M_H - M_L$ (Hanafi и Poh, 2000). Највеће вредности $M_H - M_L$ има формулација E75/DIB7,5, што указује да је степен умрежавања највећи код формулације са 75% етилена у EPDM-у и 7,5% пероксида ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензена. Механизам разградње пероксида DIB указује на повећано стварање производа разградње, као и већу количину радикала у односу на дикумил пероксид који су предуслов за постизање веће густине умрежавања. Са повећањем температуре смањује се вредност $M_H - M_L$ код дикумил пероксида и ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензена, указујући на мању густину умрежавања са повећањем температуре (Kruželák и сар., 2014).

Експерименталне реолошке криве умрежавања EPDM формулација различитим пероксидима, као промена обртног момента са временом и утицај концентрације коришћених пероксида за вулканизацију узорака EPDM/DCP формулација E59/DCP7,5, E59/DCP10, E59/DCP12,5, EPDM/DIB формулација E59/DIB7,5, E59/DIB10, E59/DIB12,5 и EPDM/DPH формулација E59/DPH7,5, E59/DPH10, E59/DPH12,5 на 180 °C приказане су на слици 23.

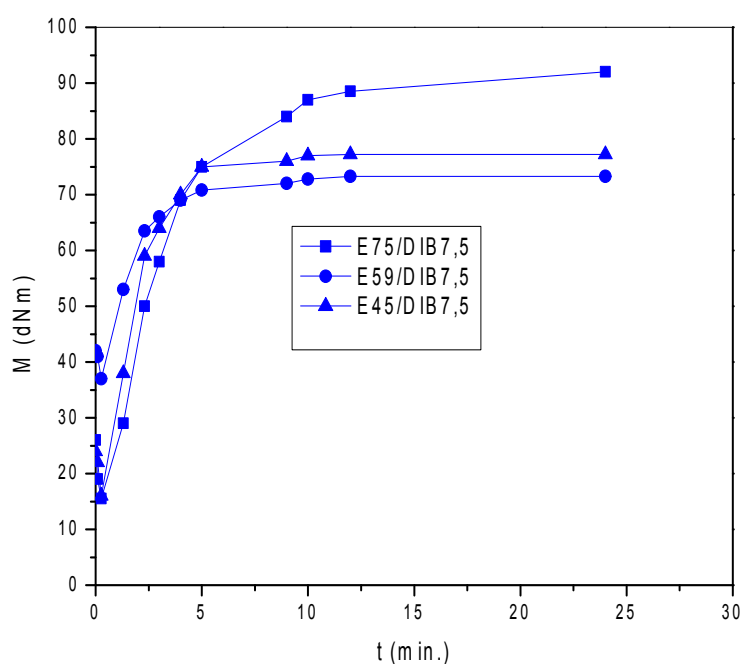


Слика 23. Реолошке криве умрежених формулација са 59% етилена у EPDM-у у зависности од врсте и концентрације пероксида на 180 °C

Из реолошких кривих уочава се да обртни момент свих испитиваних формулација драматично расте и достиже равнотежно стање у року од 2,48 до 3 минута. Највећи утицај концентрације пероксида на постизање равнотежног обртног момента је забележен код узорка формулације EPDM са пероксидом DPH, E59/DPH7,5. На почетку умрежавања не постоје значајне разлике у вредностима обртног момента формулација EPDM/DCP и EPDM/DIB на реолошким кривама са различитим концентрацијама пероксида (7,5%, 10% и 12,5%) (слика 23). После око 1 мин вулканизације, повећао се обртни момент формулације са пероксидом DPH у свим концентрацијама и достигао максималне вредности за око 3 мин. Формулације са DCP и DIB достигле су максимални обртни момент при концентрацији пероксида од 12,5%, док формулација са DPH максимални обртни моменат постиже при концентрацији пероксида од 10%. Наведени узорци вулканизата са 59% етилена у EPDM-у могу генерисати много више радикала приликом умрежавања, него узорци формулација са нижим концентрацијама пероксида.

Према резултатима реолошких кривих приказаним на слици 23, не постоје значајне разлике између вредности максималног обртног момента код пероксидно умрежених формулација са различитим садржајем пероксида (Radosavljević и сар., 2018 а).

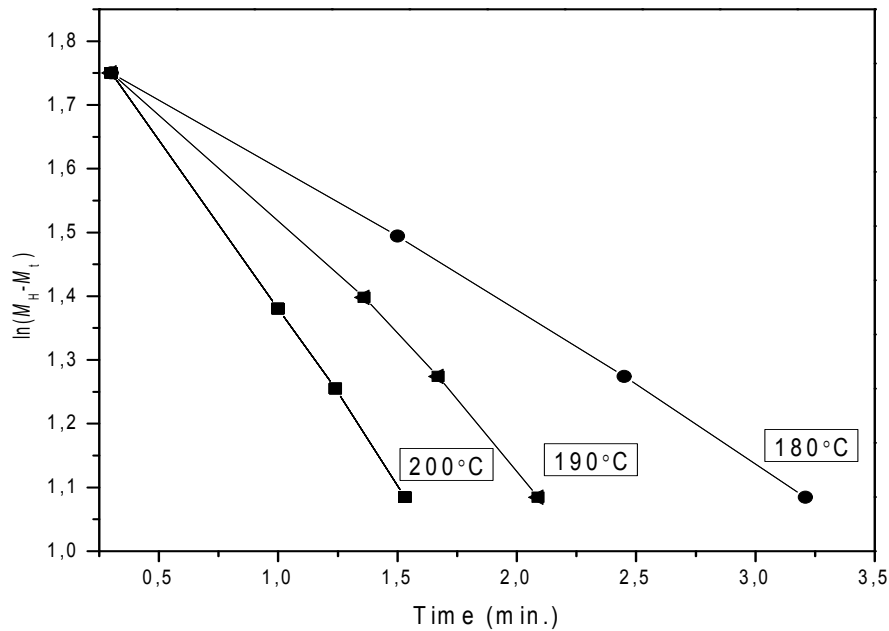
На слици 24 приказан је утицај различитог садржаја етилена у EPDM формулацијама при концентрацији пероксида DIB од 7,5% на процес умрежавања EPDM-а. Резултати показују да се формулација E75/DIB7,5 може умрежити боље него формулације E59/DIB7,5 и E45/DIB7,5. Вредности максималног обртног момента M_H (92 dNm) формулације E75/DIB7,5/5 су много веће него код формулације E59/DIB12,5 са концентрацијом пероксида 12,5% (76 dNm) (слика 24).



Слика 24. Реолошке криве пероксидно умрежених формулација E75/DIB7,5, E59/DIB7,5, E45/DIB7,5 на 180°C, са различитим садржајем етилена

На слици 25 је приказана зависност $\ln(M_H - M_t)$ од времена пероксидно умрежене EPDM/DCP формулације E75/DCP7,5 на 180 °C, 190 °C, 200 °C. Као што се може видети на слици 25, линеарна зависност функције $\ln(M_H - M_t)$ од времена умрежавања показује да укупна EPDM реакција умрежавања прати кинетику првог реда на свим температурама дефинисано једначином (9).

Константа брзине умрежавања EPDM може се одредити из нагиба линеарне зависности на 180 °C, 190 °C, 200 °C. Са повећањем температуре константа брзине хемијске реакције се повећава (табеле 14, 15 и 16).



Слика 25. Зависност $\ln(M_H - M_t)$ од времена пероксидно умрежене формулације E75/DCP7,5 на 180 °C, 190 °C, 200 °C

Полувреме распада пероксида ($t_{1/2}$), је време потребно да се половина концентрације пероксида у формулацији термички распадне при датој температури. Полувреме распада пероксида и времена умрежавања t_{90} , t_{95} , t_{100} и ts_2 и полувремена распада пероксида $t_{1/2}$ различитих EPDM формулација су приказани у табелама 13, 14 и 15.

Табела 13. Константе брзине реакције умрежавања, k , времена умрежавања t_{90} , t_{95} , t_{100} и ts_2 и полувремена распада пероксида $t_{1/2}$ на различитим температурама за формулацију E75/DPH7,5

Температура °C	$t_{1/2}$ min ⁻¹	k min ⁻¹	t_{90} min.	t_{95} min.	t_{100} min.	ts_2 min.
180	2,57	0,2689	1,27	2,07	3,89	0,9
190	1,59	0,4340	0,78	1,35	2,77	0,5
200	0,83	0,8380	0,57	1,28	2,76	0,4

Табела 14. Константе брзине реакције умрежавања, k , времена умрежавања t_{90} , t_{95} , t_{100} и ts_2 и полувремена распада пероксида $t_{1/2}$ при различитим температурама за формулацију E75/DIB7,5

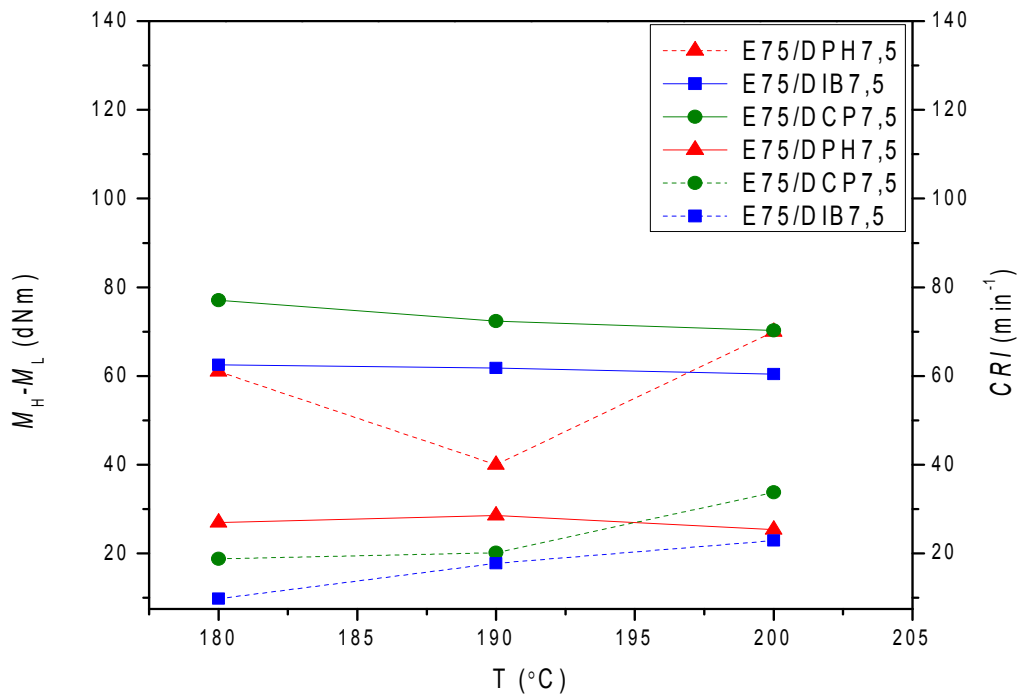
Температура °C	$t_{1/2}$ min ⁻¹	k min ⁻¹	t_{90} min.	t_{95} min.	t_{100} min.	ts_2 min.
180	8,20	0,0845	1,00	1,71	2,92	0,8
190	4,57	0,1514	0,73	0,97	1,82	0,6
200	3,62	0,1912	0,6	0,84	1,23	0,5

Табела 15. Константе брзине реакције умрежавања, k , времена умрежавања, t_{90} , t_{95} , t_{100} и ts_2 и полувремена распада пероксида $t_{1/2}$ при различитим температурама за формулацију E75/DCP7,5

Температура °C	$t_{1/2}$ min ⁻¹	k min ⁻¹	t_{90} min.	t_{95} min.	t_{100} min.	ts_2 min.
180	5,08	0,2364	0,84	1,04	2,16	0,8
190	3,39	0,2036	0,73	0,92	1,47	0,5
200	3,26	0,2128	0,45	0,64	0,92	0,5

Након времена које одговара трострукој вредности полувремена распада пероксида $t_{1/2}$, потрошња пероксида је: 87,2% DCP, 87,1% DIB и 87,5% DPH. Процес се наставља и никада не достигне 100% разградње/потрошње пероксида. После времена које одговара петострукој вредности $t_{1/2}$ потрошња пероксида је: 97,5% DCP, 93,6% DIB и 98,2% DPH. Треба напоменути да t_{100} за DCP, DIB и DPH чини просек од 2 до 3 полувремена распада (Radosavljević и сар., 2018 а).

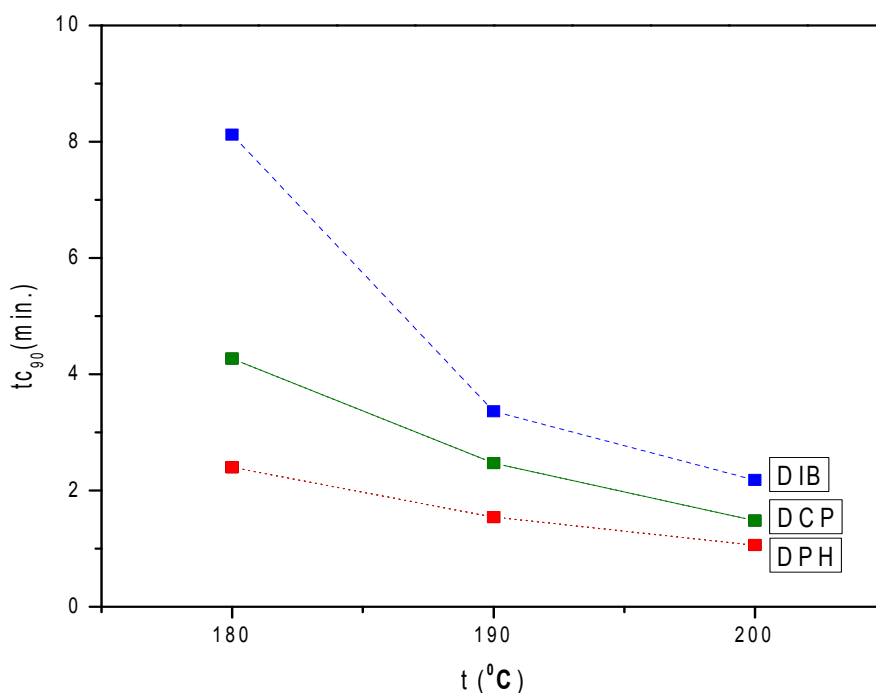
Слика 26 показује утицај температуре на индекс брзине умрежавања (CRI) и разлике максималног и минималног обртног момента формулација са 75% етилена у EPDM-у и 7,5% пероксида DCP, DIB и DPH.



Слика 26. Утицај температуре на разлику у обртном моменту ($M_H - M_L$) и на индекс брзине реакције умрежавања (CRI) формулација E75/DCP7,5, E75/DIB7,5, E75/DPH7,5

Разлике у обртном моменту E75/DIB7,5 формулације са пероксидом ди(терц-бутилпероксиизопропил)бенzenом имају највеће вредности у односу на друге пероксиде (слика 26). Зависност CRI индекса од температуре за формулације са различитим пероксидима показују да је ефикасност умрежавања највећа за пероксид DPH у поређењу са осталим пероксидима, иако се не мења правилно са температуром. Формулације са пероксидима DCP и DIB имају ниже вредности CRI индекса, које правилно и лагано расту са порастом температуре.

Времена умрежавања (t_{90}) у EPDM формулацијама E75/DCP7,5, E75/DIB7,5 и E75/DPH7,5 на 180 °C 190 °C и 200 °C су дата на слици 27.



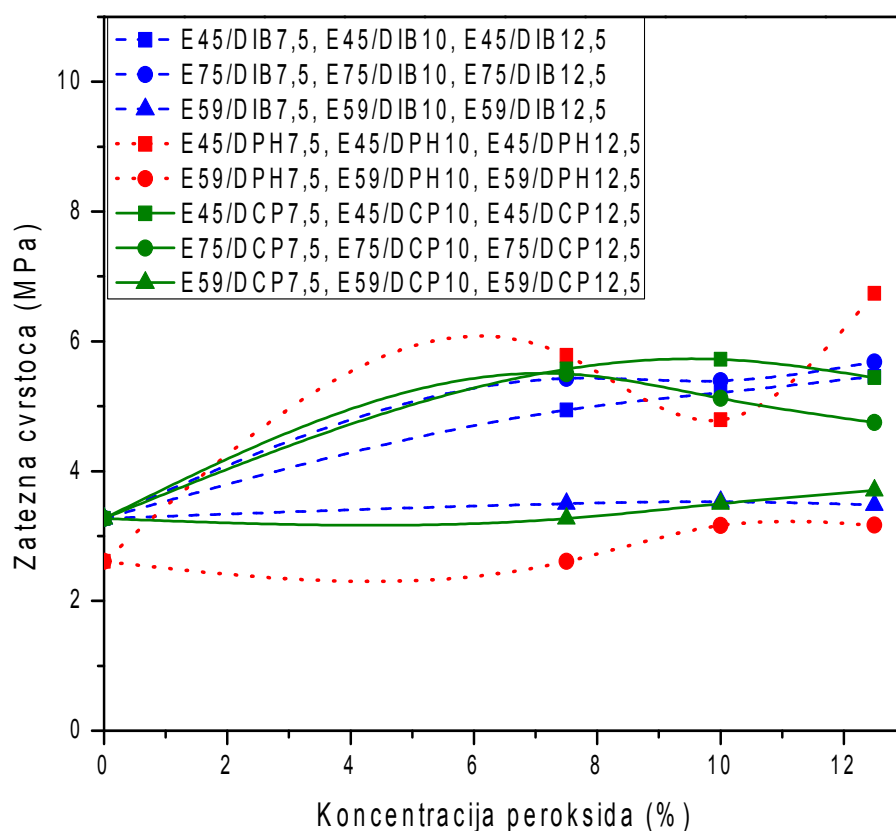
Слика 27. Утицај температуре умрежавања на времена умрежавања t_{90} за формулације E75/DCP7,5, E75/DIB7,5, E75/DPH7,5

На слици 27 може се видети да се време умрежавања узорка смањује са повећањем температуре. Формулација са DIB пероксидом споро умрежава (t_{90} је око 8,26 минута на 180 °C), а са пероксидом DPH најбрже (t_{90} је око 2,5 минута на 180 °C) и драматично се вредности умрежавања смањују на 190 °C и 200 °C.

Формулације E75/DCP7,5 и E75/DIB7,5 показују брзо умрежавање. Приликом коришћења пероксида DPH у EPDM формулацијама може се постићи брже умрежавање: око 3 пута брже од пероксида DCP и DIB на 180 °C и око 2 пута брже повећањем температуре умрежавања за 10 °C. Ово би могао бити један од разлога да се пероксид DPH користи при температурама умрежавања нижим од 180 °C, како би се избегла термичка деградација EPDM формулација. Формулације са 75% етилена и 7,5% пероксида DCP и DIB не могу досећи исти ниво умрежавања на температурама испод 180 °C (Radosavljević и сар., 2018 а).

4.1.2. Испитивање механичких карактеристика EPDM формулације

Промена затезне чврстоће са концентрацијом пероксида и садржајем етилена у EPDM формулацијама EPDM/DCP, EPDM/DIB и EPDM/DPH приказана је на слици 28.



Слика 28. Зависност затезне чврстоће у функцији концентрације пероксида и садржаја етилена у EPDM формулацијама

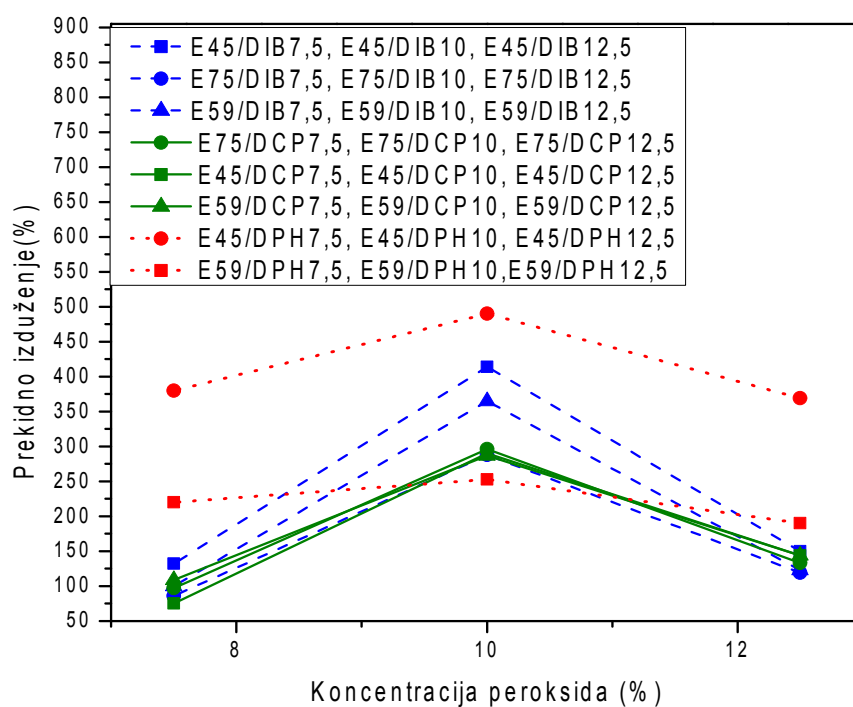
Вредност затезне чврстоће се повећава повећањем концентрације пероксида у формулацијама EPDM/DCP са 45% и 75% етилена у EPDM-у до оптималног нивоа 10% дикумил пероксида, а затим се смањује, али у формулацијама EPDM/DCP са 59% етилена вредности затезне чврстоће расту са повећањем концентрације дикумил пероксида. За формулације EPDM/DIB (садржај етилена 45% и 75%) вредности затезне чврстоће при концентрацији од 10% и већим концентрацијама су готово исте.

Насупрот овим трендовима код формулација E45/DCP10 и E75/DCP10, вредности затезне чврстоће су исте, али при вишим концентрацијама пероксида

смањена је затезна чврстоћа. То се може приписати чињеници да се код веће концентрације пероксида повећава количина резидуалног пероксида, као и могућност груписања услед нехомогене дистрибуције умрежених структура (Gonzales и сар., 1996; Valentin и сар., 2010).

На слици 28 се може видети да је вредност затезне чврстоће EPDM формулације са 12,5% пероксида DPH највећа, ако је садржај етилена у EPDM-у 45%. Узорак E45/DPH12,5 има већу вредност затезне чврстоће од EPDM формулације умрежене пероксидима DCP и DIB при истој концентрацији пероксида (12,5%) и са 75% садржаја етилена у EPDM-у. Слика 28 приказује да су веће вредности затезне чврстоће уочене код формулација EPDM/DCP, EPDM/DIB и EPDM/DPH са садржајем етилена од 45% и 75% и да се повећавају са повећањем концентрације пероксида. Код формулација са DCP и EPDM које садрже 45% и 75% етилена, затезна чврстоћа расте са повећањем концентрације пероксида до 10%, а потом опада.

Вредности промене прекидног издужења у зависности од концентрације пероксида и садржаја етилена у формулацијама EPDM/DCP, EPDM/DIB и EPDM/DPH приказане су на слици 29.



Слика 29. Вредности прекидног издужења у зависности од концентрације пероксида и садржаја етилена у формулацијама

Вредности прекидног издужења, дате на слици 29, се смањују са повећањем садржаја етилена у EPDM-у код формулација EPDM/DIB и EPDM/DPH, што није случај са формулацијама са пероксидом DCP где садржај етилена не утиче на вредности прекидног издужења. Вредности прекидног издужења расту са порастом концентрације пероксида ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензена у концентрацији од 2,5 до 10% (Cavdar, 2007). На основу резултата теста затезања EPDM/DIB формулација изводи се закључак да вредности прекидног издужења достижу максимум са концентрацијом 10%. Вредности прекидног издужења су највише за формулацију са 10% пероксида DPH и садржајем етилена од 45% и достижу вредности приближно 500%. Чак и при нижим концентрацијама од 7,5% пероксида DPH вредност прекидног издужења је највећа (Radosavljević и сар., 2018 а).

Тестови за одређивање механичких својстава су извођени и након огледа убрзаног старења излагањем узорака формулација са пероксидом DCP на повишеној температури 7 дана на 135 °C. Резултати испитивања тестом затезања пре и после старења приказани су у табелама 16 и 17.

Табела 16. Вредности затезне чврстоће формулација E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5, E59/DCP10, E75/DCP10 после старења током 7 дана на 135 °C

Формулација	Затезна чврстоћа (MPa)		
	Пре старења	После старења	Релативна промена, %
E45/DCP7,5	5,57	6,29	+12,9
E45/DCP10	5,72	6,48	+13,2
E45/DCP12,5	5,44	6,79	+24,8
E59/DCP10	3,50	3,66	+4,57
E75/DCP10	5,12	6,81	+33,0

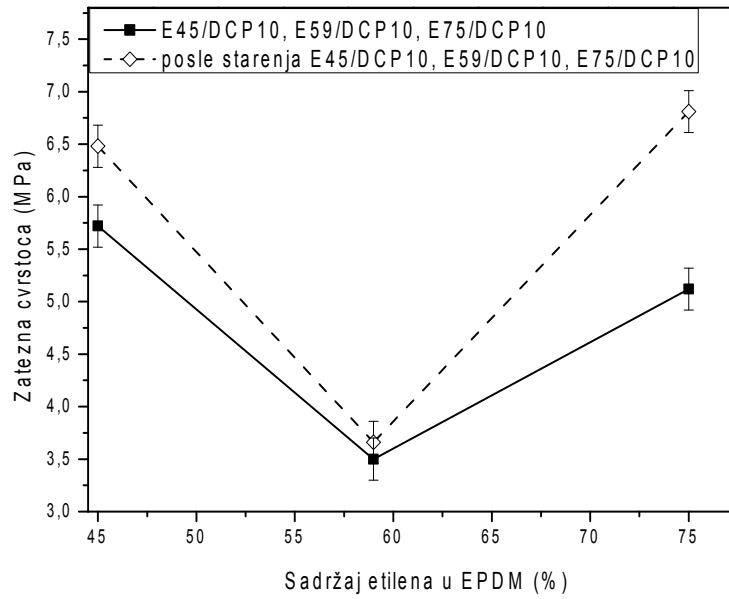
Табела 17. Вредности прекидног издужења формулација E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5, E59/DCP10, E75/DCP10 после старења током 7 дана на 135 °C

Формулација	Прекидно издужење (%)		
	Пре старења	После старења	Релативна промена, %
E45/DCP7,5	133	112	-16,0
E45/DCP10	109	91	-16,7
E45/DCP12,5	75	62	-17,4
E59/DCP10	287	257	-10,8
E75/DCP10	144	118	-18,0

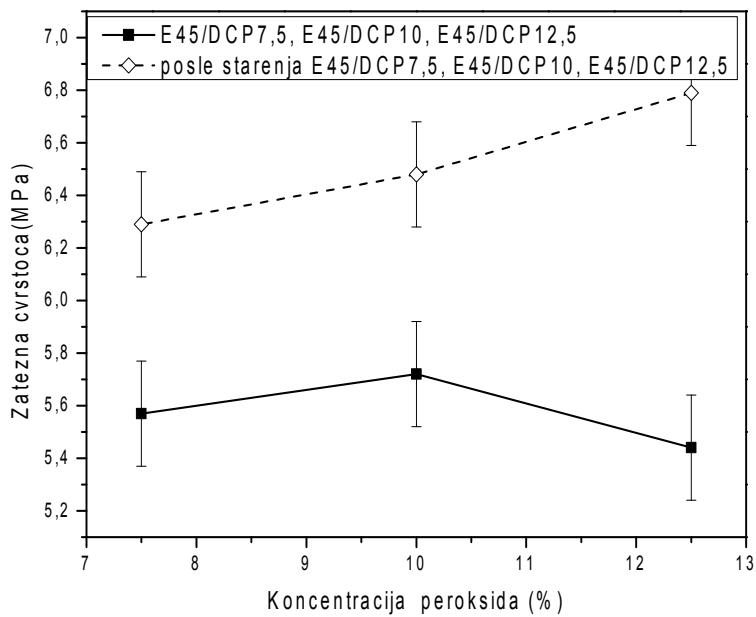
Повећање затезне чврстоће указује на додатно умрежавање (Ito, 2007). Генерално, максималне вредности затезне чврстоће представљају индикатор за додатно умрежавање (Šarac и сар., 2016). Приликом старења на 135 °C јавља се мали пораст од (4,57%) у затезној чврстоћи на узорку са 10% пероксида DCP у EPDM са 59% етилена. Ово може бити последица додатног умрежавања приликом извођења теста старења, јер је приликом загревања формулација активирана заостала количина пероксида у узорцима. Мало повећање се примећује код узорака са 45% етилена и при пероксидној дози већој од 7,5% док значајне промене у вредностима затезне чврстоће су уочене за формулацију E75/DCP10. Велике вредности густине умрежења доводе до смањења дужине гране полимерних ланаца између две узастопне чворне тачке и тиме ограничава покретљивост сегмената ланца. Ниска сегментна покретљивост даље ограничава оријентацију умрежних ланаца током тестова затезањем, што резултује већим отпором (напоном) при деформисању узорака. Даље старење би резултирало смањењем вредности затезне чврстоће. Међутим, примећено је очигледно смањење прекидног издужења, што је у складу са претпоставком да је прекидно издужење осетљиво на деградацију полимерних материјала. Из резултата се види да долази до малих промена у вредностима прекидног издужења након старења на узорцима E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5, E 59/DCP10, E75/DCP10.

На сликама 30 до 33 приказана је промена затезне чврстоће и прекидног издужења узорака пре и после старења као функција садржаја етилена у полазном EPDM у формулацијама E45/DCP7,5, E59/DCP10, E75/DCP10 (слика 30 и 32) и

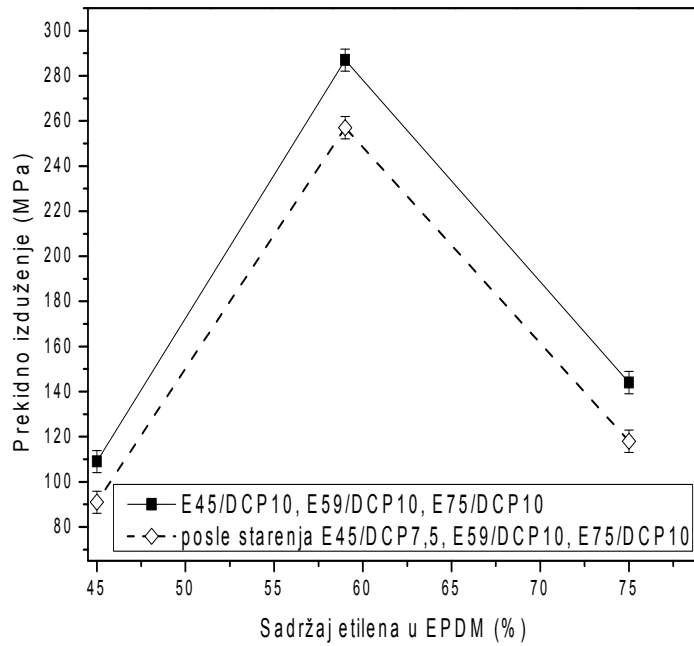
концентрације пероксида DCP у формулацијама E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5 (слика 31 и 33).



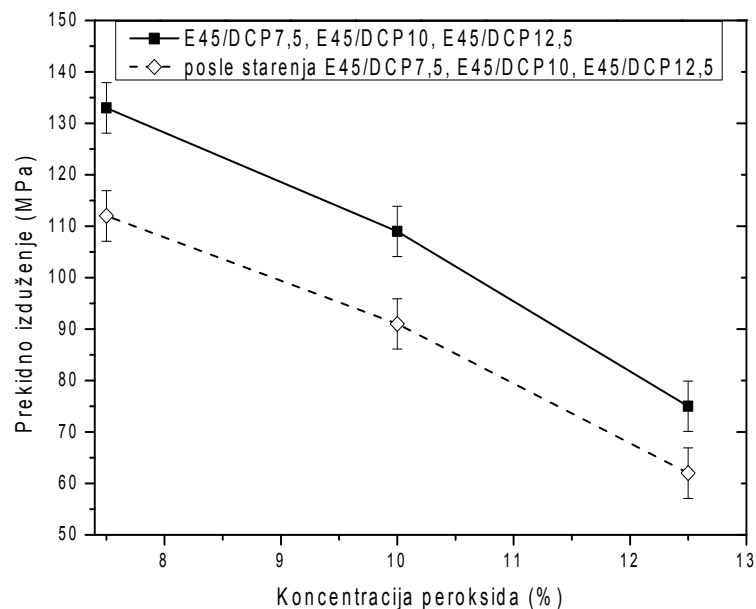
Слика 30. Промена затезне чврстоће формулација E45/DCP10, E59/DCP10, E75/DCP10 са садржајем етилена у EPDM пре и после старења 7 дана на 135 °C



Слика 31. Промена затезне чврстоће формулација E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5 са варираним садржајем пероксида DCP пре и после старења 7 дана на 135 °C



Слика 32. Промена прекидног издужења формулација E45/DCP10, E59/DCP10, E75/DCP10 са варираним садржајем етилена пре и после старења 7 дана на 135 °C



Слика 33. Промена затезне чврстоће формулација E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5 са варираним садржајем пероксида DCP пре и после старења 7 дана на 135 °C

Може се видети да је затезна чврстоћа повећана након старења 7 дана на 135 °C, што је узроковано континуираним повећањем густине умрежавања. На слици 32 се види да се вредности прекидног издужења смањују са старењем и са већом дозом пероксида DCP-а у EPDM-у са 45% садржаја етилена, што се може видети и на слици 33. Резултати показују да формулација са 10% пероксида DCP и 45% етилена у EPDM-у показује добре карактеристике приликом убрзаног старења и може бити погодан као стабилизаторски пакет (Radosavljević и сар., 2018 а).

4.2. Утицај концентрације и врсте пероксида и садржаја етилена у EPDM-у на механичке и електричне карактеристике средње напонске изолације каблова

4.2.1. FTIR анализа

Слика 34 приказује FTIR спектре EPDM формулација са три врсте пероксида исте концентрације од 10%: E45/DIB10, E45/DPH10, E45/DCP10.

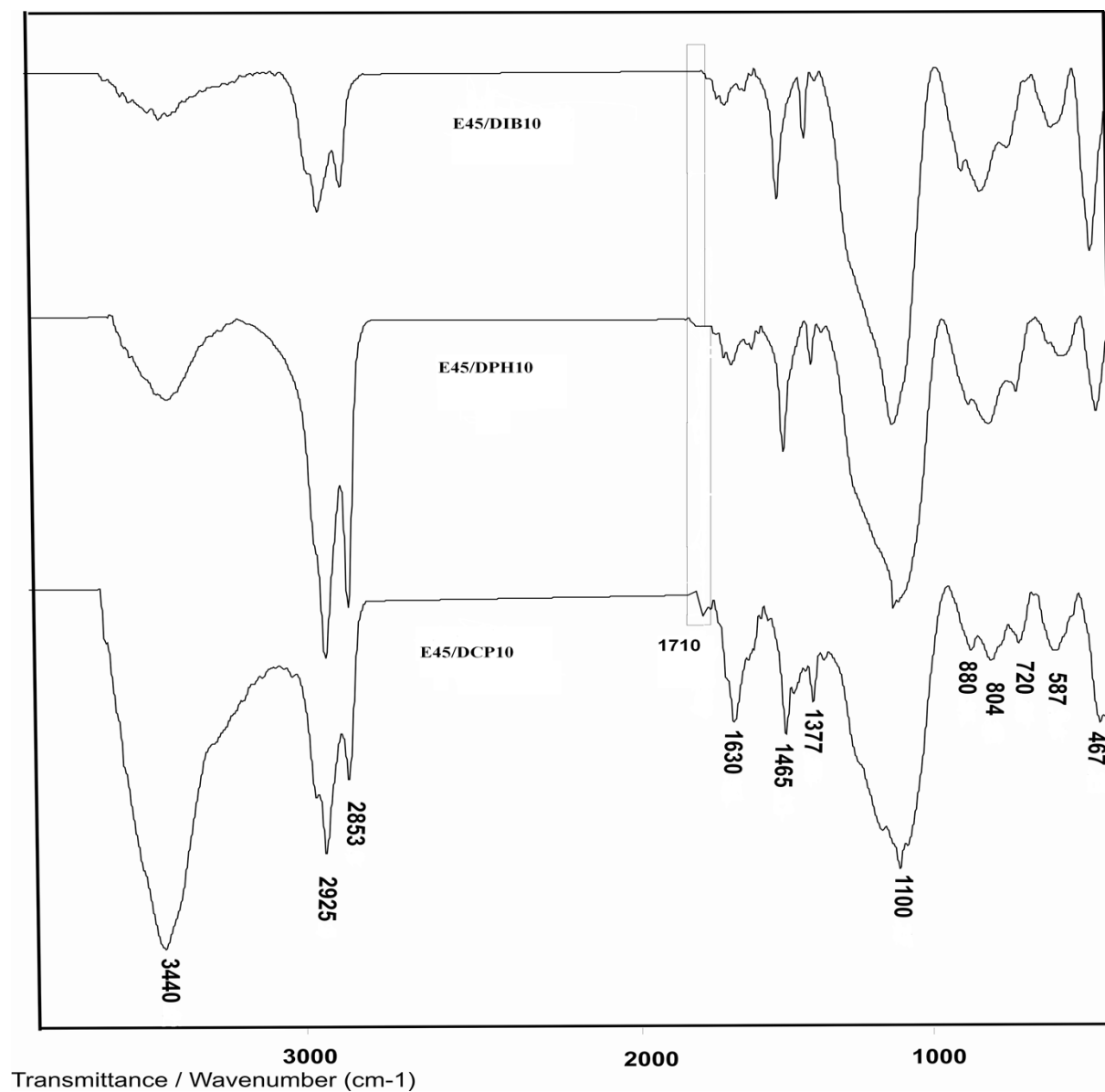
На слици 35 су приказани FTIR спектри EPDM формулација са DCP при варираним концентрацијама пероксида DCP: (E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5).

Слика 36 приказује FTIR спектре EPDM/DCP формулација са различитим садржајем етилена у EPDM: E75/DCP10, E59/DCP10, E45/DCP10.

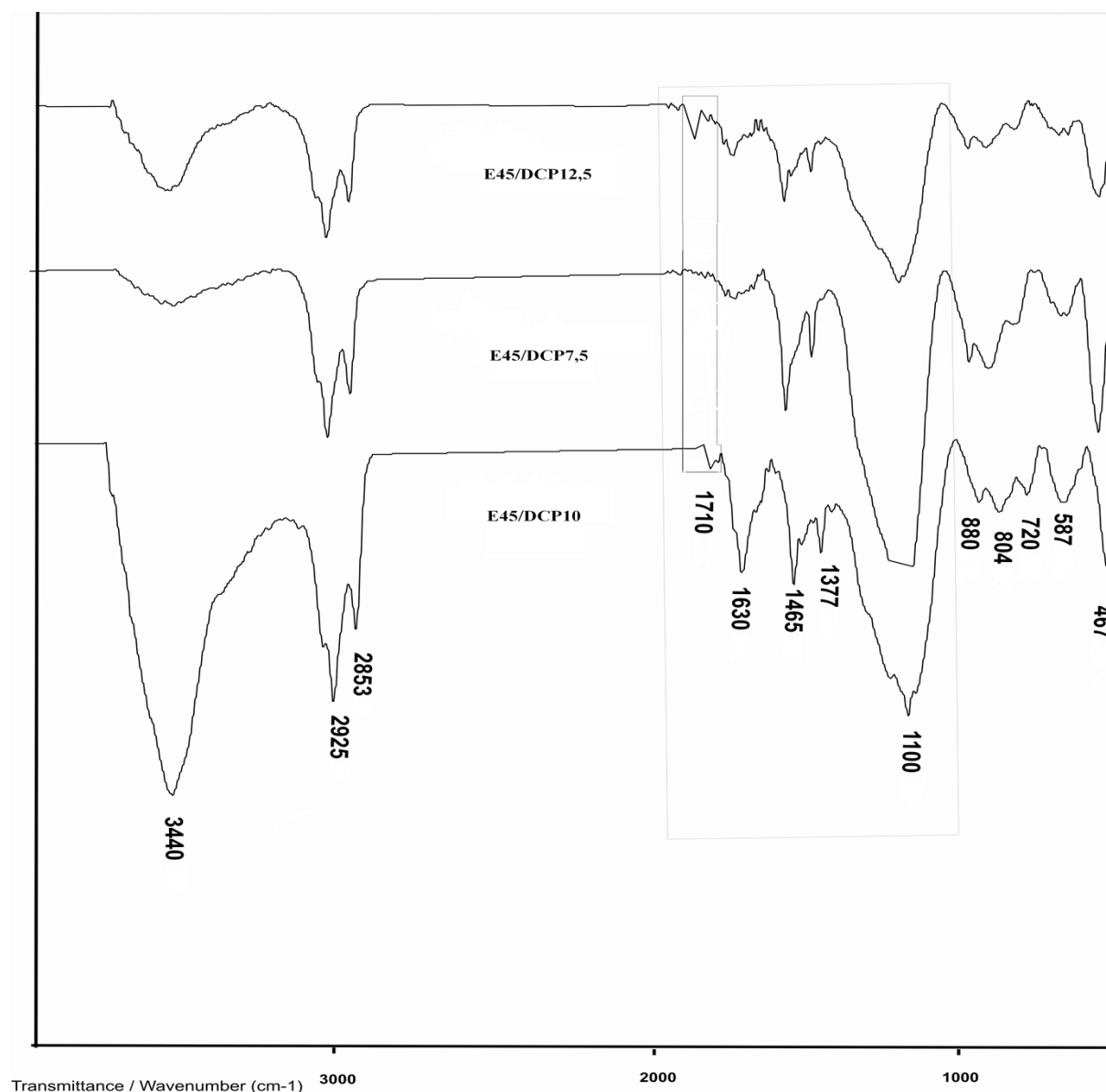
Пет карактеристичних трака карактерише FTIR спектре формулација E45/DIB10, E45/DPH10, E45/DCP10. Апсорпциона трака са максимумом на 2925 cm^{-1} припада асиметричним валентним вибрацијама метиленских група у засићеном угљоводоничном ланцу, док трака са максимумом на 2854 cm^{-1} припада симетричним валентним вибрацијама метиленских група. IR трака на 1465 cm^{-1} припада симетричним деформационим C-H вибрацијама из CH_2 групе и асиметричним деформационим C-H вибрацијама из CH групе. IR трака са максимумом на 1377 cm^{-1} одговара симетричним деформационим C-H вибрацијама из CH_3 групе. IR трака са максимумом на 720 cm^{-1} припада метиленским деформационим вибрацијама ван равни $(\text{CH}_2)_n$ где је $n \geq 4$. Нова IR трака која се уочава након умрежавања са максимумом на 1710 cm^{-1} припада валентним C=O вибрацијама, што указује на формирање карбонилних група. IR траке између 1100 cm^{-1} и 1207 cm^{-1} настају од вибрација C-O-C група или услед скелетних вибрација C-C група (Mitra и сар., 2006; Lien-Vien и сар.,

1991; Chen, 1993). Интензитет траке на 1710 cm^{-1} у FTIR спектру је мера степена деградације, као последица вибрација C=O група услед оксидације полимера (Delog и сар.; Gijssman, 2002; Gijssman и сар., 2005).

Повећање интензитета траке C-O-C на 1100 cm^{-1} са повећањем садржаја пероксида од 7,5 до 12,5% настаје као последица формирања етарских и естарских група током реакције умрежавања између слободних радикала пероксида и полимерног макро-радикала. Ове промене су у корелацији са смањењем траке на 1465 cm^{-1} од C-H веза. Са слике 34 може се видети да је код формулације E45/DCP10 примећена нова трака са максимумом на 1710 cm^{-1} , која указује на оксидативну деградацију насталу на површини гуме. DCP генерише ацетофенон и кумил алкохол током термичког распада и њихови трагови остају унутар гумених производа. На слици 34 је приказано да формулација E45/DIB10 има више естарских група (већи интензитет траке на 1100 cm^{-1} у односу на друга два пероксида) и нема траке на 1710 cm^{-1} . Код формулације E45/DPH10 долази до појаве траке на 1710 cm^{-1} .

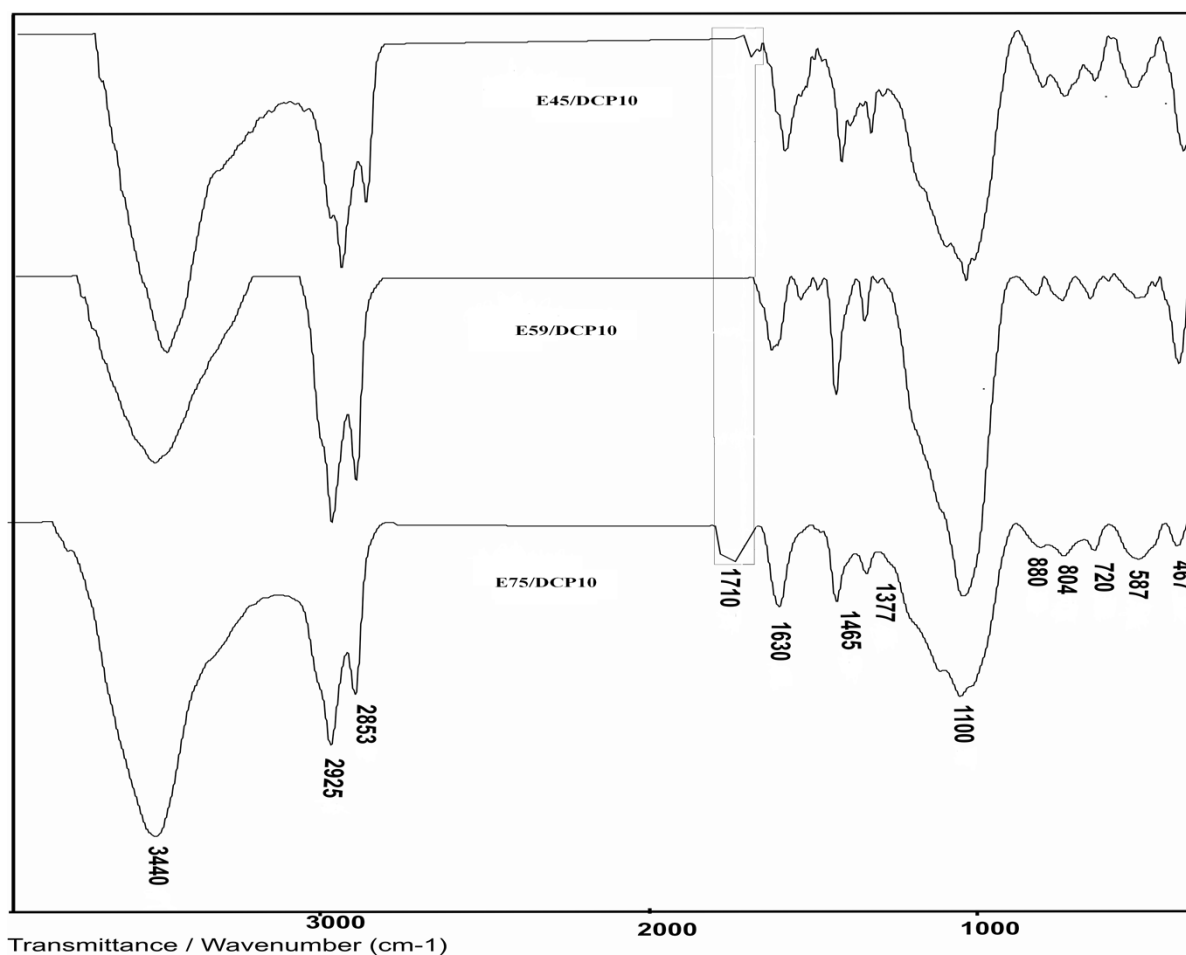


Слика 34. FTIR спектри формулација E45/DCP10, E45/DIB10, E45/DPH10 са различитим врстама пероксида исте концентрације од 10%



Слика 35. FTIR спектри формулација E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5 са различитим концентрацијама пероксида DCP

Резултујући FTIR спектри формулација EPDM/DCP након вулканизације показују смањење интензитета траке на 1465 cm^{-1} и траку малог интензитета на 1710 cm^{-1} , као што се види на слици 35 код смеше са нижим концентрацијама пероксида DCP. Ове промене указују на то да формулација E45/DCP7,5 има ефикасније умрежавање.



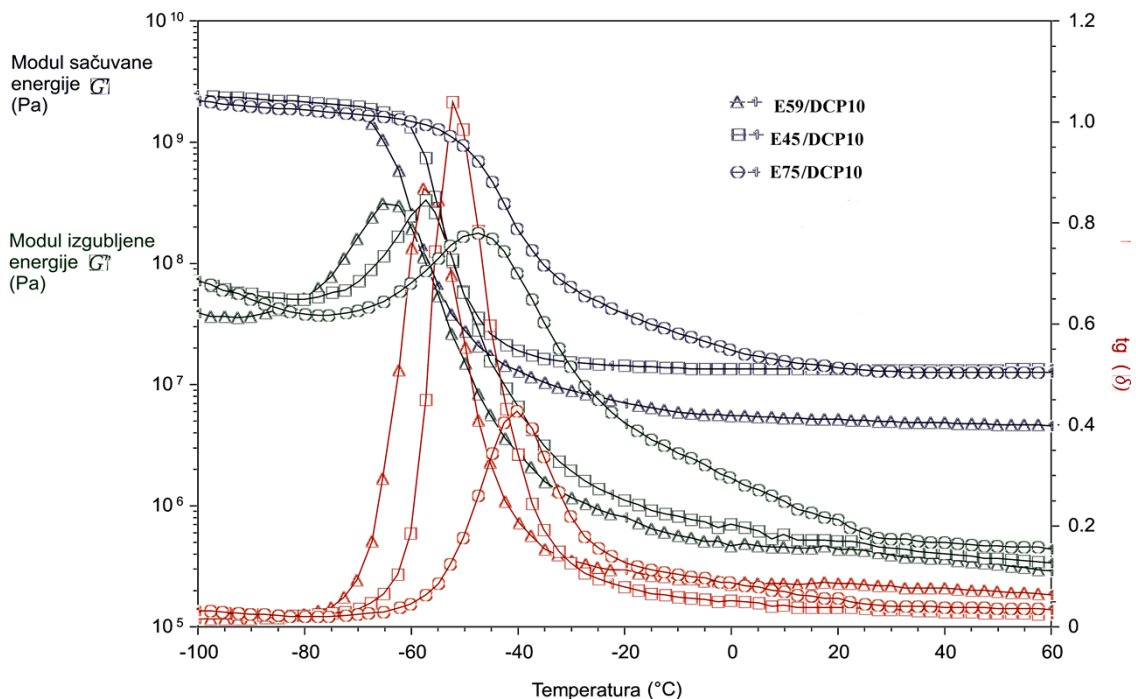
Слика 36. FTIR спектри формулација E75/DCP10, E59/DCP10, E45/DCP10 различитог садржаја етилена у EPDM-у

На слици 36 се може уочити да је интензитет траке са максимумом на 1100 cm^{-1} , која потиче од валентне вибрације C-O-C групе, мањи за формулацију E75/DCP10. Поређење између FTIR спектра на слици 36 показује да се интензитет IR траке са максимумом на 1710 cm^{-1} за формулације E75/DCP10/5 и E45/DCP10 повећава услед умрежавања. Повећање интензитета ове IR траке представља доказ за настајање термо-оксидативне деградације EPDM формулација. Повећање интензитета IR траке на 1710 cm^{-1} је израженије за EPDM узорке са 45% етилена и вишом концентрацијом пероксида DCP од 7,5%, као што је приказано на слици 35. Код формулације E59/DCP10, дошло је до смањења интензитета IR траке са максимумом на 1710 cm^{-1} , тако да се EPDM са 59% етилена користи за умрежавање са пероксидом DCP са концентрацијом од 10% због ефикасности умрежавања, која касније утиче на друге механичке и електричне карактеристике (Radosavljević и сар., 2018 b).

4.2.2. DMA анализа

Хемијски састав и структура синтетисаних EPDM формулација, као и интеракције између полимерних ланаца и пунилаца испољавају утицај на динамичко-механичка својства материјала. Резултати динамичко-механичких испитивања EPDM формулација представљени су као функција високоеластичних својстава, модул сачуване енергије G' , модул изгубљене енергије G'' и тангенс угла губитака тј. фактор пригушења ($\text{tg } \delta$) од температуре. Утицај садржаја етилена у EPDM-у, различите врсте и концентрације пероксида на високоеластични одговор умрежених EPDM формулација анализирани су у температурном опсегу од -100 до 50 °C. На основу добијених DMA дијаграма одређена је температура прелаза у стакласто стање, $T_{g(\text{tg}\delta)}$.

Утицај садржаја етилена у EPDM. Слика 37 приказује утицај садржаја етилена у EPDM на температурну зависност модула сачуване енергије G' , модула изгубљене енергије G'' и тангенса угла механичких губитака тј. фактор пригушења ($\text{tg } \delta$) пероксидно умрежених EPDM-а.



Слика 37. Утицај садржаја етилена у EPDM на температурну зависност модула сачуване енергије G' , модула изгубљене енергије G'' и тангенса угла механичких губитака тј. фактор пригушења ($\text{tg } \delta$) пероксидно умрежених формулација E45/DCP10, E59/DCP10, E75/DCP10

На нижим температурама, испод T_g , формулације E45/DCP10 и E59/DCP10, приказују највећи модул сачуване енергије, док формулација E75/DCP10 показује најниже вредности модула сачуване енергије. На температурама нижим од 40 °C, вредности модула сачуване енергије се смањују са повећањем садржаја етилена у EPDM-у. Умрежени узорци показују карактеристичан пад вредности модула сачуване енергије при прелазу из стакластог у гумолико стање. Формулација E75/DCP10 показује широки пик на графику вредности $\text{tg}\delta$ указујући на лошија механичка својства узрокована слабом међусобном адхезијом компоненти ове формулације. У региону изнад T_g , умрежена формулација E45/DCP10 показује највеће вредности модула сачуване енергије, потом умрежена формулација E75/DCP10 (EPDM са 75% етилена), а најниже вредности G' су код формулације E59/DCP10. Ово се такође види и у вредности T_g која је такође најнижа за ову формулацију, такође последица најмање умрежености. У платоу, величина модула је пропорционална степену умрежења. Дакле, услед веће густине умрежавања настају велике вредности модула сачуване енергије и материјал показује већу отпорност на динамичку деформацију.

Модул изгубљене енергије G'' показатељ је енергије која се претвара у топлоту, што представља вискозни удео у укупној деформацији. Додавањем етил групе, α прелази се померају на ниже температуре, температура на којој је фактор пригушења $\text{tg}\delta$ показао свој максимум се сматра $T_{g(\text{tg}\delta)}$ температуром стакластог прелаза, односно α прелазом. T_g зависи од масене фракције аморфне фазе и степена кристаличности. Настале кристаличне структуре утичу на покретљивост фракција које се налазе у међупростору између аморфних и кристаличних структура и самим тим проширују сигнал стакластог прелаза и значајно повећавају T_g преко вредности у чисто аморфном материјалу, као што је код EPDM формулације E75/DCP10 са 75% етилена. Флексибилност полимерних ланаца се повећава када се дужина ланца повећава (од етиленских јединица) (Radosavljević и сар., 2018 b). Табела 18 приказује вредности T_g , $(\text{tg}\delta)_{\text{max}}$, и модула изгубљене енергије EPDM/DCP формулација умрежених са по 10% пероксида.

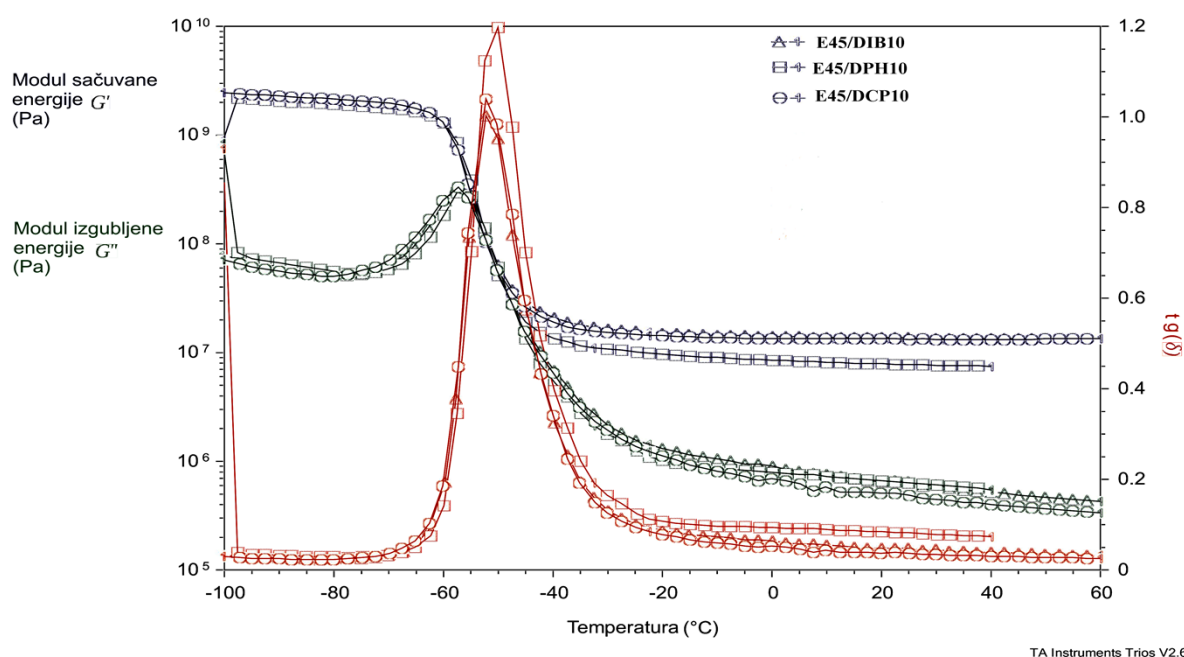
Повећање дужине полимерних ланаца утиче на смањење температуре α прелаза (Hedwig, 1977). На слици 37 и из табеле 18 види се да вредности $T_{g(\text{tg}\delta)}$ $-57,7$ °C за формулацију E59/DCP10 (EPDM са 59 % етилена) расте до $-40,1$ °C за формулацију E75/DCP10 (EPDM са 75 % етилена).

Табела 18. Вредности $T_{g(tg\delta)}$, $(tg\delta)_{max}$, модула сачуване енергије и модула изгубљене енергије пероксидно умрежених EPDM/DCP формулација са 10% DCP

Узорак	$T_{g(tg\delta)}$	$(tg\delta)_{max}$	$G''_{-50\text{ }^\circ\text{C SS}}$ (MPa)	$G'_{-60\text{ }^\circ\text{C SS}}$ (MPa)
E59/DCP10	-57,7	0,867	297,5	2328
E45/DCP10	-52,2	1,039	264,6	2009
E75/DCP10	-40,1	0,427	178,8	2174

Познато је да са порастом $tg\delta$ пика расте густина умрежавања. Најнижа висина $tg\delta$ пика уочена је код EPDM формулације са 45% етилена у EPDM-у. Формулација EPDM/DCP са 59 % етилена показује пик температуре стакластог прелаза на $-57,7\text{ }^\circ\text{C}$, док формулација E45/DCP10 (EPDM са 45 % садржаја етилена) такође показује појединачни прелаз на $-52,2\text{ }^\circ\text{C}$.

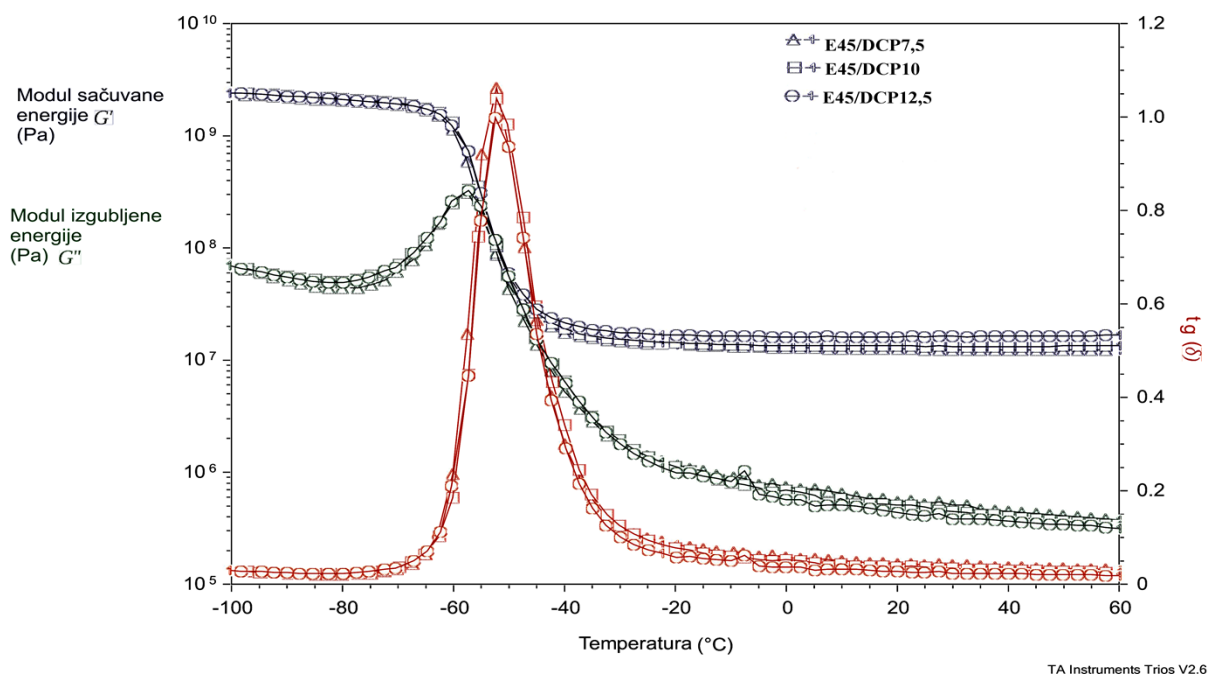
Утицај различитих врста и концентрација пероксида. Утицај различите врсте пероксида на температурну зависност модула сачуване енергије G' , модула изгубљене енергије G'' и тангенса угла губитака тј. фактор пригушења ($tg\delta$) пероксидно умрежених формулација E45/DCP10, E45/DIB10, E45/DPH10 приказан је на слици 38.



Слика 38. Утицај различите врсте пероксида на температурну зависност модула сачуване енергије G' , модула изгубљене енергије G'' и фактора пригушења ($tg\delta$) пероксидно умрежених формулација E45/DCP10, E45/DIB10, E45/DPH10

Формулације пероксидно умрежених вулканизата показују углавном исте вредности G' у стаклом региону, који се приписује крутим С-С умреженим структурама. EPDM/DCP формулација E45/DCP10 има нешто веће вредности модула сачуване енергије. Модул сачуване енергије EPDM/DIB формулације E45/DIB10 и формулације EPDM/DCP E45/DCP10 имају веће вредности модула сачуване енергије од EPDM/DPH формулације E45/DPH10. Примећено је да промена врсте и концентрације пероксида у EPDM формулацији не показују никакав значајан утицај на понашање модула изгубљене енергије.

Пероксиди имају бензенске прстенове у својој структури, DCP два бензенова прстенова, а DIB један бензенов прстен. Присуство бензеновог прстен у структури чини ланац много чвршћим. Дакле, релаксациони режими код формулација са DCP се појављују на температурама већим него код формулације E45/DIB10. Интезитет α пика зависи од величине слободне запремине, степена кристаличности. Повећање степена кристаличности снижава T_g , уз смањење интензитета пика фактора пригушења као што показује слика 38, у формулацији E45/DPH10. Утицај различите концентрације пероксида у формулацијама E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5 на температурну зависност модула сачуване енергије G' , модула изгубљене енергије G'' и тангенса угла губитака тј. фактора пригушења ($\tan \delta$) приказани је на слици 39.



Слика 39. Утицај концентрације пероксида DCP у EPDM на температурну зависност модула сачуване енергије G' , модула изгубљене енергије G'' и фактора пригушења ($\tan \delta$) пероксидно умрежених формулација E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5

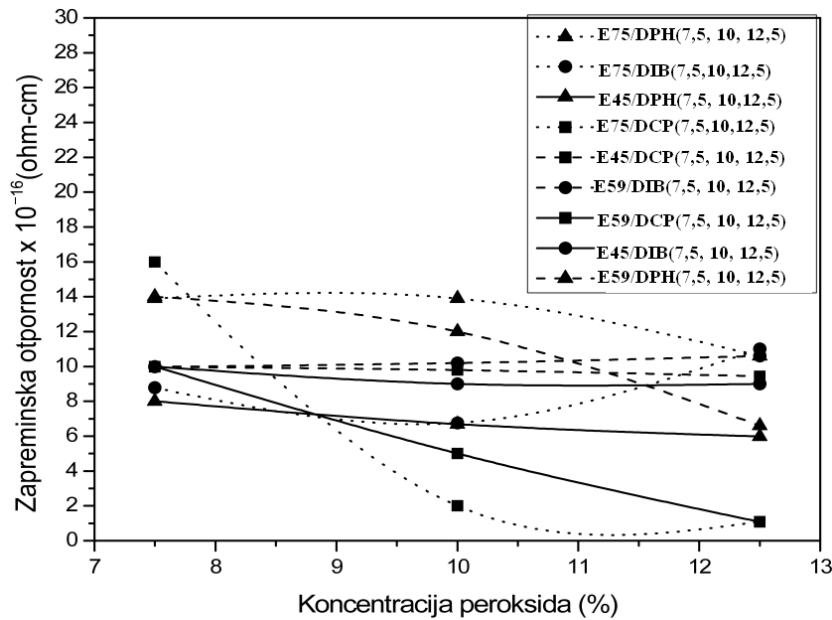
На слици 39 се види да се пик $\text{tg } \delta$ криве не помера при промени концентрације пероксида. Резултати показују да T_g материјала је остао исти и није се променио са променом концентрације пероксида. Интензитет пика код концентрације од 12,5% је мало већи док се вредност T_g сасвим благо помера са $-52,2$ °C до $-52,3$ °C, у формулацијама са концентрацијама пероксида од 7,5 % и 10 %, редом (Radosavljević и сар., 2018 b). Вредности $T_{g(\text{tg}\delta)}$, $(\text{tg } \delta)_{\text{max}}$, модула изгубљене енергије G'' и модула сачуване енергије G' пероксидно умрежених формулација E45/DIB10, E45/DPH10, E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5 дате су у табели 19. Поређењем датих вредности, које су врло сличне, може се закључити да врста и концентрација немају велики утицај на динамичко-механичка својства умрежених EPDM формулација.

Табела 19. Вредности $T_{g(\text{tg}\delta)}$, $(\text{tg } \delta)_{\text{max}}$, и модула изгубљене енергије G'' и модула сачуване енергије G' пероксидно умрежених формулација E45/DIB10, E45/DPH10, E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5

Узорак	$T_{g(\text{tg}\delta)}$	$(\text{tg } \delta)_{\text{max}}$	$G''_{-50\text{ }^\circ\text{C SS}}$ (MPa)	$G'_{-60\text{ }^\circ\text{C SS}}$ (MPa)
E45/DIB10	-52,3	1,002	326,8	2454
E45/DPH10	-49,9	1,196	194,4	2178
E45/DCP7,5	-52,2	1,063	313,1	2449
E45/DCP10	-52,2	1,039	264,4	2009
E45/DCP12,5	-52,3	0,997	323,8	2382

4.2.3. Електрична својства

На слици 40 дата је зависност запреминске отпорности од различитих врста и концентрација пероксида у EPDM умреженим формулацијама са различитим садржајем етилена. Примарно повећање запреминске отпорности испитиваних узорака се приписује пероксидном умрежавању EPDM-а са пероксидом DCP који је ограничио слободну покретљивост сегмената ланаца полимера и смањио концентрацију диена у EPDM-у. Смањење запреминске отпорности код узорака са већом концентрацијом пероксида може се објаснити присуством производа термо-оксидационог распадања (прекид полимерних ланаца или стварање производа разградње пероксида, као што је приказано на слици 40).



Слика 40. Зависност запреминске отпорности од различитих врста и концентрација пероксида у EPDM-у са различитим садржајем етилена

EPDM се сматра изолатором сличним већини полимера (Zheng и Wong, 2003). Стварна компонента диелектричности, која представља меру енергије која се складишти у узорку током цикличне електричне екситације је одређена у овој дисертацији. Такође, мерена је и имагинарна компонента диелектричности која представља меру изгубљене енергије у систему током цикличне екситације. Стварна компонента се повећава са порастом области кристалности EPDM композита. Уколико би се носиоци наелектрисања заробили на простору између кристалних ламела и аморфне матрице, проузроковале би пораст поларитета интерфејса (Agous и сар., 2007). Уколико је повећан поларитет значи да се више дипола поравна када се циклична електрична екситација примењује, што доводи до повећања стварног дела диелектричне константе. У табелама 20-22 су приказана диелектрична својства EPDM/DCP, EPDM/DIB и EPDM/DPH формулација.

Табела 20. Диелектрична својства EPDM/DCP формулација

Формулација	E75/DCP 7,5	E75/DCP 10	E75/DCP 12,5	E59/DCP 7,5	E59/DCP 10	E59/DCP 12,5	E45/DCP 7,5	E45/DCP 10	E45/DCP 12,5
ϵ'	2,81	2,77	2,83	2,9	2,8	2,8	2,8	2,78	2,92
ϵ''	0,013	0,011	0,014	0,182	0,019	0,019	0,021	0,024	0,028
$tg(\delta)_{el}$	0,007	0,008	0,009	0,006	0,006	0,006	0,004	0,0041	0,005

Табела 21. Диелектрична својства EPDM/DIB формулација

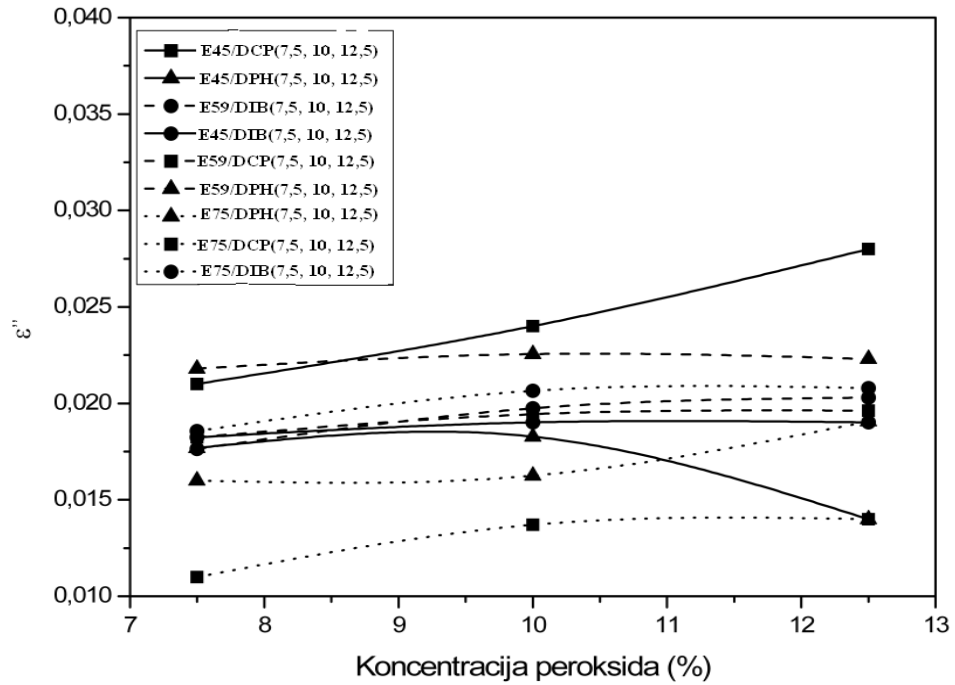
Формулација	E75/DIB 7,5	E75/DIB 10	E75/DIB 12,5	E59/DIB 7,5	E59/DIB 10	E59/DIB 12,5	E45/DIB 7,5	E45/DIB 10	E45/DIB 12,5
ϵ'	2,90	2,95	2,97	2,9	2,88	2,86	2,9	2,9	2,9
ϵ''	0,018	0,02	0,02	0,182	0,019	0,019	0,017	0,018	0,019
$tg(\delta)_{el}$	0,006	0,006	0,0067	0,006	0,006	0,0068	0,006	0,007	0,007

Табела 22. Диелектрична својства EPDM/DPH формулација

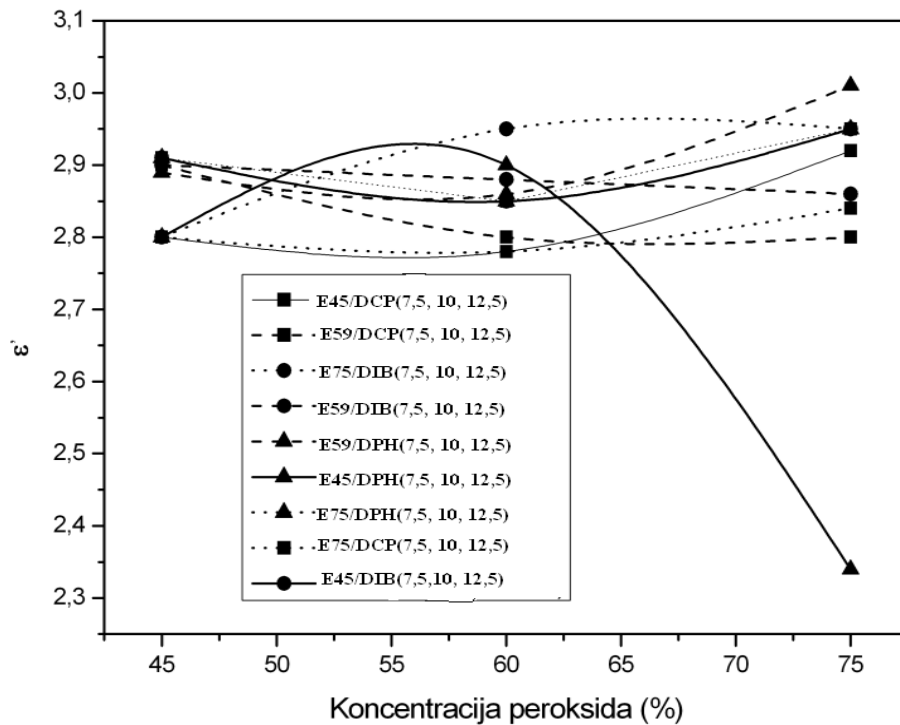
Формулација	E75/DPH 7,5	E59/DPH 7,5	E59/DPH 10	E59/DPH 12,5	E45/DPH 7,5	E45/DPH 10	E45/DPH 12,5	E75/DPH 10	E75/DPH 12,5
ϵ'	2,91	2,89	2,86	3,01	2,80	2,95	2,32	2,85	2,98
ϵ''	0,016	0,021	0,022	0,022	0,017	0,019	0,014	0,016	0,019
$tg(\delta)_{el}$	0,006	0,007	0,007	0,0074	0,005	0,005	0,006	0,006	0,006

Као што је приказано у табелама 20-22, разлика између стварног и имагинарног дела (губитак) диелектричности је значајна код EPDM/DCP формулација са 75% етилена. Уколико се користи пероксид DCP у већим количинама, он би могао да заустави вулканизацију, и неколико умрежених структура би олакшало паковање етиленских ланаца у кристалне зоне, што би довело до повећане кристаличности EPDM композита. Већи степен кристаличности значи већи интерфејсни поларитет. Такво повећање поларитета проузроковало би већи губитак енергије када се диполи поравнају услед цикличне електричне ексцитације. На тај начин разлике између стварног и имагинарног (губитка) дела диелектричне константе формулација EPDM/DCP су од већег значаја од оних у формулацијама EPDM/DIB (Radosavljević и сар., 2018 b).

На слици 41 је приказана зависност имагинарне диелектричне компоненте од различитих врста и концентрација пероксида у EPDM-у са различитим садржајем етилена. На слици 42 је приказана зависност стварне диелектричне компоненте од различитих врста и концентрација пероксида у EPDM-у са различитим садржајем етилена.



Слика 41. Зависност имагинарне диелектричне компоненте од различитих врста и концентрација пероксида у EPDM-у са различитим садржајем етилена.



Слика 42. Зависност стварне диелектричне компоненте од различитих врста и концентрација пероксида у EPDM-у са различитим садржајем етилена

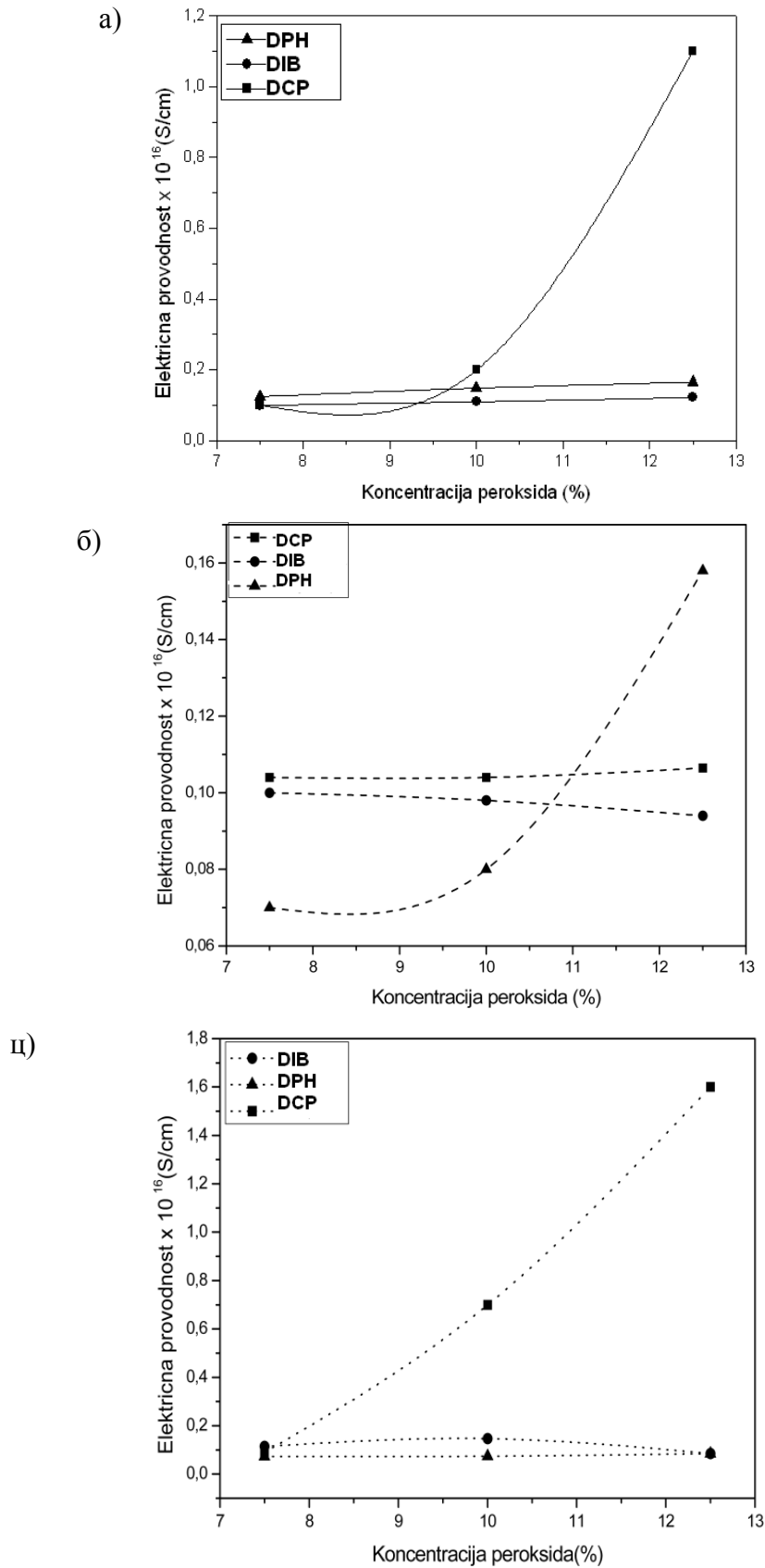
Да би био користан као електрични изолатор, материјал мора имати следеће карактеристике: диелектрична константа треба да буде између 2 и 4 на собној

температури, вредност фактора губитака не сме прелазити 2% на собној температури. У EPDM, интензивна диелектрична активност настаје услед дејства оксидације, при чему се стварају карбонилне групе и полиокси радикали у главном полимерном ланцу. Према теорији перколације, наелектрисане честице се крећу од једног краја до другог услед дејства електричног поља кроз проводне умрежене структуре које настају услед физичких контаката наелектрисаних честица или њихових агрегата (Reboul и Moussalli, 1976; Arahony и Stauffer, 2003). Такво формирање проводне мреже је вероватније изнад критичног нивоа проводног оптерећења, које је познато као праг перколације (ϕ_{crit}). Слика 43 представља ефекат различитих врста пероксида, концентрација и садржаја етилена у EPDM на електричну проводност.

У формулацији од 75% етилена у EPDM са пероксидом DIB, његова диелектрична перколација може бити представљена у три региона: (а) индуктивни регион, који објашњава смањење отпорности на основној матрици услед транспорта малог броја наелектрисаних честица кроз систем при мањим концентрацијама пероксида; (б) перколациони регион, што објашњава повећање диелектричне проводљивости због формирања континуалних проводних мрежа у изолационом материјалу; (ц) регион засићености, што представља горњи део диелектричног перколацијског графика, који објашњава маргинални утицај на електричну проводност даљим додавањем проводљивих компонената (Nanda и Tripathy, 2010; Sahoo и сар., 2012). За формулације са пероксидом DIB диелектрични перколацијски лимит се повећава са повећањем садржаја етилена у EPDM-у.

Изгледа да упоредно смањење просечне удаљености између полимерних структура може довести до знатног побољшања у електричној проводљивости (Karasek и Sumita, 1996). Термо-оксидативна разградња може повећати електричну проводност материјала (Mattson и Stenberg, 1992). Код дикумил пероксида је термоксидативна разградња повећана, што одговара FTIR анализи.

EPDM формулације које садрже 45% и 75% етилена, имају највеће вредности електричне проводности (приказано на слици 43а и ц). Може се закључити да дикумил пероксид има редукована диелектрична својства, када се формулација упоређује са формулацијом која садржи друга два пероксида и овај ефекат је драстичнији када је дикумил пероксид присутан у већој количини.



Слика 43. Електрична проводност пероксидно умрежених EPDM/DCP формулације са различитим врстама пероксида у зависности од концентрације пероксида: (а) са 45% етилена, (б) са 59% етилена, (ц) са 75% етилена

Већа концентрација дикумил пероксида може изазвати настанак електропроводних група због термо-оксидативног разлагања полимера или хемијским распадањем непрореаговалих пероксида. Присуство таквих електроактивних група у EPDM формулацијама доводи до повећања проводности материјала. На тај начин се смањује отпорност на протикање струје кроз масу материјала (Radosavljević и сар., 2018 b).

4.3. Утицај концентрације ZnO на механичка и електрична својства пероксидно умрежене EPDM формулације

4.3.1. ZnO као пуниоц у EPDM формулацијама

Етилен-пропилен-диен полимер (EPDM) је еластомер избора у кабловској индустрији (Pistor и сар., 2010). Међутим, материјал који се користи у кабловској индустрији мора имати одличну флексибилност и електричне особине, као и велику отпорност на старење (Pistor и сар., 2010; Nakamura и сар., 2011). Кабловске изолације и плаштеви су израђени од полимера чија деградација се традиционално процењује деструктивним методама, као што су тест затезања или термичка анализа. Истраживачи су се суочили са изазовом симулирања услова средине и оперативних услова каблова који се налазе унутар и изван постројења и предвиђања процеса деградације узрокованих стресом. Изазов је још тежи имајући у виду да сваки произвођач каблова може да користи одговарајућу формулацију. Адитиви снажно утичу на карактеристике старења изолације. Примена EPDM-а захтева употребу активатора за добијање жељених карактеристика.

Цинк оксид се користи као најисплативији састојак који побољшава процесну способност као и физичке, механичке и термичке карактеристике еластомера (Steudel и сар., 2006). Међутим, штетно дејство материјала базираних на ZnO утиче на здравље људи и екологију. Дакле, методе за смањење нивоа ZnO у EPDM системима постале су предмет интензивних студија (Heideman и сар., 2006; Pisklo и сар., 2008; Heideman и сар., 2005 а; Heideman и сар., 2005 б). ZnO игра главну улогу у термичкој отпорности пероксидно умреженог EPDM-а. ZnO у концентрацији од 20%, углавном даје одличну термичку стабилност формулацији, али је прилично скуп (Donzel и сар., 2004). У овом раду су испитане механичке карактеристике EPDM формулацијама са различитим

садржајем ZnO након дуготрајног старења. Материјали са нелинеарним струјно-напонским карактеристикама се највише користе као материјали за израду средње напонских каблова. Ови материјали су обично израђени од изолационог полимерног матрикса са полупроводним пуњењем као што је ZnO (Cheremisinoff и сар., 1989).

Најчешће се користе пуниоци који дају добре електричне карактеристике као што је цинк оксид (ZnO). Ови материјали инхерентно показују нелинеарно понашање. Ако је електрично поље ниже од одређеног прага, проводљивост је мала и понаша се линеарно. Међутим, када се електрично поље повећава изнад прага, проводљивост се повећава експоненцијално. Друге врсте пуниоца могу такође показати нелинеарну зависност од поља, у близини прага перколације. Код чађи као пуниоца нелинеарност је при самом процесу производње често слаба и није репродуктивна (Strobl и сар., 2001; Nakamura и сар., 1997). У композитима ZnO, средиште честице је електрично проводно, али уски слојеви на интерфејсима честица су изузетно изоловани. Осим тога, ови гранични слојеви се понашају као микро полупроводници, и постају проводљиви изнад дефинисаног напона. Ова својства омогућавају праг прекида напона да се подеси у складу са захтевима, без додатног повећања вредности електричне проводности материјала. Материјали који садрже ZnO могу на тај начин ефикасно бити "подешени" како би компензовали снагу електроенергетских система (Nakamga и сар., 1997).

Електрично понашање тестираних формулација је дефинисано уз помоћ електричне отпорности и проводности. Један од изазова у развијању материјала за електрична постројења је могућност прилагођавања и прављења материјала са малим вредностима електричне проводности.

Анализирањем механичких карактеристика после термичког старења и електричних карактеристика, могуће је утврдити најбољи састав ZnO/EPDM пероксидно умрежене мешавине која ће дати одличну термичку стабилност и електричну ефикасност.

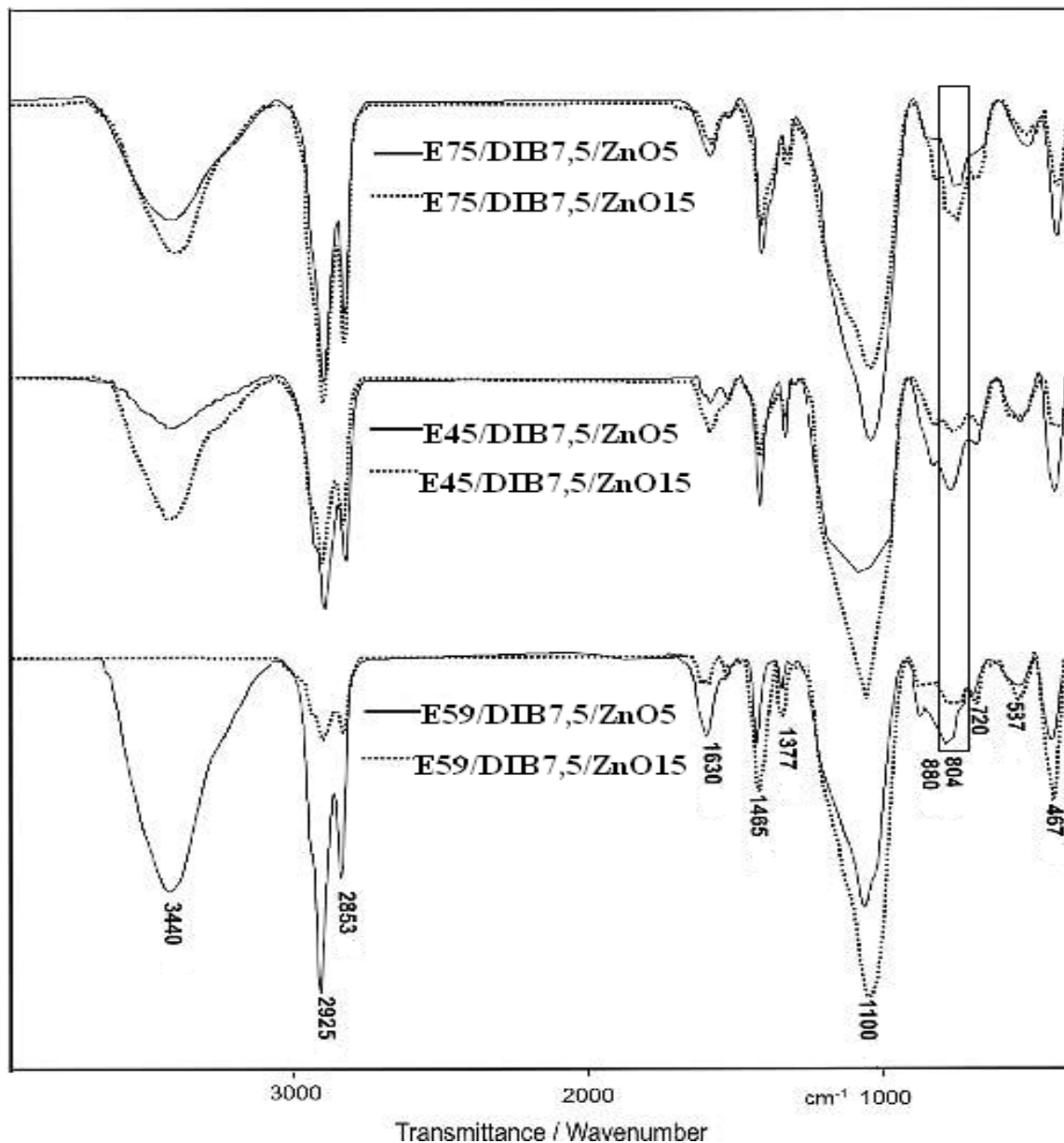
4.3.2. FTIR анализа

FTIR анализа је се користи за проучавање механизма умрежавања полимера. У овом случају, FTIR се користи за одређивање степена умрежености праћењем интензитета промена двоструких веза карактеристичних трака.

У овом случају, везе C=C од ENB јединице у EPDM-у представљају траке на 804 cm^{-1} за формулације E45/DIB7,5/ZnO5, E45/DIB7,5/ZnO15, E75/DIB7,5/ZnO5, E75/DIB7,5/ZnO15, E59/DIB7,5/ZnO5, E59/DIB7,5/ZnO15, са различитим садржајем етилена и концентрацијом ZnO (5% и 15%) (слика 44). Блиско поређење FTIR крива проучаваних система открило је да се интензитет пика који одговара C=C вези смањује услед повећања умрежавања.

То смањење је израженије за узорке E45/DIB7,5/ZnO15 и E59/DIB7,5/ZnO15 са већом количином ZnO. Релативно смањење интензитета пика двоструких веза може се тумачити као доказ за губитак незасићености и повећање густине умрежавања.

Стога, већи степен умрежавања је постигнут за EPDM са 15% ZnO у поређењу са EPDM са 5% у формулацијама E45/DIB7,5/ZnO5 и E59/DIB7,5/ZnO5. То је у складу са реолошким испитивањима. Међутим, у EPDM/DIB формулацијама E75/DIB7,5/ZnO5 и E75/DIB7,5/ZnO15 то није случај. Смањење интензитета траке са максимумом на 804 cm^{-1} у формулацији E75/DIB7,5/5ZnO која садржи 5% ZnO је доказ за већу густину умрежавања него код формулације E75/DIB7,5/ZnO15 са 15% ZnO. Такође, повећан интензитет апсорпције која потиче од C-O-C вибрације настале током вулканизације пероксидом се може користити за праћење реакција умрежавања. Као што се види на слици 44, на присуство вибрација C-O-C указује појава траке са максимумом на 1100 cm^{-1} . Анализа FTIR спектра за одабране вулканизоване узорке указује да је интензитет наведене траке био већи за формулацију E75/DIB7,5/ZnO5 са 5% ZnO. Стога, овај резултат се може сматрати још једним доказом за веће умрежавање у EPDM/DIB формулацији E75/DIB7,5/ZnO5. Према томе, да би се постигле оптималне финалне карактеристике производа, потребно је користити EPDM/DIB формулацију E75/DIB7,5/ZnO5 (Radosavljević и сар., 2018 с).



Слика 44. FTIR спектри формулација EPDM/DIB са ZnO E45/DIB7,5/ZnO5; E45/DIB7,5/ZnO15; E75/DIB7,5/ZnO5; E75/DIB7,5/ZnO15; E59/DIB7,5/ZnO5 и E59/DIB7,5/ZnO15

4.3.3. Испитивање реолошких карактеристика

Да би се стекао увид у ефекат смањења концентрације пуниоца цинк оксида на својства умрежених EPDM система, праћен је процес умрежавања помоћу реометарских кривих зависности обртног момента са временом током термичког третмана формулација. Реометарске криве су добијене на реометру Монсанто Moving Die (модел MDR 2000, Alpha Technologies, SAD) према методи ASTM D 5289-97, на три различите температуре умрежавања. Циљ ове студије је да се испита утицај смањења

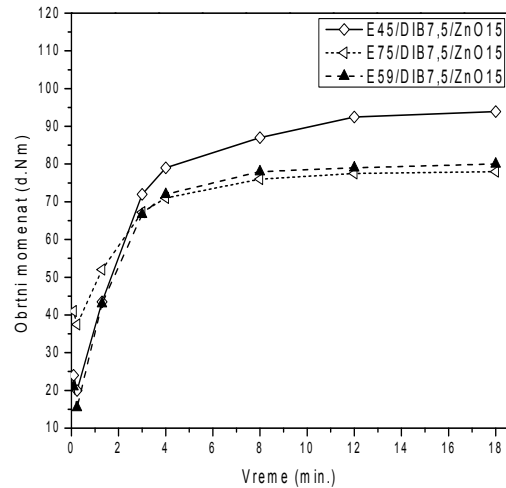
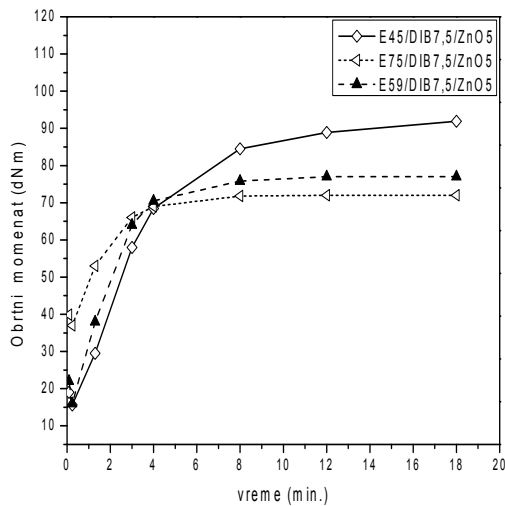
концентрације ZnO на реакцију умрежавања EPDM са пероксидом DIB. Оптимална количина пероксида (7,5%) која ствара већу количину умрежених структура EPDM формулације је изабрана за кинетичку студију. Реолошке криве су снимљене на 180°C (слика 45). На 180 °C је постигнуто оптимално умрежавање у трајању од најмање 11 минута, док се не потроши пероксид DIB у вулканизату. Формулација E59/DIB7,5/ZnO15 показује скоро исте вредности M_H као формулација E45/DIB7,5/ZnO15, обе формулације имају исти степен умрежавања. Брзина разлагања пероксида на 180 °C повећава се и на 190 °C (t_{100}) остаје скоро константна. На 200 °C, брзина разлагања пероксида је висока, који се потроши током ограниченог времена, па је нижа вредност времена умрежавања t_{100} . Параметри умрежавања добијени из реолошких кривих за формулације са различитим уделом етилена у EPDM и различитом концентрацијом цинк-оксида, као и на различитим температурама су дати у табелама 23 и 24.

Табела 23. Параметри умрежавања формулација EPDM/DIB са различитим уделом етилена у EPDM и концентрацијом цинк-оксида.

Формулација	Температура °C	M_H dNm	$M_H - M_L$ dNm	t_{90} мин.	t_{95} мин.	t_{100} мин.	ts_2 мин.
75/7,5/15	180	91,9	76,4	8,00	11,5	16,5	0,40
75/7,5/15	190	89,9	72,3	3,40	4,45	15,0	0,57
75/7,5/15	200	88,9	70,2	2,18	3,03	10,5	0,39
75/7,5/5	180	93,9	73,9	6,00	7,50	13,0	0,57
75/7,5/5	190	92,8	73,8	1,54	4,30	7,30	0,63
75/7,5/5	200	92,7	73,2	2,03	2,42	9,50	0,54

Табела 24. Параметри умрежавања формулација EPDM/DIB (E75/DIB7,5/ZnO5 E75/DIB7,5/ZnO15) на различитим температурама.

Формулација	Температура °C	M_H dNm	$M_H - M_L$ dNm	t_{90} мин.	t_{95} мин.	t_{100} мин.	ts_2 мин.
75/7,5/15	180	91,9	76,4	8,00	11,5	16,5	0,40
75/7,5/15	190	89,9	72,3	3,40	4,45	15,0	0,57
75/7,5/15	200	88,9	70,2	2,18	3,03	10,5	0,39
75/7,5/5	180	93,9	73,9	6,00	7,50	13,0	0,57
75/7,5/5	190	92,8	73,8	1,54	4,30	7,30	0,63
75/7,5/5	200	92,7	73,2	2,03	2,42	9,50	0,54



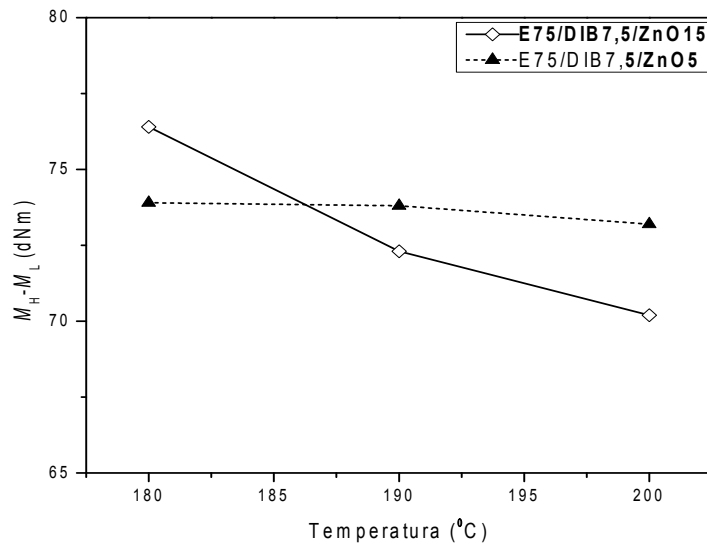
a)

б)

Слика 45. а) Реолошке криве формулација E75/DIB7,5/ZnO5, E59/DIB7,5/ZnO5, E45/DIB7,5/ZnO5, б) реолошке криве формулација E75/DIB7,5/ZnO15, E59/DIB7,5/ZnO15, E45/DIB7,5/ZnO15 на 180 °C

Максимална вредност обртног момента M_H на кривој реометра је најрелевантнији параметар за густину умрежавања вулканизованих система (Delug и сар., 1996). Промена минималног обртног момента није толико значајна у односу на максимални обртни моменат. Разлика ΔM се обично користи за анализу експерименталних података, како би се искључио ефекат M_L . ΔM вредност указује на повећање степена умрежавања.

На слици 46 је приказана ΔM вредност забележена током процеса умрежавања припремљених формулација као функција температуре умрежавања која се може видети при константној концентрацији ZnO.



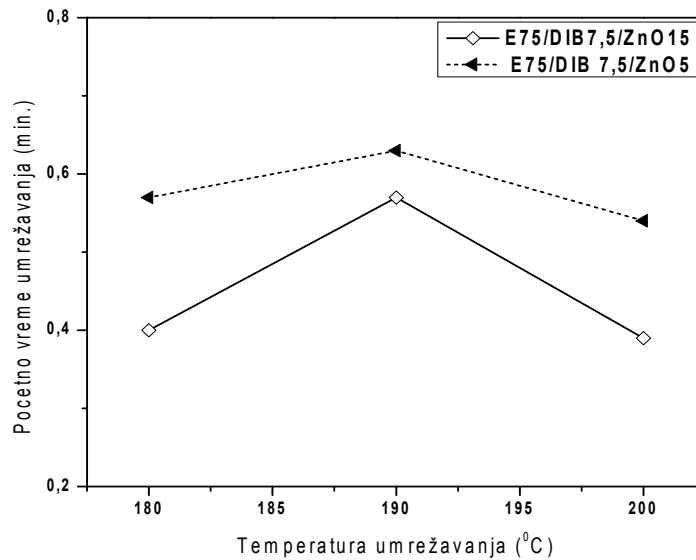
Слика 46. Утицај температуре на разлику обртног момента ($M_H - M_L$) формулација E75/DIB7,5/ZnO5, E75/DIB7,5/ZnO15

Вредност разлике обртног момента ΔM се смањује са повећањем температуре умрежавања изнад 180 °C. Може се претпоставити да је одговарајућа топлотна енергија потребна за завршетак процеса умрежавања на 180 °C доступна, док код виших температура превазилази се потребна енергија за сегментна и дифузиона кретања полимерног ланца која доводе до ниже вредности ΔM . За формулацију са концентрацијом од 5% ZnO на 180 °C ΔM вредност је већа него за формулацију са концентрацијом 15% ZnO на 190 °C. То указује на већи степен умрежавања на већим температурама. Формулације са већим садржајем ZnO изнад 180 °C имају мале вредности ΔM који се може описати као ефекат преумрежавања. У пракси, повећање обртног момента може се одвијати врло брзо пре него што је материјал у потпуности обрађен. Ако се то догоди, делимично умрежени полимер не може да протиче више, што чини обраду овог материјала немогућим. Овај феномен се назива преумрежавање и повезан је са ниским вредностима t_{s2} . Потребно је код мешавина одржавати мање-више пролонгирани проток, како би се попунили простори шупљине и избацио захваћен ваздух скупљањем материјала изазваног топлотом вулканизације.

Брза вулканизација је непожељна за обраду, јер води до вулканизације која се јавља током мешања и фазе обраде. Формулације са нижим садржајем ZnO имају константне вредности ΔM у температурном подручју од 180 °C до 200 °C. Овај податак указује да је формулација са нижим садржајем ZnO погоднија за индустријску прераду,

јер смањује могућност преумрежавања које настаје код формулација са већом концентрацијом ZnO.

Почетно време умрежавања добијено је као ts_2 вредност из реометарских кривих и приказано је на слици 47 у функцији од температуре умрежавања вулканизата.

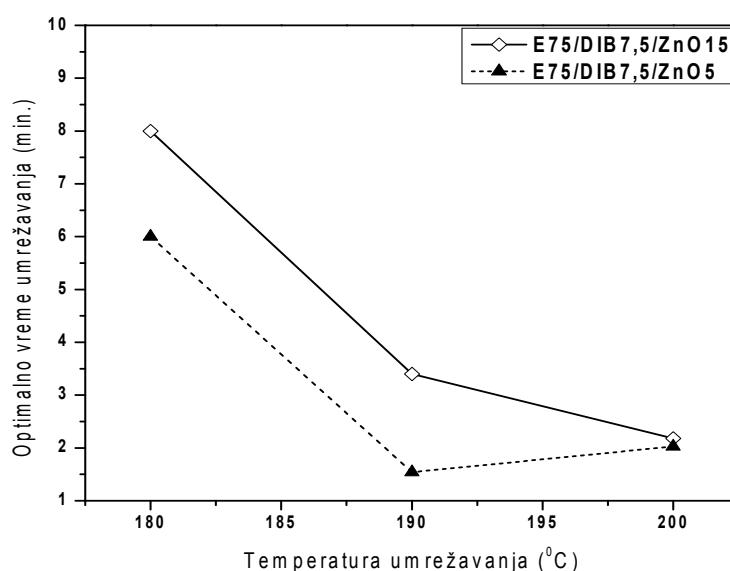


Слика 47. Почетно време умрежавања (ts_2) као функција температуре умрежавања за формулације E75/DIB7,5/ZnO5 и E75/DIB7,5/ZnO15

Почетно време умрежавања, ts_2 , означава период у којем се смеша може безбедно складиштити пре вулканизације. Слика 47 приказује да формулација E75/DIB7,5/ZnO5 има дуже почетно време умрежавања, ts_2 . Почетно време умрежавања постепено се смањује са повећањем количине ZnO (слика 47). При вишој температури, почетно време умрежавања, ts_2 , формулације E75/DIB7,5/ZnO5 има веће вредности него код E75/DIB7,5/ZnO15 што указује да се формулација може обрадити на високим температурама. Ово је још један доказ који указује да је боље коришћење формулација са мањим количинама ZnO (Radosavljević и сар., 2018 с).

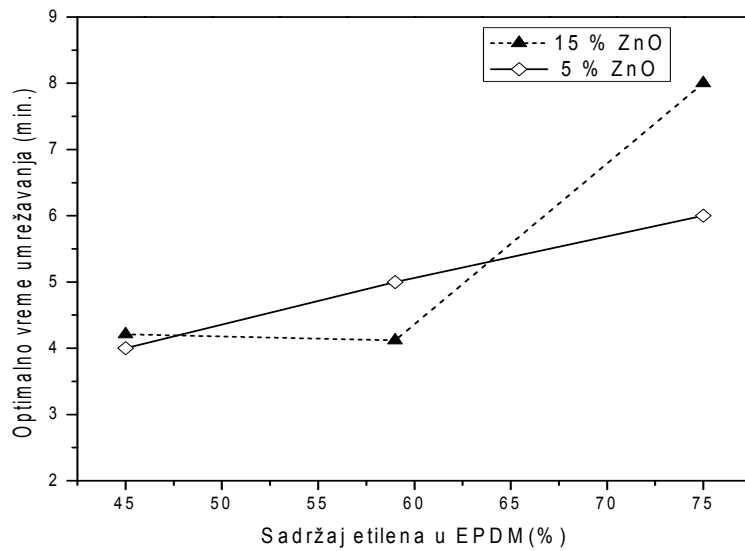
Слика 48 приказује време умрежавања израчунато на основу разлике вредности од t_{90} до t_{10} у односу на температуру умрежавања за EPDM системе који садрже ZnO. При датом садржају цинк-оксида, повећање температуре умрежавања доводи до смањења времена умрежавања и почетног времена умрежавања као што је и очекивано. Овакво запажање је већ публиковано од стране других аутора и у већини случајева објашњено је доступношћу веће количине топлотне енергије и ниже густине смеше након пораста температуре умрежавања која доводи до

олакшаног унакрсног повезивања и формирања мреже (Begum и сар., 2008; Sahoo и сар., 2007; Prizibszewska и сар., 2010). Оптимално време умрежавања (t_{90}) смањено је са смањењем концентрације ZnO, што је довело до краћег оптималног времена вулканизације. Сматра се да је ZnO подстакао повећање густине умрежавања која је довела до смањења оптималног времена умрежавања. Ово одговара FTIR анализи, где резултати показују да формулација E75/DIB7,5/ZnO15 има нижу густину умрежења него формулација E75/DIB7,5/ZnO5.

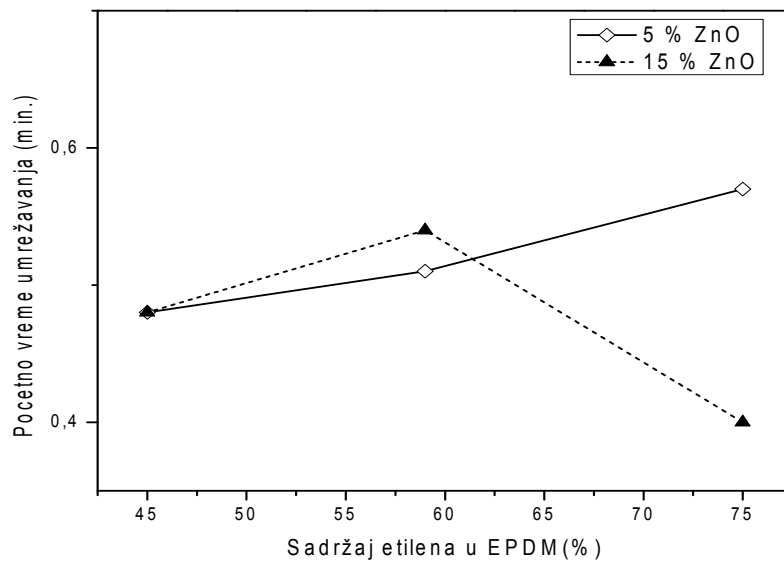


Слика 48. Оптимално време умрежавања (t_{90}) као функција температуре умрежавања за формулације E75/DIB7,5/ZnO5 и E75/DIB7,5/ZnO15

Оптимално време умрежавања (t_{90}) се смањује са смањењем концентрације ZnO у формулацији E75/DIB7,5/ZnO5 што је довело до оптималног краћег времена вулканизације. Формулација EPDM/DIB са мањом количином ZnO приказује већу густину у односу на EPDM систем који садржи ZnO 15%. Из тог разлога, формулација E75/DIB7,5/ZnO5 са 5% ZnO показује већу отпорност на прекид полимерног ланца приликом термичке изложености. Време умрежавања и почетно време умрежавања у односу на садржај етилена у EPDM системима који садрже 5% и 15% ZnO приказани су на сликама 49 и 50, редом.



Слика 49. Оптимално време умрежавања као функција садржаја етилена у формулацијама EPDM/DIB са 5% и 15% ZnO



Слика 50. Почетно време умрежавања у функцији садржаја етилена у формулацијама EPDM/DIB са 5% и 15% ZnO

Формулација E75/DIB7,5/ZnO5 има ниже вредности времена умрежавања од формулације E75/DIB7,5/ZnO15 са већом концентрацијом ZnO. Ово се може приписати и чињеници да повећана густина умрежавања EPDM формулација са различитим количинама ZnO смањује оптимално време умрежавања и продужава почетно време

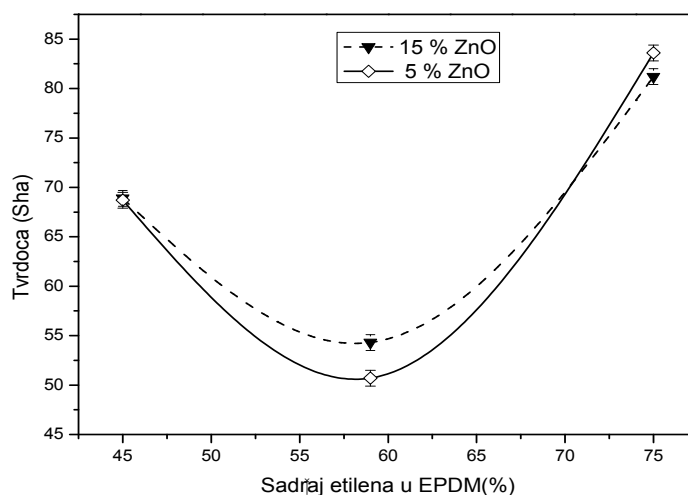
умрежавања, ts_2 . FTIR анализа је показала да формулација E75/DIB7,5/ZnO15 (15% ZnO) има нижу густину умрежавања него формулација E75/DIB7,5/ZnO5 (5% ZnO). Време умрежавања има ниже вредности, док ts_2 има највише вредности. Избором оптималног садржаја етилена у EPDM-у (у овом случају 75% етилена) могу се добити почетно и оптимално време умрежавања и ts_2 код формулација које садрже мале количине ZnO.

Формулације E59/DIB7,5/ZnO15 и E45/DIB7,5/ZnO15 имају веће вредности густине умрежавања са већим концентрацијама ZnO које резултирају у оптималним вредностима времена t_{90} и ts_2 .

У EPDM формулацијама са мањом количином ZnO (5%), оптималне вредности t_{90} и ts_2 су постигнуте повећањем садржаја етилена у EPDM-у. Висок садржај етилена побољшава ефикасност умрежавања, јер има мање пропиленске секвенце код којих се може десити прекид полимерних ланца. Насупрот томе, при већим концентрацијама ZnO (15%) у формулацији E75/DIB7,5/ZnO15 повећање садржаја етилена у EPDM доводи до превременог умрежавања што је приказано на слици 50 (Radosavljević и сар., 2018 с).

4.3.4. Испитивање механичких карактеристика

Резултати мерења тврдоће за све формулације са различитим садржајем ZnO су приказане на слици 51.



Слика 51. Промена тврдоће као функција садржаја етилена у EPDM-у за формулације са различитом концентрацијом ZnO: 5% и 15%

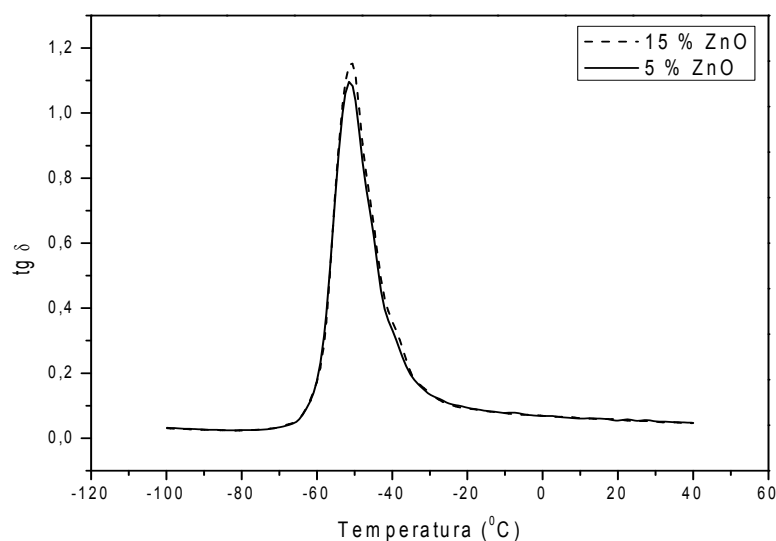
Може се видети да су вредности тврдоће веће за већи садржај цинк оксида само код узорака са 59% етилена у EPDM. Слика 51 показује да су вредности тврдоће веће за узорке са мањим садржајем ZnO који имају већи садржај етилена (75% етилена у EPDM-у). Постоје два могућа разлога за ова запажања:

1. ограничење мобилности молекуларног ланца и
2. повећање густине умрежавања повећава тврдоћу узорака.

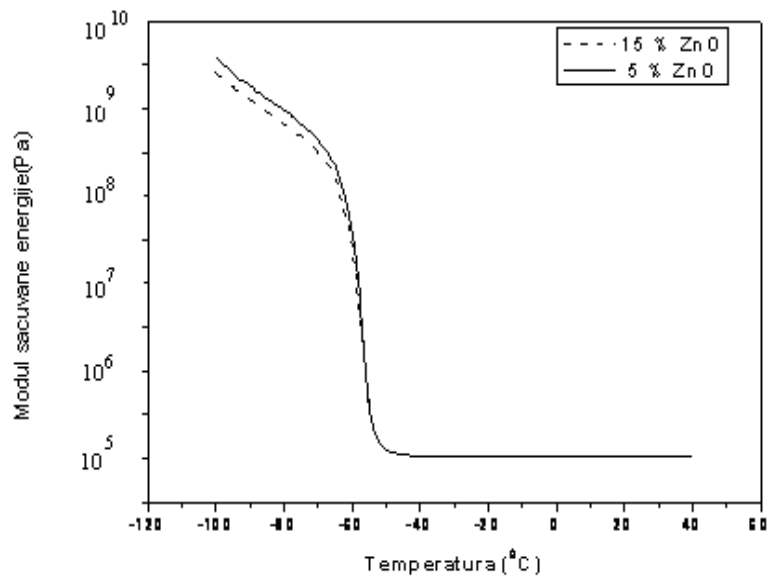
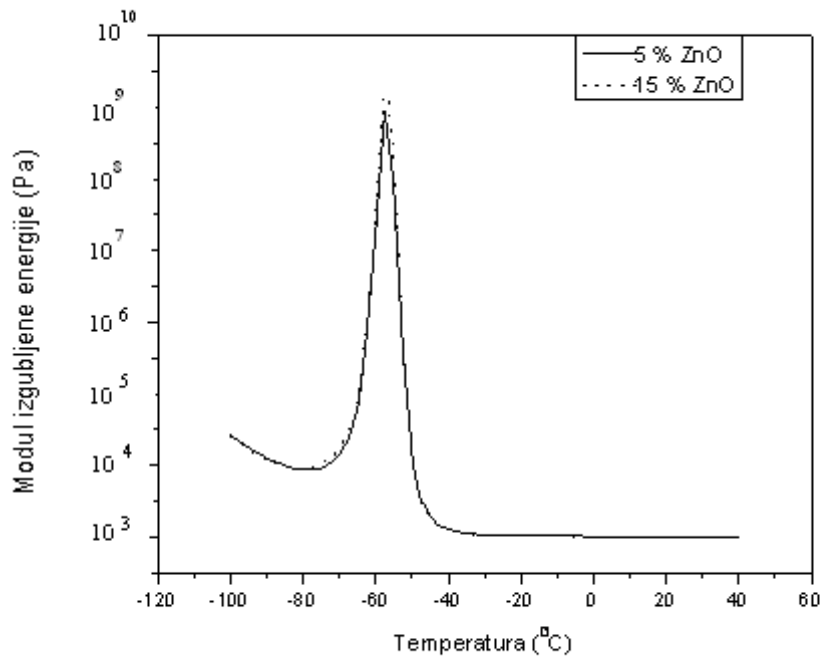
Појава агрегације код концентрација ZnO већих од 15% доводи до формирања слабе тачке у EPDM матрици и механичка својства се мењају. Механичке карактеристике су испитаване да би се утврдила одговарајућа својства вулканизата за коначне функционалне примене.

4.3.5. DMA анализа

На слици 52 је приказана температурна зависност тангенса губитака, $\text{tg } \delta$ за формулације E75/DIB7,5/ZnO5 и E75/DIB7,5/ZnO15 са различитим садржајем ZnO. Слика 53 приказује температурне зависности модула сачуване енергије, G' модула изгубљене енергије, G'' за умрежене EPDM/DIB формулације са различитим садржајем ZnO E75/DIB7,5/ZnO5 и E75/DIB7,5/ZnO15.



Слика 52. Температурне зависности тангенса губитака, $\text{tg } \delta$, EPDM/DIB формулација E75/DIB7,5/ZnO5—, E75/DIB7,5/ZnO15- - - , са различитим садржајем цинк-оксида

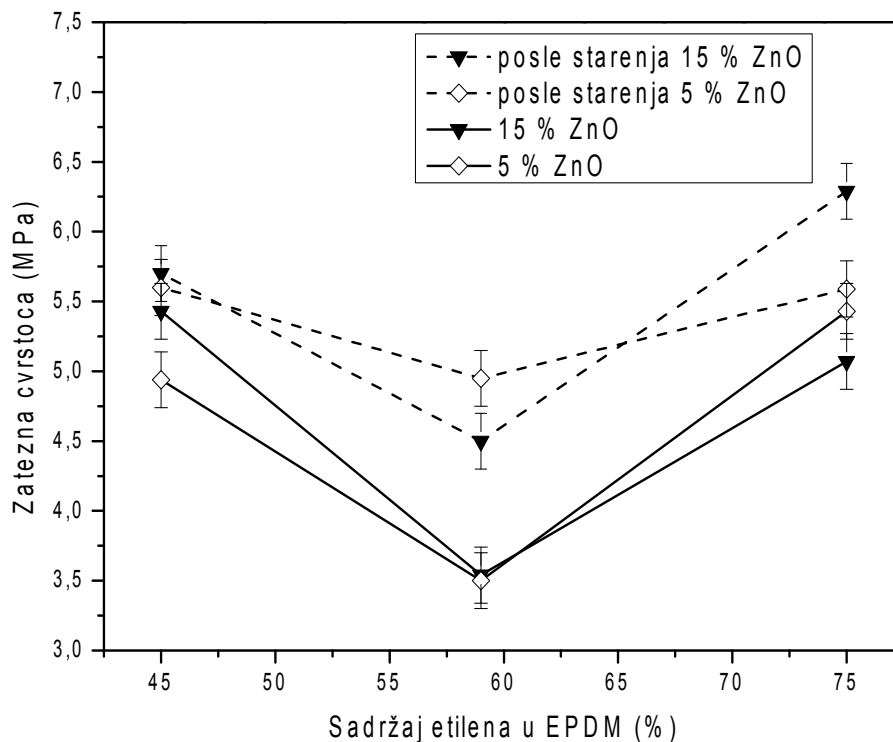


Слика 53. Температурне зависности модула изгубљене енергије G'' и модула сачуване енергије G' , EPDM/DIB формулација (E75/DIB7,5/ZnO5—, E75/DIB7,5/ZnO15- ····, са различитим садржајем цинк оксида

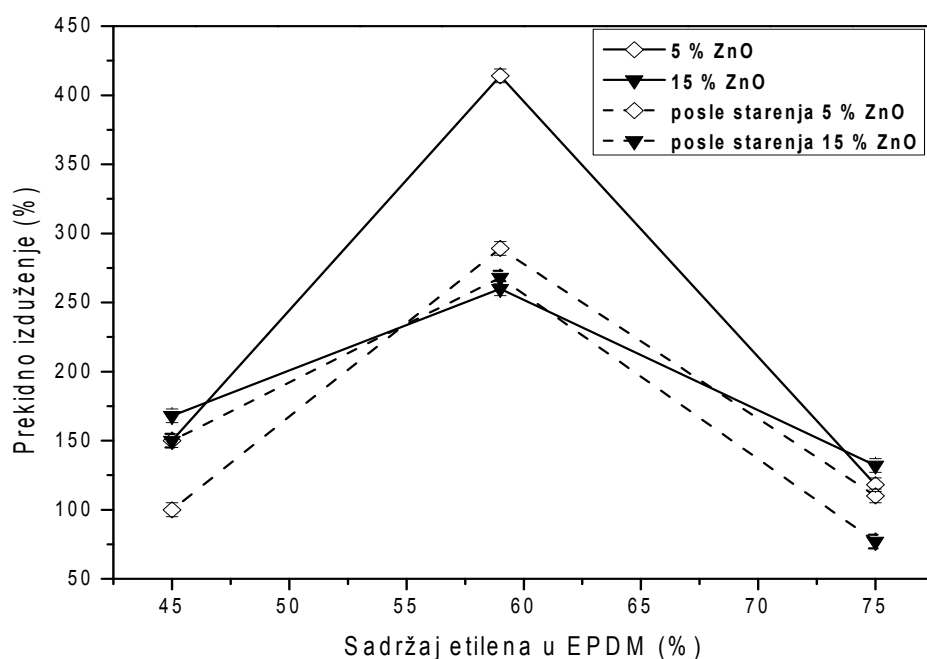
Као што се види на слици 53 вредности T_g се померају са $-52,4$ на -50 °C за системе са 5% ZnO у односу на формулације са концентрацијом од 15% ZnO, која је

праћена маргиналним смањењем висине пика $\text{tg } \delta$, који представља однос сачуване и изгубљене енергије по циклусу. Пик $\text{tg } \delta$ формулације са нижом концентрацијом ZnO је мањи (формулација E75/DIB7,5/ZnO5). Код мањих количина ZnO (5%) услед смањења слободне запремине која ограничава покретање сегмената полимерног ланца долази до промена вредности $\text{tg } \delta$. Као што се види на слици 52, модул сачуване енергије се повећава смањењем ZnO-а услед повећаног стварања умрежених структура (Radosavljević и сар.,2018 с).

Слике 54 и 55 представљају утицај старења на затезну чврстоћу и прекидно издужење E75/DIB7,5/ZnO5, E75/DIB7,5/ZnO15, E45/DIB7,5/ZnO5, E45/DIB7,5/ZnO15, E59/DIB7,5/ZnO5, E59/DIB7,5/ZnO15 формулација.



Слика 54. Затезна чврстоћа као функција садржаја етилена у EPDM-у (пре и после старења 7 дана на 135 °C) формулација са различитом концентрацијом цинк-оксида E75/DIB7,5/ZnO5, E75/DIB7,5/ZnO15, E45/DIB7,5/ZnO5, E45/DIB7,5/ZnO15, E59/DIB7,5/ZnO5, E59/DIB7,5/ZnO15



Слика 55. Прекидно издужења као функција садржајем етилена у EPDM-у пре и после старења (7 дана на 135 °C) формулација са различитом концентрацијом ZnO E75/DIB7,5/ZnO5, E75/DIB7,5/ZnO15, E45/DIB7,5/ZnO5, E45/DIB7,5/ZnO15, E59/DIB7,5/ZnO5, E59/DIB7,5/ZnO15 пре и после старења 7 дана на 135 °C

Може се видети да су се вредности затезне чврстоће повећале након старења 7 дана на 135 °C, услед континуираног повећања густине умрежавања. На слици 55 се уочава да се вредности прекидног издужења свих испитаних EPDM/DIB формулација смањују са старењем. Затезна чврстоћа EPDM узорака после старења (са 45% и 59% етилена) и са већом количином ZnO (15%) има веће вредности (слика 54). Ово се дешава зато што затезна чврстоћа зависи од ефикасности умрежавања. Вредности затезне чврстоће узорка E75/DIB7,5/ZnO5 са 75% етилена и мањим садржајем ZnO (5%) су веће него код формулација већег садржаја ZnO (15%). Ово је у сагласности са реолошким и FTIR студијама у којима је највећа густина умрежавања примећена у узорцима са 75% етилена са нижим садржајем ZnO (5%) и на узорцима са 45% и 59% етилена са већим садржајем ZnO (15%). Слика 55 приказује да су вредности прекидног издужења мање пре старења за формулацију E59/DIB7,5/ZnO5 са већим садржајем пунила. Повећање густине умрежавања узрокује смањење вредности прекидног издужења. Нижи садржај пуњења, на узорку EPDM/DIB са 75% етилена повећава густину умрежавања, док смањује вредности прекидног издужења. Тренд смањења

вредности прекидног издужења се приписује крутости мешавине која се побољшава додатком већих или мањих количина пунила, што смањује флексибилност EPDM композита. Утицај термичког старења на механичке особине EPDM формулација које су умрежене пероксидом DIB са различитим садржајем ZnO и садржаја етилена у EPDM-у је испитан. Отпорност на топлоту ових формулација је праћена вредностима релативне промене у затезној чврстоћи и прекидном издужењу након 7 дана на 135 °C а вредности су дате у табели 25.

Табела 25. Механичке карактеристика EPDM/DIB формулација пре и после старења на 135 °C
7 дана

Формулација	Затезна чврстоћа (MPa)			Прекидно издужење (%)		
	Пре старења	После старења	% Промене	Пре старења	После старења	% Промене
E75/DIB7,5/ZnO5	5,43	5,59	2,94	118	110	6,72
E75DIB7,5/ZnO15	5,07	6,29	24,0	132	77	41,7
E59/DIB7,5/ZnO5	3,50	4,96	41,7	414	289	30,2
E59/DIB7,5/ZnO15	3,54	4,50	27,2	290	268	3,07
E45/DIB7,5/ZnO5	4,94	5,60	13,3	168	150	10,7
E45/DIB7,5/ZnO15	5,43	5,70	4,97	150	100	33,3

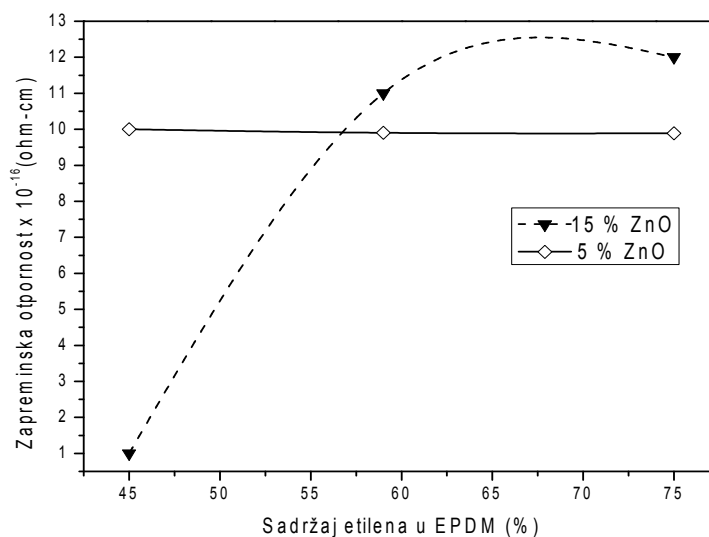
Вулканизати са већом густином умрежавања су супериорнији у смислу отпорности на старење од оних са мањом густином умрежавања на основу промена вредности у затезној чврстоћи и прекидном издужењу после старења. Процент промене прекидног издужења и затезне чврстоће указује на то да је отпорност на старење EPDM са 45% и 59% етилена са већом концентрацијом ZnO (15%) је већа него код оних узорка са 5% ZnO. Отпорност на старење узорка E75/DIB7,5/ZnO5 (са 75% етилена) и са 5% ZnO већа него код узорка са 15% ZnO услед мањих промена у вредности затезне чврстоће и прекидног издужења пре и после термичког старења у односу на формулацију E75/DIB7,5/ZnO15, где су знатно веће промене у вредностима затезне чврстоће и прекидног издужења. Ово је у сагласности са реолошким и FTIR студијама у којима је забележена највећа густина умрежавања у узорцима са 5% ZnO. Код веће количине ZnO (формулација E75/DIB7,5/ZnO15) и приликом продуженог термичког старења ствара се могућност повећања густине умрежавања. Веома велике вредности густине умрежавања узрокују смањење дужине гране полимерног ланца између два узастопна чворишта мреже и ограничавају покретљивости сегмента полимерног ланца. Ниска сегментна покретљивост додатно ограничава оријентацију умрежених полимерних ланаца и резултира смањењем вредности затезне чврстоће.

Резултати показују да EPDM/DIB формулација E75/7DIB7,5/ZnO5 са малим количинама ZnO (5% ZnO) показује мале промене у вредностима затезне чврстоће и прекидног издужења приликом убрзаног старења и може бити погодна за даљи развој у складу са свим индустријски захтеваним критеријумима (Radosavljević и сар., 2018 с).

4.3.6. Испитивање електричних карактеристика

Најважнија својства која квалификују материјал као изолатор су: запреминска отпорност и електрична проводност. Електрична отпорност мери колико је отпоран материјал приликом проласка електричне струје кроз његову површину или његову запремину, чиме се избегава стварање излазног протока струје, одговорног за додатно загревање и губитак капацитета као изолатора, за дату апликацију. Из овога следи да електрична отпорност треба да има максималне вредности за дату EPDM формулацију.

На слици 56 је приказана промена запреминске електричне отпорности EPDM/DIB формулација (E45/DIB7,5/ZnO5, E45/DIB7,5/ZnO15, E59/DIB7,5/ZnO5, E59/DIB7,5/ZnO15, E75/DIB7,5/ZnO5, E75/DIB7,5/ZnO15) као функција садржаја етилена 45%, 59% и 75% и концентрације пуниоца ZnO.

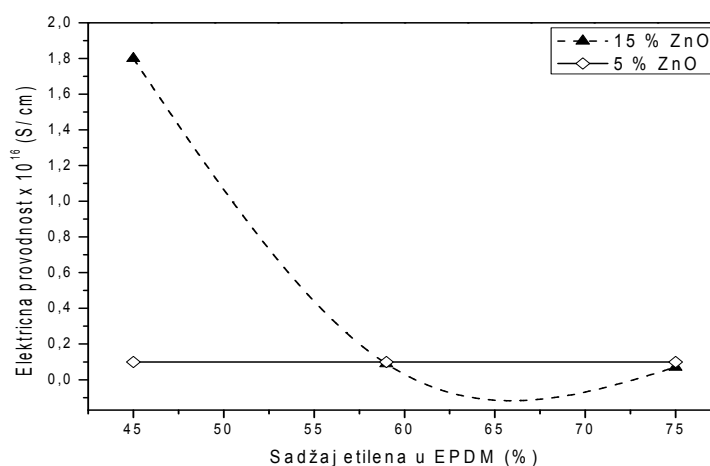


Слика 56. Промена запреминске електричне отпорности формулација E45/DIB7,5/ZnO5, E45/DIB7,5/ZnO15, E59/DIB7,5/ZnO5, E59/DIB7,5/ZnO15, E75/DIB7,5/ZnO5, E75/DIB7,5/ZnO15 са 5 и 15 % ZnO и садржајем етилена 45%, 59% и 75%

Са слике 56 може се видети да у формулацијама E45/DIB7,5/ZnO5, E59/DIB7,5/ZnO5 и E75/DIB7,5/ZnO5 садржај етилена нема утицај на електричну отпорност при нижим концентрацијама ZnO, вредности електричне отпорности су константне и велике. Код већих количина ZnO (15%) у формулацији EPDM/DIB E45/DIB7,5/ZnO15 (45% етилена у EPDM) вредности електричне отпорности су веома ниске. Према томе, нижи садржај пуниоца ZnO (5%) за све EPDM формулације даје добре електричне карактеристике за све EPDM узорке.

Када је количина пуниоца мања, удаљеност између проводних честица је већа и ефекат тунелирања уз помоћ електричног поља је доминантан, тада електрична проводност зависи од јачине примењеног електричног поља (Du и Li, 2016; Wang и сар., 2014; Nan и сар., 2008). Код слабијег електричног поља носачи не могу добити довољно енергије за прелазак баријера између пуниоца и матрице. Међутим када се примењено електрично поље постепено повећава, електрична поља између честица ZnO постају довољно велика у EPDM-у и тада се јавља ефекат тунелирања између честица ZnO, што повећава њихов транспорт кроз баријеру и доводи до повећања нелинеарних проводних карактеристика EPDM формулације.

При повећању количине пуниоца у EPDM-у, долази до формирања проводног пута и тада ефекат перколације постаје доминантан (Strümpfer и Glatz-Reichenbach, 1999). На слици 57 је приказан утицај различите концентрације пуниоца ZnO и садржаја етилена у EPDM-у на електричну проводност формулација са 7,5% пероксида DIB.

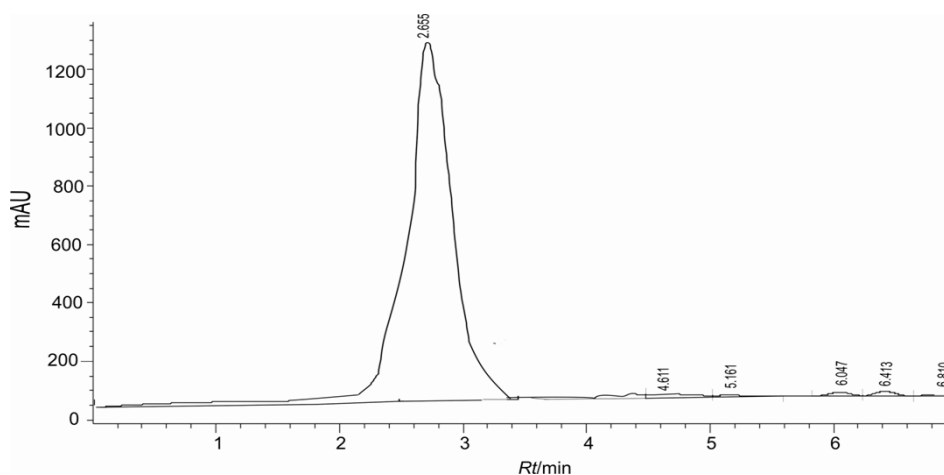


Слика 57. Промена електричне проводности са 5 и 15% ZnO и садржајем етилена у формулацијама E45/DIB7,5/ZnO5, E45/DIB7,5/ZnO15, E59/DIB7,5/ZnO5, E59/DIB7,5/ZnO15, E75/DIB7,5/ZnO5, E75/DIB7,5/ZnO15.

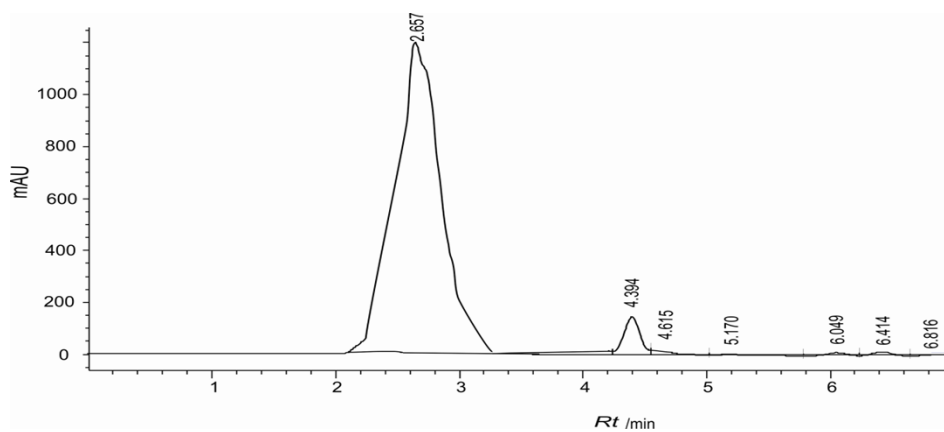
Вредности електричне проводности за испитане формулације EPDM/DIB су мале и константне код узорака са мањим садржајем ZnO. Код већег садржаја ZnO вредности електричне отпорности се смањују са повећањем садржаја етилена у EPDM-у. Повећање просечног растојања између агрегата ZnO може довести до побољшања електричне проводности (Karasek и сар., 1996).

4.4. Испитивање деградације пероксидно умрежене EPDM формулације уз помоћ HPLC методе

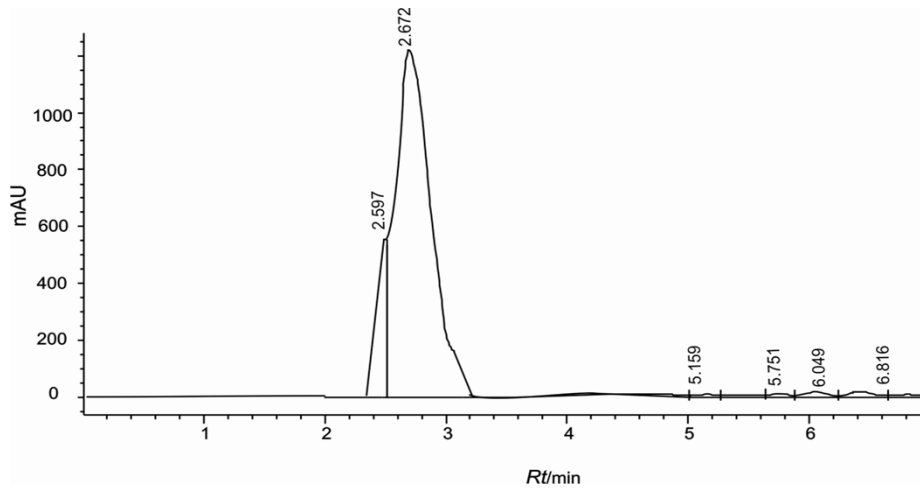
Користећи HPLC оперативне параметре, добијени су хроматограми приказани на сликама 58-61. На слици 58 је приказан HPLC хроматограм растварача циклохексанона. На сликама 60 и 61 су хроматограми супстанци органских пероксида коришћених у изради EPDM формулација и то DCP $c=0,264 \text{ mg/cm}^3$, DIB $c=0,261 \text{ mg/cm}^3$ и DPH $c=0,267 \text{ mg/cm}^3$.



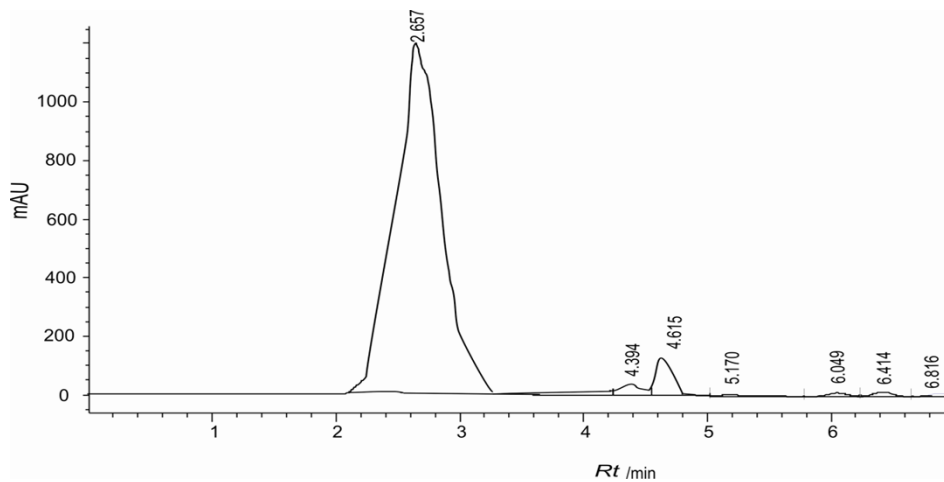
Слика 58. HPLC хроматограм растварача циклохексанона



Слика 59. HPLC хроматограм пероксида DCP при концентрацији $0,264 \text{ mg/cm}^3$



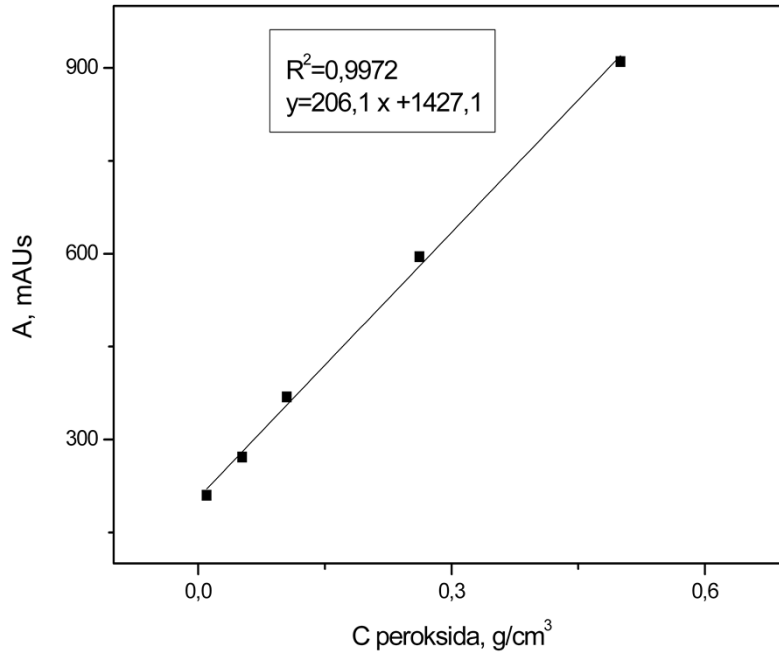
Слика 60. HPLC хроматограм пероксида DPH при концентрацији 0,267 mg/cm³



Слика 61. HPLC хроматограм пероксида DIB при концентрацији 0,261 mg/cm³

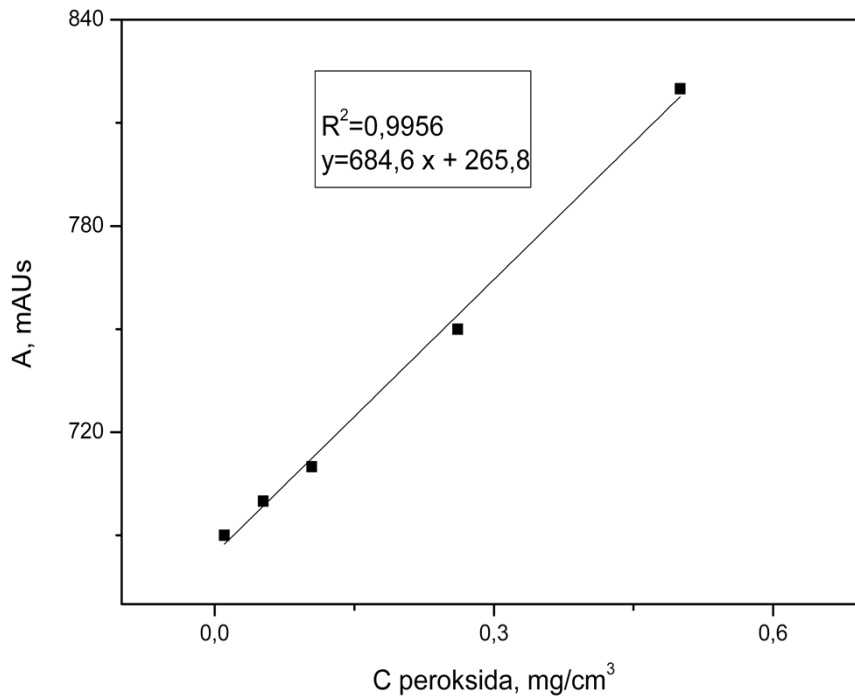
Да би се провериле нечистоће у стандардима, коришћени су хроматографи стандарда већих концентрација. Као што се може видети на слици 59 јасно је да помоћу пика који одговара ретенционом времену 4,394 min. могуће је пратити квантитативну анализу дикумил пероксида. На слици 60 се види да је врло тешко пратити пероксид DPH зато што су ретенциона времена циклохексанона 2,657 min. и DPH 2,597 min. пероксида веома слична због сличне хемијске природе пероксида и растварача. На хроматографу се није издвојио посебан пик за пероксид DPH већ су на слици 60 приказани као један пик, те стога за даљу анализу овог пероксида у умреженој EPDM формулацији се мора наћи погодан растварач. За анализирање количине пероксида DCP коришћен је пик на ретенционом времену 4,394 min., а за

пероксид DIB пик на ретенционом времену 4,615 min. Мерење површине пикова стандарда у различитим концентрацијама даје линеарни одзив UV детектора на 254 nm који припада адитивима. Будући да DIB показује исте пикове као и пероксид DCP, у даљој анализи користиће се пик на ретенционом времену 4,615 min. Урађена је квантификација на основу површине пикова. На слици 62 је приказана калибрациона крива за пероксид DIB. На слици 63 је приказана калибрациона крива за пероксид DCP.



Слика 62. Калибрациона крива пероксида DIB

Коефицијент корелације од 0,9972 за пероксид DIB, показује да се овом анализом може квантификовати овај пероксид.

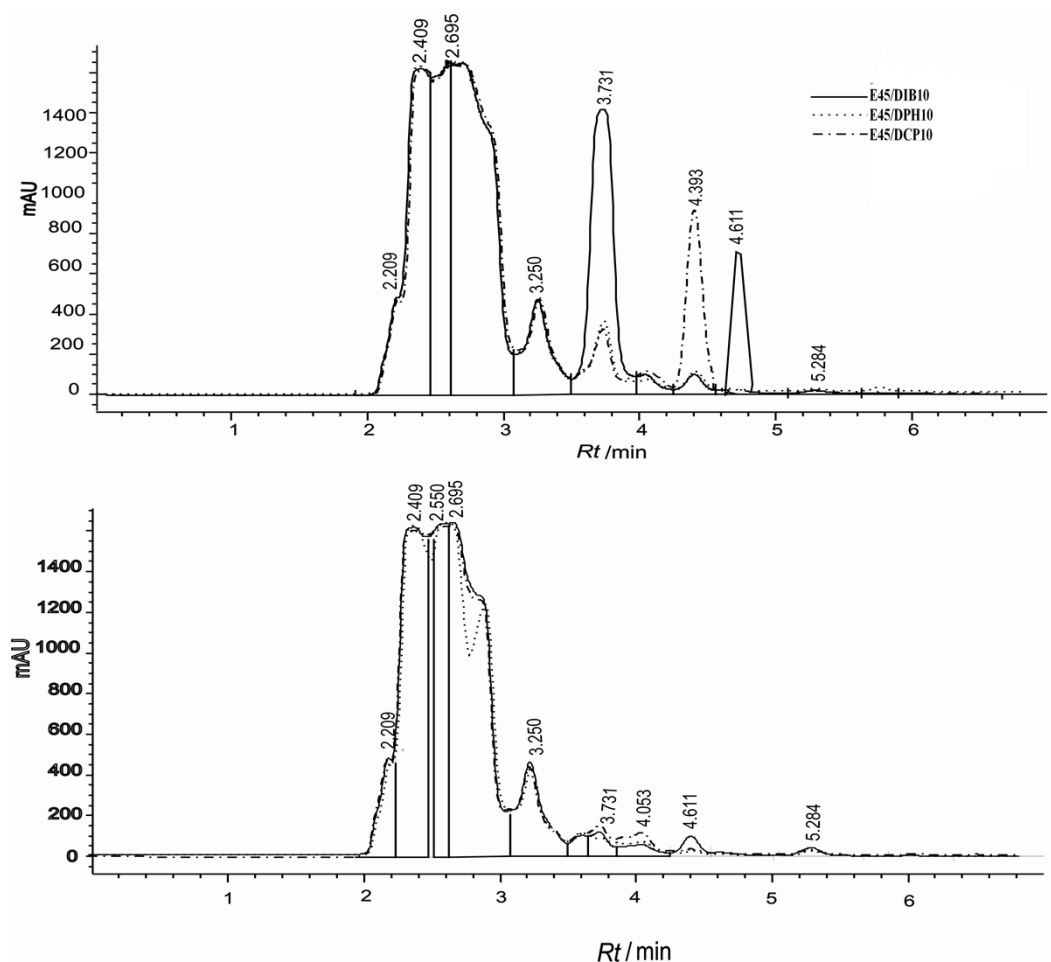


Слика 63. Калибрациона крива пероксида DCP

Коефицијент корелације од 0,9956 за пероксид DCP, показује да се овом анализом може квантификовати овај пероксид.

На слици 64 су приказани HPLC хроматограми циклохексанонских екстраката неумрежених и умрежених EPDM формулација E45/DCP10, E45/DPH10 и E45/DIB10. Након реакције умрежавања површина пикова се смањује на ретенционом времену 4,393 min. који припада пероксиду DCP-у и на 4,611 min. за пероксид DIB. То је доказ за потрошњу пероксида приликом умрежавања.

a)



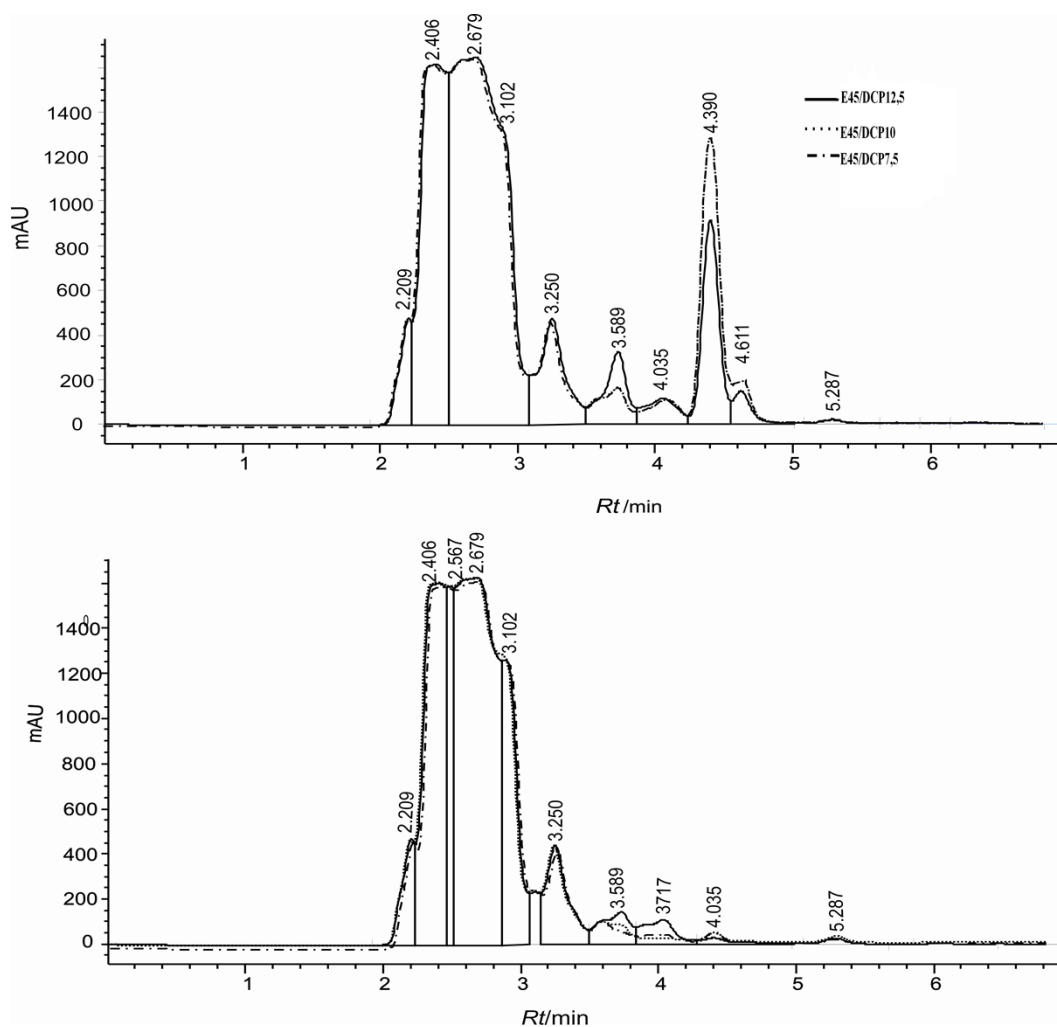
б)

Слика 64. а) HPLC хроматограми неумрежених формулација E45/DCP10, E45/DPH10 и E45/DIB10; б) HPLC хроматограми умрежених формулација E45/DCP10, E45/DPH10 и E45/DIB10/5

На слици 65 приказани су HPLC хроматограми циклохексанонских екстраката умрежених и неумрежених EPDM/DCP формулација E45/DCP7,5, E45/DCP10, E45/DCP12,5.

На основу интезитета пика на ретенционом времену 4,399 min. потрошња пероксида DCP је најбоља за EPDM формулацију са концентрацијом пероксида DCP од 10% која је довољна за реакцију умрежавања.

a)

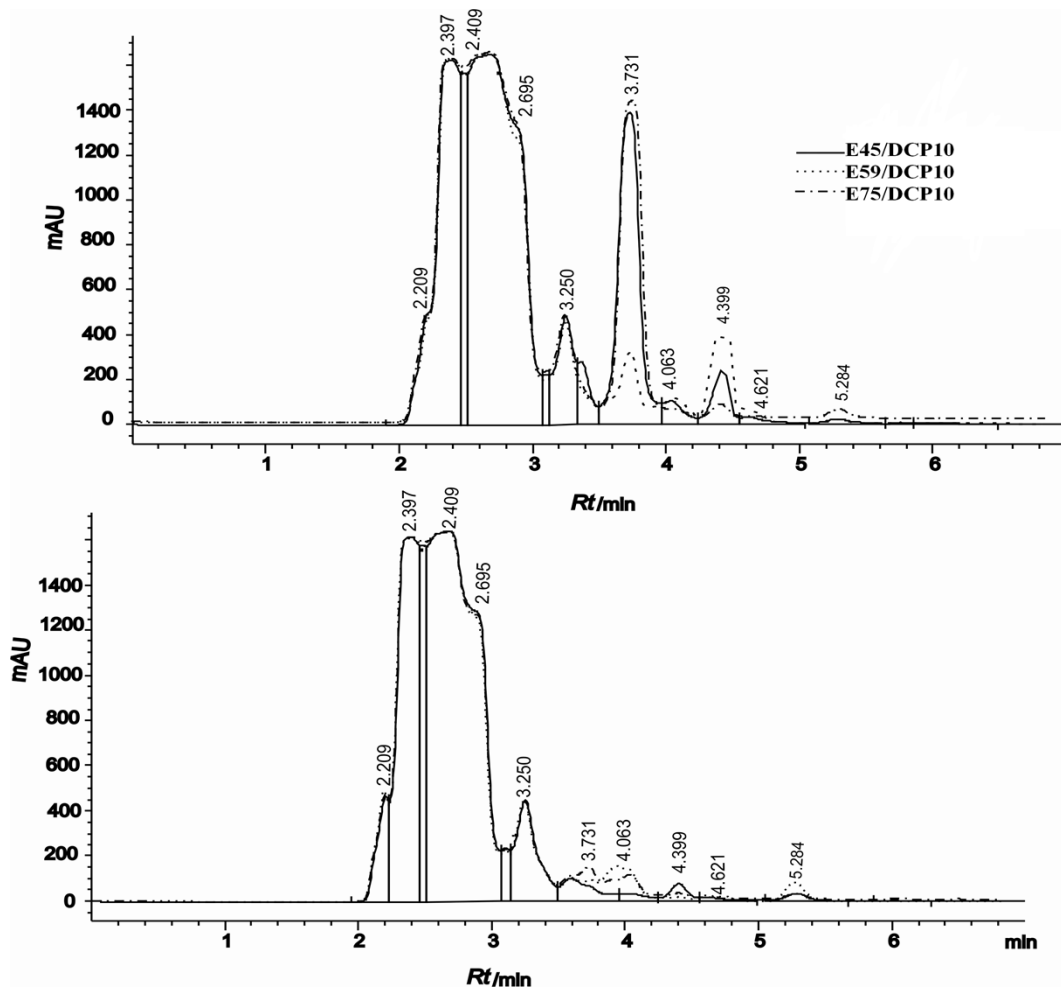


b)

Слика 65. HPLC хромограми: а) неумрежених EPDM/DCP формулација E45/DCP7,5, E45/DCP10 и E45/DCP12,5; б) умрежених EPDM/DCP формулација E45/DCP7,5, E45/DCP10 и E45/DCP12,5 са различитим концентрацијама пероксида DCP

На слици 66 приказани су HPLC хромограми циклохексанонских екстраката умрежених и неумрежених EPDM формулација са различитим садржајем етилена и пероксидом DCP. На основу интензитета пика на ретенционом времену 4,399 min. потрошња пероксида DCP је најбоља за EPDM мешавине са 59% етилена.

a)



б)

Слика 66. а) HPLC хроматограми неумрежених EPDM/DCP формулација E45/DCP10, E59/DCP10 и E75/DCP10 б) HPLC хроматограми умрежених EPDM формулација E45/DCP10, E59/DCP10 и E75/DCP10

На основу површине пика, може се израчунати количина анализата, у овом случају пероксида у узорку, тако што прво се измере површине пикова пероксида и инертног стандарда и поделе са концентрацијом истих. Разлика у количини пероксида пре и после умрежавања може нам показати проценат потрошње пероксида.

Табела 26. Процент потрошње пероксида пре и после умрежавања формулације EPDM/DCP

Формулација	Потрошња пероксида (%)
E45/DCP7,5	71,33
E45/DCP10	70,08
E45/DCP12,5	46,61
E59/DCP10	90,94
E75DCP/10	63,93

Као што се види из табеле 26, јасно је да формулација са концентрацијом DCP од 10% показује максималну потрошњу пероксида приликом умрежавања. Идеалан садржај етилена у EPDM-у који има максималну потрошњу пероксида је 59% (Radosavljević и сар., 2018 d).

5. ЗАКЉУЧАК

Сва испитивања су извршена применом три типа EPDM-а (са 45%, 59% и 75% етилена), који су умрежавани са три различите врсте комерцијалних пероксида (дикумил пероксид, ди(терц-бутилпероксиизопропил)бензен, 2,5-диметил-2,5ди(терцбутилперокси)хексан) у различитим концентрацијама (7,5%, 10 %, 12,5%) у циљу добијања формулације са оптималном електромеханичком ефикасношћу изолације средње напонских каблова. Развијена је нова пероксидно умрежена EPDM формулација побољшаних реолошких, механичких и електричних перформанси, као и термичке стабилности. Успешно је смањена концентрација цинк-оксида у формулацији са истовременом побољшаном термичком и електричном стабилношћу. Развијена је нова HPLC метода која би се у кабловској индустрији могла искористити за рутинска мерења процента искоришћености пероксида у процесу израде изолационих полимерних слојева од EPDM-а.

1. Реолошким испитивањем је утврђено је да је пероксид DCP ефикасан за умрежавање на температурама од 180 °C до 190 °C, са временом умрежавања за 11 до 5 минута. Пероксид DPH има боље перформансе, што је смањило оптимално време умрежавања на 1,5 минута. Пероксид DPH може постићи брже умрежавање: око 3 пута брже од других пероксида на 180 °C и око 2 пута брже повећавајући температуру умрежавања за 10 °C. Да би се избегла термичка деградација, пероксид се може користити на температурама нижим од 180 °C. Други пероксиди не могу достићи исти ниво умрежавања испод 180 °C. После времена које одговара петоструком полувремену распада долази до разградње 97,5% DCP, 93,6% DIB и 98,2% DPH. Осим концентрације пероксида, који је доминантан фактор на нижим температурама од 180 °C, важан фактор за вулканизацију је садржај етилена у EPDM-у. Формулација E75/DIB7,5 има највећу густину умрежавања.
2. Механичким испитивањем утврђено је да су вредности прекидног издужења и затезне чврстоће формулација са пероксидом DPH највеће са концентрацијом од 7,5% и садржајем етилена од 45%. Одлична механичка својства показују формулације E45/DCP10, E75/DCP10 и E45/DIB10, E75/DIB10.
3. Резултати анализе DMA указују на то да се модули сачуване и изгубљене енергије, $\text{tg } \delta$ и T_g , не мењају битно са променом концентрације пероксида у испитиваним EPDM формулацијама. Ако се концентрација пероксида промени од 12,5% на 10%

или 7,5% долази до промене T_g од -52.2 °C на $-52,3$ °C. Формулације E45/DCP10 и E59/DCP10 на температури испод T_g , показују највеће вредности модула сачуване енергије док код формулације E75/DCP10, модул сачуване енергије показује најниже вредности. Формулације E45/DCP10 и E45/DIB10 у својој структури имају бензенове прстенове код пероксида DCP (два бензенова прстена) и DPH (један бензенов прстен). Присуство бензенових прстенова у структури чини ланац много крућим и тиме режими релаксације се појављују на температурама већим него код формулације E45/DIB10.

4. Испитивањем електричних својстава је уочено да се најинтензивнија вредност фактора губитака примећује код формулације са 12,5% DCP. Вредности фактора губитака су веће када се DCP користи у мањим концентрацијама него код пероксида DIB и DPH. Разлике између реалног и имагинарног дела диелектричне константе EPDM/DCP формулације са 75% етилена, су веће него код формулације EPDM/DIB. За концентрацију пероксида од 10% DCP у EPDM са садржајем етилена 75% и 45%, електрична проводност достиже велике вредности, док код мањих доза пероксида, електрична проводност има најмању вредност. Праг диелектричне перколације за пероксид DIB је приближно 10% у EPDM-у са 75% етилена. За пероксид DIB праг перколације помера се даље са повећањем садржаја етилена у EPDM. Слично је са пероксидом DPH при садржају етилена од 45 и 75% EPDM. EPDM смеше које садрже 45 и 75% етилена, имају највеће вредности електричне проводности. Експериментални резултати показују да формулација EPDM/DIB представља најстабилнији систем и има боља механичка својстава од формулација са остала два пероксида.
5. Различитим методама карактеризације, FTIR, DMA, испитан је процес умрежавања, својства и утицај термичког третмана (убрзано старење) формулација са већом концентрацијом ZnO (15%).
6. FTIR анализа показује губитак апсорпционих трака које потичу од двоструких веза C=C и формирање апсорпционе траке која потиче од C-O-C вибрација. Сходно томе, овај резултат се може сматрати још једним доказом за веће умрежавање након смањења садржаја ZnO (5%) у формулацији E75/DIB7,5.
7. Праћењем процеса умрежавања анализом реолошких кривих је показано да је почетно време умрежавања ts_2 оптимално уз додатак мале количине ZnO уместо 15% у EPDM формулацији са већим садржајем етилена (75%). Вредност разлике

- обртног момента ΔM , која одговара густини умрежености, је већа за формулацију са EPDM (75% етилена) и 5% ZnO у већем распону температура.
8. DMA карактеризација као и мерење тврдоће показују да ZnO 5% у формулацији EPDM/DIB са 75% етилена може ефикасно побољшати коначне карактеристике EPDM формулацији. Експериментални резултати показују да одговарајући EPDM системи са већом количином етилена и који садрже нижу количину ZnO имају већу затезну чврстоћу и прекидно издужење у односу на конвенционалне системе који садрже 15% ZnO. Процес старења је утицао на даље умрежавње узорака. Прекидно издужење је смањено са старењем, док се затезна чврстоћа повећала са повећањем густине умрежавања. Све припремљене формулације са нижим садржајем ZnO имају својства изолатора, што их чини добрим кандидатима за примену код средње напонских каблова. На основу наведених дискусија садржај ZnO се може изузетно смањити у рецептурама за пероксидну вулканизацију EPDM-а, како би се побољшала финална својства. Састав формулације E75/DIB7,5/ZnO5 (7,5% пероксида DIB и EPDM са 75% етилена и садржајем ZnO од 5%) има оптимална својства за израду изолације средње напонских каблова.
 9. Развијена је нова HPLC метода за мерење садржаја органских пероксида DCP и DIB у умреженој EPDM формулацији. Као резултат ове студије, верује се да је кабловска индустрија у позицији да рутински мери ниво органских пероксида DCP, DIB (који се највише користе за умрежавање EPDM каучука) и удео потрошње приликом умрежавања. Када се добијени резултати упореде са резултатима испитивања затезања, види се директна корелација између механичких својстава и удела потрошње пероксида у EPDM-у. Највећа деградација узрокована термо-оксидацијом је на узорцима са најмањим уделом потрошње пероксида и смањеним вредностима механичких својстава. За пероксид DPH се мора пронаћи оптимални растварач.
 10. Концентрација пероксида, тип и садржај етилена у EPDM-у имају велики утицај на умрежавање EPDM формулација. Како би добили материјал за израду изолације средње напонских каблова који има одличне механичке и електричне карактеристике потребно је користити EPDM формулацију са 75% етилена и термички стабилним пероксидом ди(терц-бутилпероксиизопропил)бенzenом у концентрацији од 7,5% и редукованим садржајем ZnO од 5%.

6. ЛИТЕРАТУРА

- Abdel-Aziz M.M., Gwaily S.E., Madani M. (1998). Thermal and electrical behaviour of radiation vulcanized EPDM/Al₂O₃ composites. *Polymer Degradation and Stability* 62(3): 587-597.
- Adam Tamus Z.J. (2009). Complex diagnostics of insulating materials in industrial electrostatics. *Journal of Electrostatics* 67(2-3): 154-157.
- Alvarez Grima M.M. (2007). Novel co-agents for improved properties in peroxide cure of saturated elastomers. PhD Thesis, University Twente, Netherlands.
- Anandakumaran K. (2007). Aging and conditioning monitoring studies of composite insulation cables used in nuclear power plants. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulations* 14(1):227-237.
- Arhart R.J. (1993). The chemistry of ethylene propylene insulation I. *IEEE Electrical Insulation Magazine* 9(5): 31-34.
- Arous M., Amor I.B., Kallel A., Fakhfakh Z., Perrier G.J. (2007). Crystallinity and dielectric relaxations in semi-crystalline poly(ether ether ketone). *Journal of Physics and Chemistry Solids* 68(7):1405-1414.
- Stauffer D., Aharony A. (2003). Introduction to Percolation Theory. 2nd revised edition Taylor & Francis, 25.
- Billmeyer Fred W.J.R. (1984). Textbook of Polymer Science. 3rd edition, John Wiley and Sons Inc., Canada.
- Babu R.R., Singha N.K., Nasakar K. (2008). Studies on the influence of structurally different peroxides in propylene/ethylene alpha olefin thermoplastic vulcanizates (TPVs). *Express Polymer Letters* 2(3): 226-236
- Baranwal K.C., Stephens H.L. (2001). Basic Elastomer Technology. *Rubber Division*. American Chem. Society, Akron 1.

Begum P.M.S., Joseph K.K.M.R. (2008). Preparation and use of nano zinc oxide in neoprene rubber. *International Journal of Polymeric Materials* 57(12): 1083–1094.

Brazier D.W., Schwartz N.V. (1980). The cure of elastomers by dicumyl peroxide as observed in differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 39(1): 7-20.

Bulinski A.T., Crine J.P., Noirhomme B., Densley R.J., Bamji S. (1998). Polymer oxidation and water treeing. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 5(4): 558-570.

Cambun S., Gardette J.L. (2004). Radiochemical aging of ethylene-propylene-diene monomer elastomers, mechanism of degradation under inert atmosphere. *Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry* 42(5): 1239-1248.

Canaud C., Yuan Visconte L.L., Sens M.A., Reis Nunes R.C. (2000). Dielectric properties of flame resistant EPDM composites. *Polymer Degradation and Stability* 70(2): 259-262.

Cavdar S. (2007). Effect of different compositions on rheological and mechanical properties of EPDM rubber. PhD Thesis, Middle East Technical University, Turkey.

Chen Y.K. (1993). Infrared Spectroscopy and its Applications. Jiaotong University Press: Shanghai.

Cheremisinoff M.D., Nicholas P. (1989). Handbook of Polymer Science and Technology. 2: 133-134.

Class J. (1999). A review of fundamentals of crosslinking with peroxides. *Rubber World* 220(5): 35-39.

Corbin D. (2005). Etude de l'oxydation et de la tenue d'élastomères irradiés: conséquences sur l'intégrité des câbles électriques lors d'une situation accidentelle d'un réacteur à eau pressurisée. Université de Caen/Basse-Normandie.

Crawford R.J. (1998). *Plastics Engineering*. 3rd Edition, Elsevier.

Crompton R., Crompton T.R. (2007). Determination of additives in polymers and rubbers. Southport: Smithers Rapra Publishing.

Dutra R.C.L. (1996). Aplicação de técnica TLC-IR em estudos de separação, identificação e quantificação de aditivos em borrachas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 6(2): 26-31.

Delor F., Barrois-Oudin N., Duteurtre X., Cardinet C, Lemaire J., Lacoste J. (1998). Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 62(2): 395-401.

Delor F., Lacoste J., Lemaire J., Barrios-Oudin N., Cardinet C. (1996). Photo and thermal ageing of polychloroprene: Effect of carbon black and crosslinking. *Polymer Degradation and Stability* 53(3): 361 –9.

De Schoutheete T. (2011). ADVANCE Project – State of the art of ageing mechanisms of materials in low voltage cables. Review article, Laborelec.

Dick John S. (2001). Rubber Technology – Compounding and Testing for Performance. *Hanser Publishers*, Germany.

Dluzenski P.R. (2001). Peroxide vulcanization of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology* 74(3): 451-492.

Donzel L., Christen T., Kessler R., Greuterl F., Grammespacherz H. (2004). Silicone composites for HV applications based on microvaristors. International Conference on Solid Dielectrics.

Drake R.E., Labriola J.M., Holliday J.J. (1994). Improving Properties of EPM and EPDM with Coagents, American Chem. Society, Chicago, IL, 19-22.

Drake R.E., Labriola J.M., Holliday J.J. (1992). Polybutadiene Coagents for Improved Elastomeric Properties. American Chem. Society, Nashvill, TN, 3-6.

Du B.X., Li Z.L., Yang Z.R. (2016). Field-dependet conductivity and space charge behavior of silicon/rubber/SiC composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 23: 3108-3116.

Dutra R.C.L. (1996). Aplicação de técnica TLC-IR em estudos de separação, identificação e quantificação de aditivos em borrachas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 6(2): 26-31.

Ebewele R.O. (2000). Polymer science and technology, Benin City.

Endstra W.C. (1985). Proceedings of the SRC'85 conference on Organic peroxides for crosslinking applications. Copenhagen, Denmark.

EN ISO 6502 (1991). Rubber measurement of vulcanization characteristics with rotorless curemeters.

Gamlin C.D., Dutta N.K., Choudhury N.R. (2003). Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomers. *Polymer Degradation and Stability* 80(3): 525-531.

Gijsman P. (2002). New synergists for hindered amine stabilizers. *Polymer* 43: 1573-1579.

Gijsman E.A., Boersma A., Baarle B., Gijsman P. (2005). Effect of dicumyl peroxide crosslinking on the UV stability of ethylene-propylene-dien (EPDM) elastomers containing 5-ethylene-2-norborne (ENB). *Polymer Degradation and Stability* 89(3): 484-491.

Gillen K., Assink R.A., Bernstein R. (2005). Nuclear energy pant optimisation (NEPO): final report on ageing and condition monitoring of low-voltage cable materials. SAND2005-7331, Sandia Laboratories, USA [available as EPRI 1011873].

Gonzales L., Rodrigez A., Marcos A., Chamorro C. (1996). Crosslink Reaction of Diene Rubber with Dicumyl Peroxide. *Rubber Chemistry and Technology* 69(2): 203-214.

Gorur R.S., Rajan S.S., Amburgey O.G. (1989). Contamination Performance of Polymeric Insulating Materials Used for Outdoor Insulation Applications. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 24 (4): 713-716.

Grellmann W., Seidler S. (2007). Polymer Testing. *Hanser Publications*, Cincinnati, Ohio.

Ha-Anh T., Vu-Khanh T. (2005). Prediction of mechanical properties of polycholoprene during thermo-oxidative aging. *Polymer Testing* 24(6): 775-780.

Han B.Z., Guo W.M., Li Z.H., (2008). Nonlinear conductivity properties of silicon carbide/silicon rubber composites. *Journal of Functional Materials* 9: 1490.

Hanafi I., Poh B.T. (2000). Cure and tear properties of ENR 25/SMR L and ENR 50/SNR L blends. *European Polymer Journals* 36: 2403-2408

Hedwig P. (1977). Dielectric Spectroscopy of Polymers. AdamHilger, Bristol.

Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N., Van Baarle B. (2006). Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds. *Macromolecular Symposia* 245–246 (1): 657-667.

Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N., Van Baarle B. (2005). Effect of zinc complexes as activator for sulfur vulcanization in various rubbers. *Rubber Chemistry and Technology* 78(2): 245–257.

Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N., Van Baarle B. (2005). Modified clays as activator in sulphur: a novel approach to reduce zinc oxide levels in rubber compounds. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 56(12): 650–658.

Hernandez L.G., Diaz A.R., de Benito Gonzales J.L. (1992). Different curing systems for ethylene propylene elastomers. *Rubber Chemistry and Technology* 65: 869-878.

Hilado C.J. (1974). Testing flammability, Flammability Handbook for Plastic, Westport.

Indian Rubber Institute (2000). Rubber Engineering. McGraw-Hill: New York, 486.

Ito M. (2007). Degradation of elastomer by heat and/or radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 265: 227-231.

Jonscher A.K. (1983). Dielectric Relaxation in Solids. Chelsea Dielectric Press: London.

Kamoun M., Nassour A., Michael N. (2009). The effect of novel binary accelerator system on properties of vulcanized natural rubber. *Advance in Material Science an Engineering* 1-7.

Kurata Y., Takano K., Sakuraba K., Hayashi M. (1995). Evaluation of EPDM Rubber for High Voltage Insulator. Annual Report on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 471.

Karasek L., Sumita M. (1996). Characterisation of the dispersion state of filler and polymer -filler interactions in rubber-carbon black composites. *Journal of Material Science* 31: 281.

Keller R.C. (1988) Peroxide curing of ethylene-propylene elastomers. *Rubber Chemistry and Technology* 61(2): 238-254.

Kerrut G. (1973). Rubber and rubber, plastics. *Kutschuk Gummi Kunststoffe* 26: 341.

Krevelen D.W. (1990). Properties of polymers, their correlation with chemical structure, Additive groups contributions. *Elesiver Science Publishers*, New York.

Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. (2014). Peroxide vulcanization of natural rubber Part I: effect of temperature and peroxide concentration. *Journal of Polymer Engenering* 34(7): 617-624.

Ku C.C. and Liepins R. (1987) Electrical properties of polymers. Chem. Properties, *Hanser Publisher*, New York.

Ku C.C., Liepins R. (1987). Dielectric constant of polymers. Electrical Properties of Polym., Chemical Principles, Hanser Publishers, New York.

Kuand C.C., Liepins R. (1987). Tangent of dielectric loss angle of polymers. Electrical Properties of Polymers, chemical Principles, New York.

Kurata Y., Takano K., Sakuraba K., Hayashi M. (1995). Evaluation of EPDM Rubber for High Voltage Insulator. Annual Report on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 471.

Lambri O.A., Salvatierra L.M., Sanchez F.A., Matteo C.L., Sorichett P.A., Celauro C.A. (2005). Crystal growth in EPDM by chemi-crystallisation as a function of the neutron irradiation dose and flux level. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 237: 550.

Lay (2013). Study on the lifetime of EPDM seals in nuclear-powered vessels. *Radiation Physics and Chemistry*. 84: 210-217.

Loan L.D. (1964). Peroxide crosslinking of ethylene propylene rubber. *Journal of Polymer Science A* 2(7): 3053-3066.

Lien-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G. (1991). The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Grasselli J. Eds. Academic Press, Boston.

Luo Y.R. (2003). Handbook on Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press, Boca Raton, 11.

Makuuchi K., Cheng S. (2011). Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications. *Wiley*, 415.

Mattson B., Stenberg B.J. (1992). Electrical conductivity of thermo-oxidatively degraded EPDM rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 65(2): 315-328.

Menczel J., Wunderlich B. (1981). Heat capacity hysteresis of semicrystalline macromolecular glass. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* 19(5): 261-264.

Mitra S., Ghanbari-Siahkali A., Kingshott P., Rehmeier H.K., Abildgaard H., and Almdal K. (2006): Chemical Degradation of Crosslinked Ethylene-Propylene-Diene Rubber in an Acidic Environment. Part II Effect of Peroxide linking in the Presence of

a Coagent, Polymer Degradation and Stability. *Polymer Degradation and Stability* 91(1): 81-93.

Moreno V.M., Gorur R.S. (2001). Effect of long-term corona on non-ceramic outdoor insulator housing materials. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 8(1): 117-128.

Nakamura T., Chaikumpoller O., Yamamoto Y., Ohtake Y., Kawahar S. (2011). Degradation of EPDM seal used for water supplying system. *Polymer Degradation and Stability* 96: 1236–1241.

Nakamura S., Saito K., Sawa G., Kitagawa K. (1997). Percolation Threshold of Carbon Black-Polyethylene Composites. *Japan Journal of Applied Physics* 36: 5163-5168.

Nanda M., Tripathy D.K.J. (2010). Relaxation behavior of conductive carbon-black reinforced chlorosulfonated polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science* 116(5): 2758-2767.

Nasakar K. (2004). Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers:exploring novel routes for crosslinking with peroxides. Phd Thesis, University of Twente, Netherlands.

Ogunniyi D.S. (1999). Peroxide vulcanization of rubber. *Progress in Rubber Plastic and Recycling Technology* 15: 95.

Okabe S., Hayakawa N., Murase H., Hama H., Okubo H. (2006). Common insulating properties in insulating materials. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 13(2): 327-335.

Orsag A., Gachunski L., Cehanovich (1971). Trudi Medzunarodnoy Konferencii po kauchuke i rezine. *Himiya* 197.

Ostromislenski I.I. (1915). Nature of Elastic and Plastic Conditions of Matter. *Russian Journal of Physical Chemistry* 47: 1467.

Pistor V., Ornaghi F.G., Fiorio R., Zatter A.J. (2010). Thermal characterization of oil extracted fromethylene-propylene-diene terpolymerresidues EPDM-r. *Thermochimica Acta* 510(1-2): 93-96.

Przybyszewska M., Zaborski M. (2010). Effect of ionic liquids and surfactants on zinc oxide nanoparticle activity in crosslinking of acrylonitrile butadiene elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* 116(1): 155–164.

Pysklo L., Pawlowski P., Nicinski K., Slusarski L., Wlodarska M., Bak G. (2008). Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds 1. Part II: mechanism of activation of sulphur vulcanisation by means of the interphase transfer catalyst 18-Crown-6-Ether. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 61(9): 442–448.

Quinn M.E. (1985). Analysis technique for determining the levels of organic additives in an ethylene-proylene diene monomer rubber for use in underwater acoustic applications. *Journal of chromatography A*.

Radosavljević J., Nikolić Lj. (2018) a. Effects of organic peroxides on the curing behavior of EPDM isolation of medium voltage cables. *Advanced Technologies* 7(1): 56-63

Radosavljević J., Nikolić Lj. (2018) b. Interplay between key variables of peroxide cured EPDM and evaluation of electromechanical efficiency for MV cables. *Journal of Applied Polymer Science* 135(15): 46139.

Radosavljević J., Nikolić Lj., Nikolić M., Ilić-Stojanović S. (2018) c. Effect of ZnO on mechanical and electrical properties of peroxide cured EPDM. *International Polymer Processing* 33(5): 695-705.

Radosavljević J., Nikolić Lj., Ilić-Stojanović S. (2018) d. Degradation of peroxide cured EPDM isolation for MV cables monitored with high performance liquid chromatography. *17th International Symposium Infoteh*, Jahorina, Republika Srpska, 21-23.3.2018.

Reboul J.P., Moussalli G. (1976). About some DC conduction processes in carbon black filled polymers. *International Journal of Polymeric Materials* 5(3): 133-146.

Reynolds A.B., Bell R.M., Bryson N.M.N. , Doyle T.E., Hall M.B., Mason L.R., Quintric L., Terwilliger P.L. **(1995)**. Dose-rate effects on the radiation-induced oxidation of electric cable used in nuclear power plants. *Radiation Physics and Chemistry* 45(1): 103–110.

Ristić R., Zonji S. **(1996)**. Međunarodni sajam plastike, gume i opreme. Beplast 96, Beograd R15/1.

Saalwachter K. **(2010)**. Inhomogeneities and chain dynamics in Diene Rubbers vulcanized with different cure systems. *Macromolecules* 43: 4210-4222.

Sahoo B.P., Naskar K., Tripathy D.K.J. (2012). Conductive carbon black-filled ethylene acrylic elastomer vulcanizates: physico-mechanical, thermal and electrical properties. *Journal of Material Science* 47(5): 2421-2433.

Sahoo S., Maiti M., Ganguly A., Jacobe George J., Bhowmick A.K. **(2007)**. Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 105(4): 2407–2415.

Stauffer D., Aharony A. **(2003)**. Introduction to Percolation Theory. *2nd revised edition* Taylor & Francis, 25.

Šarac T., Quiévy N., Gusarov A., Konstantinović M.J. **(2016)**. Influence of γ -irradiation and temperature on the mechanical properties of EPDM cable insulation. *Radiation Physics and Chemistry*. 125: 151–155.

Scheirs J. **(2000)**. Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach. *John Wiley & Sons, Ltd.*

Segughi T., Tamura K., Ohshima T., Shimada A., Kudoh H. **(2011)**. Degradation mechanisms of cable insulation materials during radiation-thermal ageing in radiation environment. *Radiation Physics and Chemistry* 80: 268-273.

Seo Y.D., Lee H.S., Kim Y.S., Song C.S. **(2011)**. A study on the aging degradation of the ethylene-propylene-dien monomer (EPDM) under LOCA condition. *Nuclear Engineering and Technology* 43: 279-286.

Shuvalov M., Marvin M., Ovisenko V., Romashkin A.J. (2003). Analysis of water trees in power cable polymeric insulation. *Journal of Applied Polymer Science* 88(6): 1543-1549.

Sorichetti P.A., Matteo C.L., Lambri O.A., Manguzzi G.C., Salvatierra L.M., Herrero O. (2007). Structural changes in EPDM subjected to ageing in high voltage transmission lines. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 14(5): 1170-1182

Steudel R., Steudel Y. (2006). Interaction of zinc oxide clusters with molecules related to the sulfur vulcanization of polyolefins (“Rubber”). *Chemistry - A European Journal* 12(33): 8589–8602.

Strobl R., Haverkamp W., Malin G., Fitzgerald F. (2001). Evolution of Stress Control Systems in Medium Voltage Cable Accessories. *IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition* 843-848.

Strümpfer R., Glatz-Reichenbach J. (1999). Conducting polymer composites. *Journal of Electroceramics* 3(4): 329-346.

Steven K.H., Costin R. (2005). Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents. Sartomer Company Inc 65.

Suh K.S., Park S.K., Lee C.H., Kim S.W., Han S.O. (1997). Space charge distributions in EPDM compounds. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 4(6): 725-731.

Thitithammawong A., Nakason K., Sahakaro K., Noordermeer J.W.M. (2009). Multifunctional peroxide as alternative crosslink agents for dynamically vulcanized epoxidized natural rubber/polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* 111(2): 819-825.

Thitithammawong A., Nakason K., Sahakaro K., Noordermeer J.W.M. (2007). Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: Selection of optimal peroxide type and concentration in relation to mixing conditions. *European Polymer Journal* 43: 4008-4018.

Valentin J.L., Posadas P., Fernandez-Torres A., Malmierca M.A., Gonzales L., Chasse W., Saalwachter K. (2010). Inhomogeneities and chain dynamics in Diene Rubbers vulcanized with different cure systems. *Macromolecules* 43(9): 4210-4222.

Van der Hoff B.M.E. (1963). Reactions between peroxides and polydiolefines. *Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development* 2(4): 273-278.

Vanderbilt R.T. (2010). *Vanderbilt Rubber Handbook. 14th Edition.* Co. Inc., Norwalk, Connecticut.

Van Duin M. (2002). Chemistry of EPDM crosslinking. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 55:150.

Vashchuk A., Fainleib A.M., Starostenko O., Grande D. (2018). Application of ionic liquids in thermosetting polymers: Epoxy and cyanate ester resins. *Express Polymer Letters* 12(10): 898-917.

Werner Hofmann (1980). *Rubber Technology Handbook.* Hanser Publishers, Germany.

Zaharescu T., Jipa S. (1997). Evaluation of radiochemical effects on ethylene-propylene elastomers. *Polymer Testing* 16(2): 107-113.

Zaharescu T., Mihalcea I. (1995). Behaviour of ethylene-propylene elastomers in salt solutions: I SEM investigation of gamma irradiation effects. *Polymer Degradation and Stability* 50(1): 39-43.

Zheng W., Wong S.C. (2003). Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. *Composites Science and Technology* 63(2): 225-235.

ПРИЛОЗИ

Прилог 1: Припрема EPDM формулације на двоваљку



Прилог 2: Пресовање узорака EPDM формулације



Прилог 3: Изглед неумрежене и умрежене EPDM формулације



БИОГРАФИЈА

Јелена Н. Радосављевић је рођена 18.11.1987. у Параћину. Основну школу „Момчило Поповић-Озрен” у Параћину завршила је као носилац Вукове дипломе. Средњу Медицинску школу у Туприји завршила је са одличним успехом. Технолошки факултет у Лесковцу, студијски програм Хемијске технологије, модул Фармацеутско-козметичко инжењерство, уписала је 2006. год. Основне академске студије завршила је 2011. год. просечном оценом 7,9 одбраном дипломског рада: „Својство и ефекти дерматолошке антисептичне масти на бази новог биљног комплекса” оценом 10. Докторске академске студије на матичном факултету уписала је 2011. год., на студијском програму Технолошко инжењерство. Положила је све испите предвиђене планом и програмом са просечном оценом 7,9. Од 09.06.2011. год. запослена је код послодавца „Холдинг Каблови“ а.д. са седиштем у Јагодини за обављање послова разраде и праћења технолошког процеса као приправник у РЈ-сектору Конектори, од 2012. год. Код истог послодавца ангажована је за обављање послова Виши стручни сарадник у РЈ Центар за лабораторијско истраживање и испитивање. Након тога 2015. год. је ангажована као главни технолог при бироу генералног директора за праћење биланса маса и потршње материјала. Од 2016. год. обавља послове шефа Пријемне контроле улазних материјала до данас. Ангажована је на пројекту за развој нових технологија соларних каблова Solar cabling S-Flex tm series.



БИБЛИОГРАФИЈА

* Звездицом су обележени радови проистекли из докторске дисертације

Радови објављени у истакнутом међународном часопису (M22)

***Jelena Radosavljević**, Ljubiša Nikolić, Interplay between key variables of peroxide cured EPDM and evaluation of electromechanical efficiency for MV cables, Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(15), 46139. DOI: 10.1002/app.46139

Рад у међународном часопису (M23)

***Jelena Radosavljević**, Ljubiša Nikolić, Marija Nikolić, Snežana Ilić Stojanović, Effect of ZnO on mechanical and electrical properties of peroxide cured EPDM, International Polymer Processing, 2018, 33(5), 695-705. DOI: 10.3139/217.3560

Рад у водећем часопису националног значаја (M51)

***Jelena Radosavljević**, Ljubiša Nikolić, Effects of organic peroxides on the curing behavior of EPDM isolation of medium voltage cables, Advanced Technologies, 7(1)(2018) UDC 6 (05) ISSN 2406-3037, 56-63.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M33)

***Jelena Radosavljević**, Ljubiša Nikolić, Snežana Ilić-Stojanović, Degradation of peroxide cured EPDM isolation for MV cables monitored with high performance liquid chromatography, 17th International Symposium Infoteh, Jahorina, Republika Srpska, 21-23.3.2018, I EEE, DOI:10.1109/INFOTEH.2018.8345530

Саопштења са скупа националног значаја штампано у изводу (M64)

Jelena Radosavljević, Ljubiša Nikolić, Effect of coagent TAC on the mechanical and electrical properties of peroxide cured EPDM isolation medium voltage cables, 13th Symposium "Novel technologies and economic development", Leskovac, In Press 04.04.2019.



ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

ОПТИМИЗАЦИЈА УМРЕЖАВАЊА ИЗОЛАЦИОНОГ СЛОЈА СРЕДЊЕ НАПОНСКИХ КАБЛОВА НА БАЗИ ЕТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕН ПОЛИМЕРА

која је одбрањена на Технолошком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио ауторска права, нити злоупотребио интелектуалну својину других лица

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 14.05.2019. год.

Потпис аутора дисертације:

Јелена Н. Радосављевић



**ИЗЈАВА О ИСЛОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА ДОКТОРСКЕ
ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**ОПТИМИЗАЦИЈА УМРЕЖАВАЊА ИЗОЛАЦИОНОГ СЛОЈА СРЕДЊЕ
НАПОНСКИХ КАБЛОВА НА БАЗИ ЕТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕН ПОЛИМЕРА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику

У Нишу, 14.05.2019. год.

Потпис аутора дисертације:

Јелена Н. Радосављевић



ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

ОПТИМИЗАЦИЈА УМРЕЖАВАЊА ИЗОЛАЦИОНОГ СЛОЈА СРЕДЊЕ НАПОНСКИХ КАБЛОВА НА БАЗИ ЕТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕН ПОЛИМЕРА

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио.

1. Ауторство **(CC BY)**

2. Ауторство – некомерцијално **(CC BY-NC)**

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде **(CC BY-NC-ND)**

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима **(CC BY-NC-SA)**

5. Ауторство – без прераде **(CC BY-ND)**

6. Ауторство – делити под истим условима **(CC BY-SA)**

У Нишу, 14.05.2019. год.

Потпис аутора дисертације:

Јелена Н. Радосављевић