



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
INŽENJERSTVO MATERIJALA



**UTICAJ SASTAVA
POLIVINILHLORIDNIH SMEŠA I
TEHNOLOŠKIH USLOVA
PROIZVODNJE NA SVOJSTVA
PENASTIH PODNIH OBLOGA
DOKTORSKA DISERTACIJA**

Mentori: prof. dr Branka Pilić
doc. dr Mirjana Jovičić

Kandidat: mr Rajko Radovanović

Novi Sad, 2016. godine

**УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Rajko Radovanović
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Branka Pilić, vanredni profesor dr Mirjana Jovičić, docent
Naslov rada: NR	Uticaj sastava polivinilhloridnih smeša i tehnoloških uslova proizvodnje na svojstva penastih podnih obloga
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	srpski / engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2016
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	7 poglavlja /130 stranica / 49 slika / 30 tabela / 128 referenci / 12 priloga
Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	polivinilhlorid, PVC podne obloge, veštačke neuronske mreže, mehanička svojstva, termička svojstva
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog Fakulteta u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	Mogućnost primene polivinilhloridnih (PVC) podnih obloga je određena krajnjim svojstvima koja zavise od sastava obloge i načina proizvodnje. Zbog složenog sastava i različitih načina pripreme PVC podnih obloga, veoma je teško tačno proceniti uticaj pojedinačnog procesnog parametara na svojstva dobijenog proizvoda. U ovom radu, da bi se ispitao uticaj sastava polivinilhloridnih smeša na svojstva PVC podnih obloga pripremljeno je 27 receptura u kojima su varirane: koncentracije kalcijumkarbonata (40, 70 i 100 phr), koncentracije sredstva za ekspanziju, azodikarbonamida ADC (0,8, 1,0 i 1,2 mas. % u odnosu na ukupnu masu) kao i odnos „kikera” i sredstva za ekspanziju, ZnO/ADC (0,33; 0,50 i 0,67). Da bi se proučio uticaj procesnih parametara na svojstva PVC podnih obloga menjani su tehnološki uslovi proizvodnje: temperatura (180, 184, 188, 192 i 196 °C) i vreme (90, 120 i 150 sekundi) ekspanzije poledinskog sloja PVC podne obloge. Na taj način je od svake PVC paste dobijeno 15 uzoraka. Za svaki uzorak određena su sledeća svojstva: stepen ekspanzije, zatezna sila pri kidanju, prekidna sila kidanja, zatezno i prekidno izduženje, početni otpor cepanju, otpor cepanju, ukupna deformacija, zaostala deformacija, povratna elastičnost, gustina pene i indeks žučenja. S

	<p>obzirom na ovako veliki broj podataka urađena je statistička obrada dobijenih eksperimentalnih podataka metodom višestruke linearne regresione analize, kako bi procenili uticaji pojedinačnih procesnih parametara na ispitivana svojstva. Napisan je originalni programski kod primenom Garson-ovog i Yoon-ovog modela u programu Matlab koji omogućava formiranje neuronske mreže i njenu upotrebu u cilju fitovanja eksperimentalnih podataka. Rezultati dobijeni primenom modela po Garson-u nisu pogodni za određivanje uticaja sastava PVC smeše i uslova prerade na konačna svojstva proizvoda, jer ne pokazuju pravac uticaja. Dok je veštačka neuronska mreža koja se zasniva na Yoon-ovom modelu uspešno primenjena u razvoju novih i poboljšanju postojećih svojstava heterogenih PVC proizvoda. Ispitan je i uticaj veličine čestice ZnO koji je upotrebljen kao „kiker” (sredstvo koje utiče na smanjenje temperature raspada ADC) na svojstva penastih podnih obloga. Napravljene su dve PVC paste, jedna sa komercijalnim ZnO, a druga sa nano ZnO, pri čemu je sastav ostalih komponenti bio identičan. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da kod uzoraka u kojima je upotrebljen nano ZnO dolazi do intenzivnijeg „curenja” gasa nastalog raspadom ADC i međusobnog povezivanja pora. Kao posledica ovakve strukture pora uzorci sa nano ZnO imaju lošija mehanička svojstva. Na osnovu dobijenih karakterističnih temperatura na TG krivama nije uočen uticaj veličine čestica ZnO na termičku stabilnost ispitivanih uzoraka.</p>
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	22.01.2015.
Datum odbrane: DO	

<p>Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO</p>	<p>dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, predsednik komisije dr Branka Pilić, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, mentor dr Mirjana Jovičić, docent, Tehnološki fakultet Novi Sad, mentor dr Oskar Bera, docent, Tehnološki fakultet Novi Sad, član dr Sebastian Baloš, docent, Fakultet tehničkih nauka Novi Sad, član</p>
---	--

University of Novi Sad
Faculty of Technology

Key word documentation

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. Thesis
Author: AU	Rajko Radovanović
Mentor: MN	dr Branka Pilić, Associate Professor dr Mirjana Jovičić, Assistant Professor
Title: TI	The influence of composition of polyvinyl chloride mixture and technological conditions of production on the properties of the foam floor coverings
Language of text: LT	Serbian (Roman)
Language of abstract: LA	Serbian (Roman) / English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2016
Publisher: PU	Autor's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1

Physical description: PD	7 chapters; 130 pages; 128 references; 49 pictures; 30 tables
Scientific field SF	Chemical-Technological Sciences
Scientific discipline SD	Materials Engineering
Subject, Key words SKW	polyvinyl chloride, PVC floor covering, artificial neural networks, mechanical properties, thermal properties
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Bul. Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	No notes
Abstract: AB	<p>The application of PVC floor coverings is strongly connected with their end-use properties which depend on the composition and processing conditions. It is very difficult to estimate the proper influence of production parameters on the characteristics of PVC floor coverings due to their complex composition and various preparation procedures. In this paper, in order to investigate the effect of the PVC mixture composition on the properties of PVC floor coverings, 27 formulations are prepared varying concentration of calcium carbonate (40, 70 and 100 phr), concentration of blowing agent, azodicarbonamide ADC (0.8, 1.0 and 1.2 wt. % relative to the total weight) and the ratio of "kicker" and blowing agent, ZnO/ADC (0.33; 0.50 and 0.67). To study the influence of process parameters on the properties of PVC floor coverings technological production conditions are varied: expansion temperature (180, 184, 188, 192 and 196 °C) and expansion time (90, 120 and 150 seconds) of the PVC floor covering back layer. In this way, 15 samples are made of each PVC paste. The following properties are determined for each sample: expansion ratio, tensile strength, braking strength, tensile extension, breaking extension, initial resistance to tearing, tearing resistance, indentation, residual indentation, elasticity, density foam and</p>

	<p>yellowing index. Having such a large amount of data, statistical analysis of experimental data are made with multiple linear regression analysis in order to assess the effects of process parameters on investigated properties. The original program code is written using the Garson's and Yoon's models in the Matlab programme that allows the formation of neural networks and its use for the purpose of fitting the experimental data. Results obtained by using the Garson model are not suitable for determining the influence of composition of the PVC mixture and processing conditions on the properties of the final product because it does not show the direction of impact. While the artificial neural network based on Yoon's model is successfully applied to the development of new as well as to the improvement of the existing properties of the heterogeneous PVC products. The influence of ZnO particle size, used as a "kicker" (this material reduces the decomposition temperature of ADC) is examined on the properties of the foam flooring. Two PVC pastes are made, one with commercial ZnO and the other with nano ZnO, with the other components of the compositions identical. Based on the obtained experimental data, it can be concluded that there is more intensive gas „leak“ resulting from disintegration of the ADC and also more intensive interconnection of pores in the samples where nano ZnO is used. As a result of this structure of pores, samples with nano ZnO have inferior mechanical properties. Based on the characteristic temperature obtained on TG curves, the influence of ZnO particle size on the thermal stability of the investigated samples is not observed.</p>
Accepted on Senate on: AS	22.01.2015.
Defended: DE	

Thesis Defend Board: DB	dr Jaroslava Budinski-Simendić, Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad, President dr Branka Pilić, Associate Professor, Faculty of Technology Novi Sad, Menthor dr Mirjana Jovičić, Assistant Professor, Faculty of Technology Novi Sad, Menthor dr Oskar Bera, Assistant Professor, Faculty of Technology Novi Sad, Fellow dr Sebastian Baloš, Assistant Professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, Fellow
----------------------------	--

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je rađena u Laboratoriji za inženjerstvo materijala na Tehnološkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu i u Laboratoriji Beaulieu International Group (B.I.G.) fabrici u Rusiji.

Zahvaljujem se svima koji su mi na bilo koji način olakšali rad na izradi disertacije i koji su svojim zalaganjem doprineli da ona ugleda svetlost dana.

Zahvaljujem se prof. dr Dragoslavu Stoilkoviću pri izboru teme i na dragocenim savetima i sugestijama u početnoj fazi izrade ovog rada.

Zahvaljujem se mentorkama prof. dr Branki Pilić i docentu dr Mirjani Jovičić na podršci, znanju, strpljenju i pomoći tokom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se članovima komisije, prof. dr Jaroslavi Budinski-Simendić, docentu dr Sebastianu Balošu na savetima i sugestijama u toku završne faze izrade ovog rada, a posebno docentu dr Oskaru Beri na pomoći pri statističkoj obradi velikog broja podataka.

Zahvaljujem se rukovodstvu fabrike Beaulieu International Group (B.I.G.) u Rusiji koje je omogućilo najveći deo eksperimentalnog rada, a osoblju Laboratorije na samopregornom i nesebičnom trudu pri izradi uzoraka i njihovom ispitivanju.

Rajko Radovanović

SPISAK SLIKA

- Slika 1. Šematski prikaz heterogene PVC podne obloge
- Slika 2. Tržišno učešće elastičnih podnih obloga na ruskom tržištu u milionima m² [16]
- Slika 3. Potrošnja PVC u 2012. godini po regionima [20]
- Slika 4. Podela potrošnje PVC u 2012. godini prema primeni [20]
- Slika 5. Pregled rasta potrošnje PVC u periodu od 1990 do 2025 godine u Mt [27]
- Slika 6. Osnovni stadijumi u procesu formiranja penaste strukture [33]
- Slika 7. Šematski prikaz ćelijskog modela [35]
- Slika 8. Istezanje zidova mehurova [45]
- Slika 9. Homogena nukleacija mehurova i slobodna energija [60]
- Slika 10. Zavisnost prosečne veličine ćelija od količine sredstva za nukleaciju [71]
- Slika 11. Odnos između promene koncentracije rastvorenog gasa u polimeru i nukleacije i rasta ćelija u peni (Crn-stepen nukleacije, CLS-kritična granica presićenja, RSN-zona nukleacije, GBD-rast difuzijom, S-zasićenje) [71]
- Slika 12. Geometrija idealnih tipova ćelija u penastom materijalu [73]
- Slika 13. Prikaz idealnih tipova makrostrukture polimernih pena (a. izotropna ($D_1 = D_2 = D_3$); b. transferzalno-izotropna ($D_1 = D_2 \neq D_3$); c. ortotropna ($D_1 > D_2 > D_3$)) [73]
- Slika 14. Promene u strukturi pene, koja se sastoji iz mehurova pravilnih oblika, pri rastu zapreminskog udela gasa [70]
- Slika 15. Uticaj različitih kikera (aktivatora) na temperaturu i brzinu raspada ADC predstavljen praćenjem količine oslobođenog gasa [70]
- Slika 16. Termogravimetrijska kriva raspada čistog ADC (uzorak 5 mg, brzina zagrevanja 5 °C/min); T_n-integralna kriva, T_p-diferencijalna kriva [89]
- Slika 17. Derivacione krive raspada smeše ADC i kikera Mark-620 (1–50 %, 2–30 %, 3–10 % kikera u smeši). Brzina zagrevanja je 5 °C/min, a težina smese 2 mg [89]
- Slika 18. Uperedni prikaz izotaktne (a) i sindiotaktne (b) strukture PVC [91]
- Slika 19. Prikaz potpuno razvučenog PVC lanca, pokazuje stereo izomere [91]
- Slika 20. Prikaz strukturne jedinice heliksa PVC [91]
- Slika 21. Prikaz interakcije PVC-omekšivač [96]
- Slika 22. Strukturna formula di(2-etilheksil)ftalata (DEHP) ili dioktilftalata (DOP) [96]

- Slika 23. Promena sistema: emulzioni PVC-plastifikator u zavisnosti od temperature pri brzini grejanja od 1 °C/min i istoj brzini hlađenja (isprekidana linija) [106]
- Slika 24. Laboratorijska vakuum mešalica LPE, verzija V1.1, Werner Mathis AG, Switzerland
- Slika 25. Laboratorijski viskozimetar BROOKFIELD RVDV-E
- Slika 26. Laboratorijska peć LTF-S, verzija V4.01, Werner Mathis AG, Switzerland
- Slika 27. Laboratorijski, mehanički merač debljine, tip J50, Kaefer, Germany
- Slika 28. Laboratorijski stereo mikroskop Stemi 2000-C, Carl Zeiss, Jena, Germany i foto Kamera Cannon, tip G10, Power Shot
- Slika 29. Laboratorijska sušnica Milaform, tip ŠSL-43/250, Rusija
- Slika 30. Kleme sa pneumatskim zatvaranjem za određivanje mehaničkih svojstava na uređaju Zwick Roell Z005 kao i dijagram sa rezultatima
- Slika 31. Izgled i dimenzije uzoraka za ispitivanje početnog otpora cepanju, $F_{initial}$ i otpora cepanju, F_{tear}
- Slika 32. Određivanje početnog otpora cepanju, $F_{initial}$ i otpora cepanju, F_{tear} na laboratorijskom uređaju Zwick Roell Z005
- Slika 33. Laboratorijski uređaj *Zwick 3106* za određivanje ukupne i zaostale deformacije kao i povratne elastičnosti
- Slika 34. Laboratorijski nož za isecanje kružnih uzoraka, MESDAN-Italy
- Slika 35. Karakteristike boja: L, a i b
- Slika 36. Laboratorijski spektrofotometar REV C, SpectroEye, x-rite, USA
- Slika 37. Određivanje procentne zastupljenosti otvorenih i zatvorenih pora
- Slika 38. Diferencijalni skanirajući kalorimetar, *DSC Q20, TA Instruments*
- Slika 39. Instrument za termogravimetrijsku analizu *LECO 701 Instrument*
- Slika 40. Šematski prikaz višeslojne neuronske mreže
- Slika 41. Zavisnost stepena korelacije od broja skrivenih neurona u neuronskoj mreži
- Slika 42. Regresioni dijagram formirane neuronske mreže u Matlab-u
- Slika 43. Viskoznost pripremljenih PVC pasta na sobnoj temperaturi, odmah po mešanju paste, kao i nakon 2, 4, 6 i 24 časa
- Slika 44. Upijanje vode (UV) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO (VP ZnO 20) kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

- Slika 45. DSC krive za uzorke, pripremljene prema recepturi M24 u koju je dodat komercijalni ZnO, BC0M, koji su ekspanđovani u vremenu od 90 sekundi i na različitim temperaturama (180, 184, 188, 192 i 196 °C), brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min
- Slika 46. DSC krive za uzorke, pripremljene prema recepturi M24 u koju je dodat komercijalni ZnO, BC0M, koji su ekspanđovani u vremenu od 120 sekundi i na različitim temperaturama (180, 184, 188, 192 i 196 °C), brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min
- Slika 47. DSC krive za uzorke, pripremljene prema recepturi M24 u koju je dodat komercijalni ZnO, BC0M, koji su ekspanđovani u vremenu od 150 sekundi i na različitim temperaturama (180, 184, 188, 192 i 196 °C), brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min
- Slika 48. DSC kriva neekspanđovanog uzorka M24 pripremljenog prema recepturi M24 u koju je dodat komercijalni ZnO, BC0M, brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min
- Slika 49. Obrada podataka dobijenih termogravimetrijskom analizom na primeru uzorka M24-6 sa komercijalnim ZnO, BC0M, ekspanđovanog na temperaturi od 180 °C u vremenu od 120 sekundi

SPISAK TABELA

- Tabela 1. Svetsko tržište podnih obloga u 2013-oj godini u milionima m^2 [11]
- Tabela 2. Potrošnja komercijalno najznačajnijih podnih obloga u Rusiji u milionima m^2 u periodu od 2005 do 2013. godine [16]
- Tabela 3. Šematski prikaz različitih tipova zidova i rebara ćelijske strukture [73]
- Tabela 4. Svojstva komercijalno najznačajnijih hemijskih sredstava za ekspanziju
- Tabela 5. Temperature i brzine raspada ADC u prisustvu aktivatora i inhibitora [70]
- Tabela 6. K-vrednost i odgovarajući opseg molekulskih masa PVC [94]
- Tabela 7. Snaga želiranja pojedinih komercijalnih plastifikatora [107]
- Tabela 8. Svojstva PVC prahova
- Tabela 9. Svojstva sredstava za ekspanziju
- Tabela 10. Sastav PVC pasta za uzorke od M1 do M9
- Tabela 11. Sastav PVC pasta za uzorke od M10 do M18
- Tabela 12. Sastav PVC pasta za uzorke od M19 do M27
- Tabela 13. Ulazne promenljive koje su varirane i njihove vrednosti
- Tabela 14. Rezultati dobijeni metodom višestruke linearne regresione analize (MLRA)
- Tabela 15. Uticaj ulaznih parametara na konačna svojstva primenom *Garson*-ovog modela
- Tabela 16. Uticaj ulaznih parametara na konačna svojstva primenom *Yoon*-ovog modela
- Tabela 17. Receptura M24 sa standardnim ZnO (BC0M) i nano kikerom (VP ZnO 20)
- Tabela 18. Oznake ispitivanih uzoraka, podaci o temperaturi i vremenu penjanja
- Tabela 19. Step en ekspanzije (SE), debljina ekspanovanog uzorka (d_{eu}), debljina neekspanovanog, predželiranog uzorka (d_{pu}) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24
- Tabela 20. Zatezna sila pri kidanju (F_{max}), izduženje pri F_{max} (dL_{max}), prekidna sila pri kidanju (F_{break}) i prekidno izduženje pri F_{break} (dL_{break}) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24
- Tabela 21. Početni otpor cepanju ($F_{initial}$) i otpor cepanju (F_{tear}) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

- Tabela 22. Ukupna deformacija (D_u), zaostala deformacija (D_z), kao i povratna elastičnost (E) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24
- Tabela 23. Optička svojstva a -hromatska karakteristika boje (dijapazon od zelenog do purpurnog), b -hromatska karakteristika boje (dijapazon od plavog do žutog) i L -osvetljenost, kao i indeks žućenja (IŽ) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24
- Tabela 24. Dimenzije (d_1 , d_2), masa (m) i gustina pena (ρ) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24
- Tabela 25. Mase uzoraka pre potapanja u destilovanu vodu (m_0), mase uzoraka nakon 48 časova potopljenih u destilovanoj vodi (m_{48}), kao i izračunate vrednosti zapremine upijanje vode (UV, zap. %) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24
- Tabela 26. Stepen ekspanzije (SE), ukupna zapremina uzorka (V_{UK}), zapremina punog materijala (V_{NM}), zapremina otvorenih pora (V_{OP}), kao i zapremini zatvorenih pora (V_{ZP}) za uzorke sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M u recepturi M24
- Tabela 27. Stepen ekspanzije (SE), ukupna zapremina uzorka (V_{UK}), zapremina punog materijala (V_{NM}), zapremina otvorenih pora (V_{OP}), kao i zapremini zatvorenih pora (V_{ZP}) za uzorke sa nano ZnO u recepturi M24
- Tabela 28. Karakteristične temperature dobijene analizom podataka dobijenih termogravimetrijskom analizom uzorka M24 sa komercijalnim ZnO, BC0M i nano ZnO (vremena penjenja 90 sekundi)
- Tabela 29. Karakteristične temperature dobijene analizom podataka dobijenih termogravimetrijskom analizom uzorka M24 sa komercijalnim ZnO, BC0M i nano ZnO (vremena penjenja 120 sekundi)
- Tabela 30. Karakteristične temperature dobijene analizom podataka dobijenih termogravimetrijskom analizom uzorka M24 sa komercijalnim ZnO, BC0M i nano ZnO (vremena penjenja 150 sekundi)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Penaste podne obloge	4
2.2. Potrošnja PVC i instalisani kapaciteti	7
2.3. Polimerne pene	9
2.4. Dobijanje polimernih pena	12
2.4.1. Proces penjenja	13
2.4.2. Reološko ponašanje pri procesu penjenja	15
2.4.3. Rastvorljivost i difuznost gasova nastalih raspadom sredstva za ekspanziju	16
2.4.4. Nukleacija mehurova pene	16
2.4.5. Rast ćelija u penama	21
2.5. Morfologija ekspanzovanih polimernih proizvoda	22
2.6. Sastav polimernih smeša za proizvodnju pena	26
2.6.1. Sredstva za ekspanziju (SZE)	26
2.6.1.1. Azodikarbonamid (Azobisformamid ili Diazendikarboksiamid)	29
2.6.2. Polivinilhlorid (PVC)	34
2.6.3. Plastifikatori (omekšivači)	40
2.6.4. Punila	42
2.7. PVC paste	44
2.7.1. Svojstva PVC paste	44
2.7.2. Želiranje PVC paste	44
2.8. Pregled literature	48

3. EKSPERIMENTALNI DEO	52
3.1. Sirovine	52
3.2. Recepture	54
3.3. Priprema uzoraka	56
3.4. Metode za ispitivanje uzoraka	60
4. REZULTATI I DISKUSIJA	69
4.1. Obrada eksperimentalnih podataka metodom višestruke linearne regresione analize	70
4.2. Primena veštačkih neuronskih mreža za matematičko modelovanje uticaja sastava i uslova proizvodnje na svojstva PVC podnih obloga	73
4.2.1. Određivanje veštačke neuronske mreže u programskom paketu MATLAB	73
4.2.2. Rezultati dobijene veštačke neuronske mreže	75
4.3. Uticaj veličine čestica ZnO kao kikera na svojstva penastih podnih obloga	81
4.3.1. Toplotna svojstva polimernih pena	95
5. ZAKLJUČCI	104
6. LITERATURA	108
7. PRILOZI	119

1. UVOD

Polimerni materijal predstavlja jedan od najvažnijih materijala koji ima veoma široku primenu. Prednosti polimera kao što su, laka preradljivost, dobra mehanička, toplotna, izolaciona i optička svojstva, kao i druga jedinstvena svojstva, dovele su do naglog rasta potrošnje već od početka 19-tog veka kada su i sintetisani prvi polimerni materijali. Vek kasnije počeli su se koristiti polimerni penasti materijali kao zamena za prirodne materijale male gustine. Prirodni materijali male gustine, a visoke toplotne i zvučne izolacije kao što su koža, azbest, piljevina nisu mogli da zadovolje zahteve intenzivnog razvoja društva i uvećane tražnje za materijalima male gustine poboljšanih karakteristika. Zbog toga je već krajem 30-tih i početkom 40-tih godina dvadesetog veka, započeta sinteza gasom napunjenih materijala na osnovi sintetskih organskih jedinjenja. Intenzivan razvoj ovih materijala je bio uslovljen razvojem tehnike, a naročito avijacije gde su takvi materijali bili nezamenljivi. Danas, postoji stotine sličnih materijala koji se koriste u svim sferama industrije i građevinarstva. Proizvodnja raste vrlo brzo i svakodnevno se sintetišu nove polimerne pene koje zadovoljavaju sve širi spektar zahteva. U novije vreme, pri intenzivnom razvoju novih tehnologija, sa kolebanjima ekonomskog razvoja i rasta, veoma je važno imati dovoljno kvalitetne i ekonomične materijale, a odnos između tehničkih mogućnosti i cene proizvoda je postao važan faktor u izboru materijala. Tehnologije penjenja se razvijaju i primenjuju na sve više različitih vrsta polimernih materijala. Za proizvodnju penastih proizvoda najviše se koriste poliuretan, polistiren, polivinilhlord i poliolefini. Polivinilhlord (PVC) se, zahvaljujući dobrim svojstvima nametnuo kao jedan od najčešće korišćenih polimernih materijala. Laka preradivost, sposobnost modifikovanja i raznolikost primene PVC-a dovele su do toga, da praktično, danas, a verovatno i u budućnosti, neće postojati oblast života gde se neće upotrebljavati ovaj materijal, kome se i dalje predviđa veliki tehnički i ekonomski značaj. Treba navesti još jednu prednost PVC-a u odnosu na druge polimerne materijale, a to je manja zavisnost od nestabilnog tržišta naftnih proizvoda. Naime, samo 43 % je ugljenični udeo dobijen iz etilena poreklom iz sirove nafte ili prirodnog gasa, dok je preostalih 57 % hlorni udeo [1], najčešće nastao kao nus proizvod raznih industrijskih procesa. PVC se stoga veoma ceni i smatra materijalom koji „čuva” neobnovljive prirodne izvore kao što su sirova nafta i prirodni gas.

Polimerne pene (penasti polimerni proizvodi) se sastoje od velikog broja, relativno

malih, gasom ispunjenih ćelija. Polimerne pene imaju veoma široku primenu zahvaljujući dobrim toplotnim svojstvima, dobroj zvučnoj, toplotnoj i električnoj izolaciji, relativno visokoj čvrstoći i maloj gustini [2]. Najviše se upotrebljavaju u automobilskoj industriji, brodogradnji, avio industriji, industriji nameštaja i proizvodnji ambalaže. Međusobno se razlikuju prema fizičkim svojstvima, kao što su: specifična težina, tvrdoća, fleksibilnost, propustljivost gasova i para, upijanje vode, postojanost prema raznim hemijskim agensima, termoizolaciona i izolaciona svojstva zvuka. Od nabrojanih svojstava u najvećoj meri zavisi oblast primene polimernih pena. Uopšteno govoreći, polimerne pene veće gustine se koriste kao konstrukcioni materijali u automobilskoj industriji i u proizvodnji transportnih sredstava, dok se polimerne pene manje gustine koriste za izolaciju i pakovanje [3-10].

Predmet istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji je ispitivanje uticaja sastava polivinilhloridnih smeša i tehnoloških uslova proizvodnje na svojstva PVC penastih podnih obloga. Želelo se doći do saznanja o uticaju sastava PVC paste i uslova prerade (temperature i vremena ekspanzije poledinskog sloja PVC podne obloge) na pojedinačna svojstva penastog PVC proizvoda i postaviti model kojim bi se pokazalo sa kakvim recepturama i pri kojim procesnim uslovima se dobijaju finalni proizvodi željenih svojstava. Cilj je bio doći do saznanja i mogućnosti kontrolisanog uticaja na pojedina svojstva penastog materijala. Time bi se došlo do mogućnosti da se odgovori na specifične zahteve, kao što su na primer ekstremno male gustine proizvoda radi uštede u materijalu, brze relaksacije posle deformacije, izrazite zvučne ili toplotne izolacije i sl. Konkretna tema istraživanja u okviru ovog rada je poledinski, hemijski ekspanzovan sloj koji u najvećoj meri utiče na stepen ekspanzije proizvoda, mehanička svojstva, zvučnu i toplotnu izolaciju, zaostalu deformaciju i povratnu elastičnost. Zbog složenog sastava i različitih tehnoloških uslova proizvodnje PVC podnih obloga, veoma je teško tačno proceniti uticaj pojedinačnog procesnog parametara na svojstva dobijenog proizvoda. Pored ostalog, ispitan je uticaj količine sredstva za ekspanziju i određene zavisnosti svojstava polimerne pene od temperaturnog i vremenskog tretmana u procesu prerade. Takođe se uspostavila veza svojstava pene sa koncentracijom upotrebljenog punila kao i odnosom kikerera (aktivator) i sredstva za ekspanziju. Rezultati eksperimentalnih merenja su obrađeni metodama višestepene regresione analize i veštačkih neuronskih mreža. Ovim metodama su definisani modeli koji omogućavaju projektovanje uticaja pojedinačnih parametara na svojstva PVC heterogene podne obloge. Dobijeni modeli daju mogućnost proizvođačima da uz manji broj eksperimentalnih testova a sa visokim stepenom pouzdanosti

predvide konačna svojstva PVC podnih obloga bez skupih proizvodnih proba. Predvidivost proizvodnih probi, uz upotrebu dobijenih matematičkih modela je prihvaćena kao standard u razvoju novih i poboljšanju postojećih svojstava heterogenih PVC proizvoda u *Beaulieu International Group* (B.I.G.) fabrici u Rusiji. Pomenutim postupkom se projektuju optimalne recepture i procesni uslovi u kojim je moguće proizvesti ekonomičnije proizvode sa istim ili poboljšanim svojstvima. To znači, da se naučnim metodama dolazi do saznanja koja se uspešno primenjuju u proizvodnji heterogenih podnih obloga. Opravdanost, višestruka korist i potvrda ovakvog pristupa u praksi je već dokazana u *B.I.G.* fabrici u Rusiji.

Ispitan je i uticaj veličine čestice ZnO koji je upotrebljen kao „kiker“ (sredstvo koje utiče na smanjenje temperature raspada azodikarbonamida) na svojstva penastih podnih obloga. Napravljene su dve PVC paste, jedna sa komercijalnim ZnO, BC0M sa srednjom veličinom čestica od 0,5 μm i specifičnom površinom od 6-10 m^2/g , druga sa nano ZnO (VP ZnO 20) prosečne veličine čestica od 20 nm, a specifične površine od oko 22 m^2/g , pri čemu je sastav ostalih komponenti bio identičan. Uzorci su penjeni pri istim procesnim uslovima koji su ispitivani za ostale uzorke.

2. TEORIJSKI DEO

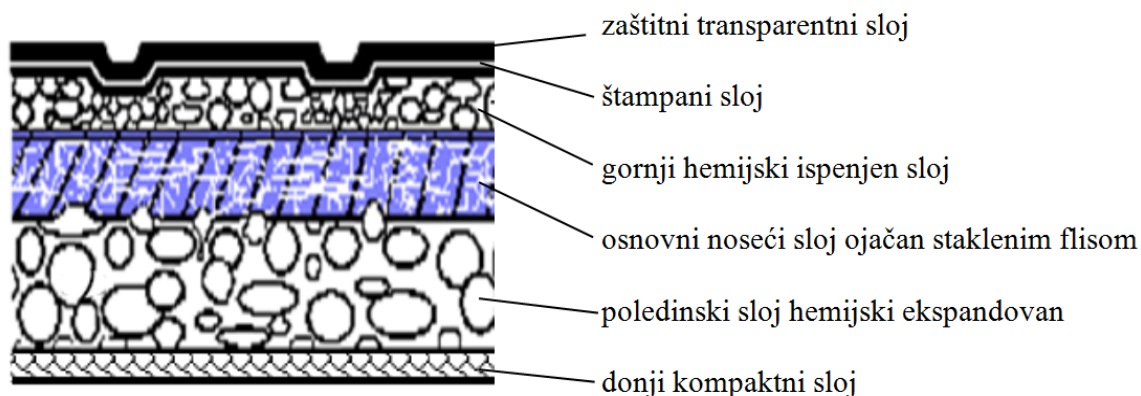
2.1. Penaste podne obloge

Polimerni materijali, sastavljeni od više slojeva od kojih je minimalno jedan penast, a koji se koriste kao podni pokrivači nazivaju se heterogene penaste podne obloge. U osnovi radi se o dekorativnoj podlozi koja, pored prijatnog izgleda treba da obezbedi različite funkcionalne zahteve kao što su: antibakterijska svojstva, negorivost, odvođenje statičkog elektriciteta, zvučna izolacija, toplotna izolacija, otpornost klizanju, otpornost abraziji, otpornost na dejstvo kućnih hemikalija, otpornost na kretanje točkova sa različitim pritiskom i sl. Jasno je da jedan proizvod ne može zadovoljiti sve predhodne zahteve. Stoga se, za pojedinačne namene proizvode različite heterogene podne obloge kod kojih se variraju konstrukcije, recepture i tehnološki postupak. Prema standardu EN 685 polivinilni podovi se dele na:

- proizvodi za upotrebu u domaćinstvu
- proizvodi za komercijalnu upotrebu
- proizvodi za industrijsku upotrebu.

Polivinilhlorid (PVC) je jedan od najčešće korišćenih materijala za dobijanje penastih proizvoda. Postupkom premazivanja PVC plastisola i selektivnim penjenjem dobija se heterogena PVC podna obloga. Heterogena PVC obloga se najčešće sastoji iz pet slojeva (slika 1):

1. donji, kompaktni sloj koji osigurava dodatnu čvrstoću proizvoda,
2. poleđinski hemijski ekspanovan sloj zahvaljujući kojem je obezbeđena zvučna i toplotna izolacija,
3. osnovni noseći sloj ojačan staklenim vlaknima koji ne dozvoljava promene u dimenzijama i izgledu poda,
4. gornji štampani, hemijski ekspanovan sloj koji mu daje potrebnu elastičnost, reljefnu strukturu i dekorativni vizualni efekt,
5. zaštitni, transparentni sloj koji predstavlja zaštitu od habanja, cepanja i kidanja.



Slika 1. Šematski prikaz heterogene PVC podne obloge

Prednosti PVC podnih obloga, odnosno ono što ih čini pogodnim za ugradnju su:

- dostupne su u širokom spektru boja i dezena,
- izuzetno su udobne pri hodu i pružaju osećaj topline pod nogama,
- apsorbuju buku koja nastaje pri hodu,
- jednostavno se ugrađuju i održavaju,
- ekonomične su.

Imajući u vidu sve prednosti PVC podnih obloga ne iznenađuje što proizvodnja i primena heterogenih PVC podnih obloga neprekidno rastu i zauzimaju značajan udeo u ukupnom tržištu podnih obloga. U tabeli 1 dat je pregled proizvodnje podnih obloga po regionima u 2013. godini [11]. Tako se, uključujući i keramiku, globalno svetsko tržište ocenjivalo u 2013-oj godini na 12,2 milijardi m² od kojih se 9% odnosilo na grupu elastičnih podnih obloga koju čine vinilni podovi, prirodni linoleum i podovi od gume [12]. Treba reći i to da su, u ovoj grupi, najzastupljeniji vinilni proizvodi i da njihov udeo iznosi 75-80%. To znači da se na vinilne proizvode od ukupno 1,004 milijarde m² odnosi 750-800 miliona m². Početkom 2013. godine procenjeno je da se u svetu proizvede 14,6 milijardi m² podnih obloga godišnje i da će proizvodnja rasti po godišnjoj stopi od 6,9%, tako da će u 2016-oj godini biti proizvedeno 18,6 milijardi m² podnih obloga, što je vrednost od 270 milijardi dolara [13], a do 2023-će da će ta vrednost dostići 391 milijardu dolara [14]. Procenjuje se takođe da će podne obloge za domaćinstvo do 2020-e godine dostići realizaciju oko 77 milijardi dolara [15].

Pošto je najveći deo eksperimentalnih merenja u ovom radu odrađen u B.I.G. (*Beaulieu International Group*) fabrici u Rusiji i pošto je rusko tržište od najveće važnosti za

proizvodnju i plasman heterogenih PVC podnih obloga, u tabeli 2 dati su podaci o potrošnji komercijalno najznačajnijih podnih obloga u Rusiji u periodu od 2005. do 2013. godine (sa naznakom da su rezultati za 2013 dati kao prognoza) [16].

Tabela 1. Svetsko tržište podnih obloga u 2013-oj godini u milionima m² [11]

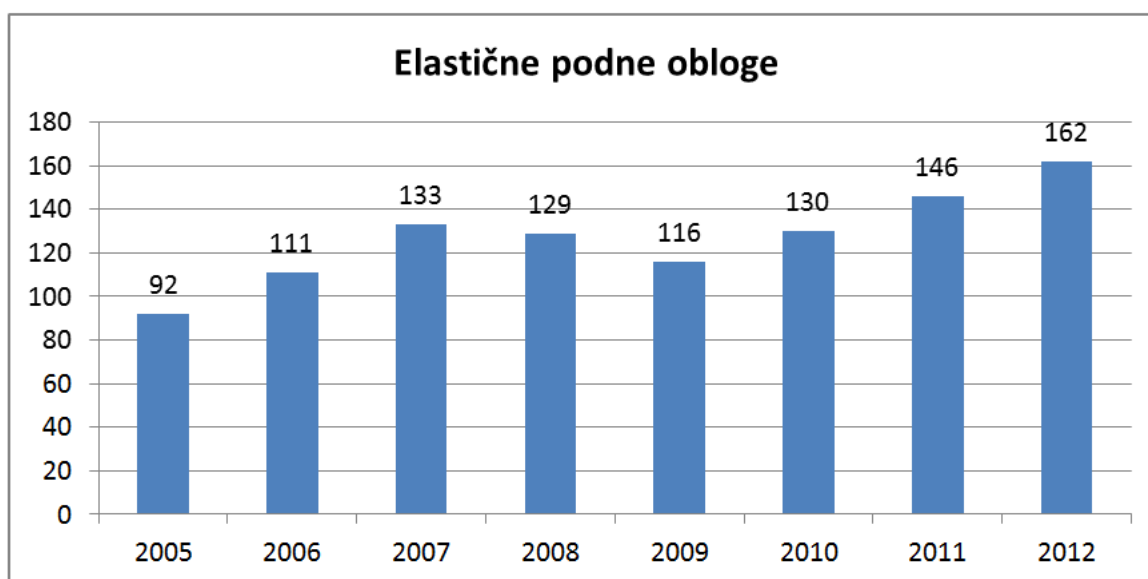
	Severna Amerika	Latinska Amerika	EMEA*	Azija i Pacifik	CIS	Ukupno, [milini m ²]
Keramički podovi	198	936	1.276	3.363	180	5.953
Tekstilni podovi za upotrebu u domaćinstvu	900	144	580	912	42	2.578
Tekstilni podovi za primenu u komercijalnim i javnim prostorima	288	48	203	285	12	836
Vinil, prirodni linoleum i guma	252	24	290	228	210	1.004
Parket i laminat	162	48	493	570	156	1.429
Podovi za specijalne namene	0	0	58	342	0	400
Ukupno	1.800	1.200	2.900	5.700	600	12.200
EMEA* - Evropa, Bliski Istok i Afrika; CIS - Rusija i države bivšeg SSSR; Vinil - PVC heterogene i homogene podne obloge, tradicionalni PVC podovi na tekstilnoj osnovi kao i sve vrste PVC podnih obloga užih od dva metra						

Tabela 2. Potrošnja komercijalno najznačajnijih podnih obloga u Rusiji u milionima m² u periodu od 2005 do 2013. godine [16]

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Linoleum	107.2	126.7	155.1	162.7	142.0	156.2	156.3	165.1	171.0
Laminat	32.4	30.4	41.3	64.1	38.1	60.4	78.1	86.4	95.0
Keramičke ploče	44.5	69.3	83.8	98.7	73.8	85.1	104.0	113.6	120.0
Tafting podovi	16.8	21.8	26.5	29.0	24.0	26.8	31.2	39.0	43.0
Mermerne ploče	10.6	15.0	19.1	21.3	12.7	14.4	22.2	24.7	26.1
Parket	6.2	6.8	8.5	8.1	8.4	9.1	9.9	11.0	12.0
Ukupno	217.7	270.0	334.3	383.9	299.0	352.0	401.7	439.8	467.1

Naziv „linoleum” je korišćen kao sinonim za PVC podne obloge. Često se za isti pojam može čuti izraz „vinil”. Treba reći i to da su u okviru izraza „linoleum” pored heterogenih podnih obloga, zastupljene homogene podne obloge, tradicionalni PVC podovi na tekstilnoj osnovi kao i sve vrste PVC podnih obloga užih od dva metra. Često se koristi izraz „elastične podne obloge” koji pored linoleuma (vinil) uključuje prirodni linoleum i proizvode od gume. U segmentu „elastične podne obloge”, heterogene podne obloge su zastupljene sa oko 80%. Razni izvori imaju dosta slične pokazatelje. Tako izvor „Freedonia Report 2013” [16] navodi

da je godišnja potrošnja podnih obloga u Rusiji bila 435 miliona m² u 2011 godini, dok je udeo elastičnih podnih obloga iznosio 39% tj. 170 miliona m². Za potrošnju svih podnih obloga u 2016 godini prognoziraju 535 miliona m². Drugi izvor „Discovery Research 2013” [16] navodi potrošnju u Rusiji od 489 miliona m² (2012) i 514 miliona m² (2013), a učešće elastičnih podnih obloga 33% tj. 162 miliona m² za 2012, a 171 miliona m² za 2013 godinu. Po trećem izvoru „Interconnection Consulting Report 2013” [16] navodi se potrošnja elastičnih podnih obloga u Rusiji od 168 miliona m² za 2012, 188 miliona m² za 2013, a prognoza za 2016 godinu je 248 miliona m². Inače, podaci govore u prilog oporavka nakon krize koja se na ovom segmentu odrazila u 2009 godini. Nakon tog perioda počela je lagano rasti potrošnja podnih obloga i dolazi do oporavka koji se uočava već 2011 godine (146 miliona m²), kada se premašuje, do tada rekordna prodaja elastičnih podnih obloga iz 2007 godine (133 miliona m²). Na slici 2 su prikazani rezultati prodaje elastičnih podnih obloga na ruskom tržištu „Discovery Research 2013” [16]. Izlaz iz krize kao i navedeni pokazatelji se potvrđuju od strane specijalizovanog ruskog časopisa „FloorNet”, a na osnovu istraživanja kompanije „Abarus Market Research” [17-18].

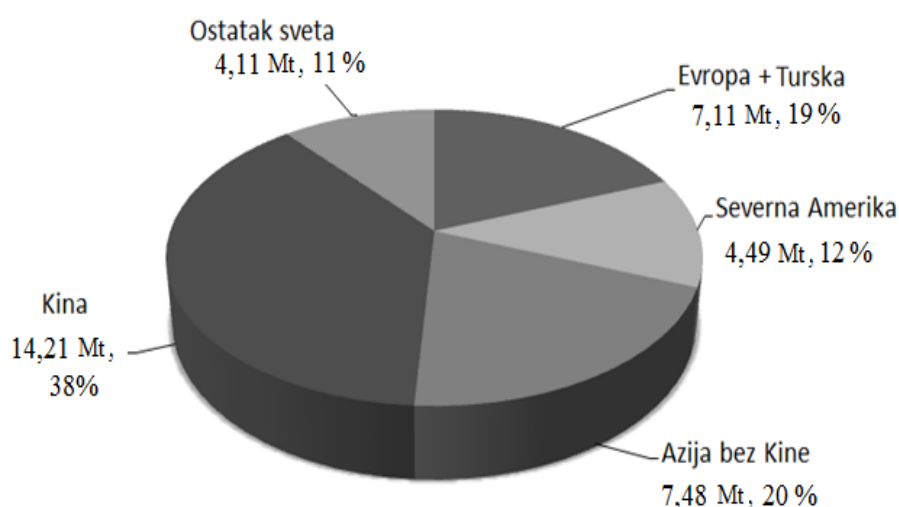


Slika 2. Tržišno učešće elastičnih podnih obloga na ruskom tržištu u miliona m² [16]

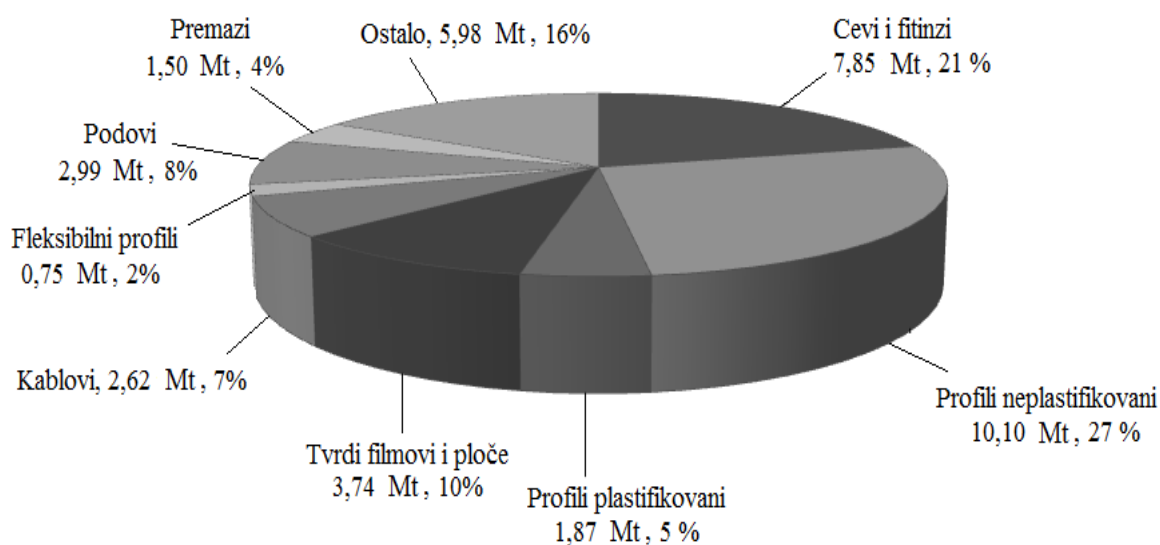
2.2. Potrošnja PVC i instalisani kapaciteti

Kada govorimo o globalnom tržištu PVC-a kao sirovine, može se reći da je potrošnja

bila oko 26 Mt u 2000-toj, oko 29 Mt u 2004-toj, 35 Mt u 2007-oj, 35 Mt u 2010-oj, a 37,4 Mt u 2012. Primećuje se da je potrošnja u 2007 i 2010 godini identična. Razlog leži u svetskoj ekonomskoj krizi koja je izazvala pad potrošnje PVC-a u iznosu od 8% u 2008 godini u odnosu na 2007 godinu i još dodatnih 2,5% u 2009 godini [19]. Na slici 3 prikazana je raspodela potrošnje PVC-a po regionima u 2012. godini, dok je na slici 4 prikazana podela potrošnje PVC prema predmetima koji su proizvedeni [20].

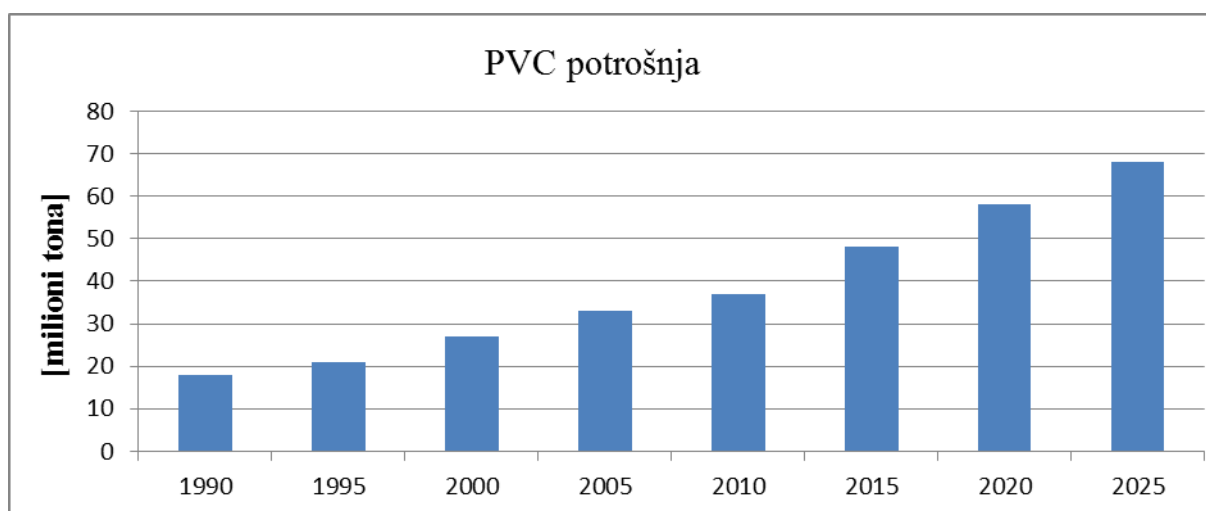


Slika 3. Potrošnja PVC u 2012. godini po regionima [20]



Slika 4. Podela potrošnje PVC u 2012. godini prema primeni [20]

Postoji mnogo izvora koji se bave prognozama kretanju potrošnje PVC-a. Tako se ocenjuje rast potrošnje PVC, u periodu 2013-2018, od 3-4% [20], od 5% [21], od 5,2% [22], od 3,2% [23]. Ipak se svi autori slažu da će globalna potrošnja PVC-a do 2020 godine prevazići 50 Mt. Situacija sa proizvodnim kapacitetima je nešto drugačija. Instalirani kapaciteti prevazilaze potrebe i taj trend se dugi niz godina održava. Tako je na globalnom nivou za 2010 godinu potrošnja PVC-a bila 34,8 Mt, a instalirani kapacitet za 31% veći od potreba i iznosio 45,8 Mt [24]. Takav trend se potvrđuje podacima i prognozama drugih autora kao što su CPMA (Chemicals & Petrochemicals Manufacture Associations, India) [25], stručni časopis „Research and Market“ [22], časopis „Plastics Today“ [23]. Oni se slažu u oceni da će svetska potražnja sa 36 Mt u 2011 godini porasti na 50 Mt u 2016 godini, a proizvodni kapaciteti istovremeno sa 50 Mt na 57 Mt. Sličan trend je i u Evropi. Tako je u 2004 godini instalirani proizvodni kapaciteti u Evropi bio oko 9.0 Mt, a godišnja potreba 6.8 Mt [26]. Dugoročniju prognozu i trend potrošnje PVC-a na svetkom nivou je objavio „Designed & Conceptualized by Plastemart“ [27] i ona je data na slici 5.



Slika 5. Pregled rasta potrošnje PVC u periodu od 1990 do 2025 godine u Mt [27]

2.3. Polimerne pene

Kada govorimo o polimernim penama, može se reći da je to materijal koji sadrži gasom ispunjene ćelije unutar polimerne matrice. Polimerne pene se međusobno mogu razlikovati prema dimenziji proizvoda, gustini pena, veličini ćelija, morfologiji i drugim

svojstvima pena [3]. Polimerne pene su napunjeni kompoziti kod kojih se u svojstvu punioca koristi vazduh ili neki drugi gas. Uvođenjem gasa se bitno menjaju karakteristike polimerne matrice. Promene je moguće prostorno usmeriti i kontrolisati variranjem određenih faktora. Menjaju se gustina, termička i zvučna izolaciona svojstva, sposobnost preraspodele lokalnih naprezanja, propustljivost tečnosti i gasova. U zavisnosti od uslova formiranja, stepena napunjenosti gasom i morfološke građe menjaju se svojstva same polimerne matrice - orijentacioni efekti nadmolekularne strukture zidova i rebara ćelija. To dalje dovodi do bitnog uvećanja uticaja gustine na udarno naprezanje i na stepen elastične anizotropije (svojstva tela da u različitim smerovima imaju različita fizička svojstva kao što su elastičnost, toplotna provodljivost i sl., što znači da su njegova elastična svojstva uslovljena smerom u kom se vrši deformacija). Potvrđeno je da osnovna morfološka jedinica nije samo pora (oblik i veličina) nego da joj pripada međućelijski prostor ispunjen polimernom matricom tj. zidovima i rebrima pora [28]. Zbog ovog se uveo morfološki izraz: gasno strukturni element-GSE [28]. GSE kod polimerne pene podrazumeva prostornu strukturu sastavljenu od pore i pripadajućih zidova i rebara. U pitanju je elementarna strukturna jedinica sastavljena od čvrste i gasne faze koja se periodično ponavlja sa visokim stepenom uređenosti gradeći tako makrostrukturu polimerne pene. GSE se odlikuje formom i veličinom, oblikom pakovanja i određuje se zakonom raspoređivanja u zapremini polimerne pene. U funkciji građe GSE postoje zatvoreno i otvoreno porozni materijali [28]. Kod zatvoreno poroznog tipa ćelije su manje-više sfernog oblika, kompletno su okružene ćelijskim zidovima i ispunjene produktima raspada sredstva za ekspanziju. Kod otvoreno poroznog tipa ćelije su međusobno povezane i ispunjene vazduhom. Uopšte se može govoriti o šest nivoa strukturne organizacije polimernih pena [28]:

1. hemijski-sastav i izvorna struktura polimera
2. sekundarna struktura-konformacija molekula (linearna, razgranata ili umrežena)
3. nadmolekulska struktura zidova i rebara ćelija
4. makrostruktura (tip GSE)
5. mikroćelijska struktura GSE-mikropore na površini i unutar zidova i rebara ćelija
6. nadćelijska struktura-raspored GSE unutar polimernih pena.

Polimerne pene mogu da imaju veoma različite vrednosti gustine. Zbog prisustva brojnih ćelija gasa u masi polimera gustina ekspandovanih materijala je manja od gustine osnovnog polimernog materijala. Dok prirodni penasti materijali imaju gustinu, na primer

sunder $0,1 \text{ g/cm}^3$ ili pluta $0,3 \text{ g/cm}^3$, sintetičke pene imaju gustinu počevši od $0,006 \text{ g/cm}^3$. U zavisnosti od gustine, koja se teoretski kreće od gustine gasa do gustine polimera koji nije ekspanovan, polimerne pene se dele na [29]:

- ekstra lake polimerne pene: $3-50 \text{ kg/m}^3$,
- lake polimerne pene: $50-150 \text{ kg/m}^3$,
- polimerne pene srednje gustine: $150-400 \text{ kg/m}^3$,
- guste polimerne pene: $400-700 \text{ kg/m}^3$,
- ekstra guste polimerne pene: $> 700 \text{ kg/m}^3$.

Na osnovu srednje veličine ćelija i ćelijske gustine (broj ćelija u jedinici zapremine) podela može da se izvede na tri glavne grupe [7]:

- konvencionalne pene: $<10^6$ ćelija/ cm^3 ,
- fino ćelijske pene: $10^6 - 10^9$ ćelija/ cm^3 ,
- mikroćelijske pene: $> 10^9$ ćelija/ cm^3 .

U odnosu na stepen ekspanzije polimerne pene se mogu podeliti na [7]:

- veoma guste pene ($SE < 4$),
- srednje guste pene (SE je $4-10$),
- pene male gustine (SE je $10-40$),
- pene veoma male gustine ($SE > 40$).

Na osnovu vrednosti modula elastičnosti polimerne pene se dele na elastične i tvrde. Elastične imaju vrednost modula elastičnosti $1,5-15 \text{ MPa}$, a tvrde od $1500-3000 \text{ MPa}$ [29]. Postoji i podela na zatvoreno ćelijske i otvoreno ćelijske pene od kojih se ove poslednje široko primenjuju za izolovanje zvuka i u tehnologijama prečišćavanja vode. Zbog male gustine, u poređenju sa ne penastim materijalima, polimerne pene su ekološki poželjnije. Dalje, polimerne pene imaju čitav niz prednosti kao što su mala masa, izolaciona svojstva (zvuk i toplota), apsorpcija energije (vibracije, udari, potresi), plovnost kao i elastične osobine. Sve pomenute prednosti polimernih pena u odnosu na ostale materijale, obezbeđuju im veoma široku primenu u različite svrhe. Primena polimernih pena u praktično svim oblastima ljudske delatnosti, dovela je do toga da je ovaj proizvod postao nezamenljiv i da će još više biti potreban u vremenu koje dolazi.

2.4. Dobijanje polimernih pena

Tehnologija penjenja polimera počela se razvijati od 1930 godine, kada je sredstvo za ekspanziju uvedeno u polimernu industriju. Opsežna istraživanja su vršena u skoro svim oblastima proizvodnje polimernih pena. Naučni i inženjerski progres vodio je do naprednijih tehnologija takvih kao što je mikroćelijsko penjenje uz obezbeđenje uslova za upravljanje i kontrolu mehanizma penjenja [30-33]. Postoje tri osnovna načina proizvodnje penastih polimernih materijala i to su [9]:

1. mešanje polimera sa tečnom penom, npr. vodenim rastvorom sapuna i vazduha, pri čemu se dobija penasta masa koja zatim očvrstne sušenjem ili umrežavanjem,
2. penjenje fizičkim putem, bazira se na činjenici da se tečnosti, kao i gasovi, na povišenim temperaturama i pri odgovarajućem pritisku dobro rastvaraju u polimeru, ovako dobijeni rastvori dekompresijom otpuštaju gas uz penušanje,
3. penjenje hemijskim sredstvima, polimeru se dodaju hemijska jedinjenja koja se na povišenoj temperaturi raspadaju oslobađajući gasovite produkte koji izazivaju stvaranje pora.

Dobijanje penastih materijala je veoma složen proces kojim se formira ćelijska struktura. Formiranje porozne strukture materijala može da se izvodi sa ili bez procesa penjenja.

Formiranje porozne strukture u polimernom materijalu procesom penjenja može se ostvariti na jedan od sledećih načina [9]:

- a) mehaničko ili pneumatsko ubacivanje gasa u rastop polimera pod atmosferskim pritiskom,
- b) zasititi rastop polimera inertnim gasom ili lako isparljivom tečnošću pod povišenim pritiskom koji isparava pri zagrevanju ili smanjenju pritiska,
- c) dodatkom jedinjenja koji mogu dati gas pri termičkom, katalitičkom ili radijacionom raspadu ili hemijskoj reakciji.

Formiranje porozne strukture u polimernom materijalu bez procesa penjenja može se ostvariti na jedan od sledećih načina [9]:

- a) nekim od fizičkih procesa (kao što su izdvajanje, rastvaranje, rastapanje, sublimacija) jedne od komponenti polimerne matrice,
- b) punjenje šupljim i poroznim puniocima,
- c) učestalo i brzo stapanje poroznih i monolitnih polimernih prahova,
- d) isušivanje tečnih sistema dobijenih polimerizacijom u rastvoru.

U pogledu veličine prostora u kom se vrši proces penjenja razlikujemo:

- penjenje u neograničenom prostoru – tzv. slobodno penjenje,
- penjenje u ograničenom prostoru.

Prema mehanizmu nastanka penjenje može biti:

- fizičko-obezbeđuje se raznim metodama pri kojima se ne menja hemijska priroda komponenti. Ova sredstva ekspandiraju zbog promene faze, kao što je npr. isparavanje tečnosti,
- hemijsko-hemijsko razlaganje dodatka za ekspandovanje ili obrazovanjem gasne faze usled neke reakcije (npr. izdvajanje CO₂). Sredstva za ekspandovanje na određenim temperaturama lako isparavaju ili dolazi do njihovog raspadanja, pri čemu nastaju velike količine gasova ili para koje formiraju ćelijsku strukturu u polimernoj matrici.

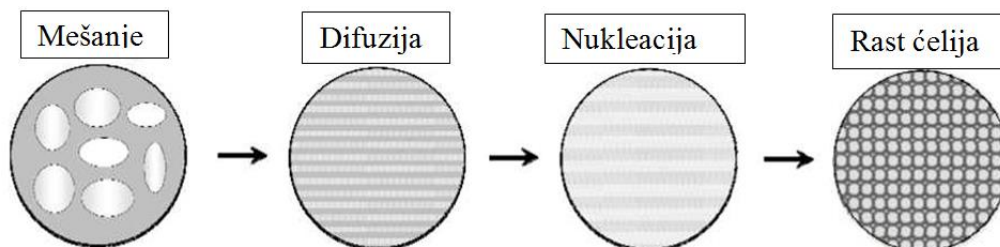
Polimerni materijali se najčešće pene u tečnom stanju, tako što se u kratkom vremenu obrazuje disperzni sistem tečnost-gas koji se pri penjenju i formiranju produkta prevodi u sistem čvrsto telo-gas. Taj prelaz se ostvaruje uvećanjem viskoznosti polimerne matrice sve do potpunog gubitka tečljivosti i njenog prelaska u čvrt polimerni materijal. Proces penjenja je vrlo komplikovan proces pri kome se uvođenjem sredstva za ekspanziju u polimernu matricu formira ćelijska struktura. Složenost procesa penjenja se ogleda u termodinamici, kinetici reakcije penjenja, promeni reologije sistema rastop-gas, difuziji gasa, zasićenju i drugom.

2.4.1. Proces penjenja

Proces dobijanja pena se može podeliti na dve kategorije: šaržni penasti proces i kontinualni proces penjenja. U šaržnom sistemu, koristi se obično autoklav sa polimerom koji je zasićen sredstvom za ekspanziju. Pena se obično proizvodi grejanjem parom. Injekciono brizganje i ekstruzija su dva tipična metoda kontinualnog penjenja kojima se lakše i ekonomičnije dobija pena. Proces penjenja polimera se odvija u četiri stadijuma bez obzira na vrstu polimera, sastav, kao i način prerade, slika 6 [30, 31, 33]:

- a) mešanje polimera i sredstva za ekspanziju
- b) difuzija i rastvaranje sredstva za ekspanziju u polimernoj matrici
- c) nukleacija gasnih mehurova u tečnom polimernom sistemu

d) rast i stabilizacija mehurova tj. fiksiranje strukture gasom napunjenog polimernog materijala.

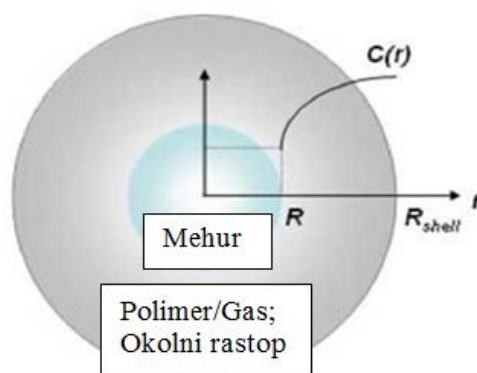


Slika 6. Osnovni stadijumi u procesu formiranja penaste strukture [33]

Osnovni mehanizam penjenja pretpostavlja pripremu smeše polimer-sredsvo za ekspanziju (SZE), rastvaranje i stvaranje mehurova pod uticajem temperature [30, 31, 34]. Savremene tehnologije penjenja za sistem polimer/SZE predstavljaju niz dobro definisanih i kontrolisanih događaja. Jedno od osnovnih pitanja je poznavanje količine SZE koje difunduje u polimer čime se određuje količina SZE koje se koristi za formiranje ćelijske strukture. Difuzijom SZE u polimer formira se polimer/SZE rastop. Rastvaranje SZE u polimeru utiče na smanjenje viskoznosti polimera zbog plastifikujućeg efekta, a takođe određuje maksimalan stepen ekspanzije pene koji se može teoretski postići. Rast temperature i pad pritiska izazivaju nukleaciju ćelija koje određuju konačnu gustinu i morfologiju pene [35]. Ćelije nakon nukleacije počinju da rastu, a potom se stabilizuju. Tokom tog procesa SZE difunduje kroz polimer u ćelije podržavajući kontinualnu ekspanziju mehurova. Istovremeno SZE „curi“ iz pene što ne doprinosi ekspanziji pene. Difuzija SZE u polimer pomaže brzini rasta ćelija, ali istovremeno raste i brzina „curenja“ SZE iz ćelija [36]. Zbog toga se SZE sa nižim koeficijentom difuzije koristi za proizvodnju pena sa većim stepenom ekspanzije. Kad mehurovi kontinualno rastu, troše se zidovi susednih ćelija i postaju sve tanji i tanji. To znači da se polimerni zidovi nalaze u stanju uvećanog napona istezanja zbog ekspanzije mehurova. Odgovarajući indeks tečljivosti sistema polimer/SZE je osnovni uslov za održavanje strukture pene i sprečavanje defekata na zidovima mehurova. Iz prethodno izloženog proizilazi da se procesom penjenja ne razgradi u potpunosti sredstvo za ekspanziju, ali i to da sav nastali gas ne ostaje zarobljen unutar ćelija.

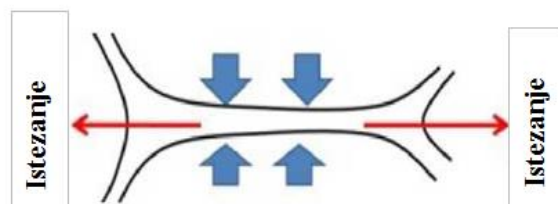
2.4.2. Reološko ponašanje pri procesu penjenja

Reologija igra važnu ulogu u procesu penjenja. Kod polimernih pena nastalih pri različitim procesima prerade, dodavanje sredstva za ekspanziju i širenje gasa nastalog njegovim raspadom u polimernoj smeši utiče na reološko ponašanje i viskoznost, čak i pri malim koncentracijama [37]. Reološka svojstva imaju veliki uticaj na rast mehurova. Proces formiranja mehura, pri penjenju, prikazan je na slici 7 [35] i opisuje difuziono-induktivni rast gasnog mehura okruženog tankim filmom Njutnovske tečnosti [38, 39].



Slika 7. Šematski prikaz ćelijskog modela [35]

Na slici 7 $C(r)$ je koncentracija gasa, R poluprečnik gasnog mehura, a R_{shell} poluprečnik spoljnje zapremine. Rast mehura zavisi od razlike u pritiscima i reoloških svojstava tečnost/gas matrice. Model se, primenjuje za slučaj rasta mehura u viskoelastičnoj sredini [40-43]. Kontrolom reoloških karakteristika može se upravljati rastom ćelija i uticati na stabilizaciju mehurova [35, 44]. Dalje ponašanje pena, podvrgnutih deformaciji istezanja, se ogleda u rastu mehurova kao i zidova ćelija pene, pri čemu dolazi do biaksialnog istezanja tokom rasta mehurova (slika 8) [45]. Ako vrednost indeksa tečljivosti nije dovoljno visoka doći će do cepanja ćelijskih zidova i spajanja mehurova, a samim tim i pogoršanja krajnjih morfoloških svojstva koji određuju kvalitet proizvoda i do promene gustine ćelija [45]. U cilju rasta stepena ekspanzije polimernih pena, raznim tehnološkim metodama se uvećava indeks tečljivosti, kao što je regulisanje temperature [46-47], dodavanja aditiva [48-50], mešanja polimera [51], dodavanje dugih razgranatih polimernih lanaca [47], podvrgavanje deformaciji istezanja [52-54], dodavanje sredstava za kristalizaciju [55, 56] i umrežavanje [6, 57, 58].



Slika 8. Istezanje zidova mehurova [45]

Na penjenje polimera i indeks tečenja bitno utiče porast koncentracije SZE, jer se povećanjem koncentracije SZE uvećava slobodna zapremina polimera i mobilnost polimernih lanaca [59]. Reološka svojstva bitno utiču na penjenje polimera te je važno meriti viskoelastična svojstva polimera i na taj način obezbediti kvalitetnu kontrolu u procesa penjenja polimera.

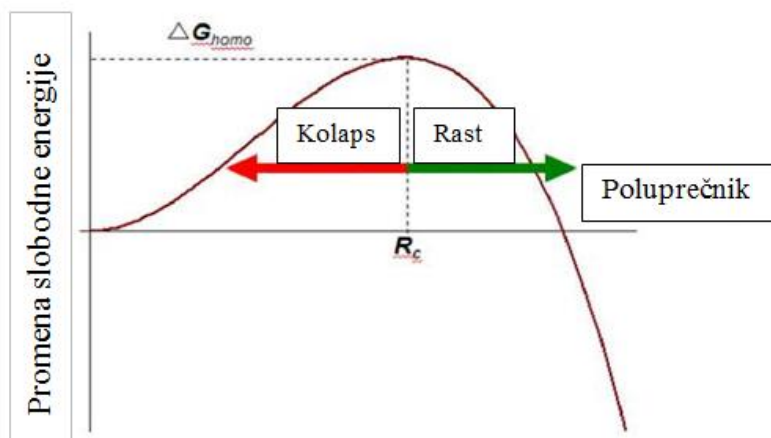
2.4.3. Rastvorljivost i difuznost gasova nastalih raspadom sredstva za ekspanziju

Proizvodnja polimernih pena u osnovi predstavlja pripremu jednofaznog rastvora polimer/SZE, posle čega sledi formiranje mehurova inicirano termodinamičkom nestabilnošću, a zatim stabilizacija strukture od nastalih mehurova [60]. Rastvorljivost se definiše kao maksimalna količina gasa koja se može rastvoriti u polimeru pod datim pritiskom. Da bi došlo do iniciranja penjenja, pritisak u okruženju mora biti niži od pritiska rastvaranja. Zato su informacije o rastvorljivosti veoma važne za proces penjenja. Proces rasta ćelija mehurova u penastom materijalu određuje razlika pritisaka u ćelijama mehura i pritiska okoline, ali i sposobnost difuzije gasova nastalih raspadom sredstva za ekspanziju kroz ćelije pene [60]. Tako SZE sa malom difuzijom imaju preovlađujući uticaj pri formiraju pene sa velikim stepenom ekspanzije [61-62].

2.4.4. Nukleacija mehurova pene

U sistemu sastavljenom od gasa i polimera proces nukleacije može biti homogeni ili heterogeni. Nukleaciju izazva termodinamička nestabilnost pri čemu se stvaraju mali mehurovi (nukleusi) u jednofaznom sistemu polimer/SZE. Proces u kome se mehurovi formiraju u uniformnoj fazi nazivamo homogenom nukleacijom. Heterogena nukleacija je proces pri kome se mehurovi formiraju na površini čestica ili u šupljinama tj. između

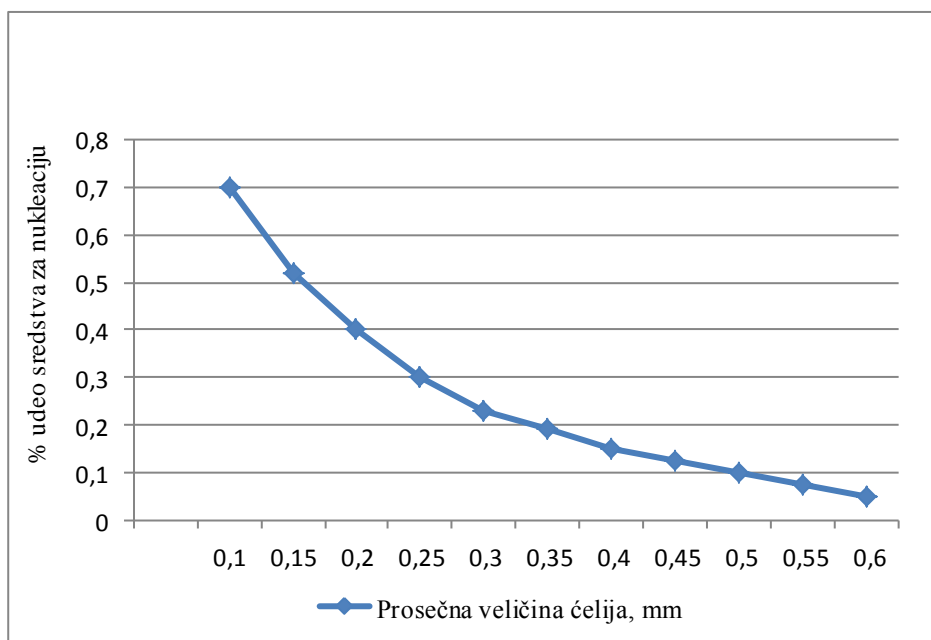
polimera i druge faze. U homogenoj nukleaciji neophodna je slobodna energija za kreiranje sigurne zapremine i obezbeđenje novih površina i to je ilustrovano na slici 9 [60].



Slika 9. Homogena nukleacija mehurova i slobodna energija [60]

Teorija homogene nukleacije se retko može primeniti za penjenje polimera, zato što su prisutne nečistoće u komercijalnim sirovinama. Uobičajeno je da se u procesu penjenja dodaju i agensi za nukleaciju, a ono što nije izreagovalo se smatra nečistoćama. Heterogena nukleacija je dominantna nad homogenom u slučajevima kad se primenjuje polimer pod standardnim uslovima penjenja [63]. Više autora [64–68] je istraživalo uticaj punila na proces nukleacije, a zajednički zaključak je da je potreba za gasom kod sistema u koje je dodato punilo znatno manja. Utvrđeno je da se deo gasa akumulira na graničnoj površini polimer-punilo i da to ima uticaj na početak rasta ćelija. G. Wypich [68] je ustanovio da prisustvo punila znatno smanjuje energiju aktivacije reakcije nukleacije, a to znači veću brzinu nukleacije i veći broj mehurića. U slučaju veće koncentracije punila, iznad zasićenja, prevagnuće heterogena nukleacija. U tom slučaju se smatra da postoje „džepovi“ nerastvorenog gasa na međupovršini punilo-polimer pogodni za nukleaciju. Tokom inicijalnog rasta ćelija uvećava se udeo sitnih ćelija. Zaključeno je da je inicijalni rast ćelija, kod punjenih sistema sa malom količinom gasa, izazvan „džepovima“ akumulisanog gasa. Uvođenjem gasa u polimernu smešu sa punilom daje bolje kontrolisanu, sitno ćelijsku penastu strukturu. Ako umesto uvođenja gasa u polimer koristimo hemijsko sredstvo za ekspanziju azodikarbonamid (ADC) za stvaranje gasne faze, nastaće finija sitno ćelijska struktura, kao posledica egzotermne reakcije raspada azodikarbonamida. Stvaraju se lokalna

„topla mesta” sa nižom viskoznošću i smanjenim površinskim naponom, što uvećava efikasnost nukleacije i formiranje ćelija manjih dimenzija. Kada se radi o hemijski sredstvima kao što je ADC i neki slični, treba biti jako oprezan u kontrolisanju procesne temperature zbog pravovremene aktivacije tih sredstava. Optimalan moment aktivacije ADC je neposredno pre faze penjenja. Prevremena aktivacija dovodi do gubitka efektivnosti ADC. U ovom slučaju polimerna smeša nije dovoljno omekšala, ima visoku viskoznost i jednostavno nije u stanju da apsorbuje gasnu fazu. Zakasnela aktivacija je takođe ne efektivna, iz razloga prevelikog „curenja” gasa iz polimerne smeše suviše niske viskoznosti. Neki autori [69-70] su izučavali zavisnost broja i veličine ćelija od koncentracije sredstva za nukleaciju. Došli su do zaključka da je rast već obrazovanog nukleusa slobodan i da se formiranjem mehurova smanjuje stepen prezasićenosti polimerne faze. Na taj način dolazi do uspostavljanja dinamičke ravnoteže. Vremenom se smanjuje brzina nukleacije zbog viskoelastičnih promena polimerne faze i promene kinetičkih i termodinamičkih parametara procesa. Na slici 10 [71] se može videti kako se prosečna veličina ćelija smanjuje sa uvećanjem koncentracije sredstava za nukleaciju.



Slika 10. Zavisnost prosečne veličine ćelija od količine sredstva za nukleaciju [71]

Mnogi autori [69-70] su se bavili faktorima koji utiču na rast i stabilnost mehurova u tečnoj peni. Tako se tvrdi da tečnost mora da poveća slobodnu energiju sistema kako bi rastvorila

određenu količinu gasa u jedinici zapremine, jednačina 1:

$$\Delta F = \gamma A \quad \text{jednačina 1}$$

ovde je: ΔF – slobodna energija sistema, γ – površinski napon, A – ukupna dodirna površina. Dodavanjem surfaktanata (površinski aktivne materije) ili dovođenjem toplote, smanjuje se površinski napon. U tim uslovima raste slobodna energija zajedno sa smanjenjem rastvorljivosti gasa, a sve to prouzrokuje stvaranje fine ćelijske strukture koja odgovara velikoj dodirnoj površini A . Po klasičnoj teoriji i po Rayleigh-ovom principu [70] pritisak u sfernom mehurju je veći od pritiska u okolnoj tečnosti za vrednost Δp :

$$P_{\text{gasa u ćelijama}} - P_{\text{tečnosti}} = \Delta p \geq 2 \gamma / R \quad \text{jednačina 2}$$

ovde je: $P_{\text{gasa u ćelijama}}$ - pritisak u sfernom mehurju, $P_{\text{tečnosti}}$ - pritiska u okolnoj tečnosti, R – prečnik mehurića, γ – površinski napon [dyn/s]

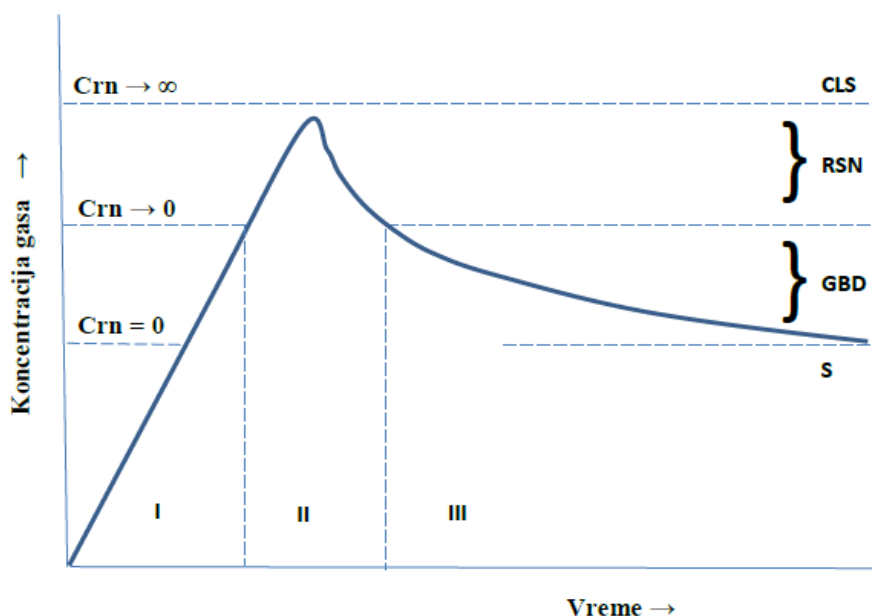
Iz uspostavljene jednačine jasno proizilazi da je pritisak gasa veći u manjim mehurićima i obrnuto. Proces rasta mehurića prestaje onog momenta kad se obe strane jednačine izjednače. U slučaju postojanja 2 mehurića različitih prečnika R_1 i R_2 postavljena je sledeća jednačina:

$$\Delta p^2 = 2 \gamma ((1 / R_2) - (1/R_1)) \quad \text{jednačina 3}$$

ovde je $R_1 > R_2$

Iz jednačina 1-3 proizilazi da se, u tečnom sistemu, difuzija gasa odigrava iz manjih u veće mehurove. Na taj način nestaju mali, a rastu veći mehurovi. Dodavanjem surfaktanta (na primer silikon), smanjuje se γ , razlika pritiska Δp opada između mehurića različite veličine, a to vodi boljoj stabilnosti mehurova i manjoj prosečnoj veličini ćelija. Po Gibsovoj teoriji [69], površinska energija zavisi od tipa i veličine adsorbovanog rastvora. Gibsovom teorijom se objašnjava protivljenje povećanju slobodne površine na račun tanjenja ćelijskih membrana. To znači da protivljenje povećanju slobodne površine tj. tanjenju ćelijske membrane doprinosi stabilizaciji ćelije. Sa druge strane, tanjenje membrana doprinosi lakšem kidanju. Pri širenju tj. ekspanziji ćelijskih membrana, opada koncentracija surfaktanata u međuprostoru. Obnavljanje koncentracije surfaktanata [68], se objašnjava sa dva mehanizma. Prvi se zove „Marangoni efekt”, a bazira se na činjenici da površinsko tečenje „vuče” slojeve ispod. Gornji slojevi mogu teći uz male površinske napone, pa do uspostavljanja određene debljine filma. Drugi mehanizam poznat pod nazivom „Gibsonov efekt” opisuje nadoknađivanje nedostatka surfaktanata difuzijom iz unutrašnjosti čime se smanjuje površinski napon na potreban nivo. Optimalna vrednost difuzije i koncentracije surfaktanata su neophodni za stabilnost pene. Pored toga na stabilnost pene direktno utiče temperatura.

Rastom temperature, smanjuje se površinski napon i viskoznost, a to uzrokuje tanjenje ćelijskih zidova (rebara) što se lako se završava njihovim kidanjem. Naredni faktor koji utiče na stabilnost ćelijske strukture je isušivanje ćelijskih zidova kapilarnim delovanjem i gravitacijom. Ovaj poslednji faktor može biti usporen rastom viskoznosti, a posebno na površini filma. Za dobijanje stabilne pene sa velikom zapreminom, neophodna je ravnoteža između viskoznosti i razvijanja gasa. Različitim faktorima može se kontrolisati pomenuta ravnoteža, a to su surfaktanti, sredstvaza nukleaciju, temperatura reakcije i odgovarajuće sredstvo za ekspanziju. Neadekvatna primena pomenutih faktora može, u praksi, dovesti do problema pri formiranju pena. Na primer, uz veliku viskoznost sistema neće se razviti potrebna količina gasa, a u suprotnom uz malu viskoznost, lako dolazi do kolapsa ćelijske strukture. Početak obrazovanja polimerne pene omogućen je izdvajanjem gasa u obliku mehurova. Prezasićenje nastaje zbog termodinamičkih i kinetičkih poteškoća. Tada je koncentracija rastvorenog gasa u tečnoj polimernoj fazi veća od ravnotežne, za datu temperaturu i pritisak. Stepent prezasićenja polimernog rastopa i rastvora je veoma velik u idealno čistim uslovima.



Slika 11. Odnos između promene koncentracije rastvorenog gasa u polimeru i nukleacije i rasta ćelija u peni (Crn-stepen nukleacije, CLS-kritična granica presićenja, RSN-zona nukleacije, GBD-rast difuzijom, S-zasićenje) [71]

Na slici 11 [71] prikazana je vremensku zavisnost koncentracije gasa u rastopu ili rastvoru. Mogu se uočiti tri vremenska intervala. U prvom intervalu se naglo uvećava koncentracija gasa. Uvećanjem temperature rastopa ili rastvora koji sadrže sredstvo za ekspanziju dobije se stanje presićeno gasom. U tim uslovima počinje proces „samonukleacije“. Tokom drugog intervala se odvija proces nukleacije sve dotle dok se koncentracija gasa kreće u opsegu ove zone. Pri dostizanju dovoljne koncentracije gasa, prestaje formiranje mehurova i počinje pad koncentracije gasa njegovom difuzijom u već postojeće mehurove (treća zona). U momentu nestanka gasa u rastopu ili rastvoru nastaviće se rast mehurova, ali sada difuzijom gasa iz malih u veće mehurove ili usled termičke ekspanzije gasa u mehurovima.

2.4.5. Rast ćelija u penama

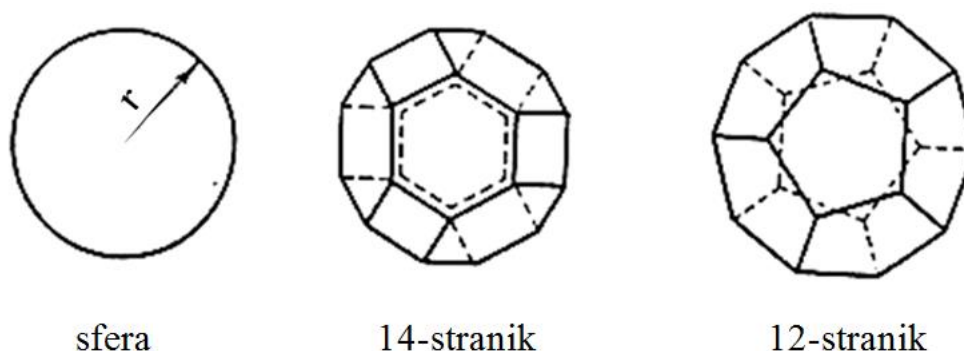
Jednom aktivirane ćelije kontinualno rastu dok se ne stabilišu u čvrste ćelijske zidove ili dožive kolaps (koalescencija). Rast ćelija je veoma važna faza u procesu penjenja koja određuje morfologiju pene i površinski kvalitet penastog proizvoda. Rast ćelija je dinamičan proces kojim upravlja razlika pritiska između ćelija i okruženja sa difuzijom SZE ka unutrašnjosti ćelija. Ovaj proces je veoma komplikovan sa mnogo promenljivih koje utiču na njega, uključujući viskoznost polimera, koncentraciju gasa, temperaturu i količinu sredstva za nukleaciju. Nadalje, u toku rasta ćelije, koncentracija gasa opada što rezultira promenom difuznosti gasa i uvećanjem viskoznost polimerne matrice. Sve ovo dovodi to toga da je teško ustanoviti model rasta ćelija i dobro opisati sam proces penjenja polimera. Budući da svojstva penastih materijala direktno zavise od oblika i strukture ćelija, neophodno je, biti u stanju, predvideti i kontrolisati veličinu ćelija tokom rasta mehura. Istraživanje rasta i kolapsa mehura u fluidima započeto je još 1910-te godine. U početnom periodu, model se fokusirao na rast pojedinačnog mehura unutar neograničenog okolnog fluida sa neograničenom količinom gasa, što uzrokuje veliko odstupanje od realnih procesa penjenja [72]. Amon i ostali su postavili ćelijski model izučavajući difuziono-indukovani rast gasnog mehura okruženog tankim filmom njutnovske tečnosti kako bi simulirali slučaj kada veliki broj mehurova raste u neposrednoj blizini prilikom penjenja [38, 39]. Arefmanesh i ostali [40], Ramesh [41], i Venerus i ostali [42, 43], razvijali su model za rast mehurova u viskoelastičnom, Maxwell-ovom rastopu povezujući ga sa transferom mase. Sharfi, Joshi i ostali na Texas A&M University modelovali su istovremeno proces nukleacije i rast

mehurova za polimernu penu ekspanovanu u neograničenom prostoru [73, 74]. Ramesh i ostali su razvili ne-izotermni model i ispitali uticaj koncentracije sredstva za ekspanziju na viskoznost polimera i difuziju gasa kroz termoplastičnu penu dobijenu ekstruzijom, pri čemu su pokušali da se približe realnom procesu računajući gubitak gasa u atmosferu [75, 76]. Taki i ostali [77], Guo i ostali [78] su razvili model koji je obuhvatao i procese nukleacije i rast mehurova u peni. Leung i ostali su izučavali sistem polistiren/ugljen dioksid baziran na konstantnoj difuznosti i izotermnom ćelijskom modelu i napravili projekciju početnog perioda rasta mehurova [79].

2.5. Morfologija ekspanovanih polimernih proizvoda

Razvijena su dva pravca proučavanja ekspanovanih proizvoda [70]. Prvim se pokušavaju objasniti makroskopska svojstva polimernih pena polazeći od specifičnosti same morfologije, a na osnovu proučavanja geometrije ćelija. Drugi pristup pokušava objasniti morfologiju pena preko hemijske građe polimerne osnove, komponenata formulacija i metoda dobijanja ekspanovanih proizvoda. Ovaj, drugi pristup je uslovno nazvan „fizičko-hemijski“. Ćelija, kao osnovna gradivna jedinica polimernih pena, je predstavljena manjom ili većom šupljinom, pravilnijeg ili nepravilnijeg oblika i može biti u potpunosti ili delimično okružena zidovima, odnosno zatvorena ili otvorena. Efekt pokožice je česta pojava na ekspanovanim materijalima. To je relativno gušći ćelijski sloj na graničnim površinama materijala. Radi lakšeg razumevanja morfologije veštačkih pena, E. Šejdeger [28] je uveo termin „gasno strukturni element“ (GSE). Pod GSE se podrazumeva statistički model ćelija pene, zida i rebara date ćelije i stepen njene zatvorenosti. Idealni model različitih pakovanja lopti istog prečnika je najrasprostranjeniji model strukture ćelijskih sistema. Realni modeli su ipak drugačiji i nisu nikada idealno pravilni, a ćelije su različitog oblika i veličine. Zato pomenuti model ne može objasniti proces dobijanja i konačna svojstva ekspanovanih materijala. Treba znati i to, da ćelija ima stabilnu morfološku strukturu sve do momenta kada difuzija CO₂ i drugih gasova iz ćelije prevaziđe difuziju vazduha u ćeliju, u tom slučaju dolazi do pada pritiska u ćeliji i razaranja GSE. Pod pojmom „morfologija veštačkih pena“ podrazumevamo gustinu pene, broj otvorenih i zatvorenih ćelija, debljinu zidova ćelija kao i raspodelu ćelija po veličini, obliku i zapremini. Ćelije mogu biti zatvorene i otvorene. Stepentvorenosti i zatvorenosti direktno zavisi od sastava smeše i procesnih uslova prerade.

Gasovita faza u otvorenim ćelijama je vazduh, dok se u zatvorenim osim vazduha pojavljuju azot, vodonik, ugljendioksid i drugi materijali u zavisnosti od upotrebljenog sredstva za ekspanovanje. Zbog ovakve građe otvoreno porozni materijali su bolji zvučni izolatori, ali su okarakterisani kao slabiji elektro i toplotni izolatori, a takođe su manje otporni na vlagu i gasove. Konačno, izbor i moguće upotrebne vrednosti, upravo zavise od ćelijske strukture i stepena otvorenosti penastog polimernog materijala. Oblik ćelija se definiše kvantitativnim i kvalitativnim parametrima. Kvalitativna matematička analiza morfologije realnih polimernih pena razmatra različite oblike: monodisperzan krug, sferoid, kocku, šestougaonik, romboidni poliedar i sl. Na slici 12 [73] je prikazana geometrija idealnih tipova ćelija. Osnovni metod za ispitivanje strukture polimera je mikroskopski. Mikroskopijom je pokazano da većina zatvorenoćelijskih polimernih pena ima strukturu razvučenog dodekaedra. Količina polimera koji ističe iz zidova i formira rebra ćelija veća je kod termoreaktivnih nego kod termoplastičnih polimera i manja je za čvrste nego za elastične pene.

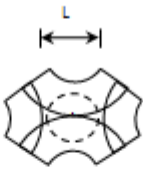

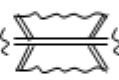





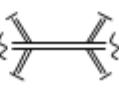



Slika 12. Geometrija idealnih tipova ćelija u penastom materijalu [73]

Najčešće se pokušava objasniti oblik ćelije sa oblikom nepravilnog poliedra. U proseku, radi se o petougaoniku sa 12 zidova i 30 uglova u 20 vertikalna. Ugao je podeljen na tri ćelije, pa ispada da svaka ćelija ima prosečno 10 uglova. Jasno je da se prostor ne može popuniti pravilnim dodekaedrima i da se moraju između pojaviti manje pravilni poliedri. Ovde razmatrani geometrijski parametri su isključivo vezani za istu familiju polimernih pena koje se dobijaju istom tehnikom. Raspodela po veličini ne zavisi od formulacije nego od tehnološkog postupka penjenja. Gustina polimerne pene kao i veličina pora podjednako

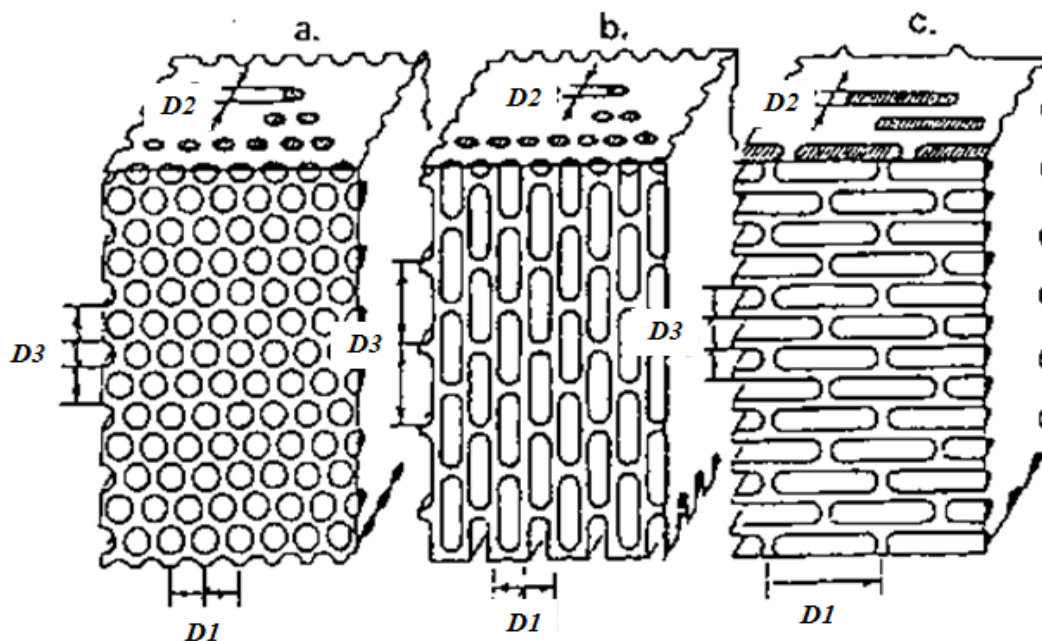
zavise od koncentracije sredstva za ekspanovanje. Po ASTM N414 mogući morfološki tipovi zidova i rebara ćelija prikazani u tabeli 3 [73].

Tabela 3. Šematski prikaz različitih tipova zidova i rebara ćelijske strukture [73]

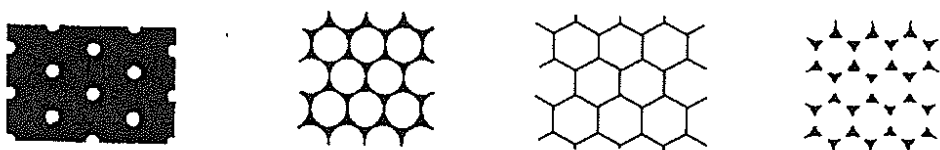
Tipovi ćelijske strukture	Bočni presek	Centralni presek
1. Izolovani monodisperzni krugovi		
2. Pravilni 12-stranik		
3. Razvučen 12-stranik		
4. Pravilan otvoreni 12-stranik		
5. 12-stranik minimalne površine		

Gasni mehurovi se šire, pri ekspanovanju, u pravcu minimalnih lokalnih napona. Tih pravaca može biti više i mogu biti pod raznim uglovima u odnosu na površinu. Kod većine realnih sistema, orijentacija ćelija se vrši u pravcu ekspanovanja tj. u pravcu najmanjih otpora. Usvojena su, inače tri makrostrukturalna modela za razmatranje realnih polimernih pena (slika 13) [73]:

1. makrostruktura izotropne sredine u kojoj ćelije imaju oblik blizak sfernom (slika 13 a),
2. makrostruktura transferzalno-izotropne sredine u kojoj ćelije imaju oblik elipsoida, pri čemu je orijentacija ćelija paralelna pravcu ekspanovanja (slika 13 b),
3. makrostruktura ortotropne sredine u kojoj je pravac orijentacije ćelija normalan na pravac ekspanovanja (slika 13 c).



Slika 13. Prikaz idealnih tipova makrostrukture polimernih pena (a. izotropna ($D1 = D2 = D3$); b. transferzalno-izotropna ($D1 = D2 \neq D3$); c. ortotropna ($D1 > D2 > D3$)) [73]



Slika 14. Promene u strukturi pene, koja se sastoji iz mehurova pravilnih oblika, pri rastu zapreminskog udela gasa [70]

Na slici 14 [70] je prikazan dvodimenzioni model promene pene koji se dešava pri rastu mehurova gasa. Osnovni zahtev modela je da su sve ćelije istog oblika i veličine. Padom gustine pene, ćelije dolaze u kontakt pri čemu se formira zatvoreno ćelijska struktura. Daljim rastom mehurova gasa, ćelije pucaju, a tečnost se sliva u uglove ćelija, a time se stvara otvoreno ćelijska struktura. Faza koja sledi je kolaps svih ćelija i vraćanje sistema u tečno stanje. Metodom skenirajuće mikroskopske analize (SEM) utvrđena su dva osnovna tipa rasta gasnih mehurova i formiranje ćelija [73]. Kod prvog, pri rastu gasnog mehura uglavnom u viskoznom termoplastičnom rastopu, tanjenje ćelijskih zidova ide sporo, a otvrdnjavanje stabilizuje zatvoreno ćelijsku strukturu pene. U ovom slušaju, stranice nisu jednake debljine i sadrže više polimera nego uglovi. Postoji mogućnost, kod poliolefina, da se umrežavanje izvrši pre ekspanovanja [73]. Na taj način se dobijaju stabilnije ćelije. U drugom slučaju

(slika 13 b), gde pena raste za vreme dok je oslonjena na površinu, ćelije su anizotropnog oblika sa većom visinom nego prečnikom a zapreminski udeo gasa je najčešće povezan sa procesnom gustinom pena [73]. U praksi je veoma korisno, da se kod zatvoreno ćelijskih pena, poznaju zapreminski udeli polimera u zidovima i uglovima ćelija. Ovo je bitno zbog toga što mehaničke karakteristike polimerne pene zavise od poprečnog preseka uglova i debljine zida ćelije. Pri morfološkim razmatranjima i samom procesu penjenja, veoma je važno znati da je zatvoreno ćelijskoj struktura generalno tvrđa i da pogoduje termičkoj izolaciji. Za to vreme, otvoreno ćelijska struktura je fleksibilnija i pogodnija za izradu predmeta od kojih se očekuje dobra izolacija zvuka.

2.6. Sastav polimernih smeša za proizvodnju pena

Polimerne smeše se najčešće sastoje od polimera (osnovni gradivni materijal), plastifikatora (materijal za omekšavanje polimera koji obezbeđuje fleksibilnost i osnovne upotrebne vrednosti), punila (materijal zaslužan za dobra mehanička svojstva i ekonomičnost), sistema: sredstvo za ekspanziju (SZE)-kiker zaslužnog za ekspanovanje polimernih smeša na nižim temperaturama od onih koje se postižu raspadom čistog SZE i raznih dodataka koji mogu da olakšaju proces proizvodnje i prerade i poboljšaju konačna svojstva proizvoda kao što su: ekstenderi, stabilizatori, regulatori viskoznosti, lubrikanti, modifikatori žilavosti, antipireni, pigmenti, dispergatori, okvašivači, antistatici i sl.

2.6.1. Sredstva za ekspanziju (SZE)

Sredstva za ekspanziju su aditivi za plastične mase, koji se koriste za dobijanje penastih polimera. Ova jedinjenja na određenim temperaturama lako isparavaju ili dolazi do njihove razgradnje, pri čemu nastaju velike količine gasova ili para koje formiraju ćelijsku strukturu u polimernoj matrici. Najveći broj penastih polimernih materijala se dobija disperzijom gasne faze kroz polimernu matricu, a sredstvo za ekspanziju (SZE) je supstanca koja je odgovorna za stvaranje ćelijske strukture [80]. Prema mehanizmu formiranja penaste strukture sredstva za ekspanziju se dele u dve grupe:

- fizičko sredstvo za ekspanziju,
- hemijsko sredstvo za ekspanziju.

Fizička sredstva za ekspanziju su lako isparljive tečnosti ili komprimovani gasovi (azot, ugljendioksid, vazduh), tečnosti sa niskim temperaturama ključanja (ugljovodonici od 5 do 7 ugljenikovih atoma) i halogenovani alifatski hidrokarbonati (1 do 4 ugljenikovih atoma) [80]. Važno je pravilno odabrati fizičko sredstvo za ekspanziju, uzimajući u obzir faktore zdravlja i zaštite životne sredine, a naročito globalno zagrevanje i brigu za ozonski omotač. Danas se najčešće koriste gasovi kao što su CO₂ i N₂, zbog niske cene, ekološke podnošljivosti, relativno blagih uslova pri procesu ekspanzovanja (umereni pritisci i temperature). Rastvorljivost N₂ u većini polimera je niža nego CO₂, što znači da je potreban veći pritisak za proces penjenja sa N₂ pri sličnim uslovima. Difuznost u većini polimera im je slična, pa se zbog toga široko primenjuju u proizvodnji fino ćelijskih i mikroćelijskih pena [4, 36, 81-83].

Hemijska sredstva za ekspanziju stvaraju gas kao rezultat hemijske reakcije pri procesu prerade u određenom temperaturnom intervalu. Gas koji se stvara uglavnom se sastoji od N₂ i CO₂. To su čvrste ili tečne supstance, a po prirodi mogu biti organskog i neorganskog porekla. Sredstva za ekspanziju, mogu biti egzotermna ili endotermna. Egzotermno SZE oslobađa toplotu pri razgradnji pri kojoj se uglavnom stvara N₂, a endotermno SZE apsorbuju toplotu pri razgradnji pri čemu je CO₂ osnovni stvoreni gas. Veoma je bitno odabrati odgovarajuće hemijsko sredstvo za ekspanziju polimera. Generalno, postoje dva kritična parametra za izbor. Jedan je da je temperatura razgradnje bliska procesnoj temperaturi. Ako je temperatura razgradnje visoka, indeks tečljivosti polimera je nizak na temperaturi ekspanzovanja, pa sistem nije dovoljno stabilan da održi strukturu mehurova ili da spreči spajanje ćelija (kolaps/koalescencija). Ako je temperatura razgradnje suviše niska, viskoznost polimera je suviše visoka na toj temperaturi, a to ograničava ekspanzovanje pene. Drugi parametar za izbor je otpornost hemijskog SZE prema razgradnji i kompatibilnost stvorenog gasa sa polimerom i procesnim sistemom [80]. Osnovni zahtevi koji se očekuju od sredstva za ekspanziju su [84]:

- temperatura raspada sredstva za ekspanziju treba da odgovara uslovima prerade polimera,
- izdvajanje gasa treba da bude u uskom temperaturnom intervalu, kako bi se proces lakše kontrolisao,
- raspadanje ne treba da bude autokatalitičko da ne bi došlo do pregrevanja i razlaganje polimerne matrice,

- gas koji se izdvaja treba da je inertan kako ne bi došlo do reakcije sa polimerom ili opremom,
- gas koji se izdvaja treba da bude kompatibilan sa rastopom polimera kako bi došlo do stvaranja jednofazne strukture,
- ni sredstva za ekspanziju, ni produkti njegovog raspada ne smeju biti toksični,
- produkti raspada ne smeju migrirati ili menjati boju proizvoda,
- sredstvo za ekspanziju treba da ima visok gasni broj i da je ekonomski efikasno.

Faktori na koje treba obratiti pažnju pri izboru sredstva za ekspanziju su [85]:

- vrsta polimera i aditiva koji se koriste
- proces prerade (ekstruzija, brizganje, kalandriranje, premazivanje i sl.),
- željena gustina finalnog proizvoda i struktura ćelija,
- procesni uslovi (temperatura, odnos vremena i temperature, viskoznost),
- boja proizvoda,
- toksičnosti, naročito ako postoji kontakt sa hranom,
- forma sirovine (prah ili masterbač),
- da li dolazi do inhibiranja,
- odvajanje smeše i proizvoda od metalnih površina procesne opreme,
- vrsta procesa (egzoterman ili endoterman),
- cena.

Pri odabiru sredstva za ekspanziju potrebno je obratiti pažnju i na [85]:

- olakšano manipulisanje proizvodom (manja masa u odnosu na proizvode koji nisu penasti),
- uvećanje komfora (formiranje penaste strukture koja daje prijatniji osećaj pri dodiru u odnosu na proizvode koji nisu penasti),
- unapređenje procesa (skraćanje vremena),
- unapređenje kvaliteta (eliminacija površinskih nesavršenosti),
- poboljšanje izgleda (obezbeđuje se teksturiran dizajn: na primer PVC podne i zidne obloge).

Koliko je temperatura raspada važna govori činjenica da od nje direktno zavisi porozna struktura. Otvoreno ćelijska struktura će se dobiti u slučaju da se raspad SZE dešava pre želiranja a zatvoreno ćelijska struktura u slučaju raspadanja SZE tokom ili nakon želiranja. Prebrza razgradnja SZE i naglo oslobađanje gasa može dovesti do cepanja ćelija i

neujednačene strukture ćelija. Povećanjem koncentracije SZE smanjuje se gustina proizvoda, ali samo do određenog nivoa kada ćelijska struktura postaje nepravilna, a gustina se više ne smanjuje. U tabeli 4 su navedena svojstva komercijalno najznačajnijih hemijskih sredstava za ekspanziju: temperatura raspada, gasni prinos (količina izdvojenog gasa u ml za 1 min od 1g supstance), vrsta gasa koji se oslobađa, kao i tip reakcije raspada.

Tabela 4. Svojstva komercijalno najznačajnijih hemijskih sredstava za ekspanziju

Hemijsko sredstvo za ekspanziju	Temperatura raspada (°C)	Gasni prinos (ml/g)	Oslobodeni gasovi	Tip reakcije
ADC (Azodikarbonamid)	200 - 220	oko 220	N ₂ , CO, NH ₃ , CO ₂	Egzotermna
THS (Toluensulfonilhidrazid)	100 - 130	oko 120	N ₂ , H ₂ O	Egzotermna
OBSH (oksisbenzensulfonilhidrazid)	140 - 165	oko 125	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O	Egzotermna
5-PT (5-feniltetrazol)	240 - 250	oko 200	N ₂	Egzotermna
SBC (Soda bikarbona)	140 - 200	oko 165	CO ₂ , H ₂ O	Endotermna

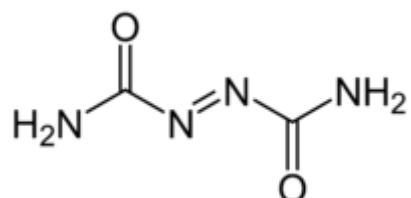
Hemijska sredstva za ekspanziju smanjuju gustinu do granice od oko 0,2 g/cm³. Za dalje smanjenje gustine neophodni su „kikeri“ (aktivatori). To su hemikalije koje snižavaju temperaturu raspada i ubrzavaju razgradnju. Radi se uglavnom o trobaznom olovoftalatu, dvobaznom olovofosfitu, cinkoksidu, urei i aminima.

2.6.1.1. Azodikarbonamid (Azobisformamid ili Diazendikarboksiamid)

Organska azotna jedinjenja, kao komercijalna sredstva za penjenje, su stabilna pri standardnim procesnim uslovima, a izdvajanje gasa se lako kontroliše u odgovarajućem temperaturnom intervalu raspadanja. Sam azot je inertan gas, bez mirisa i netoksičan, a njegovo jedinjenje azodikarbonamid (ADC) je najpoznatije i najviše upotrebljavano komercijalno hemijsko sredstvo za ekspanziju. To je svetlo žućkast prah sa gasnim brojem od oko 220 ml/g, i spada u grupu veoma ekonomičnih sredstava za ekspanziju.

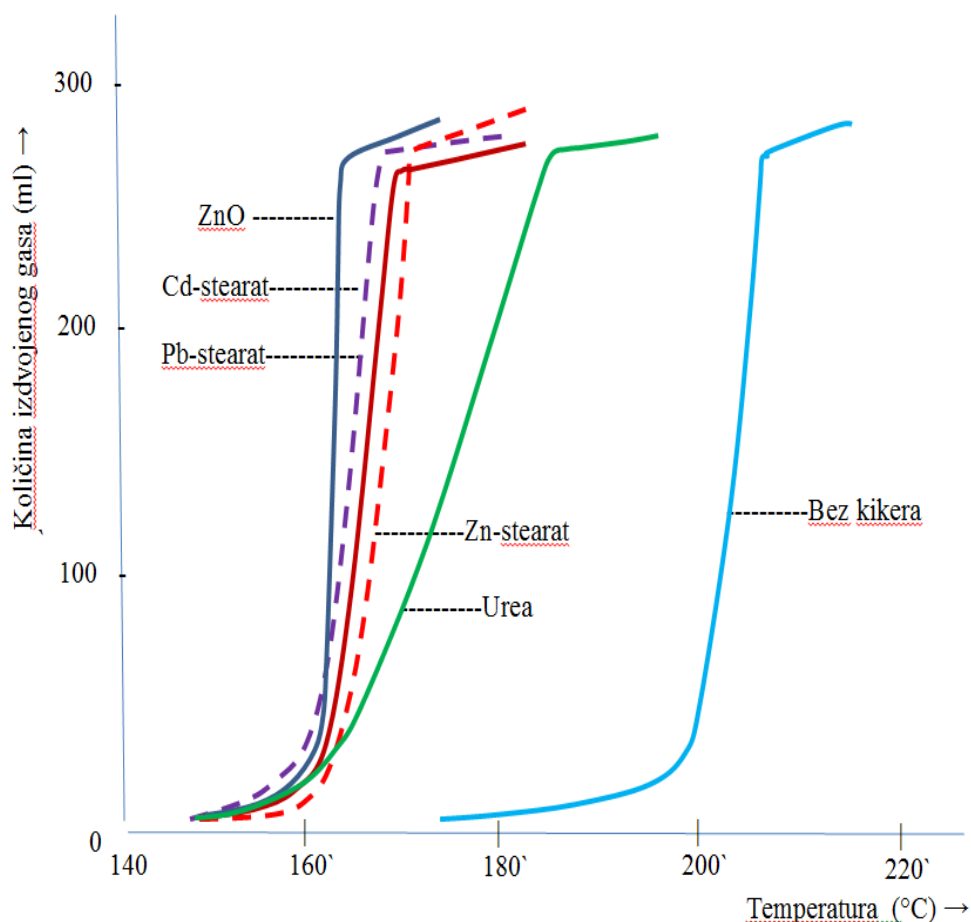
Karakteristike ADC:

- molekulska formula: $C_2H_4N_4O_2$,
- molekulska masa: $116,08 \text{ g mol}^{-1}$,
- strukturna formula:



- gustina: $1,6 \text{ g/cm}^3$,
- temperatura raspada: oko $210 \text{ }^\circ\text{C}$,
- početak raspada u dioktilaftalatu (DOP): oko $190 \text{ }^\circ\text{C}$,
- teoretski gasni broj: $193 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- efektivni gasni broj: $220 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- specifični toplotni kapacitet: $1,09 \text{ KJ/kg K}$,
- toplota sagorevanja: $908,8 \text{ KJ/mol}$,
- toplota razgradnje: $41,8 \text{ KJ/mol}$.

ADC je čvrsta, praškasta supstanca, žute boje koja se rastvara u dimetilsulfoksidu i dimetilformamidu, a nerastvorna je u drugim rastvaračima i vodi. Ostaci raspada ADC su bez mirisa, nisu toksični i ne menjaju boju proizvoda. Pravilnim izborom recepture i dodatkom kikera temperatura raspada ADC može da se snizi. Krive raspadanja ADC u kombinaciji sa različitim kikerima su prikazane na slici 15 [70]. Na slici se jasno uočava uticaj različitih kikera na proces raspada ADC. Merenja su rađena praćenjem količine izdvojenog gasa pri brzini zagrevanja od $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, počevši od $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Pripremljene su smeše od 1 g ADC (UNIFOAM AZ H), 0,1 g kikera i 20 ml dioktilftalata. Na osnovu dobijenih krivih zaključeno je da se temperatura raspada ADC snižava dodatkom raznih kikera (aktivatora) kao što su Pb-stearat, Cd-stearat, Zn-stearat, urea i ZnO. Najveći sniženje maksimalne brzine raspadanja je dobijeno kada se kao kiker koristi ZnO, slika 15 [70].



Slika 15. Uticaj različitih kikera (aktivatora) na temperaturu i brzinu raspada ADC predstavljen praćenjem količine oslobođenog gasa [70]

U tabeli 5 je dat prikaz različitih kikera (aktivatora) i inhibitora kao i njihov uticaj na brzinu i temperaturu raspada.

Tabela 5. Temperature i brzine raspada ADC u prisustvu aktivatora i inhibitora [70]

SUPSTANCA:	TEMPERATURA RASPADA (°C)	BRZINA RASPADA
KIKERI		
Urea	150	Sporo
4,4'-oksibisbenzensulfonilhidrazid (OBSH)	150	Sporo
Monohidroksi trobazni olovosulfat	160	Brzo
Cinkkarbonat	160	Brzo
Olovostearat	162	Brzo
Dvobazni olovofosfit	165	Brzo
Cinkksid	165	Brzo
Kadmijumstearat	165	Brzo
Žuti hrom	165	Brzo
Crna kreda	165	Brzo
Cinkstearat	168	Brzo
Aluminijumstearat	193	Sporo
Barijumstearat	195	Sporo
Kalcijumstearat	195	Sporo
Titandioksid	195	Sporo
Dibutiltinmaleat	197	Brzo
Kalcijumkarbonat	197	Sporo
INHIBITORI		
Anhidrid trimelitne kiseline	200	Inhibirano penjenje
Anhidrid maleinske kiseline	200	Inhibirano penjenje
Benzotriazol	200	Inhibirano penjenje

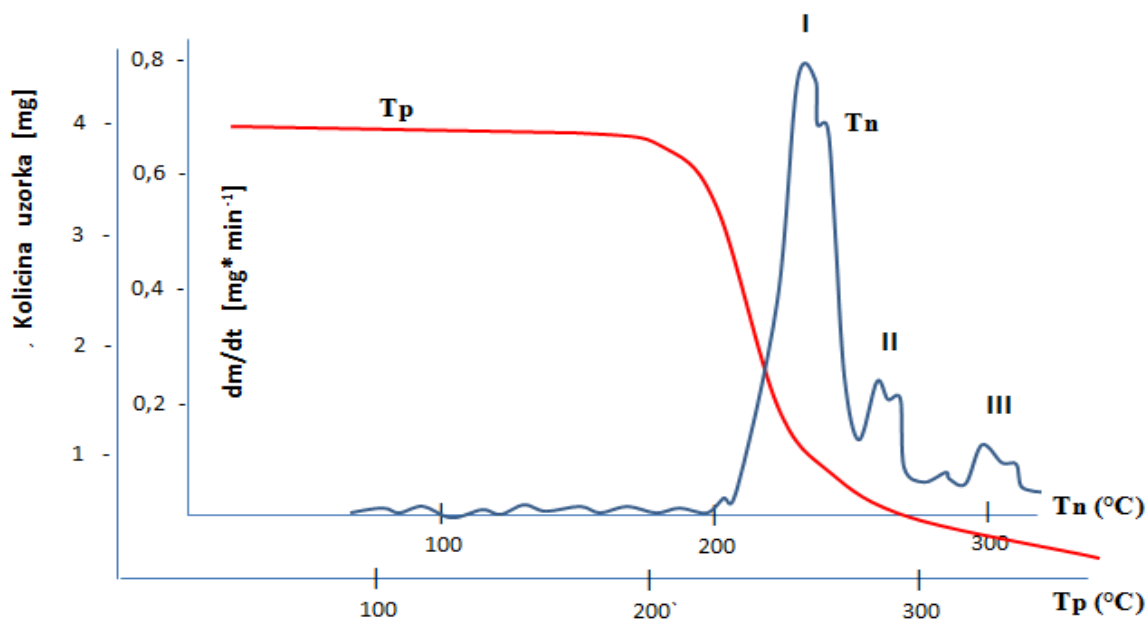
Produkti raspada azodikarbonamida

Najznačajniji uticaj na dobijanje, rast i stabilizaciju penastih materijala ima proces raspada azodikarbonamida (ADC). Produkti raspada ADC su: 32 % gas, 41 % čvrsto stanje i 27 % sublimat. Gasoviti deo se sastoji od: 65 % azota, 31 % ugljenmonoksida, 3 % azota, a preostalih 1 % su ostali gasovi. Čvrsti produkti raspada su: 57 % urazol, 38 % cijanurska kiselina, 3% hidroazodikarbonamid i 2 % ciamelid [86].

Teorija raspada ADC [86, 87] pretpostavlja dva načina na koja se može ADC raspasti:

- $H_2N-OC-N=N-CO-NH_2 \rightarrow N_2 + CO + H_2N-CO-NH_2 \rightarrow N_2 + CO + HNCO + HN_3$
- $2 H_2N-OC-N=N-CO-NH_2 \rightarrow H_2N-OC-NH-NH-CO-NH_2 + N_2 + 2 HNCO$

Nastali hidrazodikarbonamid ($\text{H}_2\text{N-OC-NH-NH-CO-NH}_2$) je početni produkt za urazol ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$), pri čemu se formiraju međuprodukti ciamelid i cijanurska kiselina. Raspad ADC u prisustvu ZnO se može posmatrati kao trostepeni proces [88]. U prvom stepenu kao gasni produkti raspada nastaju N_2 , CO i HNCO, a kao ostatak se javlja biurea u obliku belih kristala; u drugom stepenu su gasni produkti raspada NH_3 i HNCO; u trećem stepenu raspada kao gasni produkti nastaju NH_3 i CO_2 , a urazol je prisutan kao čvrsti ostatak. Prvi stepen raspada ADC se odvija na nižim temperaturama, a drugi i treći se mogu odvijati samo uz učešće ZnO koji se koristi kao „kiker” odnosno sredstvo koje ubrzava raspad azodikarbonamida. Eksperimentalna potvrda je urađena termogravimetrijskom (TG) analizom [89]. Merenja su rađena zagrevanjem uzorka u intervalu od 60 do 350 °C sa brzinom zagrevanja od 5 °C/min u atmosferi azota. Praćen je gubitak mase uzorka u zavisnosti od temperature. Na osnovu dobijene diferencijalne TG krive zaključeno je da se raspad ADC odvijao u tri stepena, slika 16 [89].

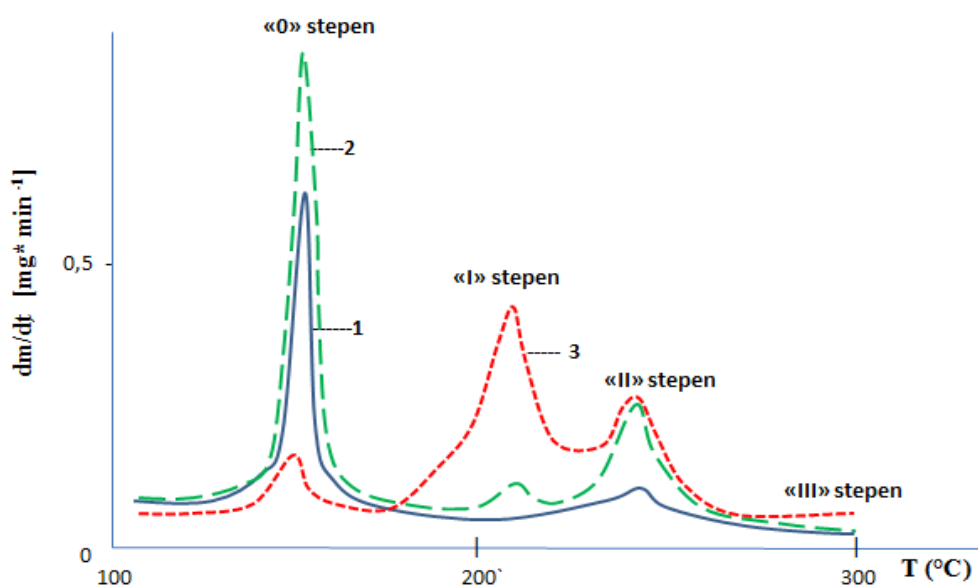


Slika 16. Termogravimetrijska kriva raspada čistog ADC (uzorak 5 mg, brzina zagrevanja 5 °C/min); T_n -integralna kriva, T_p -diferencijalna kriva [89]

Gubitak mase u prvom stepenu iznosi oko 65%, a u drugom oko 10%. Na osnovu termogravimetrijske analize zaključeno je da dominantan uticaj na reakciju raspada ima prvi

stepen raspada. Izračunata je kinetika reakcije raspada ADC, reakcija je prvog reda, a energija aktivacije ima vrednost od $2,8 \cdot 10^5$ J/mol [89].

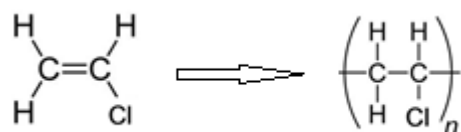
Raspad ADC uz učešće aktivatora (kikeri) je složeniji proces. Na diferencijalnoj termogravimetrijskoj krivoj (slika 17) se uočava još jedan stepen reakcije raspada koji se javlja na nižoj temperaturi u odnosu na faze karakteristične za raspad čistog ADC. Uvećanjem količine kikera uvećava se površina ovog pika, dok se površina „I” pika smanjuje, kao što se vidi na slici 17, a samim tim menja se i kinetika reakcije raspada [89].



Slika 17. Derivacione krive raspada smeše ADC i kikera Mark-620 (1–50%, 2–30%, 3–10% kikera u smeši). Brzina zagrevanja je 5 °C/min, a težina smese 2 mg [89]

2.6.2. Polivinilhlorid (PVC)

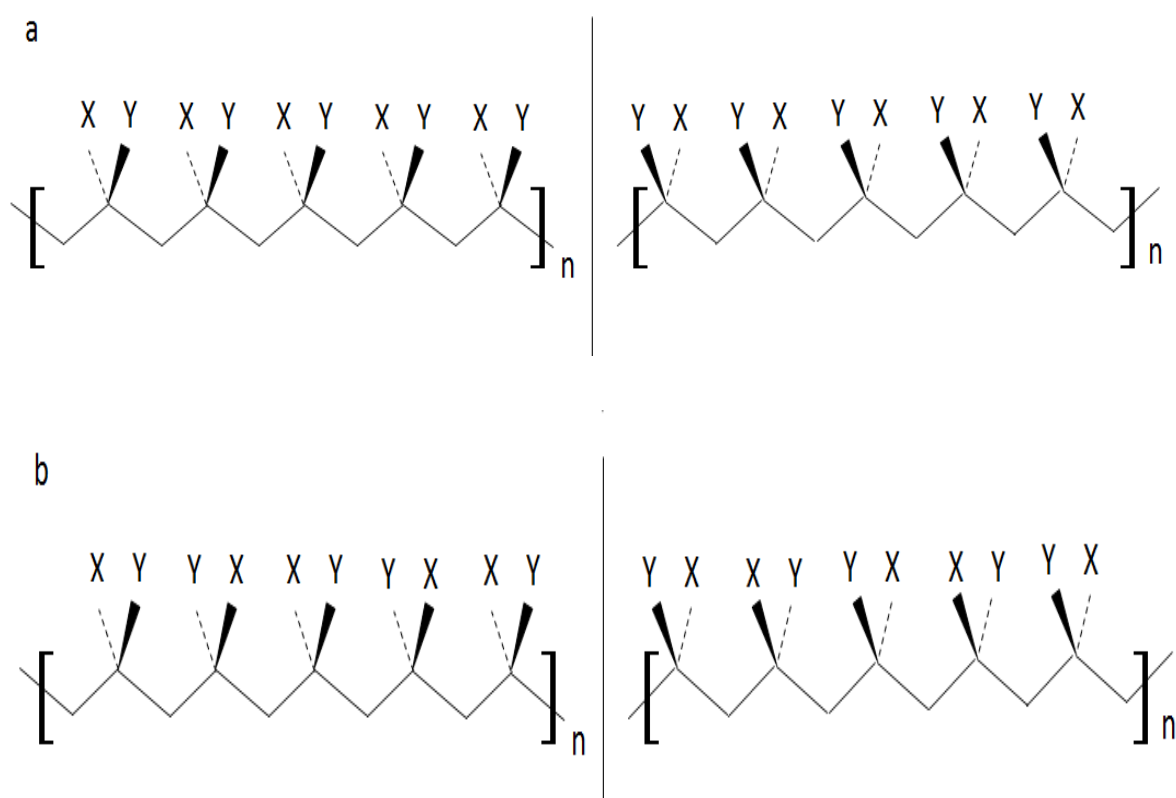
Niska cena PVC-a, dugotrajnost i laka preradivost, čine ga materijalom koji ima veliku primenu u oblastima kao što su: elektronska industrija, zdravstvena zaštita, transport, tekstilna industrija i građevinarstvo. Naročit porast u proizvodnji se javio kao posledica primene u građevinskoj industriji (od PVC se izrađuju cevi, stolarija, podovi, izolacija i drugo). Polivinilhlorid nastaje polimerizacijom vinilhlorid monomera (VCM):



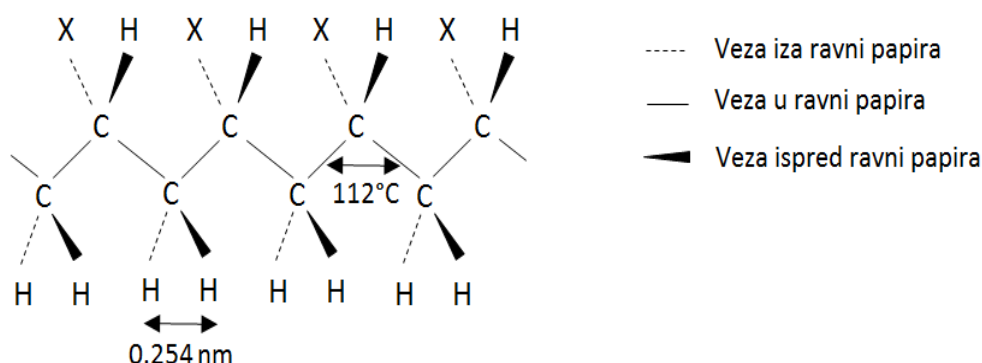
Poznato je da svojstva PVC-a u velikoj meri zavise od metode polimerizacije vinilhlorid monomera, pa se u svrhu dobijanja polimera željenih svojstava, PVC danas proizvodi različitim postupcima polimerizacije. Najzastupljeniji je postupak polimerizacije u suspenziji. Od metoda polimerizacije zavise: morfološke karakteristike PVC praha, sposobnost upijanja tečnog omekšivača, preradljivost raznim postupcima prerade, struktura polimernih lanaca, mehanička i toplotna svojstva.

Polivinilhlorid je termoplastični polimer koji se zahvaljujući dobrim mehaničkim svojstvima svrstava u konstrukcione materijale. Dobra elektro izolaciona svojstva daju mu mogućnost široke primene u elektrotehnici. Danas je, pravilnim izborom postupka polimerizacije, moguće unapred projektovati i dobiti željena svojstva PVC-a. Postupak dobijanja PVC-a utiče na strukturu polimernih lanaca kao i na mehanička i termička svojstva. Morfološke karakteristike PVC praha su direktna posledica polimerizacionog metoda, a u skladu sa tim i upijanje plastifikatora i preradljivost različitim metodama (premazivanje, kalandriranje, ekstruzija, injekciono brizganje). Najvažnija svojstva PVC-a su mehanička i toplotna. Ova svojstva zavise od molekulske mase koja se indirektno izražava preko K-vrednosti, kao i od korišćenih aditiva u postupku polimerizacije. Struktura PVC-a se takođe ne sme zanemariti kad govorimo o uticaju na krajnja svojstva PVC proizvoda. PVC je pretežno amorfni polimer, a makromolekul ima lančanu, razgranatu strukturu sa stepenom kristalnosti do 10%. Pretežno amorfna strukturu PVC-a je posledica ataktne i delimično sindiotaktne strukture. Prisustvo atoma hlora daje polimeru veoma različita svojstva u odnosu na strukturno sličan polietilen [1]. Visoka krutost i tvrdoća PVC-a su posledica izraženih dipolnih veza između lanaca PVC-a [90]. Pri temperaturama iznad 110-120 °C, PVC je sklon razlaganju i izdvajanju hlorovodonika. Pri unosu u plamen dobija se zelenkasta nijansa karakteristična za prisustvo hlora. Ne gori na vazduhu i stabilan je na niskim temperaturama (do -15 °C). Odlikuje se hemijskom stabilnošću ka bazama, mineralnim uljima i mnogim kiselinama i rastvaračima. Rastvara se u cikloheksanonu, tetrahidrofuranu, dimetilformamidu, dihloretanu, a ograničeno u benzolu i acetonu. Ne rastvara se u vodi, alkoholu, ugljovodonicima, a stabilan je u bazama, kiselinama i solima i otporan je na njihovo dejstvo. Struktura molekula PVC-a je približno 55% sindiotaktna, dok je ostatak, u najvećoj meri,

ataktan sa nižim stepenom uređenosti. Ovakvoj uređenosti odgovara stepen kristalnosti oko 10%. Stepen kristalnosti i grananja zavise od temperature polimerizacije. Smanjenjem temperature polimerizacije raste kristalnost, raste nivo sindiotaktnosti i opada razgranatost. Veze su uglavnom „glava-rep”, sa približno 1,5 grananja na 100 monomernih jedinica ili 0,520 grananja na 1000 atoma ugljenika. Kod sindiotaktne strukture, susedni pseudoasimetrični atomi ugljenika imaju suprotne enantiomorfne konfiguracije (slika 18 i 19). Kristalni domeni u komercijalnim materijalima imaju sindiotaktnu strukturu, ponavljajućeg rastojanja od 0,51 nm. Nepravilna struktura, usled nestabilnih tercijalnih hlorinskih grupa ima znatan uticaj na termičku stabilnost, a visoka elektronegativna priroda hlora prouzrokuje krutost lanaca što rezultira čvrstoćom polimera. Sa druge strane, atomi hlora su dovoljno veliki da razmaknu polimerne lance, a to dovodi do manje kohezije i povećanja slobode kretanja molekula tokom plastifikacije.



Slika 18. Uporedni prikaz izotaktne (a) i sindiotaktne (b) strukture PVC [91]

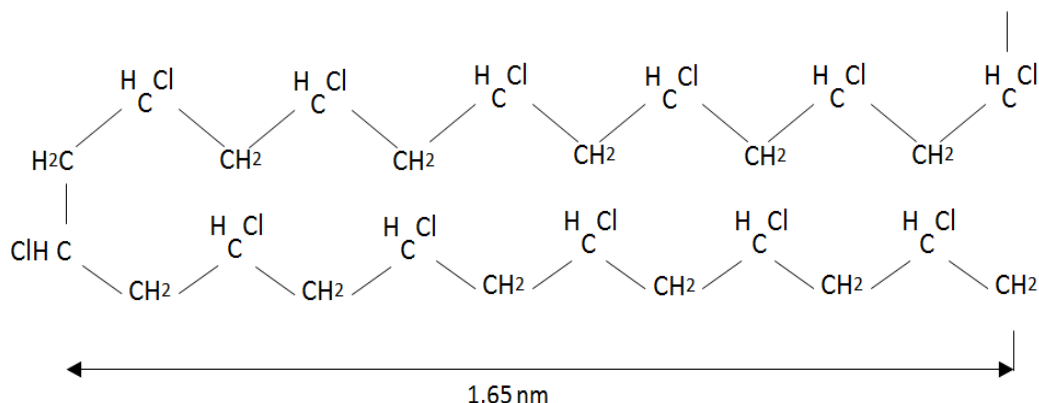


Slika 19. Prikaz potpuno razvučenog PVC lanca, pokazuje stereo izomere [91]

Fizička svojstva PVC-a:

- molekulska masa: 9.000 – 170.000,
- gustina: 1,35-1,45 (g/cm³),
- temperatura ostakljivanja: 75-80 (°C), (za termostabilne do 105 °C),
- temperatura topljenja: 150-220 (°C), (može se reći da je stabilan do 65 °C),
- toplotna provodljivost za tvrdi PVC: 0,14-0,28 (W/mK),
- toplotna provodljivost za fleksibilan PVC: 0,14-0,17 (W/mK),
- specifični toplotni kapacitet: 800-1100 (J/kg K),
- specifični električni otpor za tvrdi PVC: 10¹⁶(Ω m),
- specifični električni otpor za fleksibilan PVC: 10¹² -10¹⁵ (Ω m),
- površinski specifični električni otpor za tvrdi PVC:10¹³ - 10¹⁴ (Ω m),
- površinski specifični električni otpor za fleksibilan PVC: 10¹¹ - 10¹² (Ω m).

Relativno visoka gustina PVC-a je posledica dejstva privlačnih sila između lanaca odnosno privlačenjem atoma hlora iz jednog i atoma vodonika iz drugog lanca, pa je to rastojanje samo 0,28 nm. Do formiranja ovog rastojanja i kontrakcije zapremine dolazi tokom polimerizacije, pri kojoj vinilhlorid monomer (VCM) gustine 850 kg/m³ prelazi u polivinilhlorid (PVC) sa gustinom od 1400 kg/m³. Karakteristično za PVC je i to da formira heliks sa strukturnom jedinicom C₂₈H₄₂Cl₁₄ koji ima molekulska masu 875 i dužinu 1,65 nm (slika 20).



Slika 20. Prikaz strukturne jedinice heliksa PVC [91]

Mehanička svojstva PVC-a

PVC ima visoku tvrdoću i dobra mehanička svojstva, koja se povećavaju sa rastom molekulske mase, ali i smanjuju sa povećanjem temperature. Mehanička svojstva tvrdog PVC-a su veoma dobra, a modul elastičnosti može rasti do 1500–3000 MPa, a kod mekanog (fleksibilan) PVC-a iznosi 1,5–15 MPa [29]. Izduženje pri prekidu se nalazi u granicama 200–450%. Granična vrednost jačine istezanja je 40-50 MPa, a pri savijanju 80-120 MPa. PVC ima dobra dielektrična svojstva, a dielektrična konstanta (pri 50 Hz) iznosi 3,5. Tangens ugla gubitaka je na nivou 0,01–0,05.

Najznačajnije temperature koje utiču na svojstva PVC-a su:

-temperatura ostakljivanja, T_g

-temperatura topljenja, T_f

Temperatura ostakljivanja (ili temperatura prelaza u staklasto stanje) PVC-a je 78-105°C, što znači da je PVC na sobnoj temperaturi u amorfnom (staklastom) stanju. Temperatura topljenja PVC-a je 150-220 °C, mada može biti i viša. Međutim, pre nego što se postigne temperatura topljenja, već iznad 130 °C PVC se razlaže uz oslobađanje HCl dobijajući žutu nijansu [92].

Kvalitet PVC-a u najvećoj meri određuju: temperatura ostakljivanja, temperatura topljenja, temperaturna stabilnost, K-vrednost, viskozni broj, sadržaj hlora, ostatak na situ, ostatak pepela i njegov sastav.

K-vrednost ili Fikentčerova konstanta

Jedna od najvažnijih karakteristika PVC praha je molekulska masa, ali usled složenosti njenog određivanja, u praksi se molekulska masa određuje posredno preko tzv. K-vrednosti (Fikentčerova konstanta) [93]. K-vrednost je, po Fikentčeru, moguće izračunati merenjem relativne viskoznosti 1%-og rastvora PVC-a u cikloheksanonu na 20 °C. Veličina K je mera srednjeg stepena polimerizacije pošto je povezana sa relativnom viskoznošću koja zavisi od srednje molekulske mase polimera. Zahvaljujući tome moguće je razvrstati PVC prahove po K-vrednosti. Većina PVC prahova ima K-vrednost u opsegu od 55 do 80, dok je za izradu pasti najbolje da je K-vrednost od 65 do 85 (tabela 6) [94]. Iz tabele 6 vidi se da većoj molskoj masi odgovara veća K-vrednost. Sa porastom K-vrednosti dolazi do promene mehaničkih, termičkih i električnih svojstava PVC prahova.

Tabela 6. K-vrednost i odgovarajući opseg molekulskih masa PVC [94]

K-vrednost	Opseg molskih masa [g/mol]
55	25 000 – 30 000
60	30 000 – 35 000
65	35 000 – 40 000
70	40 000 – 50 000
75	50 000 – 60 000
80	60 000 – 62 000

U zavisnosti od K vrednosti može se definisati oblast primene PVC prahova:

- $K < 55$: PVC prah se koristi za proizvodnju lakova i boja za štampu (zbog relativno lake rastvorljivosti), a izbegava se za druge namene zbog slabijih mehaničkih svojstava,
- $65 < K < 80$: PVC prah se upotrebljava za izradu mekanih folija, pri čemu treba znati da se dodatkom omekšivača poboljšava preradljivost, ali istovremeno pogoršavaju mehanička svojstva,
- $75 < K < 80$: PVC prah se koristi za izradu tvrdih folija.

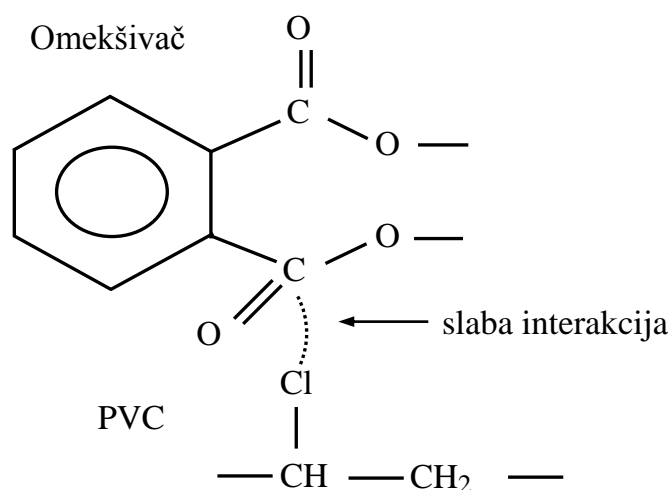
Pravilnim izborom veličine polivinilhloridnih čestica možemo zadovoljiti potrebe određenog procesa. Tako se PVC sa česticama 50-200 μm koje imaju molekulska masu od $M_w = 39.000$, $K=49$ i srednji stepen polimerizacije 625 upotrebljavaju za livenje pod pritiskom proizvoda sa tankim zidovima, a PVC sa molekulskom masom od $M_w=168.000$, $K=91$ i srednjim stepenom polimerizacije 2.700 za proizvode kod kojih se zahtevaju dobri rezultati

na zaostalu deformaciju [94].

2.6.3. Plastifikatori (omekšivači)

Da bi se od PVC-a dobili proizvodi željenih svojstava, neophodno ga je obogatiti raznim aditivima. U prvom redu radi se o plastifikatorima i punilima. Pored tog u PVC smešu se, radi bezbednih procesnih uslova, pri preradi dodaju drugi materijali kao što su UV stabilizatori, termički stabilizatori, procesna pomagala, protivpožarni aditivi, modifikatori udara, biocidi, peneća sredstva, pigmenti i drugo. Osnovni dodaci PVC-u, bez kojih nema fleksibilnosti, pa ni proizvoda sa željenim svojstvima su plastifikatori. Plastifikatori su organska jedinjenja male isparljivosti, mešljiva sa polimerima i koji polimerima poboljšavaju svojstva. Optimalni plastifikatori za PVC su derivati ftalne kiseline. Na sobnoj temperaturi, amorfni PVC, sa niskim nivoom uređene kristalne strukture, predodređen je samo za izradu tvrdih proizvoda. Plastifikatori snižavaju temperaturu ostakljenja (T_g) i dovode PVC u stanje sposobno za izradu fleksibilnih proizvoda. Proces dodavanja plastifikatora PVC-u i njegovo prevođenje u materijal sposoban za izradu fleksibilnih proizvoda, naziva se omeškavanje ili plastifikacija. Plastifikatori, čak i na niskim temperaturama, usled jake interakcije sopstvenih molekula i makromolekulskih lanaca, daju PVC-u neophodnu mekoću, a PVC proizvodima neophodnu elastičnost, rastegljivost i otpornost na lom. Ima raznih podela plastifikatora, ali se najčešće koristi podela na spoljne (eksterni) i unutrašnje (interni) u funkciji hemijske povezanosti sa polimerom kao i na primarne, sekundarne i ekstenderne u funkciji stepena kompatibilnosti sa polimerom. Prema hemijskoj strukturi, omeškivači za PVC se dele na: monomerne, polimerne i epoksidovane. Da bi se za jedan plastifikator moglo reći da je pogodan za omeškavanje, neophodno je da je kompatibilan sa polimerom, da poseduje dobra omeškavajuća svojstva, da ima izrazitu sposobnost želiranja, da je postojan na niskim temperaturama, da ima minimalnu težnju migraciji i da poseduje zadovoljavajuću rastvorljivost i isparljivost. Omeškivači koji se koriste u praksi sadrže polarne i nepolarne grupe, a njihov međusobni odnos određuje mešljivost omeškivača sa polimerom. Fizička struktura PVC-a se menja dodatkom omeškivača, pa se omeškani PVC može dalje prerađivati uz određeni pritisak i u granicama toplotne stabilnosti [95]. Struktura polimernog lanca PVC-a je linearna sa malim stepenom grananja. U molekulu PVC-a postoji veliki broj polarnih grupa (ili indukovanih dipola) zbog toga što PVC sadrži atom hlora, a omeškivač mora da

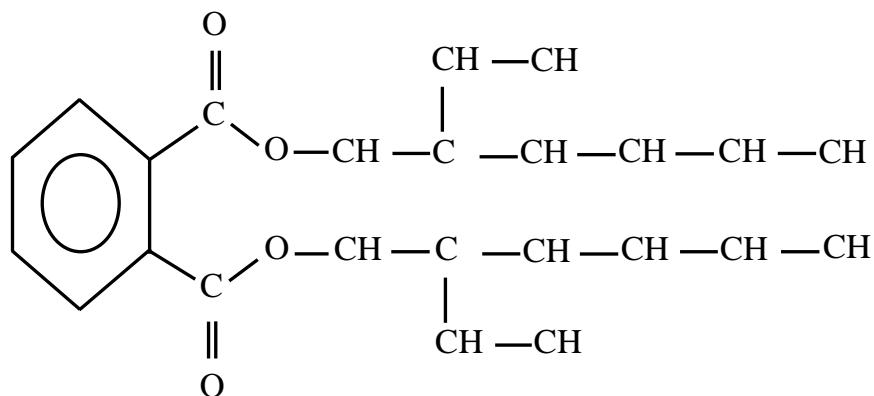
poseduje određeni polaritet da bi mogao da raskine međumolekulske sile polimera i na njihovo mesto uspostavi sistem veza polimer-omekšivač-polimer. Pretpostavlja se da je omekšani PVC neka vrsta strukture „slabih interakcija” (slika 21) [96]. Sile međumolekulskog dejstva između polimera i omekšivača slabe sa povećanjem udaljenosti između molekula PVC-a (što se dešava u funkciji veličine omekšivača i zauzimanja velike zapremine u PVC proizvodu). Određeni stepen tvrdoće odnosno savitljivosti može se podesiti variranjem količine omekšivača. Dodatak omekšivača u maloj količini (suve smeše) pokazuje malo omekšavajuće dejstvo i uzrokuje krutost materijala. Najčešće primenjivan industrijski plastifikator za PVC je di(2-etilheksil)ftalat (DEHP) poznat pod nazivom dioktilftalat (DOP), (slika 22) [96]. DOP je estar sa 8 C atoma u lancu alkohola. DOP nije isparljiv i u kombinaciji sa PVC-om daje proizvode dobrih mehaničkih i elektroizolacionih svojstava.



Slika 21. Prikaz interakcije PVC-omekšivač [96]

Treba navesti da se komercijalno proizvode estri ftalne kiseline iz C_1 – C_{13} alkohola. Zbog suviše visoke isparljivosti širu primenu nisu mogli naći estri nastali iz alkohola C_1 – C_3 . Od broja C atoma alkohola koji učestvuju u izradi estara ftalne kiseline, zavisi kompatibilnost PVC-a i omekšivača [97]. Omekšivači visoke kompatibilnosti sa PVC-om, nastali od alkohola C_4 – C_7 , pokazuju visok stepen želiranja. Tipični predstavnici ove grupe omekšivača su: dibutilftalat (DBP), diizobutilftalat (DIBP) i diizoheptilftalat (DIHP). Alkoholi sa 9 i više C atoma u lancu koji reaguju sa ftalnom kiselinom daju estre: dinonilftalat (DNP),

diizonilftalat (DINP) i diizodecilfatat (DIDP). Njihova nešto veća molekulska masa rezultuje nešto nižim efektom omekšavanja [97]. Takođe, ovi omekšivači pokazuju lošiju kompatibilnost sa PVC-om, izazivaju umerenije želiranje paste, ali je njihova isparljivost manja u odnosu na omekšivače manje molekulske mase.



Slika 22. Strukturna formula di(2-etilheksil)ftalata (DEHP) ili dioktilftalata (DOP) [96]

Za potrebe povećane otpornosti na zapaljivost koriste se estri fosforne kiseline. Ključna prednost ovih omekšivača je njihova niska isparljivost i sposobnost da se uveća otpornost na gorenje. Predstavnici ove grupe omekšivača su: trikrezilfosfat (TCP), trioktilfosfat (TOF) i difenilkrezilfosfat (DPCF). TOF je interesantan i zbog toga što pored uvećane otpornosti na gorenje poseduje visok stepen postojanosti na nižim temperaturama [98]. Ipak se može reći da su komercijalno najzastupljeniji ftaladni plastifikatori, ali se zbog zdravstvenih i ekoloških razloga traže njihove zamene. Autori studije [99] koja je izučavala 11 neftalatnih plastifikatora tvrde da su polimerne pene pripremljene sa ovim plastifikatorima relativno dobrog kvaliteta. Treba reći i to da smeša dva plastifikatora u recepturi daje bolja svojstva gotovim proizvodima od pojedinačnog plastifikatora [100].

2.6.4. Punila

Punila organskog ili neorganskog porekla predstavljaju nezaobilazan dodatak polimernim smešama. Dodavanjem punila utiče se na mehanička svojstva finalnih proizvoda, kao i na cenu. Punilima se standardno utiče na pojeftinjenje proizvoda i težnja svih

proizvođača je da ih koriste u maksimalnim količinama, ali uz uslov da se ne ugrožavaju konačna svojstva proizvoda. Punilo koji utiče na poboljšanje svojstava proizvoda svojim hemijskim sastavom, oblikom, veličinom i distribucijom čestica, nazivamo aktivnim, dok neaktivnim punilom nazivamo ono koje utiče samo na smanjenje cene bez mogućnosti da menja svojstva proizvoda. Najčešći predstavnik aktivnih punila je kalcijumkarbonat, a neaktivnih, kaolin. Čestice sa malim odnosom dimenzija (dužina/debljina) kao što su sfere, kocke ili kvadri, ne poboljšavaju zateznu čvrstoću, ali uvećavaju module i ponekad krutost. Ako su, pak jake adhezivne sile između mineralnih čestica i polimera, čestice sa malim odnosom dimenzija obično poboljšavaju svojstva istezanja (CaCO_3 je predstavnik ove grupe punila). Mineralne čestice sa velikim odnosom dimenzija kao što je $\text{Al}(\text{OH})_3$, vlakna (staklo, azbest, celuloza) i izdužene pločice (liskun, talk, kaolin, grafit) poboljšavaju krutost i zateznu silu finalnih polimernih proizvoda, ali u nekim slučajevima dolazi do pojave krutosti. U odnosu cena-kvalitet, uvek se bira optimalna varijanta, tj. ono što dozvoljava da se radi ekonomski opravdano, a da se kvalitet proizvoda ne ugrožava. Veći udeo punila pogoršava mehanička svojstva i zato se veća količina punila izbegava ili koristi samo u specijalnim slučajevima, ali pod strogo kontrolisanim procesnim uslovima. Za procesno ponašanje i karakteristike finalnih proizvoda veoma su bitne distribucija i veličine čestica punila kao i njegova specifična površina. Kod distribucije veličine čestica treba znati vrednost $d_{50\%}$ (srednji prečnik koji deli krivu distribucije mase čestica u dva regiona identične težine). Tako masa čestica prečnika većeg od $d_{50\%}$ ima istu vrednost sa masom čestica manjeg prečnika od $d_{50\%}$. Specifična površina (m^2/g), određuje broj mogućih tačaka vezivanja za polimerni lanac, a time značajno utiče na svojstva finalnih proizvoda. Obično se uvećanjem specifične površine uvećava modul, krutost i zatezna sila, dobija se veći površinski sjaj i veća otpornost na udar. Neophodno je da punilo bude dobro dispergovano u polimernoj matrici, što znači, da se moraju dobro kontrolisati procesni uslovi kojima se diktira stepen disperzije. Privlačne *van der Waals*-ove sile između čestica punila, sa relativno velikim prečnikom ($> 10 \mu\text{m}$) su slabije izražene, pa se čestice punila lako deaglomeriraju. Kada se radi o česticama manjeg prečnika ($< 1 \mu\text{m}$) gde su privlačne sile mnogo veće i gde je teže realizovati deaglomeraciju, može doći do negativnog uticaja na svojstva proizvoda kao što su manji sjaj i slabiji otpor na udar.

2.7. PVC paste

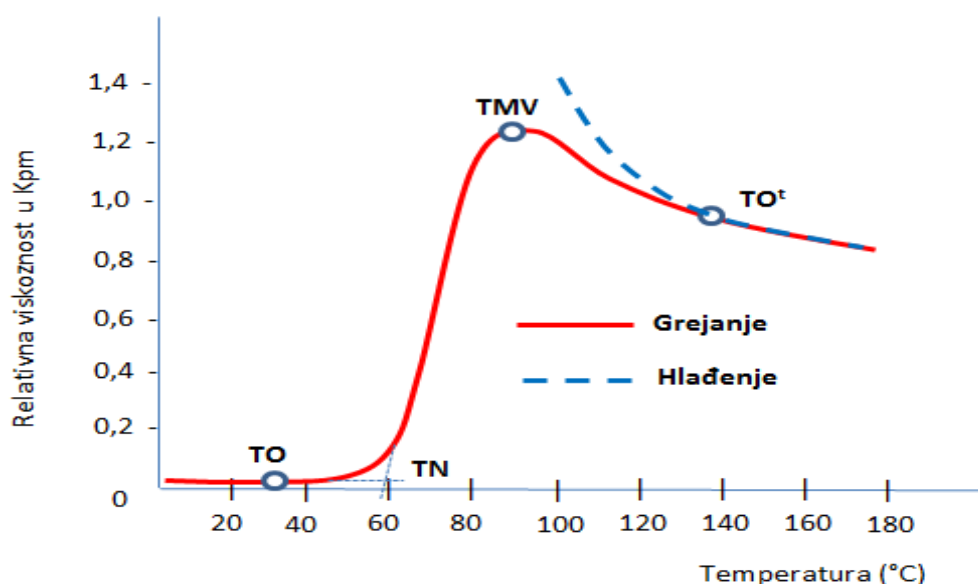
2.7.1. Svojstva PVC paste

PVC paste predstavljaju smešu sastavljenu pretežno od PVC praha i omekšivača, pri čemu se kao dodaci mogu upotrebljavati punila, razređivači, stabilizatori, aditivi za postizanje različitih efekata i dr. [94]. Pomoćna sredstva, pored svoje osnovne funkcije mogu imati i dodatno dejstvo. Tako stabilizatori različitog tipa [101] i procesna pomoćna sredstva [102] mogu uticati na gustinu pena, a time i na svojstva konačnih proizvoda. Toplotni stabilizatori imaju uticaj na raspadanje ADC [103, 104], a samim tim i na svojstva konačnih proizvoda. PVC prahovi pogodni za izradu pasti zovu se „pasteni“. PVC „pasteni“ su uglavnom emulzionog i mikrosuspensionog porekla, sa česticama veličine 0,1- 0,2 μm . Pored ovih, za pripremu pasti, koriste se u manjoj meri i suspenzioni PVC prahovi. „Pasteni“ omogućavaju postizanje niske viskoznosti i pseudoplastično ponašanje. U zavisnosti od sastava pasti razlikuju se plastisoli, organosoli i plastogeli [105]. Plastisoli se pretežno sastoje od PVC-a, omekšivača, punila i manje količine PVC ekstendera. U manjim količinama dodaju se još i stabilizatori, pigmenti i drugi aditivi. Savremenim postupcima pripreme moguće je proizvesti plastisole sa odnosom PVC/omekšivač između (50:50) i (80:20), odakle proizilazi paleta proizvoda sa svojstvima od gumolikih do čvrstih. Organosoli predstavljaju PVC paste sa većom količinom isparljivih rastvarača. Oni nastaju razređivanjem plastisola sa lako isparljivim organskim tečnostima. Zahvaljujući velikoj količini isparljivih rastvarača u svom sastavu organosoli su našle primenu u industriji lakova. Plastogeli predstavljaju plastisole koji se upotrebljavaju u stanju sličnom gelu. Iz ovih plastisola mogu se formirati različiti predmeti koji želiraju zadržavajući formirani oblik.

2.7.2. Želiranje PVC pasti

Pošto je plastisol sastavljen od PVC-a, plastifikatora, punila i raznih aditiva, može se smatrati, da se u fizičkom smislu, radi o višefaznom sistemu ograničenog stepena mešanja. Tako se želiranje može predstaviti kao proces u kome, pod dejstvom toplote, plastisol iz višefaznog prelazi u čvrst jednofazni sistem. Proces želiranja je fizički nepovratan proces, a karakteriše ga difuzija plastifikatora u PVC čestice pri čemu dolazi do određenog stepena

bubrenja, pa i do rastvaranja. Ako uslovno uzmemo da je plastisol dvofazni sistem sastavljen od PVC-a i plastifikatora onda se može reći da se na visokim temperaturama polivinilhlorid manje koncentracije rastapa u plastifikatoru, a pri nižoj temperaturi i većoj koncentraciji PVC-a plastifikator rastapa u polivinilhloridu. Između ta dva stanja nalazi se „praznina” u smeši, gde oba granična stanja postoje jedan do drugog. Zagrejemo li smesu iznad tačke topljenja, ona prelazi u homogen rastop i podleže zakonima homogenih rastopa. Ohladimo li smesu na sobnu temperaturu, ovaj homogen rastop se razdvoji u oba granična stanja, došavši u područje „prazne smeše”. Tako nastaje deo bogat rastvaračem (rastvor PVC-a) i deo bogat PVC-om (nabubrela PVC) jedan pored drugog. Zagrevanjem PVC-a u plastifikatoru homogenizuju se krupne čestice, a ravnomernim podizanjem temperature na krivoj temperatura-relativna viskoznost (slika 23) [106], dobija se nekoliko karakterističnih tačaka.



Slika 23. Promena sistema: emulzioni PVC-plastifikator u zavisnosti od temperature pri brzini grejanja od 1 °C/min i istoj brzini hlađenja (isprekidana linija) [106]

Tačka opadanja (TO) je tačka u kojoj relativna viskoznost počinje da raste. Do te tačke viskoznost je opadala po zakonima za čiste tečnosti. Tačka nabubrenja (TN) se dobija kao presek približno horizontalnog i vertikalnog dela krive. Ovo je istovremeno deo krive koji predstavlja početak homogenizovanja, gde još uvek postoji veliki broj krupnih disperznih čestica. Daljim zagrevanjem i pretvaranjem krupnih u sitnije visoko disperzne čestice, nastaje potpuno homogena masa. U tom periodu raste viskoznost na račun smanjenja veličine čestica i dolazi se do tačke maksimalne viskoznosti (TMV). Daljnjim padom veličine čestica, iz

krupno disperznog sistema dolazi se u tipično koloidno područje gde padom veličine čestica pada i viskoznost tj. u tačku otapanja (TO^1). Opadanje viskoznosti se nastavlja daljim rastom temperature sve do degradacije molekula PVC-a gde opet dolazi do naglog rasta viskoznosti. Na slici 23 su prikazane promene viskoznosti kao rad u funkciji promene temperature, a za emulzioni PVC prah i plastifikator sa veoma izraženim afinitetom prema PVC-u.

Za razumevanje želiranja potrebno je definisati nekoliko pojmova kojima se može bolje pojasniti i izvršiti karakterizacija ovog procesa [107]:

-sila želiranja predstavlja silu koja je potrebna da bi došlo do smicanja molekula PVC-a i plastifikatora, a zavisi od veličine molekula PVC-a i hemijske građe plastifikatora,

-snaga želiranja predstavlja snagu koja se utroši na preformiranje mase. Ovde se radi o prostornoj veličini sa koordinatama sila-dužina-vreme tj. promeni rada u jedinici vremena. Snaga želiranja, dakle, ne zavisi samo od dipolnog momenta, nego i od prostorne veličine molekula plastifikatora kao i od dužine lanca PVC-a.

-brzina želiranja je veličina koja se meri jedinicama vremena i ne može se pouzdano utvrditi momenat kada je ispitivana temperatura niža od najniže temperature kod koje dolazi do želiranja. Brzina želiranja, u najvećoj meri, zavisi od temperature, ali i od vremena i debljine sloja plastisola. Sastav plastisola ima veliki uticaj na brzinu želiranja, a posebno tip i udeo plastifikatora kao i K vrednost PVC-a. Porastom K vrednosti PVC-a opada brzina želiranja. Obično se, kod heterogenih vinilnih podnih obloga, koriste PVC materijali sa K vrednošću u opsegu od 60 do 90. Plastifikatori sa visokom solvacionom vrednošću kao što su benzilbutilftalat, trikrezilfosfat, bis(2-etilheksil)ftalat ubrzavaju proces želiranja, ili obezbeđuju odvijanje tog procesa na nižim temperaturama. Takve sposobnosti nemaju plastifikatori sa srednjim solvacionim sposobnostima kao što su didecilftalat, dioktilsebacinat i plastifikatori na osnovi poliestara.

Tabela 7. Snaga želiranja pojedinih komercijalnih plastifikatora [107]

PLASTIFIKATOR:	Snaga želiranja u Kpm/min na datim temperaturama					Početak želiranja
	100 °C	115 °C	130 °C	145 °C	165 °C	
Lipinol SV				0,025	0,050	
Plastigen K			0,080	0,060	0,070	
Edenol 242			0,870	0,880	0,765	Iznad 160°C
Plastomoll (dioktiladipat) DOA	0,880	0,900	0,905	0,920	0,830	oko145°C
Genoplast K	0,910	0,930	0,995	0,960	0,870	oko130°C
Dioktilftalat DOP				0,900		
Vestinol AH (dioktilftalat) DOP	0,920	0,980	0,940	0,910	0,835	oko115°C
Edenol 356	1,040	1,075	1,055	0,880	0,720	oko115°C
Mesamol (estar alkisulfonske kiseline i fenola)	1,240	1,225	1,250	1,115	0,950	oko130°C
Vestinol C (dibutilftalat) DBP	1,250	1,275	1,155	0,920	0,660	oko115°C
Benzilbutilftalat BBP	1,480	1,370	1,270	1,080	0,815	oko100°C
Plastomoll WH		1,480	1,480	1,250	1,025	oko110°C
Trikrezilfosfat TCP	1,780	1,700	1,520	1,270	1,075	Ispod 100°C

Sam proces želiranja PVC pasti, u jednom uprošćenom prikazu, može da se podeli na pet stadijuma [94]:

- stadijum 1: stanje sveže pripremljene paste gde se PVC i plastifikator nalaze u odnosu približno 1:1. Ovo je vrlo pokretljiv sistem sa česticama PVC-a okruženim slobodnim plastifikatorom koji, u ovoj fazi, ima više „kliznu”, a manje plastifikujuću ulogu. Dakle, radi se o fazi niske viskoznosti sistema.
- stadijum 2: stadijum „zrenja” paste karakteriše prodiranje plastifikatora u čestice PVC-a koje na ovaj način uvećavaju zapreminu. Pomenuti proces se naziva „bubrenje”, a karakteriše ga smanjenje udela slobodnog plastifikatora i uvećanje viskoznosti sistema. U ovom stadijumu postaje sve teže razlikovati čvrstu od tečne faze.

- stadijum 3: uvećavanjem temperature sistema intenzivira se proces bubrenja tj. ubrzava se proces upijanja plastifikatora u PVC čestice, pa praktično sistem ostaje bez većeg dela slobodnog plastifikatora. Za to vreme viskoznost raste tako da pasta dobija koegzistenciju sličnu giti.
- stadijum 4: za stadijum koji sledi je karakterističan skoro potpun gubitak slobodnog omekšivača. Ova pojava se dešava pod daljnjim uticajem zagrevanja sistema koji prelazi u prividno homogenu masu.
- stadijum 5: u poslednjoj fazi želiranja sistema PVC-omekšivač, pod dejstvom temperature, stvara se homogen čvrst sistem bez slobodnog plastifikatora.

U stadijumima od 1 do 3 nema osnova da se govori o čvrstoći materijala. To ima smisla tek od stadijuma 4. Ipak treba naglasiti da u ovom stadijumu sistem PVC-omekšivač samo prividno izgleda kao čvrsto telo, ali se i dalje odlikuje malom čvrstoćom. U ovoj fazi ima još zaostalog slobodnog plastifikatora na površini čestica PVC-a pa su one zadržale sposobnost međusobnog klizanja. Tek se za stadijumu 5 može reći da u sistemu više nema slobodnog plastifikatora i da je proces „bubrenja“ PVC-a završen. U ovoj fazi želiranja formiran je čvrst, homogen sistem sa dobrim mehaničkim svojstvima.

2.8. Pregled literature

O polimernim penama je publikovalo mnogo brošura, zbornika i knjiga posvećenih rešenju opštih i pojedinačnih problema hemije, tehnologije, svojstvima i primeni. H. Demir i ostali [2] su naveli širok spektar primene PVC pena, dok su mnogobrojni autori, a među njima: S.T. Lee, N.S. Ramesh [3], S.T. Lee, C.B. Park, N.S. Ramesh [4], C.E. Carraher [5], M.A. Rodriguez-Perez [6], D. Klempner, K.C. Frisch [7], J.L. Throne [8] i ostali pisali o upotrebi penastih polimernih materijala za konkretne proizvode kao što su konstrukcioni materijali u građevinarstvu, auto industriji, brodogradnji, avio industriji i ambalažnim materijalima. O tržištu podnih obloga može se naći dosta podataka, od kojih su u okviru ove doktorske disertacije najviše proučeni oni koji se odnose na rusko tržište i to zbog toga što je tu locirana fabrika u kojoj je urađen najveći deo testova i ispitana svojstva gotovih uzoraka. Tako se u časopisima Reportlinker [11] i PR Newswire [12] govori o svetskom tržištu podnih obloga i učešću vinilnih podova u njemu, dok časopis Fredonia [13] potvrđuje količinsko učešće vinilnih podnih obloga, ali i daje i finansijske podatke. Navedeni izvori

podataka se slažu da je svetska potrošnja podnih obloga u 2013. godini bila između 12,2-14,6 milijardi m² i da će dostići 18,6 milijardi m² u 2016. godini ili vrednosno od oko 270 milijardi dolara. Treba naglasiti da učešće heterogenih podnih obloga iznosi oko 7% od ukupnih količina i da je to u 2013. godini bilo oko 800 miliona m², a da će u 2016. godini preći 1 milijardu m². Ova i slična istraživanja se neprekidno obnavljaju i osvežavaju novim podacima. Tako stručni časopis PR Newswere [108] iz decembra 2015. godine potvrđuje prethodne podatke i izvodi prognoze do 2023. godine na svetskom tržištu o prodaji od 391 milijarde dolara svih podnih obloga od čega se na proizvode za domaću upotrebu odnosi 77 milijardi dolara. Veirle Blontrock [16] analizira rusko tržište podnih obloga, a Vera Nikoljskaja [17] govori o izlasku iz krizne 2008. godine na osnovu podataka za podne obloge. Još jedna potvrda podataka za ekspanziju ruskog tržišta elastičnih podnih obloga može se naći u istraživanjima ABARUS Market Research [18]. Uglavnom se svi izvori slažu da je, na ruskom tržištu, potrošnja svih podnih obloga u periodu 2013-2014. godina iznosila oko 500 miliona m² od čega se na elastične podne obloge odnosilo oko 170, a na heterogene podne obloge oko 135 miliona m².

Nakon šezdesetih godina XX veka započeta su istraživanja o polimernim penama u funkciji podnih obloga. P.W. Jones i C.M. Lavender [109] su istraživali zavisnosti sastava polimerne smeše i svojstava podnih obloga. Posebno ih je zanimalo koji faktori utiču na otvorenost i zatvorenost pora, uticaj otvorenih ćelija na povratnu elastičnost kao i uticaj količine i vrste PVC praha, plastifikatora, punila i sredstva za ekspanziju na povratnu deformaciju. Došlo se do zaključka da na ukupnu i zaostalu deformaciju ne utiče veličina čestica punila kao ni koncentracija i veličina čestica SZE, a da na procenat otvorenih pora najviše utiču vrste polimera i plastifikatora i da tip punila nema efekta na stepen otvorenost uzoraka. D.F. Baldwin i ostali [30-31] kao i K.W. Suh i ostali [34] su definisali osnovni mehanizam penjenja koji obuhvata pripremu smeše polimer-sredstvo za ekspanziju (SZE), rastvaranje i stvaranje mehurova pod uticajem temperature. D.F. Baldwin i ostali [30-31] kao i C.B. Park i N.P. Suh [33] potvrdili su da se svaki proces penjenja odvija u četiri faze (1-mešenje polimera i sredstva za ekspanziju, 2-raspadanje i difuzija sredstva za ekspanziju u polimernoj matrici, 3-nukleacija gasnih mehurova u tečnom polimernom sistemu i 4-rast i stabilizacija mehurova), bez obzira na vrstu polimera, sastav i način prerade. H.E. Naguib, C.B. Park, N. Reichelt [110] tvrde da stepen ekspanzije pene i širenja zapremine zavisi ili od količine raspadnutog sredstva za ekspanziju ili od kristalizacije polimerne smeše.

Može se naći veliki broj radova u kojima se, pored sastava, izučava uticaj procesnih uslova na svojstva PVC penastih proizvoda. V. Vukovljak i ostali [111] su se bavili proučavanjem uticaja viskoznosti PVC paste na proces nastajanja penaste strukture. Oni su utvrdili da su vreme i temperatura ekspanzije od ključnog značaja za nastajanje polimerne pene [111]. E.B. Rabinovich i ostali [112] su utvrdili da ako je temperatura suviše visoka može doći do intenzivne ekspanzije gasa, pri čemu dolazi do naglog ispenjavanja i nastajanja neujednačene morfologije ćelija pene, te do smanjena kvalitet proizvoda. R. Radovanović i ostali [113] su utvrdili da ako je temperatura suviše niska da je raspadanje sredstva za ekspanziju samo delimično i da finalna PVC pena sadrži neizreagovano sredstva za ekspanziju, a to značajno utiče na sniženje efikasnosti penjenja. Istovremeno je i viskoznost plastisola veoma visoka čime je otežana difuzija gasa, što dovodi do smanjenja veličine ćelija, povećanja gustine pene, hrapavosti površine i nastajanja „plikova”. Dejstvo gustine PVC pena na mehanička svojstva, a posebno na tvrdoću izučavao je J. Patterson i utvrdio da se sa smanjenjem gustine dobijaju proizvodi lošijih mehaničkih svojstava [114]. J.L. Pfenning [115] je utvrdio da na svojstva proizvoda utiče i struktura ćelija pene. Da bi se snizila cena proizvoda u PVC paste se dodaju razna punila, najčešće kalcijumkarbonat (CaCO_3). Pored ekonomskog efekta proučavan je uticaj CaCO_3 na svojstva PVC polimernih pena. Tako su B. Azimpour i F. Marchand [67] ispitivanjem uticaja veličine čestica CaCO_3 na svojstva PVC pena utvrdili da čestice manjih veličina omogućavaju efikasniju homogenizaciju smeše. Međutim, veće čestice utiču na poboljšanje topljivosti, dajući penu sa homogenom raspodelom veličina ćelija i sa manjim udelom otvorenih ćelija, tako da utiču na poboljšanje mehaničkih svojstava [67]. H. Demir i ostali [2] su utvrdili da uzorci koji sadrže zeolit, CaCO_3 ili celulozu imaju manju zapreminu pora, ali više vrednosti Jungovog modula elastičnosti u odnosu na uzorke bez punila. Više autora je izučavalo vezu punila i nukleacije. Tako su L.G. Shaw i ostali [64], K.K. Mathur i ostali [65], T.H. Ferrigno i E.J. Wickson [66] kao i B. Azimpour i F. Marchand [67] utvrdili da pri malim koncentracijama punila, njegove čestice imaju ulogu sredstva za nukleaciju te utiču na stvaranje pene i da je potreba za gasom znatno manja u odnosu na polimernu smešu bez prisustva punila. G. Wypich [68] je prethodnu pojavu objasnio time da prisustvo punila znatno smanjuje energiju aktivacije reakcije nukleacije, a to znači veću brzinu nukleacije i veći broj mehurića kao i veći stepen ekspanzije. U navedenim uslovima dobija se mekša pena dok se pri visokim koncentracijama punila dobijaju tvrde polimerne pene. G. Wypich [116] je takođe izučavao uticaj temperature

na degradaciju PVC proizvoda. Došao je do zaključka da se degradacija PVC proizvoda odvija u 2 koraka. U prvom koraku, povećanjem temperature plastifikator iz unutrašnjosti difunduje na površinu materijala, a odatle lako isparava. Pomenuta difuzija plastifikatora je jako izražena na temperaturama oko 140 °C. U drugom koraku degradacije počinje se izdvajati HCl, a materijal menja boju ka žutim nijansama.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ispitivanje uticaja sastava polivinilhloridnih smeša i tehnoloških uslova proizvodnje na svojstva PVC penastih podnih obloga. Želelo se doći do saznanja o uticaju sastava PVC paste i uslova prerade (temperature i vremena ekspanzije poledinskog sloja PVC podne obloge) na pojedinačna svojstva penastog PVC proizvoda i postaviti model kojim bi se pokazalo sa kakvim recepturama i pri kojim procesnim uslovima se dobijaju finalni proizvodi željenih svojstava. Zbog složenog sastava i različitih tehnoloških uslova proizvodnje PVC podnih obloga, veoma je teško tačno proceniti uticaj pojedinačnog procesnog parametara na svojstva dobijenog proizvoda.

Rezultati eksperimentalnih merenja su obrađeni metodama višestepene regresione analize i veštačkih neuronskih mreža. Ovim metodama su definisani modeli koji omogućavaju projektovanje uticaja pojedinačnih parametara na svojstva PVC heterogene podne obloge. Dobijeni modeli daju mogućnost proizvođačima da uz manji broj eksperimentalnih testova a sa visokim stepenom pouzdanosti predvide konačna svojstva PVC podnih obloga bez skupih proizvodnih proba. Predvidivost proizvodnih probi, uz upotrebu dobijenih matematičkih modela je prihvaćeno kao standard u razvoju novih i poboljšanju postojećih svojstava heterogenih PVC proizvoda u *Beaulieu International Group* (B.I.G.) fabrici u Rusiji. Pomenutim postupkom se projektuju optimalne recepture i procesni uslovi u kojim je moguće proizvesti ekonomičnije proizvode sa istim ili poboljšanim svojstvima.

Ispitan je i uticaj veličine čestice ZnO koji je upotrebljen kao „kiker“ (sredstvo koje utiče na smanjenje temperature raspada azodikarbonamida) na svojstva penastih podnih obloga. Napravljene su dve PVC paste, jedna sa komercijalnim ZnO, BC0M sa srednjom veličinom čestica od 0,5 μm i specifičnom površinom od 6-10 m^2/g , druga sa nano ZnO (VP ZnO 20) prosečne veličine čestica od 20 nm, a specifične površine od oko 22 m^2/g , pri čemu je sastav ostalih komponenti je bio identičan. Uzorci su penjeni pri istim procesnim uslovima koji su ispitivani za ostale uzorke.

3.1. Sirovine

Za pripremu PVC paste upotrebljena su dva tipa PVC praha: *Solvin 367F* (SOLVIN, *Tavaux*) kao osnovni i *Solvin 266SF* (SOLVIN, *Jemeppe-Sur-Sambre*) kao pomoćni PVC

prah. Svojstva PVC prahova su data u tabeli 8. *Solvin 367F* je dobijen mikrosuspensionom polimerizacijom i podesan je za pripremu plastisola od kojih se dobijaju penasti proizvodi sa visokim stepenom ekspanzije. *Solvin 266SF* dobijen je suspensionom polimerizacijom, a koristi se da bi se poboljšalo reološko ponašanja tokom pripreme i procesa prerade plastisola.

Kao plastifikator upotrebljen je dioktilftalat, *DOP* (Rošaljska fabrika plastifikatora, Rošalj). Obojenost *DOP*-a po platino-kobaltnoj skali je niža od 40 jedinica Hazena, gustina na 20 °C je 0,982-0,986 g/cm³, kiselinski broj je niži od 0,07 mg KOH/g, saponifikacioni broj je 284-290 mg KOH/g, temperatura paljenja je iznad 205 °C, specifični zapreminski električni otpor je veći od 1,0 x 10¹¹ Ωcm, a maseni udeo isparljivih materijala je niži od 0,1%.

Kao punilo upotrebljen je kalcijumkarbonat, (CaCO₃, *Omyacarb UM-40 (OMIA-URAL, Čeljabinsk)*) sa veličinom čestica od 26 +/-5 μm; maseni udeo CaCO₃ + MgCO₃ je iznad 98%, maseni udeo Fe₂O₃ je manji od 0,1%, maseni udeo soli nerastvornih u HCl je manji od 2%, maseni udeo ostatka na situ od 0,250 μm je 0%, a maseni udeo vlage ne prelazi 0,2%.

Tabela 8. Svojstva PVC prahova

Svojstva		Solvin 367 NF	Solvin 266 SF	Standard
K vrednost		67	66	ISO 1628-2
Sito analiza	ostatak na 0,090 mm [%]		≤ 0,5	ISO 1624
	ostatak na 0,125 mm [%]		≤ 0,05	ISO 1624
	ostatak na 0,125 mm [g/kg]	≤ 0,2		ISO 787-18
Sadržaj isparljivih materijala [%]		≤ 0,3	≤ 0,3	ISO 1269
Nasipna masa [kg/l]		0,3 - 0,65	0,84	ISO 24538
Ostatak VCM [mg/kg]		≤ 1,0	≤ 1,0	ISO 1069

Za hemijsko ekspanovanje poledinskog sloja PVC podne obloge upotrebljen je azodikarbonamid (ADC) sa visokim gasnim brojem, komercijalnog naziva *Porofor ADC/M-CI (Lanxess)*. U tabeli 9 su data osnovna svojstva azodikarbonamida.

U svojstvu „kikera“, tj sredstva koje utiče na smanjenje temperature raspada sredstva za ekspaniranje upotrebljena su dva ZnO, različite veličine čestica. Cinkoksid, ZnO, BC0M, sa srednjom veličinom čestica od 0,5 μm i specifičnom površinom od 6-10 m²/g proizvođača *Himpromkompleks, Dzeržinsk*. Maseni udeo ZnO, BC0M je iznad 99,7%; maseni udeo PbO je manji od 0,01%; maseni udeo nerastvornih materijala u HCl je niži od 0,006%; ostatak na

situ od 0,056 mm je niži od 0,01%; a na situ od 0,140 mm je 0%. Nano ZnO, proizvođača Evonik, Nemačka, (VP ZnO 20) ima prosečnu veličinu čestica od 20 nm, a specifičnu površinu od oko 22 m²/g.

Tabela 9. Svojstva sredstva za ekspanziju

Svojstva	Standard	Porofor ADC/M-C1
Srednja veličina čestica, μm	POR 41b	3,9 ± 0,6
Sadržaj isparljivih materijala, %	POR 52	≤ 0,3
Sadržaj ADC, %	Bayer 107 D	99,3
Temperatura raspada, °C	KA 13 p	210
Ostatak pepela, %	POR 53	0,05
Gasni broj, ml/g	PAD 14	228
Gustina, g/cm ³	DIN ISO 787	1,65
pH vrednost		7,3
Nasipna masa, kg/l	ISO 24538	0,3 - 0,65

Titandioksid, TiO_2 , je upotrebljen kao punilo i belilo, komercijalnog naziva *Ti-Pure® R-103 Titanium Dioxide (DuPont)*: maseni udeo TiO_2 je najmanje 96%; maseni udeo Al_2O_3 je najviše 3,2%; gustina je 4,1 g/cm³; srednji prečnik čestica je 0,23 μm; upijanje ulja je 14 g/100 g TiO_2 ; a pH je 6,5.

Za podešavanje viskoznosti upotrebljen je *Viskobyk 4041 (BYK-Chemie GmbH, Wesel)*. *Viskobyk 4041* je bezbojna tečnost, blagog mirisa, gustine 0,81 g/cm³ na 20 °C i temperature paljenja 106 °C, a temperatura očvršćavanja je -15 °C.

Kao disperzno sredstvo upotrebljen je *Disperplast 1138 (BYK-Chemie GmbH, Wesel)* koji utiče na raspored punila u plastisolu. *Disperplast 1138* je svetlo žućkasta tečnost sa gustinom od 0,96 g/cm³ na 20 °C, temperature paljenja je iznad 100 °C, a donja i gornja granična vrednost eksplozivnosti je 0,6 i 8,0 zapreminskih procenata.

3.2. Recepture

Pripremljeno je 27 različitih receptura, pri čemu su varirane: koncentracije kalcijumkarbonata (40, 70 i 100 phr); koncentracije sredstva za ekspanziju,

azodikarbonamida ADC (0,8, 1,0 i 1,2 mas. % u odnosu na ukupnu masu) kao i odnos ZnO/ADC (0,33; 0,50 i 0,67). Sastav PVC pasta je dat u tabelama 10-12.

Tabela 10. Sastav PVC pasta za uzorke od M1 do M9

BROJ PASTE	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
X5: ZnO/ADC = 1/3	%								
Pasta	0,8 ADC, 40phr CaCO ₃	0,8 ADC, 70phr CaCO ₃	0,8 ADC, 100phr CaCO ₃	1 ADC, 40phr CaCO ₃	1 ADC, 70phr CaCO ₃	1 ADC, 100phr CaCO ₃	1,2 ADC, 40phr CaCO ₃	1,2 ADC, 70phr CaCO ₃	1,2 ADC, 100phr CaCO ₃
Sirovina									
CaCO ₃ Omyacarb 40 UR	19,70	29,87	37,58	19,51	29,57	37,22	19,32	29,28	36,86
Ext. PVC Solvic 266SF	12,00	10,41	9,20	11,89	10,31	9,11	11,77	10,21	9,02
PVC Solvic 367NF	37,04	32,12	28,39	36,68	31,81	28,11	36,32	31,49	27,84
DOP	27,44	23,80	21,03	27,17	23,56	20,83	26,91	23,33	20,62
DOP (batch)	1,59	1,59	1,59	1,98	1,98	1,97	2,37	2,38	2,36
Viskobyk 4041	0,76	0,76	0,76	0,95	0,95	0,94	1,13	1,13	1,13
ADC, Porofor ADC/M-C1	0,80	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00	1,20	1,20	1,20
ZnO, BC0M	0,27	0,27	0,27	0,33	0,33	0,33	0,40	0,40	0,40
TiO ₂ , R-103	0,19	0,19	0,19	0,24	0,24	0,24	0,29	0,29	0,29
Disperplast 1138	0,19	0,19	0,19	0,24	0,24	0,24	0,29	0,29	0,29
Ukupno, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabela 11. Sastav PVC pasta za uzorke od M10 do M18

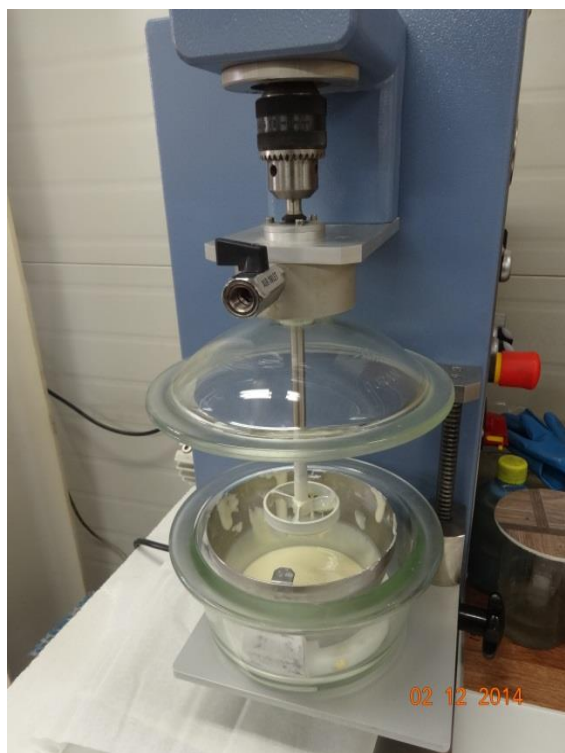
BROJ PASTE	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18
X5: ZnO/ADC = 1,5/3	%								
Pasta	0,8 ADC, 40phr CaCO ₃	0,8 ADC, 70phr CaCO ₃	0,8 ADC, 100phr CaCO ₃	1 ADC, 40phr CaCO ₃	1 ADC, 70phr CaCO ₃	1 ADC, 100phr CaCO ₃	1,2 ADC, 40phr CaCO ₃	1,2 ADC, 70phr CaCO ₃	1,2 ADC, 100phr CaCO ₃
Sirovina									
CaCO ₃ Omyacarb 40 UR	19,68	29,82	37,54	19,48	29,53	37,16	19,28	29,22	36,78
Ext. PVC Solvic 266SF	11,99	10,40	9,19	11,87	10,29	9,10	11,75	10,18	9,00
PVC Solvic 367NF	37,01	32,08	28,35	36,62	31,76	28,06	36,25	31,42	27,78
DOP	27,41	23,76	21,00	27,13	23,52	20,79	26,85	23,28	20,57
DOP (batch)	1,57	1,59	1,58	1,98	1,97	1,97	2,37	2,38	2,37
Viskobyk 4041	0,75	0,76	0,76	0,94	0,94	0,94	1,13	1,13	1,13
ADC, Porofor ADC/M-C1	0,80	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00	1,20	1,20	1,20
ZnO, BC0M	0,40	0,40	0,40	0,50	0,50	0,50	0,60	0,60	0,60
TiO ₂ , R-103	0,19	0,19	0,19	0,24	0,24	0,24	0,29	0,29	0,29
Disperplast 1138	0,19	0,19	0,19	0,24	0,24	0,24	0,29	0,29	0,29
Ukupno, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabela 12. Sastav PVC pasta za uzorke od M19 do M27

BROJ PASTE		M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X5: ZnO/ADC = 2/3		%								
Sirovina	Pasta	0,8 ADC, 40phr CaCO ₃	0,8 ADC, 70phr CaCO ₃	0,8 ADC, 100phr CaCO ₃	1 ADC, 40phr CaCO ₃	1 ADC, 70phr CaCO ₃	1 ADC, 100phr CaCO ₃	1,2 ADC, 40phr CaCO ₃	1,2 ADC, 70phr CaCO ₃	1,2 ADC, 100phr CaCO ₃
	CaCO ₃ Omyacarb 40 UR	19,65	29,78	37,49	19,44	29,47	37,09	19,24	29,15	36,70
Ext. PVC Solvic 266SF		11,98	10,38	9,18	11,85	10,27	9,08	11,72	10,16	8,98
PVC Solvic 367NF		36,95	32,04	28,31	36,55	31,70	28,01	36,17	31,36	27,72
DOP		27,37	23,73	20,97	27,08	23,48	20,75	26,79	23,23	20,53
DOP (batch)		1,58	1,58	1,58	1,98	1,98	1,98	2,37	2,38	2,37
Viskobyk 4041		0,75	0,76	0,75	0,94	0,94	0,94	1,13	1,13	1,13
ADC, Porofor ADC/M-CI		0,80	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00	1,20	1,20	1,20
ZnO, BC0M		0,53	0,54	0,54	0,67	0,67	0,67	0,80	0,81	0,80
TiO ₂ , R-103		0,19	0,19	0,19	0,24	0,24	0,24	0,29	0,29	0,29
Disperplast 1138		0,19	0,19	0,19	0,24	0,24	0,24	0,29	0,29	0,29
Ukupno, %		100	100	100	100	100	100	100	100	100

3.3. Priprema uzoraka

Sirovine su umešavane u laboratorijskoj vakum mešalici prema recepturama datim u tabelama 10-12. Prvo se u sud laboratorijske vakuum mešalice (LPE, verzija V1.1, Werner Mathis AG, Switzerland, slika 24) dodaje PVC prah, potom punilo, smeša plastifikatora sa ADC, ZnO, depresantom viskoznosti, TiO₂ i dispergatorom i na kraju preostala količina plastifikatora. Početno mešanje traje 5 minuta pri brzini od 100 obrtaja u minuti, potom 5 min pri brzini od 300 obrtaja u minuti i još 5 min pri brzini od 500 obrtaja u minuti. Nakon toga se na brzini od 500 obrtaja u minuti uključuje vakumiranje (sud vakum mešalice izdržava razliku pritiska od 1bar) u trajanju od 10 min. Na kraju se brzina mešanja smanji na 50 obrtaja u minuti, isključi vakum i otvori ventil za puštanje vazduha u posudu sa pastom. Nakon opisane homogenizacije merene su viskoznost i gustina pripremljenih PVC plastisola. Pomoću viskozimetra (BROOKFIELD RVDV-E, slika 25) izmerene su viskoznosti na sobnoj temperaturi, odmah po mešanju paste, kao i nakon 2, 4, 6 i 24 h.



Slika 24. Laboratorijska vakuum mešalica LPE, verzija V1.1, Werner Mathis AG, Switzerland



Slika 25. Laboratorijski viskozimetar BROOKFIELD RVDV-E

Da bi se proučio uticaj različitih procesnih parametara na svojstva PVC podnih obloga pored sastava PVC paste, menjani su i tehnološki uslovi proizvodnje: temperatura i vreme ekspandiranja PVC paste. Zbog toga se nanosio sloj paste debljine 0,4 mm na silikonski papir, a potom predželirao 30 sekundi na 150 °C u peći (slika 26, Werner Mathis LTF-S, verzija V4.01). Predželirani uzorci su potom, u istoj peći, ekspandovani na pet različitih temperatura (180, 184, 188, 192 i 196 °C) i u tri različita vremenska perioda (90, 120 i 150 sekundi). Na taj način je od svake PVC paste dobijeno 15 uzoraka, a pošto je pripremljeno 27 različitih receptura, ukupan broj uzoraka čija su svojstva određivana je 405.



Slika 26. Laboratorijska peć LTF-S, verzija V4.01, Werner Mathis AG, Switzerland

Merenje debljine uzoraka je izvedeno na dva načina: ručnim mehaničkim meračem tip J50, Kaefer, Germany, sa tačnošću 0,01 mm, slika 27 i stereo mikroskopom Stemi 2000-C, Carl Zeiss, Jena, Germany sa foto kameri Cannon, tip G10, Power Shot, slika 28.



Slika 27. Laboratorijski, mehanički merač debljine, tip J50, Kaefer, Germany



Slika 28. Laboratorijski stereo mikroskop Stemi 2000-C, Carl Zeiss, Jena, Germany i foto
Kamera Cannon, tip G10, Power Shot

Sušenje uzoraka pri određivanju procenta otvorenih i zatvorenih pora vršeno je u laboratorijskoj sušnici, slika 29, Milaform, tip ŠSL-43/250, Rusija.



Slika 29. Laboratorijska sušnica Milaform, tip ŠSL-43/250, Rusija

3.4. Metode za ispitivanje uzoraka

U fabrici *Beaulieu International Group (B.I.G.)* u Rusiji određena su sledeća svojstva dobijenih PVC podnih obloga prema standardima koji se koriste u proizvodnji heterogenih PVC podnih obloga: stepen ekspanzije (SE), zatezna sila pri kidanju (F_{max}), prekidna sila kidanja (F_{break}), zatezno izduženje pri F_{max} (dL_{max}), prekidno izduženje pri F_{break} (dL_{break}), početni otpor cepanju ($F_{initial}$), otpor cepanju (F_{tear}), ukupna deformacija (D_u), zaostala deformacija (D_z), povratna elastičnost (E), gustina pene (ρ) i indeks žućenja ($I\check{Z}$).

Stepen ekspanzije

Stepen ekspanzije (SE) je određen kao odnos debljine ekspanзованog uzorka i njemu odgovarajućeg predželiranog, ne ekspanзованog uzorka prema jednačini 4:

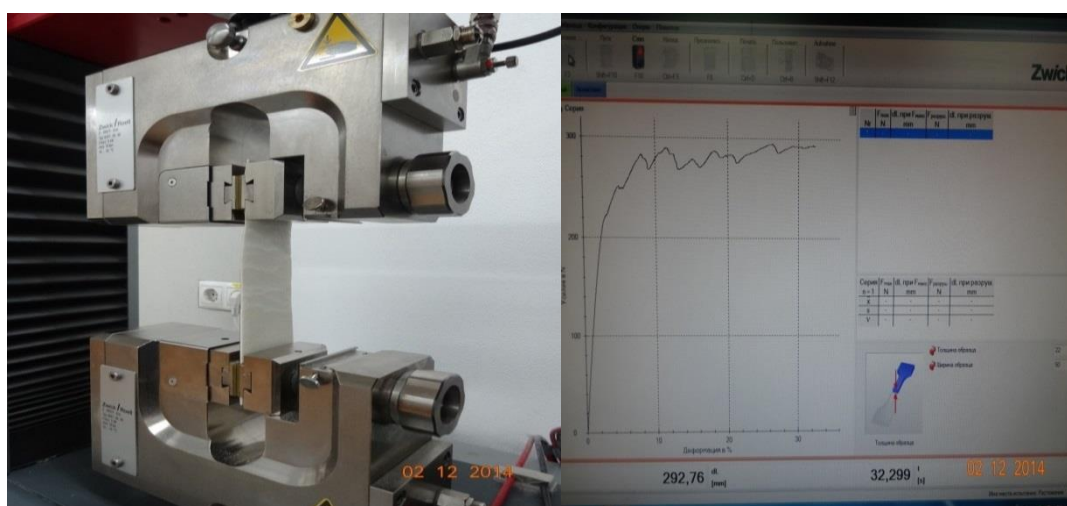
$$SE = \frac{d_{eu}}{d_{pu}} \quad (\text{jednačina 4})$$

ovde je: SE – stepen ekspanzije, d_{eu} – debljina ekspanovanog uzorka (mm) i d_{pu} – debljina neekspanovanog, predželiranog uzorka (mm).

Mehanička svojstva

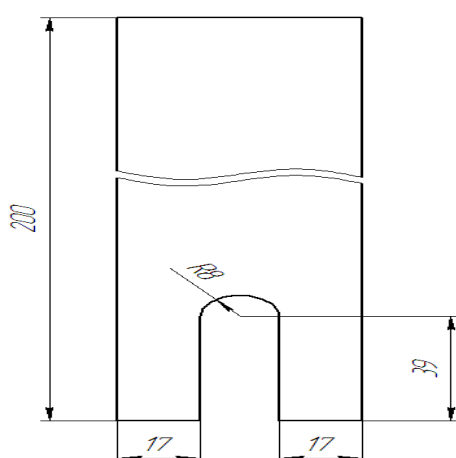
Mehanička svojstva ispitivanih uzoraka merena su na uređaju *Zwick Roell Z005* sa kontrolisanom brzinom kretanja (tip 8397.50.00, Varijanta V5.40, Zwick GmbH & Co. KG, Nemačka, slike 30 i 32) prema standardu ISO 527. Određene su vrednosti: zatezna sila pri kidanju (F_{max}), prekidna sila kidanja (F_{break}), zatezno izduženje pri F_{max} (dL_{max}), prekidno izduženje pri F_{break} (dL_{break}), početni otpor cepanju ($F_{initial}$) i otpor cepanju (F_{tear}). Prekidna sila kidanja, F_{break} , predstavlja silu koja je potrebna da se uzorak pokida, uz prethodno identifikovanje zatezne sile pri kidanju, F_{max} , koja predstavlja maksimalni otpor kidanju, pri tom se određuju zatezno izduženje pri F_{max} , dL_{max} i prekidno izduženje pri F_{break} , dL_{break} .

Za ispitivanje otpornosti na kidanje potrebno je pripremiti uzorke dimenzija 20x5 cm, koji se dobijaju isecanjem sa odgovarajućim kalupom. Merenja su rađena na dinamometru „Zwick Roell Z005“, sa kontrolisanom brzinom kretanja. Uređaj se pre upotrebe kalibriše, a zatim se podešavaju sledeći parametri: razmak između klema, brzina, merni opseg i osetljivost u skladu sa standardom ISO 527. Uzorak se postavi u kleme sa pneumatskim zatvaranjem, i pritisne se dugme za start. Uzorak se isteže do pucanja ili do maksimalno 1000 N. Rezultati merenja se izražavaju u N za silu, a za istežanje u mm [96].



Slika 30. Kleme sa pneumatskim zatvaranjem za određivanje mehaničkih svojstva na uređaju Zwick Roell Z005 kao i dijagram sa rezultatima

Početni otpor cepanju ($F_{initial}$) predstavlja silu pri kojoj počinje proces cepanja, a otpor cepanju (F_{tear}) predstavlja silu koja je potrebna da se uzorak u potpunosti pocepa [96]. Treba naglasiti da se ovo ispitivanje radi prema ISO 527 (isti uređaj, kalibracija i postupak) ali sa drugačije pripremljenim uzorkom (slika 31) u odnosu na standardizovani uzorak koji se koristi za određivanje otpora prema raslojavanju uzorka. Za određivanje vrednosti $F_{initial}$ i F_{tear} potrebno je pripremiti uzorke dimenzija 20x5 cm, koji se dobijaju isecanjem pomoću kalupa koji pravi rascep dužine 4,7 cm, slika 31.



Slika 31. Izgled i dimenzije uzoraka za ispitivanje početnog otpora cepanju, $F_{initial}$ i otpora cepanju, F_{tear}

Za određivanje početnog otpora cepanju, $F_{initial}$, i otpora cepanju, F_{tear} , na dinamometru *Zwick Roell Z005* sa kontrolisanom brzinom kretanja potrebno je podesiti sledeće parametre: pred opterećenje, razmak između klema i brzina ispitivanja prema standardu ISO 527. Klemama se pričvrsti uzorak tako što se jedna „nogavica“ uzorka pričvrsti za gornju klemu, a druga za donju tako da rascep bude na sredini razmaka između klema, slika 32. Donja klema je fiksirana, a gornja se pri merenju kreće brzinom od 100 mm/min dok se ne postigne jedan od graničnih uslova: cepanje uzorka, vrednost $F_{initial}$ opadne 80%, ili do maksimalnog rastojanja od 100 mm što je krajnja granica kretanja gornje kleme korišćenog uređaja. Rezultati merenja se izražavaju u N [96]. Kod $F_{initial}$ se kao rezultat dobija jedinični podatak, a kod F_{tear} kriva koja predstavlja promenu vrednosti otpora cepanju sa promenom rastojanja između klema. Za vrednost F_{tear} se uzima srednja vrednost od petnaest merenih tačaka sa ove krive.



Slika 32. Određivanje početnog otpora cepanju, $F_{initial}$ i otpora cepanju, F_{tear} na laboratorijskom uređaju Zwick Roell Z005

Određivanje ukupne i zaostale deformacije kao i povratne elastičnosti

Određivanje ukupne i zaostale deformacije kao i povratne elastičnosti rađeno je na uređaju *Zwick 3106*, model V1.0, Zwick GmbH & Co. KG, Nemačka, prema standardu EN 433, slika 33. Ukupna deformacija (D_u) predstavlja udubljenje u materijalu izraženo u milimetrima, koje je stvoreno pritiskom radnog tela uređaja za ispitivanje nakon vremena relaksacije određenog prema standardu. Zaostala deformacija (D_z) predstavlja vrednost udubljenja izraženu u milimetrima nakon vremena relaksacije određenog prema standardu. Za ispitivanje otpornosti na cepanje potrebno je pripremiti uzorke u obliku kruga površine 100 cm^2 ($d = 11,3 \text{ cm}$) isecanjem sa kružnim nožem MESDAN-Italy, slika 34.

Povratna elastičnost (E) je računata pomoću jednačine 5:

$$E [\%] = \frac{D_u - D_z}{D_u} \cdot 100 \quad (\text{jednačina 5})$$

ovde su: E —povratna elastičnost (%), D_u —ukupna deformacija (mm), D_z — zaostala deformacija (mm).



Slika 33. Laboratorijski uređaj *Zwick 3106* za određivanje ukupne i zaostale deformacije kao i povratne elastičnosti



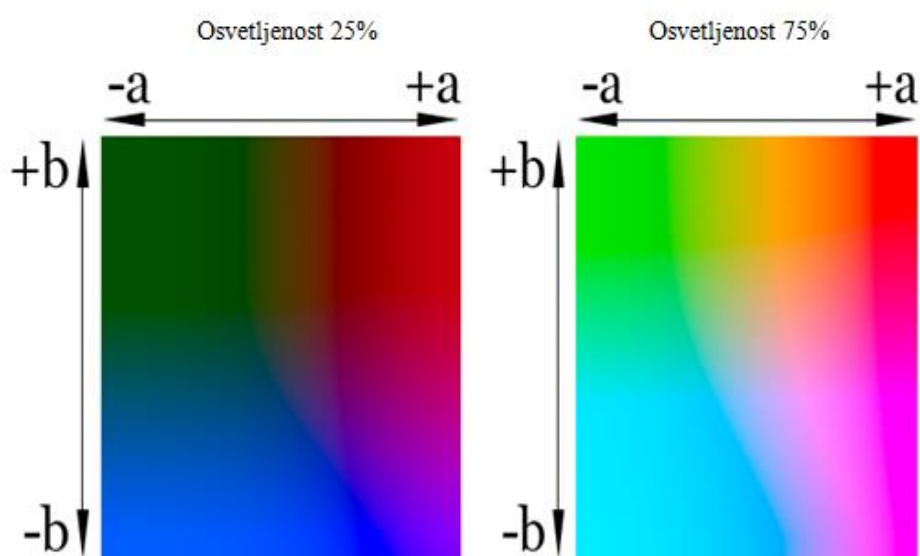
Slika 34. Laboratorijski nož za isecanje kružnih uzoraka, MESDAN-Italy

Optička svojstva - Indeks žućenja

Optičke karakteristike (a , b i L ; slika 35) iz kojih se izračunava vrednost indeksa žućenja, određene su na laboratorijskom spektrofotometru *REV C, SpectroEye, X-rite*, slika 36. Indeks žućenja ($I\check{Z}$) se računa po jednačini 6:

$$I\check{Z} = \frac{0,72 \cdot a + 1,79 \cdot b}{L} \cdot 100 \quad (\text{jednačina 6})$$

ovde su: a —hromatska karakteristika boje (dijapazon od zelenog do purpurnog), b —hromatska karakteristika boje (dijapazon od plavog do žutog) i L —osvetljenost.



Slika 35. Karakteristike boja: L, a i b



Slika 36. Laboratorijski spektrofotometar REV C, SpectroEye, x-rite, USA

Određivanje procenta otvorenih i zatvorenih pora

Za određivanje procenta otvorenih i zatvorenih pora pripremljeni su uzorci kvadratnog oblika dimenzija 5x5 cm koji su sušeni 6 h na temperaturi od 80 °C. Nakon što se izvade uzorci iz sušnice, slika 29, izmeri se masa uzoraka, a potom se potope u destilovanu vodu, kao što je prikazano na slici 37. Nakon 24 h uzorci se izvade iz destilovane vode, blago protrljaju papirnim maramicama radi uklanjanja spoljne vlage i izmeri im se masa. Nakon toga se ponovo vraćaju u stakleni sud sa destilovanom vodom i ponovo potapaju u trajanju od 24 h. Nakon tog vremena se ponavlja postupak sa brisanjem i merenjem mase. Dobijeni rezultati izmene mase nakon 24 i 48 h govore o stepenu otvorenosti penaste strukture. Upijanje vode se računa po jednačini 7:

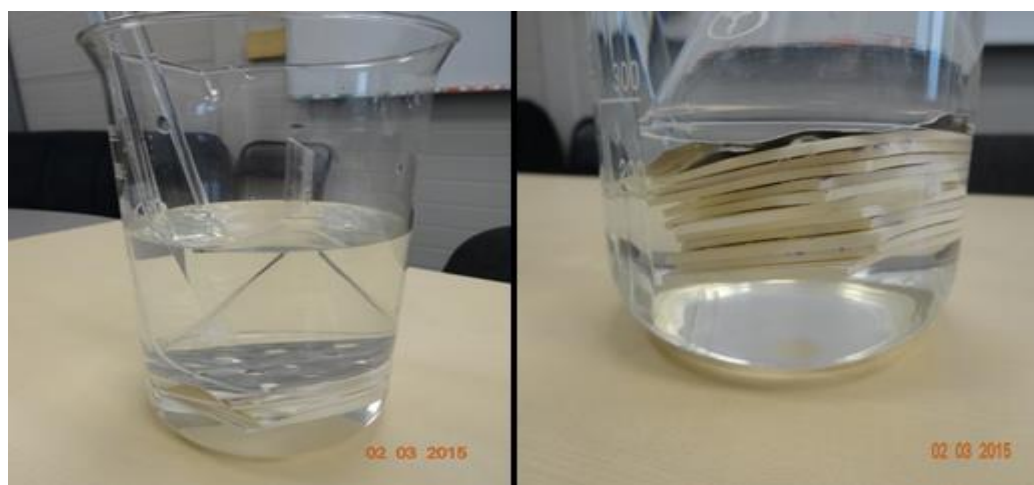
$$UV(zap.%) = \frac{m_{48} - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{jednačina 7})$$

ovde su: UV —upijanje vode (zapr %), m_0 —masa osušenih uzoraka pre potapanja u destilovanu vodu, m_{48} —masa uzoraka nakon 48 časova potopljenih u destilovanoj vodi. Podatak o upijanju vode (UV) predstavlja zapreminu otvorenih pora (V_{OP}). Zapremina zatvorenih pora (V_{ZP}) se može odrediti po jednačini 8:

$$V_{ZP} = V_{UK} - V_{NM} - V_{OP} \quad (\text{jednačina 8})$$

ovde su: V_{UK} —ukupna zapremina uzorka, V_{ZP} —zapremina zatvorenih pora, V_{NM} —zapremina punog materijala, V_{OP} —zapremina otvorenih pora.

Ukupna i zapremina punog materijala se određuju merenjem dimenzija uzorka (dužina, širina i debljina) i podataka za gustinu punog materijala.



Slika 37. Određivanje procentne zastupljenosti otvorenih i zatvorenih pora

Termičke metode analize

Termičke analize su metode pomoću kojih se mere promene fizičkih ili hemijskih svojstva neke supstance ili proizvoda reakcije u funkciji temperature, pri čemu je uzorak izložen kontrolisanom temperaturnom programu. U ovoj doktorskoj disertaciji uzorci dobijeni iz recepture 24 (tabela 12) su ispitivani pomoću diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Ispitivano je 15 uzoraka koji su plastifikovani na tri različita vremena (90, 120 i 150 s) i pet različitih temperatura (180, 184, 188, 192 i 196 °C).

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je termička analiza kojom se prati protok toplote koji se dovodi uzorku u zavisnosti od temperature ili vremena pri programiranom zagrevanju u zadatoj atmosferi. Rezultat merenja je DSC termogram na kojem je prikazan protok toplote u funkciji temperature ili vremena. DSC termogrami pokazuju pikove, pomoću kojih možemo videti da li je proces endoterman ili egzoterman, koje možemo povezati sa specifičnim fizičkim ili hemijskim procesima. Površina ispod egzotermnog ili endotermnog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene toplotne energije. Toplotna svojstva ispitivanih uzora (receptura M24) su određivana pomoću DSC metode sa programiranim zagrevanjem. Korišćen je *DSC Q20, TA Instruments*, slika 38.



Slika 38. Diferencijalni skenirajući kalorimetar, *DSC Q20, TA Instruments*

Merenja su rađena u atmosferi azota pri brzini zagrevanja 10 °C/min u opsegu temperatura od 30 do 200 °C. Protok azota tokom ispitivanja je bio 50 cm³/min. Uzorci su isecani u obliku dna DSC posudica, a masa ispitivanih uzoraka je bila oko 10 mg. Izvršena je standardna kalibracija pomoću indijuma, čija temperatura topljenja iznosi 156,6 °C. Osetljivost instrumenta je 10 mV/cm. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) su određene iz drugog zagrevanja uzorka kao sredina intervala prelaska.

Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika termičke analize kojom se meri promena mase ispitivanog uzorka u funkciji temperature. Osnovni deo uređaja je termovaga. Kroz termovagu protiče inertni ili reakcioni gas. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitivani uzorak umetnut je u termopec. Rezultat termogravimetrijske analize je kriva koja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenim platoima konstantne mase. Oblik krive zavisi od uslova eksperimenta: brzine zagrevanja, vrste gasa koji protiče kroz pec i od uzorka.

Termička stabilnost dobijenih uzoraka je ispitivana pomoću termogravimetrijske analize na instrumentu *LECO 701 Instrument*, slika 39. Merenja su rađena u temperaturnom opsegu od sobne temperature do 700 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u atmosferi azota.



Slika 39. Instrument za termogravimetrijsku analizu *LECO 701 Instrument*

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Zbog složenog sastava i različitih načina pripreme PVC podnih obloga, veoma je teško tačno proceniti uticaj pojedinačnih procesnih parametara na svojstva dobijenog proizvoda. U ovom radu, proučavan je efekat različitih procesnih parametara (sastav PVC smeše, temperature i vremena ekspanzije), na mehanička svojstva PVC podnih obloga. Pripremljeno je 27 različitih receptura, pri čemu su varirane: koncentracije kalcijumkarbonata, koncentracije sredstva za ekspanziju (azodikarbonamida (ADC)), kao i odnos ZnO/ADC. Da bi se proučio uticaj različitih procesnih parametara na svojstva PVC podnih obloga pored sastava PVC paste, menjani su i tehnološki uslovi proizvodnje: temperatura i vreme ekspanzije PVC paste. Predželirani uzorci su ekspanđovani na pet različitih temperatura i u tri različita vremenska perioda. Na taj način je od svake PVC paste dobijeno 15 uzoraka, a pošto je pripremljeno 27 različitih receptura, ukupan broj uzoraka čija su svojstva određivana je 405. Za svaki od 405 uzoraka je određivano 12 različitih svojstava, tako da je ukupan broj rezultata iznosio 4860. U prilogu disertacije su dati svi dobijeni eksperimentalni rezultati. S obzirom na ovako veliki broj podataka urađena je statistička obrada dobijenih eksperimentalnih podataka, kako bi procenili uticaji pojedinačnih procesnih parametara na ispitivana svojstva. Statističke metode daju mogućnost analize podataka i predviđanja rezultata za probleme koji se ne mogu uvek eksplicitno opisati matematičkim formulama. Rezultati dobijeni eksperimentalnim putem, obrađeni su statističkom metodom višestruke linearne regresione analize (MLRA). Pored višestruke linearne regresione analize, uticaj različitih ulaznih promenljivih na svojstva PVC podnih obloga je uspešno određen i primenom veštačkih neuronskih mreža sa optimizovanim brojem skrivenih neurona. Modeli *Garson-a* i *Yoon-a* su primenjeni za izračunavanje i opisivanje doprinosa procesnih parametara u veštačkoj neuronskoj mreži. Ispitan je i uticaj veličine čestice ZnO koji je upotrebljen kao „kiker“ (sredstvo koje utiče na smanjenje temperature raspada azodikarbonamida) na svojstva penastih podnih obloga.

4.1. Obrada eksperimentalnih podataka metodom višestruke linearne regresione analize

Rezultati dobijeni eksperimentalnim putem, obrađeni su statističkom metodom višestruke linearne regresione analize (MLRA). Najvažniji pokazatelj za ocenu same MLRA je koeficijent višestruke korelacije (R) koji pokazuje do koje se mere koeficijentima b_i može opisati uticaj promenljivih X_i na ispitivana svojstva veštačkih pena. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih rezultata dalo bi rezultat takav da je $R = 1$. Pošto je u praksi praktično nemoguć takav ishod, koristi se sledeća skala za ocenu korelacije:

- loša korelacija za $R < 0,7$;
- dobra korelacija za $0,7 < R < 0,8$;
- veoma dobra korelacija za $0,8 < R < 0,9$;
- veoma visoka korelacija za $0,9 < R < 1,0$.

Opšta jednačina za višestepenu regresionu analizu izgleda ovako:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \dots + b_nX_n$$

gde su: b_0 - slobodni član, b_1 do b_n - koeficijenti koji opisuju uticaj promenljivih X_1 do X_n na svojstva penastog sloja PVC podne obloge

U tabeli 13. su navedene sve ulazne promenljive koje su varirane i njihove vrednosti. Rezultati dobijeni statističkom metodom višestruke linearne regresione analize (MLRA) su predstavljeni u tabeli 14.

Tabela 13. Ulazne promenljive koje su varirane i njihove vrednosti

Ulazne promenljive	Statistička oznaka	Vrednosti				
Koncentracija punila, CaCO ₃ [phr]	X ₁	40,17	70,22	100,00		
Koncentracija sredstva za ekspanziju, ADC [% tež.]	X ₂	0,8	1,0	1,2		
Vreme, t [s]	X ₃	90	120	150		
Temperatura, T [°C]	X ₄	180	184	188	192	196
Težinski odnos ZnO/ADC	X ₅	0,33	0,50	0,67		

Na osnovu jednačine koja opisuje zavisnost stepena ekspanzije od ulaznih promenljivih može se zaključiti da u najvećoj meri vrednosti stepena ekspanzije zavise od koncentracije sredstva za ekspanziju, odnosno promenljive X_2 . Sa porastom koncentracije

azodikarbonamida (ADC) dobijaju se pene sa većim stepenom ekspanzije. Vrednosti stepena ekspanzije rastu i sa porastom odnosa ZnO/ADC (promenljiva X_5), odnosno veći je stepen konverzije ADC uz prisustvo veće količine ZnO na datim temperaturama, jer se povećava količina ADC podložna raspadu i stvara se više gasa, pri čemu se formira sitnija penasta struktura koja pokazuje veći otpor „curenju“ gasa u okolinu i kolapsu pene. Porastom koncentracije punila smanjuje se SE, dok se porastom temperature i vremena ekspandovanja dobijaju uzorci sa većim stepenom ekspanzije. S tim da se mora napomenuti da postoje ograničenja, jer pri visokim temperaturama i visokoj koncentraciji ADC u dugom vremenskom tretmanu, lako dolazi do „curenja“ gasa u okolnu atmosferu i do kolapsa pena, a posledično do pada SE [113].

Tabela 14. Rezultati dobijeni metodom višestruke linearne regresione analize (MLRA)

	Ispitivano svojstvo	Koeficijent korelacije, R	Jednačina modela
1	Stepen ekspanzije, SE	0,9143	$SE = - 6,54 - 0,0078X_1 + 1,3834X_2 + 0,0059X_3 + 0,0367X_4 + 0,2998X_5$
2	Gustina pene, ρ	0,8718	$\rho = 1,66 + 0,0015X_1 - 0,1298X_2 - 0,0008X_3 - 0,0052X_4 - 0,0459X_5$
3	Početni otpor cepanju, $F_{initial}$	0,8682	$F_{initial} = 45,88 - 0,0487X_1 - 1,9335X_2 - 0,0097X_3 - 0,1600X_4 + 2,3865X_5$
4	Otpor cepanju, F_{tear}	0,8244	$F_{tear} = 24,59 - 0,0292X_1 - 0,6490X_2 - 0,0051X_3 - 0,0880X_4 - 0,1089X_5$
5	Zatezna sila pri kidanju, F_{max}	0,9459	$F_{max} = 320,06 - 0,2320X_1 - 16,9471X_2 - 0,0864X_3 - 1,0232X_4 + 6,2759X_5$
6	Prekidna sila kidanja, F_{break}	0,9270	$F_{break} = 360,3 - 0,2664X_1 - 17,9835X_2 - 0,1093X_3 - 1,2108X_4 + 5,2541X_5$
7	Zatezno izduženje pri F_{max} , dL_{max}	0,9680	$dL_{max} = 1115,1 - 0,6438X_1 - 11,7725X_2 - 0,4582X_3 - 4,6172X_4 - 38,9839X_5$
8	Prekidno izduženje pri F_{break} , dL_{break}	0,9679	$dL_{break} = 1104,9 - 0,6443X_1 - 11,1000X_2 - 0,4523X_3 - 4,5668X_4 - 38,9798X_5$
9	Ukupna deformacija, D_u	0,8586	$D_u = - 5,35 + 0,0004X_1 + 0,4804X_2 + 0,0020X_3 + 0,0239X_4 + 0,1074X_5$
10	Zaostala deformacija, D_z	0,8416	$D_z = - 0,5769 + 0,0002X_1 + 0,0477X_2 + 0,0002X_3 + 0,0028X_4 - 0,0695X_5$
11	Povratna elastičnost, E	0,3918	$E = 4,340 + 0,0073X_1 + 2,8070X_2 + 0,0362X_3 + 0,3330X_4 + 14,4822X_5$
12	Indeks žućenja, IŽ	0,4404	$I\check{Z} = 38,04 - 0,0031X_1 + 0,8053X_2 + 0,0112X_3 - 0,1153X_4 + 0,0512X_5$

Na osnovu jednačine dobijene za zavisnost gustine PVC pene od ispitivanih procesnih parametara, može se zaključiti da gustina raste samo sa porastom koncentracije punila,

porastom ostalih ispitivanih svojstva smanjuje se vrednost gustine PVC pene, pri čemu je najveći uticaj koncentracije ADC. Srednja vrednost gustine ispitanih uzoraka je $0,36 \text{ g/cm}^3$, čime se one svrstavaju u pene srednje gustine.

Cepanje PVC podnih obloga je veoma važno svojstvo pri primeni te je bitno da se održava i kontroliše u zahtevanim granicama. Pri testiranju uzoraka na cepanje dobijaju se dva rezultata: početna sila cepanja (F_{initial}) i otpor cepanju (F_{tear}). Rezultati testiranja su pokazali da na početni otpor cepanju najveći uticaj ima odnos ZnO/ADC, a potom koncentracija ADC, pri čemu je dobijen koeficijent korelacije od $R = 0,8682$, tabela 14. Vrednosti koje se dobijaju za otpor cepanju su niže od početnog otpora cepanju i mera su žilavosti proizvoda, jer predstavlja otpor koji materijal pruža nakon početka procesa cepanja. Vrednost koeficijenta korelacije je $0,8244$, a na osnovu dobijenih parametara uz promenljive u jednačini može se zaključiti da najveći uticaj na vrednost otpora cepanju ima koncentracija ADC, a potom odnos ZnO/ADC. Sve ispitivane promenljive pokazuju negativan uticaj na vrednosti otpora cepanju.

Za zateznu silu pri kidanju, F_{max} , metodom višestruke linearne regresione analize dobijen je koeficijent korelacije od $0,9459$, dok je za prekidnu jačinu F_{break} , dobijen koeficijent korelacije od $0,9270$. Na osnovu dobijenih koeficijenata uz promenljive u jednačinama za F_{max} i F_{break} može se zaključiti da je dominantan negativan uticaj koncentracije ADC, dok porast odnosa ZnO/ADC ima pozitivan uticaj i na zateznu silu pri kidanju i na prekidnu jačinu. Kod jednačina koje opisuju zavisnost zateznog i prekidnog izduženja, koeficijent uz promenljivu koja opisuje odnos ZnO/ADC ima negativan predznak tako da sa porastom odnosa ZnO/ADC dolazi do manjeg izduženja dL_{max} i dL_{break} . Ostale ispitivane promenljive imaju veoma mali uticaj na vrednosti F_{max} , F_{break} , dL_{max} i dL_{break} .

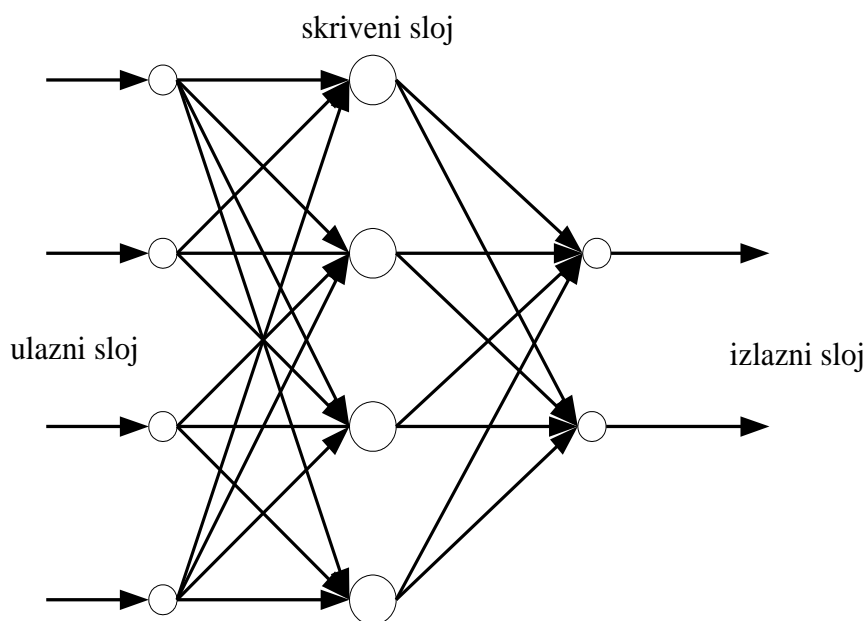
Na osnovu koeficijenata u jednačinama koje opisuju zavisnosti ukupne i zaostale deformacije od ispitivanih procesnih parametara, zaključeno je da najveći uticaj na deformaciju imaju koncentracija sredstva za ekspanziju i odnos ZnO/ADC.

Jednačina koja opisuje zavisnost povratne elastičnosti ima nizak koeficijent korelacije od samo $0,3918$, tako da se metodom MLRA ne može uspostaviti veza između ulaznih promenljivih veličina i povratne elastičnosti. Nizak koeficijent korelacije je dobijen i za jednačinu koja opisuje indeks žućenja ($0,4404$, tabela 14) tako da podaci nisu relevantni.

4.2. Primena veštačkih neuronskih mreža za matematičko modelovanje uticaja sastava i uslova proizvodnje na svojstva PVC podnih obloga

4.2.1. Određivanje veštačke neuronske mreže u programskom paketu MATLAB

Neuronska mreža je sistem koji se sastoji od velikog broja međusobno povezanih, jednostavnih elemenata procesiranja koji rade paralelno [117, 118]. Funkcija neuronske mreže je određena strukturom mreže, težinom veza i obradom u elementima procesiranja [119, 120]. Veštačka neuronska mreža je sačinjena od međusobno povezanih neurona prema određenim pravilima. Jačina veze kojima su povezani neuroni se opisuje težinskim koeficijentima. Neuroni u mreži grupisani su u slojevima. U zavisnosti od uloge u mreži, slojevi mogu biti: ulazni – prima podatke iz okoline, izlazni – daje rezultate obrade i skriveni – nalaze se između ulaznog i izlaznog sloja. Nazivaju se skriveni, jer njihovi ulazi i izlazi nisu dostupni iz „spoljnog sveta“, već se koriste za interne veze. Složenije neuronske mreže mogu imati više skrivenih slojeva, povratne petlje i elemente za odlaganje vremena, koji su dizajnirani da omoguće što efikasnije odvajanje važnih svojstava ili šema sa ulaznog nivoa. Na slici 40 je prikazana struktura veštačke neuronske mreže sa tri sloja.



Slika 40. Šematski prikaz višeslojne neuronske mreže

Veze u mreži mogu da budu između neurona iz različitih slojeva ili između neurona iz istog sloja [120], a arhitekturu ili topologiju veštačke neuronske mreže predstavlja specifično uređenje i povezivanje neurona u obliku mreže.

U literaturi se mogu pronaći radovi u kojima se koriste različite metode za formiranje arhitekture neuronske mreže za izgradnju optimalnog modela za bolje predviđanja procesa [117-121]. U ovom radu, formirana je standardna neuronska mreža sa tri sloja, u kojoj ulazni sloj čine čvorovi koji predstavljaju različite procesne parametre (sastav PVC smeše, temperatura i vreme ekspanzije), izlazni čvorovi su ispitivana svojstva PVC podnih obloga, a broj skrivenih slojeva čvorova je određen tako da se dobije najbolja korelacija.

Da bi se odredio relativni doprinos uticaja ulaznih parametara na izlazne parametre korišćeni su modeli *Garson* [122] i *Yoon* [123]. Oba modela se zasnivaju na troslojnoj povratnoj neuronskoj mreži. Pretpostavljena je neuronska mreža sa I ulaznih jedinica, J skrivenih jedinica, K izlaznih jedinica. Jačina veza između ulaznih, skrivenih i izlaznih slojeva su označeni kao w_{ji} i v_{jk} , gde je $i=1, \dots, I$, $j=1, \dots, J$, $k=1, \dots, K$. *Garson-ov* model za određivanje relativnog doprinosa prikazan je jednačinom 9, dok je *Yoon-ov* model prikazan jednačinom 10:

$$Con_{ik} = \frac{\sum_{j=1}^J |w_{ji}| |v_{jk}|}{\sum_{i=1}^I |w_{ji}|} \quad (\text{jednačina 9})$$

$$\frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J |w_{ji}| |v_{jk}|}{\sum_{i=1}^I |w_{ji}|}$$

$$Con_{ik} = \frac{\sum_{j=1}^J w_{ji} v_{jk}}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J w_{ji} v_{jk}} \quad (\text{jednačina 10})$$

Ovde su w_{ji} težine veza između promenljivih na ulazu, i i j -ti skriveni neuron, v_{jk} označava težinu veze između j -tog skrivenog neurona i izlaznog neurona y_k ; Con_{ik} predstavlja relativni doprinos ulazne promenljive x_i na izlazni neuron y_k ; i i j su brojevi neurona ulaznog i skrivenog sloja, redom.

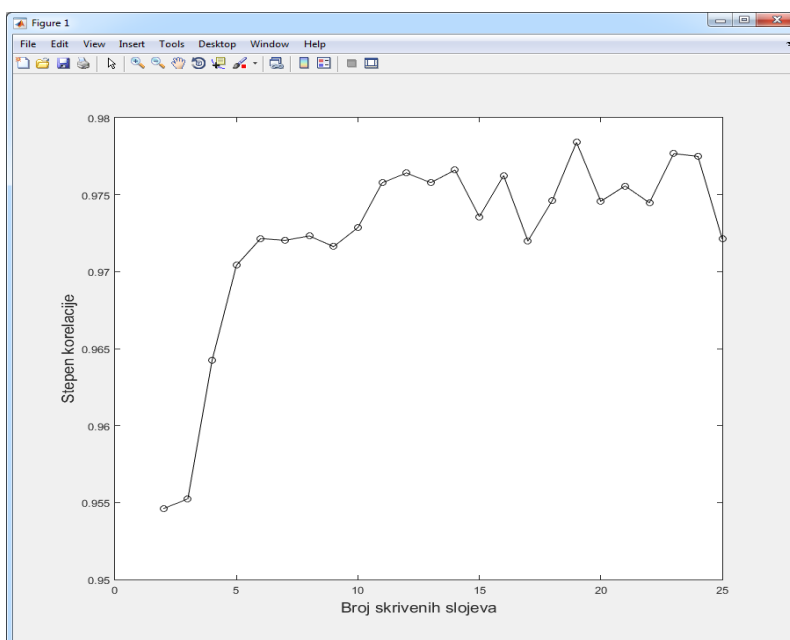
Veštačke neuronske mreže u programskom paketu *Matlab*

U cilju fitovanja i predviđanja uticaja pojedinačnih procesnih parametara na svojstva PVC heterogene podne obloge korišćen je alat za neuronske mreže u programskom paketu *Matlab*-u pod nazivom *Neural Network Toolbox* (NNT). NNT nudi funkcije i aplikacije za modelovanje složenih nelinearnih sistema koji se ne mogu jednostavno prikazati u formi jednačine. Uz pomoć ovog alata mogu se dizajnirati, predstaviti i simulirati neuronske mreže. NNT se može koristiti za fitovanje podataka, prepoznavanje šablona, grupisanje, predviđanje i dinamičko modelovanje i kontrolu sistema. NNT se poziva pomoću komande „*nntaintool*“ ili iz liste alatki u *Matlab*-u. Komande koje su korišćene u cilju formiranja i učenja veštačke neuronske mreže su „*fitnet*“ i „*train*“. Funkcija „*fitnet*“ se koristi za formiranje arhitekture mreže koja se koristi za fitovanje podataka i kao argument zahteva broj skrivenih slojeva, odnosno broj skrivenih neurona. Funkcija „*train*“ vrši učenje, proveru i fitovanje neuronske mreže pomoću pripremljene i unesene matrice eksperimentalnih rezultata koji su podeljeni na ulazne i izlazne podatke. Nakon što su pripremljeni podaci, bilo je potrebno napisati originalni programski kod u *Matlab*-u koji učitava eksperimentalne vrednosti i pokreće NNT u cilju formiranja i optimizacije neuronske mreže. Kao rezultat navedenog programa dobija se: arhitektura mreže, stepen korelacije, regresioni dijagram formirane neuronske mreže, dijagram zavisnosti stepena korelacije od broja skrivenih neurona u neuronskoj mreži, funkcija neuronske mreže i uporedni prikaz izračunatih i eksperimentalnih podataka. Takođe, program daje relativne uticaja parametara primenjujući modele *Garson-a* i *Yoon-a*.

4.2.2. Rezultati dobijene veštačke neuronske mreže

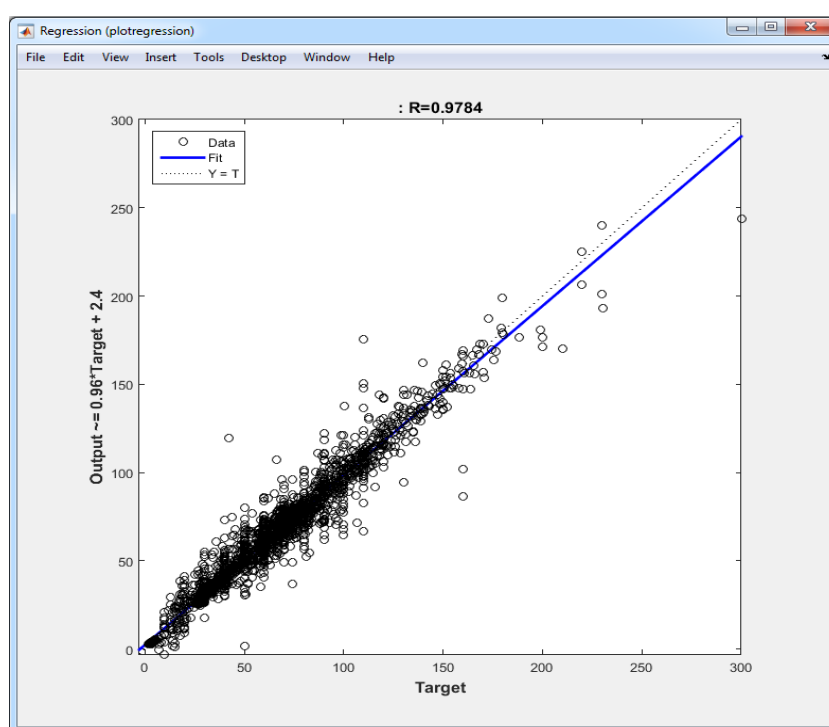
Neuronske mreže su upotrebljene da bi se procenio uticaj različitih procesnih parametara na svojstva PVC podnih obloga. Proučavan je efekat sastava PVC plastisola i uslova proizvodnje na svojstva PVC podnih obloga. I za ovu analizu su upotrebljeni uzorci pripremljeni na identičan način kao kod MLRA analize. Radi se o 27 receptura kod kojih su varirane: koncentracije kalcijumkarbonata, koncentracije sredstva za ekspanziju, azodikarbonamida (ADC) kao i odnos ZnO/ADC. Pored toga menjani su uslovi proizvodnje: vreme i temperatura ekspandovanja PVC paste. U tabeli 13 se mogu videti ulazne promenljive i njihove vrednosti.

Prema standardima koji se koriste u proizvodnji heterogenih PVC podnih obloga određena su sledeća svojstva dobijenih PVC podnih obloga: stepen ekspanzije (SE), zatezna sila pri kidanju (F_{max}), prekidna sila pri kidanju (F_{break}), zatezno istežanje (dL_{max}) pri F_{max} , prekidno istežanje (dL_{break}) pri F_{break} , ukupna deformacija (D_u), zaostala deformacija (D_z), povratna elastičnost (E), gustina pene (ρ) i indeks žućenja ($I\check{Z}$). Određena svojstva predstavljaju izlazne podatke u neuronskoj mreži. Neuronske mreže su pogodne za obradu velikog broja podataka, kao što je u slučaj u ovom radu. Za svaki od 405 uzoraka je određivano po 10 različitih svojstava, tako da je ukupan broj rezultata iznosio 4050. U cilju pripreme dobijenih eksperimentalnih podataka, napravljena je tabela u kojoj se nalaze svi rezultati merenja koji su uneti u program *Matlab*. Modeli *Garson*-a [122] i *Yoon*-a [123] su primenjeni za izračunavanje i opisivanje doprinosa procesnih parametara u veštačkoj neuronskoj mreži. Napisan je originalni programski kod u programu *Matlab* koji omogućava formiranje neuronske mreže i njenu upotrebu u cilju fitovanja eksperimentalnih podataka. Na slici 41 dobijenoj pomoću programa napisanom u *Matlab*-u prikazana je zavisnost stepena korelacije, kao kvaliteta fitovanja, od broja skrivenih neurona u neuronskoj mreži. Može se uočiti da broj neurona ima značajan uticaj na stepen korelacije koji se kreće između 0,95 i 0,98. Pomoću napisanog programskog koda je pronađen broj skrivenih neurona, pri kojem se postiže najveći stepen korelacije i taj broj je iznosio 19.



Slika 41. Zavisnost stepena korelacije od broja skrivenih neurona u neuronskoj mreži

Kao jedan od rezultata fitovanja neuronskim mrežama dobija se regresioni dijagram prikazan na slici 42. Ovaj dijagram daje poređenje eksperimentalnih podataka (Target) sa izlazima neuronske mreže (Output) i predstavlja kvalitet fitovanja. Isprekidana linija na dijagramu je prava koja prolazi kroz koordinatni početak i ima nagib jednak jedinici, predstavlja potpuno slaganje, odnosno $R=1$. Puna linija je prava koja predstavlja rezultat fitovanja. Može se uočiti veoma visok stepen korelacije od 0,9784, što pokazuje veoma uspešno fitovanje i predviđanje izlaza neuronske mreže.



Slika 42. Regresioni dijagram formirane neuronske mreže u Matlab-u

Još jedan važan izlaz programskog koda za neuronsku mrežu jeste funkcija koja omogućava da se unesu eksperimentalni parametri i izračunaju (predvide) izlazi, odnosno svojstva PVC pena. Takođe, moguće je unosom željenih svojstava izračunati potrebne parametre pri proizvodnji PVC pena. Ova funkcija omogućava pristup optimizaciji celokupne proizvodnje penastih podnih obloga [124].

U tabelama 15 i 16 dati su rezultati dobijeni primenom *Garson*-ovog i *Yoon*-ovog modela u kojima je pokazan procentualni uticaj ulaznih parametara na svojstva heterogene PVC podne obloge.

Tabela 15. Uticaj ulaznih parametara na konačna svojstva primenom *Garson*-ovog modela

	Stepen ekspanzije	Zatezna sila pri kidanju (F_{max})	Prekidna sila kidanja (F_{break})	Zatezno izduženje pri F_{max} (dL_{max})	Prekidno izduženje pri F_{break} (dL_{break})	Ukupna deformacija, D_u	Zaostala deformacija, D_z	Povratna elastičnost, E	Gustina pena	Indeks žućenja
Koncentracija kalcijumkarbonata	19,32%	19,64%	19,85%	21,08%	20,51%	20,70%	26,88%	22,68%	16,25%	25,05%
Koncentracija sredstva za ekspanziju	18,01%	18,11%	18,17%	20,40%	20,11%	18,95%	22,32%	19,76%	15,82%	22,06%
Odnos ZnO/azodikarbonamid	18,57%	14,37%	17,95%	20,68%	20,70%	16,87%	17,04%	15,57%	17,19%	17,97%
Vreme penjenja	19,44%	23,72%	17,94%	18,62%	18,89%	16,97%	12,82%	18,10%	20,46%	16,07%
Temperatura penjenja	24,65%	24,16%	26,10%	19,22%	19,80%	26,51%	20,95%	23,88%	30,28%	18,84%

Tabela 16. Uticaj ulaznih parametara na konačna svojstva primenom Yoon-ovog modela

	Stepen ekspanzije	Zatezna sila pri kidanju (F_{max})	Prekidna sila kidanja (F_{break})	Zatezno izduženje pri F_{max} (dL_{max})	Prekidno izduženje pri F_{break} (dL_{break})	Ukupna deformacija, D_u	Zaostala deformacija, D_z	Povratna elastičnost, E	Gustina pena	Indeks žućenja
Koncentracija kalcijumkarbonata	8,73%	-41,67%	-20,10%	-19,01%	-19,78%	5,29%	21,23%	0,98%	-3,89%	-5,71%
Koncentracija sredstva za ekspanziju	47,40%	-36,65%	-36,53%	-29,48%	-28,92%	5,08%	34,27%	-31,19%	-34,26%	20,79%
Odnos ZnO/azodikarbonamid	7,59%	3,82%	-11,71%	-4,74%	-5,61%	26,29%	9,28%	20,59%	-10,31%	-46,26%
Vreme penjenja	18,28%	-15,82%	-15,05%	-16,89%	-15,93%	19,49%	15,19%	7,27%	-21,07%	2,12%
Temperatura penjenja	18,01%	2,04%	-16,61%	-29,89%	-29,77%	43,85%	20,03%	39,97%	-30,46%	-25,12%

Kod obe metode se meri relativni doprinos svake ulazne promenljive na svaki od izlaznih podataka. Broj izlaznih čvorova u arhitekturi formirane neuronske mreže je zapravo broj ispitivanih svojstava. Prema tome, mere doprinosa će proceniti doprinos svake ulazne promenljive na svaku od izlaznih jedinica. *Garson*-ova metoda stavlja veći naglasak na jačine veza od skrivenog ka spoljašnjem sloju, ali ne meri pravac uticaja [122]. Ovo je proizvelo neke probleme kod tumačenja veličine doprinosa *Garson*-ovog modela, jer pravac uticaja ulazne promenljive na izlaznu može da se razlikuje, a *Garson*-ov model nam to ne pokazuje. Rezultati dobijeni primenom modela po *Garson*-u nisu pogodni za određivanje uticaja sastava PVC smeše i uslova prerade na konačna svojstva proizvoda, jer ne pokazuju pravac uticaja. U tabeli 16 je pokazano u kolikoj meri ulazni parametri utiču na ispitana svojstva gotovog proizvoda primenom veštačkih neuronskih mreža na osnovu *Yoon*-ovog modela. Stepenn ekspanzije PVC smeša je najvažnija karakteristika penastih proizvoda. Na osnovu dobijenih podataka primenom neuronskih mreža koje se zasnivaju na *Yoon*-ovom modelu može se uočiti da vrednosti stepena ekspanzije zavise i od temperature i vremena ekspaniranja, a ne samo od koncentracije azodikarbonamida. Porastom temperature i vremena penjenja dobijaju se uzorci većeg stepena ekspanzije (tabela 16). Na vrednosti prekidne sile pri kidanju negativan uticaj imaju sve ulazne promenljive, s tim da treba naglasiti da je, u ovom slučaju, dominantan uticaj koncentracije azodikarbonamida, kao i kalcijumkarbonata (tabela 16). Zatezna sila pri kidanju u najvećoj meri zavisi od udela kalcijumkarbonata u smeši, sa porastom udela kalcijumkarbonata u recepturi opadaju vrednosti zatezne sile pri kidanju. Sa porastom koncentracije sredstva za ekspanovanje zatezna sila pri kidanju opada. Uticaj svih ulaznih promenljivih na istezanje (zatezno i prekidno) ima negativan predznak, a najveći intenzitet pokazuju temperatura i koncentracija SZE. Ukupna deformacija uzorka je u najvećoj meri određena temperaturom ekspanovanja i njene vrednosti rastu sa porastom temperature ekspanovanja, dok zaostala deformacija zavisi u najvećoj meri od koncentracije sredstva za ekspanziju. Na povratnu elastičnost najveći uticaj ima temperatura ekspanovanja, dok je uticaj koncentracije kalcijumkarbonata veoma mali, kao i uticaj vremena ekspanovanja. Na vrednosti gustine dobijenih PVC obloga negativan uticaj ima porast svih ulaznih promenljivih, a u najvećoj meri zavisi od koncentracije sredstva za ekspanziju i temperature na kojoj se vrši ekspanovanje. Negativan uticaj na indeks žućenja, u najvećoj meri, određuje odnos cinkoksida prema sredstvu za ekspanziju, dok je po intenzitetu uticaj temperature odmah posle pomenute

ulazne promenljive, ali sa pozitivnim predznakom. Na ovaj način se još jednom potvrđuje da povećanjem temperature preko 140 °C počinje proces razgradnje PVC-a [116], izdvajanje HCl i promena boje proizvoda ka žutim nijansama tj ka uvećanju indeksa žućenja. Kada se sumiraju rezultati uticaja ulaznih parametara na svojstva PVC podnih obloga može se zaključiti da je taj uticaj veoma kompleksan. Zbog toga se u primeni dobijenih rezultata u praksi mora biti vrlo oprezan. Uvećanjem jednog od parametara, može se desiti, poboljšanje nekog svojstva, ali se ne sme sa tim preterivati, jer se nekontrolisano uvećanje može veoma negativno odraziti na neko drugo svojstvo.

Zahvaljujući napisanom originalnom programskom kodu za neuronsku mrežu dobijena je funkcija koja omogućava da se unesu eksperimentalni parametri i izračunaju (predvide) izlazi, odnosno svojstva PVC pena. Takođe, moguće je unosom željenih svojstava izračunati potrebne parametre pri proizvodnji PVC pena, tako da ova funkcija omogućava optimizaciju celokupne proizvodnje penastih podnih obloga, tj da se projektuju optimalne recepture i procesni uslovi u kojim je moguće dobiti proizvode željenih svojstava.

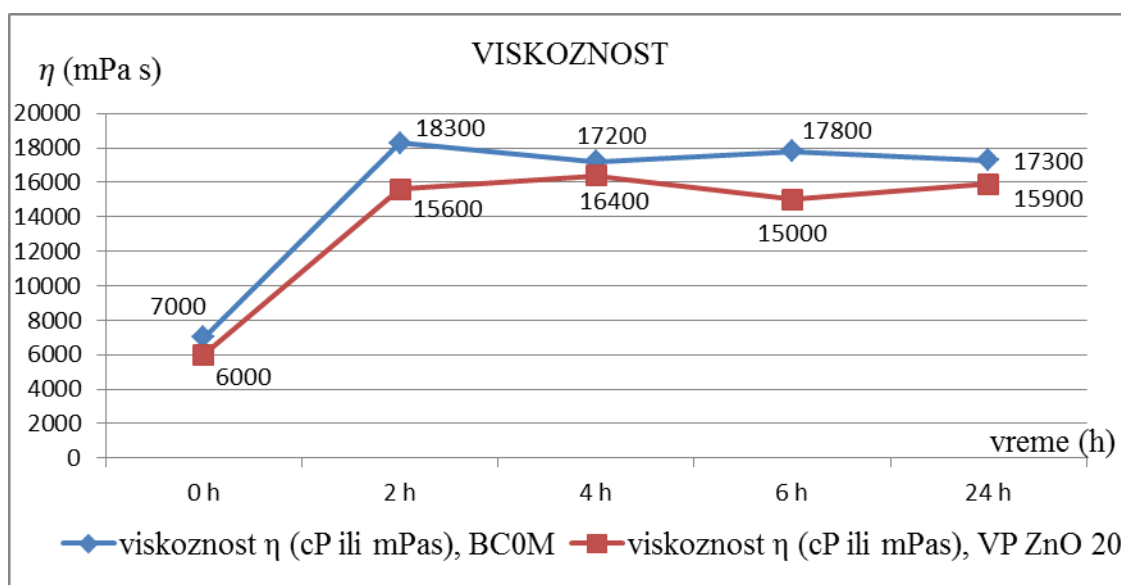
4.3. Uticaj veličine čestica ZnO kao kikera na svojstva penastih podnih obloga

Da bi se ispitaio uticaj dodatka nano kikera (tj. sredstva koje utiče na smanjenje temperature raspada azodikarbonamida) na svojstva penastih podnih obloga u smešu koja je pripremljena prema recepturi M24, umesto komercijalnog cinkoksida proizvođača Himpromkompleks, Dzeržinsk (ZnO, BC0M, sa srednjom veličinom čestica od 0,5 μm i specifičnom površinom od 6-10 m^2/g), upotrebljen je nano ZnO, proizvođača Evonik, Nemačka, (VP ZnO 20) prosečne veličine čestica od 20 nm, a specifične površine od oko 22 m^2/g . U tabeli 17 je data receptura za smešu sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M kao i receptura za smešu u kojoj je dodat nano ZnO. Dat je i sastav tzv. „malih komponenti“, oivičeno duplom linijom u okviru tabele 17. Recepture su date u masenim (g), procentnim (%) i phr (delova/100 delova PVC) jedinicama.

Tabela 17. Receptura M24 sa standardnim ZnO (BC0M) i nano kikerom (VP ZnO 20)

BROJ PASTE	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M			Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)		
	g	%	phr	g	%	phr
Koncentracija ADC	1 mas.% ili 2,7 ADC na 100 PVC			1 mas.% ili 2,7 ADC na 100 PVC		
Materijal						
CaCO ₃ Omyacarb 40 UR	592,45	37,09	100,00	592,45	37,09	100,00
Ext. PVC Solvic 266SF	145,01	9,08	24,48	145,01	9,08	24,48
PVC Solvic 367NF	447,45	28,01	75,52	447,45	28,01	75,52
DOP	331,44	20,75	55,94	331,44	20,75	55,94
DOP	31,64	1,98	5,34	31,64	1,98	5,34
Depresant Viskoznosti 4041	15,09	0,94	2,55	15,09	0,94	2,55
ADC, Porofor ADC/M-C1	16,02	1,00	2,70	16,02	1,00	2,70
ZnO, BC0M	10,73	0,67	1,81			
ZnO, VP ZnO 20				10,73	0,67	1,81
TiO ₂ , R-103	3,86	0,24	0,65	3,86	0,24	0,65
Disperplast 1138	3,86	0,24	0,65	3,86	0,24	0,65
Ukupna masa „malih“ komponenta	81,20	5,08	13,71	81,20	5,08	13,71
Ukupna masa	1597,55	100,00	269,65	1597,55	100,00	269,65

Sirovine su umešavane u laboratorijskoj vakuum mešalici prema recepturama datim u tabeli 17. Prvo se u sud laboratorijske vakuum mešalice dodaje PVC prah, potom punilo, smeša plastifikatora sa ADC, ZnO, depresantom viskoznosti, TiO₂ i dispergatorom i na kraju preostala količina plastifikatora. Nakon homogenizacije merene su viskoznost pripremljenih PVC plastisola na sobnoj temperaturi, odmah po mešanju paste, kao i nakon 2, 4, 6 i 24 časa, a dobijeni rezultati su prikazani na slici 43.



Slika 43. Viskoznost pripremljenih PVC pasta na sobnoj temperaturi, odmah po mešanju paste, kao i nakon 2, 4, 6 i 24 časa

Obe PVC paste pokazuju klasično njutnovsko ponašanje. Nakon početne, relativno niske viskoznosti (6000 - 7000 mPa s) koja je posledica porasta temperature usled intenzivnog mešanja smeše (oko 40 °C), nakon 2 časa, temperatura PVC paste je izjednačena sa sobnom temperaturom, te dolazi do rasta viskoznosti (15000 - 18300 mPa s). Vrednosti za viskoznost u granicama od 15000 do 18000 mPa s će se zadržati i tokom narednih merenja nakon 4, 6 i 24 časa. Na osnovu dobijenih vrednosti može se zaključiti da PVC pasta u kojoj je cinkoksid nanometarskih dimenzija ima nešto niže vrednosti viskoznosti u odnosu na PVC pastu u koju je dodat komercijalni kiker ZnO, BCOM, slika 43, a to se može objasniti činjenicom da sitnije čestice nano ZnO u odnosu na komercijalni ZnO, BCOM potpomažu kliznim svojstvima pasta.

Određene su i gustine pripremljenih PVC smeša. PVC pasta u kojoj je cinkoksid nanometarskih dimenzija ima nešto više vrednosti gustine ($\rho_{\text{ZnO nano}} = 1,421 \text{ g/cm}^3$) u odnosu na PVC pastu u koju je dodat komercijalni kiker ZnO, BCOM ($\rho_{\text{ZnO, BCOM}} = 1,419 \text{ g/cm}^3$), ali razlike u gustini nisu značajne. Malo veća vrednost gustine PVC paste sa nano ZnO (VP ZnO 20) se može objasniti nešto boljim „pakovanjem” čestica nano kikera u odnosu na komercijalni ZnO (BCOM).

Da bi se proučio uticaj veličine čestica ZnO na svojstva PVC podnih obloga, kod obe pripremljene paste (sa komercijalnim i nano kikerom), menjani su tehnološki uslovi

proizvodnje: temperatura i vreme ekspaniranja PVC paste. Dobijena pasta se nanosi na silikonski papir tako da je debljina obloge 0,4 mm, a potom predželira 30 sekundi na 150 °C u peći. Predželirani uzorci su potom ekspanovani na pet različitih temperatura (180, 184, 188, 192 i 196 °C) i u tri različita vremenska perioda (90, 120 i 150 sekundi). Na taj način je za obe PVC paste dobijeno 15 uzoraka čija su svojstva određivana, a u tabeli 18 su date oznake uzoraka, podaci o temperaturi i vremenu penjanja.

Tabela 18. Oznake ispitivanih uzoraka, podaci o temperaturi i vremenu penjanja

Oznaka ispitivanih uzoraka	Temperatura ekspanovanja [°C]	Vreme ekspanovanja [sekunde]
M24-1	180	90
M24-2	184	90
M24-3	188	90
M24-4	192	90
M24-5	196	90
M24-6	180	120
M24-7	184	120
M24-8	188	120
M24-9	192	120
M24-10	196	120
M24-11	180	150
M24-12	184	150
M24-13	188	150
M24-14	192	150
M24-15	196	150

Određivanje svojstava ekspanovanih uzoraka

U fabrici *Beaulieu International Group (B.I.G.)* u Rusiji određena su sledeća svojstva dobijenih PVC podnih obloga prema standardima koji se koriste u proizvodnji heterogenih PVC podnih obloga: stepen ekspanzije (SE), zatezna sila pri kidanju (F_{max}), prekidna sila kidanja (F_{break}), zatezno izduženje pri F_{max} (dL_{max}), prekidno izduženje pri F_{break} (dL_{break}), početni otpor cepanju ($F_{initial}$), otpor cepanju (F_{tear}), ukupna deformacija (D_u), zaostala deformacija (D_z), povratna elastičnost (E), gustina pene (ρ) i indeks žućenja ($I\check{Z}$), upijanje vode i porozna struktura uzoraka.

Uticaj veličine čestica ZnO na stepen ekspanzije uzoraka

Stepen ekspanzije je određen kao odnos debljine ekspanzovanog uzorka i njemu odgovarajućeg predželiranog, neekspanzovanog uzorka. U tabeli 19 su dati podaci o: SE-stepenu ekspanzije, d_{eu} -debljini ekspanzovanog uzorka (mm) i d_{pu} -debljini neekspanzovanog, predželiranog uzorka (mm) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M.

Tabela 19. Stepen ekspanzije (SE), debljina ekspanzovanog uzorka (d_{eu}), debljina neekspanzovanog, predželiranog uzorka (d_{pu}) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

Oznaka ispitivanih uzorka	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M			Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)		
	d_{eu} [mm]	d_{pu} [mm]	SE	d_{eu} [mm]	d_{pu} [mm]	SE
M24-1	0,415	0,925	2,23	0,410	1,425	3,48
M24-2	0,410	1,540	3,76	0,405	1,745	4,31
M24-3	0,405	1,730	4,27	0,400	1,780	4,45
M24-4	0,410	1,800	4,39	0,405	1,780	4,40
M24-5	0,405	1,835	4,53	0,400	1,765	4,41
M24-6	0,410	1,350	3,29	0,405	1,745	4,31
M24-7	0,395	1,690	4,28	0,405	1,790	4,42
M24-8	0,395	1,830	4,63	0,400	1,830	4,58
M24-9	0,405	1,880	4,64	0,400	1,795	4,49
M24-10	0,400	1,845	4,61	0,405	1,780	4,40
M24-11	0,400	1,835	4,59	0,400	1,040	2,60
M24-12	0,415	1,925	4,64	0,405	1,845	4,56
M24-13	0,400	1,830	4,58	0,405	1,830	4,52
M24-14	0,395	1,825	4,62	0,390	1,730	4,44
M24-15	0,390	1,820	4,67	0,390	1,765	4,53

Na osnovu izračunatih vrednosti za stepen ekspanzije koji su dati u tabeli 19 može se zaključiti da sa porastom temperature i vremena penjenja raste stepen ekspanzije kod obe smeše. Kod uzoraka sa nano ZnO koji su ekspanzovani na 180 °C u vremenu od 90 i 120

sekundi dobijene su značajno veće vrednosti stepena ekspanzije u odnosu na uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M, dok je pri vremenu od 150 sekundi došlo do „curenja“ gasa i dobijena je PVC podloga sa plikovima na površini (uzorak M24-11) što se odrazilo i na malu vrednost stepena ekspanzije uzorka sa nano ZnO od 2,6, tabela 19. Kod uzorka M24-1 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M, dobijene su niže vrednosti za SE, ali to nije posledica „curenja gasa“ već nedovoljne želiranosti, što znači da penjenje na temperaturi od 180 °C u vremenu od 90 sekundi nije završeno. Kod uzoraka u kojima je upotrebljen nano ZnO uočena je pojava plikova na površini kod uzoraka M24-1, M24-6 i M24-11, što se javlja kao posledica niskih temperatura želiranja (180 °C) uz prisustvo tzv. „bržih“ sredstava za ekspanziju (nano ZnO) u nedovoljno plastifikovanoj sredini. Kod uzoraka sa komercijalnim kikerom ZnO, plikovi su se pojavili samo na uzorku M24-11, dok uzorci M24-1 i M24-6 nisu ni mogli pokazati pojavu mehurova jer nisu dovoljno ekspandovali.

Uticaj dodatka nano ZnO kao kikera na mehanička svojstva PVC podloga

Određen je uticaj veličine čestica ZnO, koji se koristi da bi se ubrzala reakcija raspada sredstva za ekspanziju, na zateznu silu pri kidanju (F_{max}), prekidnu silu kidanja (F_{break}), zatezno izduženje pri F_{max} (dL_{max}), kao i prekidno izduženje pri F_{break} (dL_{break}), a rezultati su prikazani u tabeli 20.

Na osnovu dobijenih vrednosti prikazanih u tabeli 20 uočava se da uzorci dobijeni na osnovu recepture M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M imaju više vrednosti zatezne sile pri kidanju (F_{max}) kao i prekidne sile pri kidanju (F_{break}) u poređenju sa uzorcima u kojima je upotrebljen nano ZnO. Razlog za to leži u činjenici da je struktura pene kod uzoraka sa nano ZnO otvorenija i „iskidanija“ zbog pojačane težnje za „curenjem“ gasa. Uzorci koji su više ispenjeni se lakše kidaju, a „iskidana“ penasta struktura kod uzoraka sa nano ZnO još više pojačava taj efekt. Na osnovu rezultata dobijenih kidanjem uzoraka uočava se da sa povećanjem temperature penjenja dolazi do smanjenje otpora prema kidanju kod obe serije uzoraka, što znači da su uzorci koji su penjeni na višim temperaturama imali „iskidaniju“ strukturu pene.

Tabela 20. Zatezna sila pri kidanju (F_{max}), izduženje pri F_{max} (dL_{max}), prekidna sila pri kidanju (F_{break}) i prekidno izduženje pri F_{break} (dL_{break}) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

Uzorak	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M				Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)			
	F_{max} (N)	dL_{max} (mm)	F_{break} (N)	dL_{break} (mm)	F_{max} (N)	dL_{max} (mm)	F_{break} (N)	dL_{break} (mm)
M24-1	66,5	165,1	64,6	165,4	56,0	173,0	53,0	174,6
M24-2	53,3	172,7	51,4	175,0	41,8	142,6	39,1	145,5
M24-3	45,8	162,3	44,7	163,1	40,8	130,0	36,6	132,1
M24-4	43,3	142,8	41,7	145,6	40,6	122,8	38,5	124,5
M24-5	26,9	52,9	13,2	60,4	43,2	116,8	40,8	117,6
M24-6	58,9	178,8	57,4	180,2	51,0	176,1	49,5	177,8
M24-7	46,4	154,3	45,6	156,2	42,6	143,2	36,9	147,8
M24-8	44,1	158,4	42,1	158,6	43,4	149,0	42,2	149,7
M24-9	42,1	132,2	41,2	133,3	40,1	114,9	37,8	116,2
M24-10	38,2	94,8	34,6	96,3	40,5	115,6	38,5	116,6
M24-11	47,4	164,2	41,8	166,9	65,5	190,5	65,0	191,7
M24-12	46,3	136,5	44,4	138,1	41,6	124,9	40,4	126,8
M24-13	43,0	120,2	40,2	120,8	40,4	107,1	33,1	108,4
M24-14	40,0	92,3	35,4	93,5	38,1	86,8	36,4	88,9
M24-15	41,4	80,0	35,7	81,6	38,8	75,0	34,5	76,1

Vrednosti za početni otpor cepanju, $F_{initial}$, i otpor cepanju, F_{tear} , određene na dinamometru kontrolisanom brzinom kretanja i prikazane su u tabeli 21. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 21 uočava se da najveći uticaj na vrednosti početnog otpora cepanju, $F_{initial}$, i otpora cepanju, F_{tear} , ima promena temperature penjenja i da sa rastom temperature penjenja opada otpor uzoraka na deformaciju cepanja, pri svim vremenima penjenja. Na osnovu podataka u tabeli 21 ne može se utvrditi pravilnost uticaja veličine čestica ZnO na ispitivana svojstva.

Tabela 21. Početni otpor cepanju ($F_{initial}$) i otpor cepanju (F_{tear}) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

Naziv uzorka	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M		Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)	
	$F_{initial}(N)$	$F_{tear}(N)$	$F_{initial}(N)$	$F_{tear}(N)$
M24-1	9,7	5,0	9,8	6,0
M24-2	8,8	5,0	8,2	4,0
M24-3	7,7	4,0	6,4	3,0
M24-4	5,5	3,0	6,4	3,0
M24-5	5,1	3,0	6,3	3,0
M24-6	11,0	7,0	7,6	4,0
M24-7	7,5	4,0	7,8	4,0
M24-8	6,7	3,0	7,6	4,0
M24-9	5,4	3,0	6,6	3,0
M24-10	5,9	3,0	6,2	3,0
M24-11	7,7	4,0	10,6	6,0
M24-12	6,6	3,0	7,5	4,0
M24-13	6,3	3,0	6,7	3,0
M24-14	6,4	3,0	6,1	4,0
M24-15	5,1	2,0	5,0	2,0

Uticaj dodatka nano ZnO kao kikera na ukupnu i zaostalu deformaciju, kao i povratnu elastičnost

Određivanje ukupne i zaostale deformacije kao i povratne elastičnosti odrađeno je na uređaju *Zwick 3106*, prema standardu EN 433. Ukupna deformacija (D_u) predstavlja udubljenje u materijalu izraženo u milimetrima, koje je stvoreno pritiskom radnog tela uređaja za ispitivanje nakon vremena određenog prema standardu. Zaostala deformacija (D_z) predstavlja vrednost udubljenja izraženu u milimetrima nakon vremena relaksacije određenog prema standardu. U tabeli 22. date su vrednosti za ukupnu deformaciju (D_u), zaostalu deformaciju (D_z), kao i povratnu elastičnost (E).

Tabela 22. Ukupna deformacija (D_u), zaostala deformacija (D_z), kao i povratna elastičnost (E) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

Uzorak	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M			Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)		
	$D_u(mm)$	$D_z(mm)$	$E (%)$	$D_u(mm)$	$D_z(mm)$	$E (%)$
M24-1	0,54	0,15	72,0	0,97	0,59	39,3
M24-2	1,11	0,70	36,9	1,30	0,92	29,7
M24-3	1,24	0,90	27,4	1,27	0,95	25,1
M24-4	1,31	1,01	23,1	1,22	0,94	23,1
M24-5	1,36	1,06	22,5	1,28	0,99	22,2
M24-6	0,89	0,46	48,0	1,24	0,94	23,9
M24-7	1,24	0,86	30,3	1,27	0,92	27,9
M24-8	1,32	1,00	24,5	1,31	0,96	26,9
M24-9	1,38	1,09	21,5	1,31	0,99	23,9
M24-10	1,24	0,98	21,1	1,25	0,96	23,5
M24-11	1,11	0,81	27,7	0,42	0,18	57,8
M24-12	1,39	1,05	24,3	1,34	0,98	26,8
M24-13	1,39	1,06	23,7	1,30	0,98	24,5
M24-14	1,36	1,08	20,7	1,27	0,99	22,5
M24-15	1,21	0,97	19,8	1,27	0,98	22,2

Kod uzoraka u kojima je upotrebljen nano ZnO, a koji su penjeni u vremenu od 90 i 120 sekundi ukupna i zaostala deformacija su veće, a elastičnost manja u odnosu na uzorke dobijene na osnovu recepture M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M, ekspandovane pri istim procesnim uslovima, tabela 22. Kod uzorka M24-11 sa nano ZnO izmerene su značajno niže vrednosti za ukupnu i zaostalu deformaciju, što je posledica „curenja“ gasa (PVC podloga sa plikovima) što se odrazilo i na malu vrednost stepena ekspanzije uzorka sa nano ZnO od 2,6, tabela 19. Uzorci M24-1 i M24-6 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M, ekspandovani na temperaturi od 180 °C, u vremenu od 90 i 120 sekundi imaju najniže vrednosti za ukupnu i zaostalu deformaciju, a visoke vrednosti povratne elastičnosti, što je posledica kompaktne strukture pena i malog stepena ekspanzije uzoraka.

Uticaj dodatka nano ZnO kao kikera na optička svojstva uzoraka - Indeks žućenja

Optičke karakteristike (a , b i L) iz kojih se izračunava vrednost indeksa žućenja ($I\check{Z}$) prema jednačini 16 određene su pomoću spektrofotometra, koji meri sledeće podatke:

a-hromatsku karakteristiku boje (dijapazon od zelenog do purpurnog), *b*-hromatsku karakteristiku boje (dijapazon od plavog do žutog) i *L*-osvetljenost. Izmereni podaci su prikazani u tabeli 23.

Tabela 23. Optička svojstva *a*-hromatska karakteristika boje (dijapazon od zelenog do purpurnog), *b*-hromatska karakteristika boje (dijapazon od plavog do žutog) i *L*-osvetljenost, kao i indeks žućenja (*I*Ž) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

Uzorak	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M				Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)			
	L	a	b	IŽ	L	a	b	IŽ
M24-1	88,57	-1,91	15,47	29,7	88,64	-1,47	11,43	21,9
M24-2	87,47	-1,41	10,62	20,6	87,55	-1,39	9,36	18,0
M24-3	86,09	-1,38	8,25	16,0	87,66	-1,67	9,02	17,0
M24-4	86,47	-1,56	8,05	15,4	88,02	-1,92	9,25	17,2
M24-5	85,53	-1,67	7,66	14,6	87,83	-2,09	9,27	17,2
M24-6	87,71	-1,68	11,60	22,3	87,34	-1,46	9,40	18,1
M24-7	86,58	-1,49	8,81	17,0	87,42	-1,64	9,29	17,7
M24-8	86,13	-1,55	8,44	16,2	87,28	-1,85	9,52	18,0
M24-9	86,29	-1,68	8,35	15,9	87,68	-2,02	9,59	17,9
M24-10	85,87	-1,71	8,20	15,7	87,66	-2,02	9,44	17,6
M24-11	85,08	-1,33	8,75	17,3	85,45	-1,57	11,68	23,1
M24-12	85,53	-1,43	9,32	18,3	85,70	-1,91	10,00	19,3
M24-13	85,38	-1,77	9,68	18,8	85,93	-2,25	11,79	22,7
M24-14	83,41	-2,12	9,37	18,3	86,39	-2,31	11,10	21,1
M24-15	84,86	-2,09	10,94	21,3	86,08	2,49	11,67	26,4

Indeks žućenja pokazuje da li je uzorak previše ili nedovoljno ekspanovan. U oba slučaja dolazi do rasta vrednosti indeksa žućenja, odnosno uzorak dobija žućkastu nijansu. Ukoliko uzorak nije dovoljno ekspanovao, on sadrži naraspadnut azodikarbonamid koji daje žutu nijansu proizvodu, do ove pojave je došlo kod uzoraka sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M, M24-1, M24-2 i M24-6, kod kojih je temperatura i vreme ekspanovanja najmanje. Kod uzorka M24-15 kod koga su temperatura i vreme najveći takođe se primećuje žuta nijansa uzorka, ali se ovde radi o uzorku sa većim stepenom termičke degradacije. Kod uzorka sa nano ZnO koji su ekspanovani u trajanju od 150 sekundi indeks žućenja ima nešto više vrednosti, što je posledica početka procesa degradacije i njegove vrednosti rastu sa porastom temperature ekspanovanja.

Uticaj dodatka nano ZnO kao kikera na gustinu uzoraka

U tabeli 24 dati su podaci o dimenzijama (d_1 , d_2), masi (m) i izračunatoj gustini pena (ρ) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24.

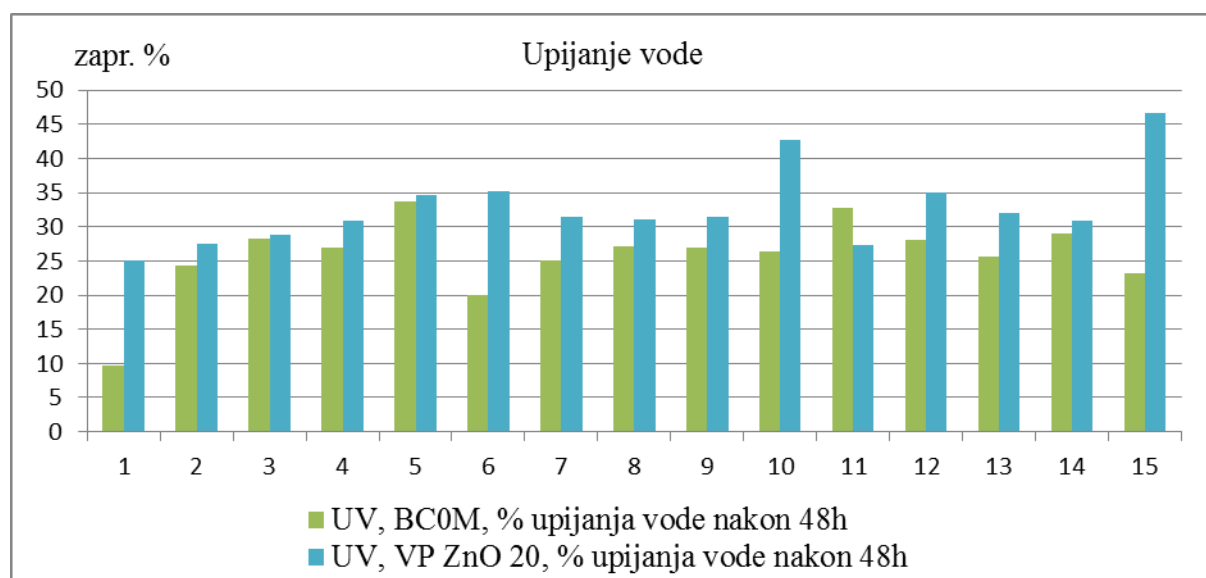
Tabela 24. Dimenzije (d_1 , d_2), masa (m) i gustina pena (ρ) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

Uzorak	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M				Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)			
	d_1 (mm)	d_2 (mm)	m (g)	ρ (g/cm ³)	d_1 (mm)	d_2 (mm)	m (g)	ρ (g/cm ³)
M24-1	0,42	0,93	1,55	0,67	0,41	1,43	1,51	0,42
M24-2	0,41	1,54	1,61	0,42	0,41	1,75	1,61	0,37
M24-3	0,41	1,73	1,49	0,34	0,40	1,78	1,45	0,33
M24-4	0,41	1,80	1,50	0,33	0,41	1,78	1,43	0,32
M24-5	0,41	1,84	1,59	0,35	0,40	1,77	1,48	0,34
M24-6	0,41	1,35	1,51	0,45	0,41	1,75	1,52	0,35
M24-7	0,40	1,69	1,50	0,35	0,41	1,79	1,49	0,33
M24-8	0,40	1,83	1,52	0,33	0,40	1,83	1,50	0,33
M24-9	0,41	1,88	1,51	0,32	0,40	1,80	1,47	0,33
M24-10	0,40	1,85	1,41	0,31	0,41	1,78	1,43	0,32
M24-11	0,40	1,84	1,42	0,31	0,40	1,04	1,49	0,57
M24-12	0,42	1,93	1,55	0,32	0,41	1,85	1,47	0,32
M24-13	0,40	1,83	1,44	0,31	0,41	1,83	1,48	0,32
M24-14	0,40	1,83	1,44	0,32	0,39	1,73	1,41	0,33
M24-15	0,39	1,82	1,42	0,31	0,39	1,77	1,45	0,33

Najveću gustinu pene ima uzorak sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M, M24-1 od 0,67 g/cm³, a potom uzoraci M24-2 i M24-6, 0,42 g/cm³ i 0,45 g/cm³, što je posledica malog stepena ekspanzije, jer procesni uslovi (temperatura i vreme) nisu dovoljni da se u potpunosti raspadne azodikarbonamid. Pri istim procesnim uslovima, ako se umesto komercijalnog ZnO, BC0M upotrebi nano ZnO dobijaju se pene manje gustine (od 0,42 do 0,32 g/cm³) što ukazuje da nano ZnO utiče na raspadanje sredstva za ekspanziju pri blažim procesnim uslovima. Kod uzorka sa nano ZnO M24-11 dobijene su nešto više vrednosti gustine, što je posledica „curenja“ gasa (PVC podloga sa plikovima na površini) što se odrazilo i na malu vrednost stepena ekspanzije.

Uticaj dodatka nano ZnO kao kikera na upijanje vode i poroznu strukturu

Rezultati upijanja vode, procentualno učešće zatvorenih i otvorenih pora kod uzorka na osnovu recepture M24 u koju je dodat komercijalni kiker ZnO, BC0M, kao i nano ZnO prikazani su na slici 44 i tabelama 25, 26 i 27.



Slika 44. Upijanje vode (UV) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO (VP ZnO 20) kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

Na osnovu zapremine upijene voda dobija se podatak o procentualnom učešće otvorenih pora u ekspaniranim uzorcima. Uzorci u kojima je kao kiker upotrebljen nano ZnO upijaju više vode u odnosu na uzorke u koje je dodat komercijalni kiker ZnO, BC0M, što znači da uzorci kod kojih je dodat nano ZnO imaju veći udeo otvorenih pora. Sa porastom vremena penjenja uzoraka (90, 120 do 150 sekundi) raste i udeo otvorenih pora. Na osnovu ovog podatka, može se zaključiti da kod uzoraka u kojima je upotrebljen nano ZnO dolazi do intenzivnijeg „curenja” gasa i međusobnog povezivanja pora. Najmanje upijanje vode od 9,66 zap. % izmereno je kod uzorka M24-1 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M, a najveću zapreminu upijanja uzorak M24-15 sa nano ZnO gde je izmereno upijanje vode od 46,69 zap. %. U tabeli 25 dati su rezultati eksperimentalnog merenja mase uzoraka pre potapanja u destilovanu vodu (m_0), mase uzoraka nakon 48 časova potopljenih u destilovanoj vodi (m_{48}), kao i izračunate vrednosti zapremine upijanje vode (UV, zap. %).

Tabela 25. Mase uzoraka pre potapanja u destilovanu vodu (m_0), mase uzoraka nakon 48 časova potopljenih u destilovanoj vodi (m_{48}), kao i izračunate vrednosti zapremine upijanje vode (UV, zap. %) za sve ispitivane uzorke sa nano ZnO kao i uzorke u kojima je upotrebljen komercijalni kiker ZnO, BC0M u recepturi M24

Uzorak	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M				Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)			
	m_0 (g)	$m_{6h, 80^\circ C}$ (g)	m_{48} (g)	UV (zap. %)	m_0 (g)	$m_{6h, 80^\circ C}$ (g)	m_{48} (g)	UV (zap. %)
M24-1	1,554	1,552	1,702	9,66	1,509	1,509	1,887	25,05
M24-2	1,613	1,612	2,004	24,32	1,614	1,614	2,059	27,57
M24-3	1,487	1,486	1,907	28,33	1,453	1,451	1,869	28,81
M24-4	1,498	1,498	1,902	26,97	1,434	1,434	1,878	30,96
M24-5	1,585	1,585	2,120	33,75	1,484	1,484	1,999	34,70
M24-6	1,505	1,505	1,806	20,00	1,522	1,522	2,059	35,28
M24-7	1,498	1,498	1,874	25,10	1,490	1,489	1,956	31,36
M24-8	1,516	1,515	1,926	27,13	1,495	1,493	1,956	31,01
M24-9	1,513	1,513	1,920	26,90	1,465	1,465	1,926	31,47
M24-10	1,412	1,409	1,781	26,40	1,433	1,432	2,044	42,74
M24-11	1,417	1,417	1,882	32,82	1,494	1,493	1,901	27,33
M24-12	1,454	1,453	1,862	28,15	1,471	1,471	1,986	35,01
M24-13	1,437	1,437	1,805	25,61	1,479	1,478	1,950	31,94
M24-14	1,442	1,442	1,861	29,06	1,414	1,414	1,851	30,91
M24-15	1,422	1,422	1,752	23,21	1,452	1,452	2,130	46,69

Podatak o upijanju vode (UV) predstavlja zapreminu otvorenih pora (V_{OP}). Zapremina zatvorenih pora (V_{ZP}) se može odrediti po jednačini 8 datoj u eksperimentalnom delu. U tabelama 26 i 27 dati su podaci o ukupnoj zapremini uzorka (V_{UK}), zapremina punog materijala (V_{NM}), zapremina otvorenih pora (V_{OP}), kao i zapremini zatvorenih pora (V_{ZP}) za uzorke sa komercijalnim kao i one sa nano kikerom. Ukupna i zapremina punog materijala su određene merenjem dimenzija uzorka (dužina, širina i debljina) i podataka za gustinu punog materijala. Kod obe serije uzoraka zapremina punog materijala (V_{NM}) zavisila je od stepena ekspanzije, uzorci sa malim stepenom ekspanzije imaju visoke vrednosti zapremine punog materijala, ($V_{NM} = 44,9\%$ za uzorak M24-1, $V_{NM} = 30,4\%$ za uzorak M24-6, tabela 26, kao i $V_{NM} = 38,5\%$ za uzorak M24-11, tabela 27), dok se kod uzoraka kod kojih je ADC u potpunosti raspadnut zapremina punog materijala kretala u granicama od 21,4 do 23,4 % za

uzorke sa komercijalnim ZnO, BC0M, tabela 26, a od 21,9 do 23,2 % za uzorke sa nano ZnO, tabela 27.

Tabela 26. Step en ekspanzije (SE), ukupna zapremina uzorka (V_{UK}), zapremina punog materijala (V_{NM}), zapremina otvorenih pora (V_{OP}), kao i zapremini zatvorenih pora (V_{ZP}) za uzorke sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M u recepturi M24

Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M								
Naziv uzorka	SE	V_{UK} (mm ³)	V_{NM} (mm ³)	V_{NM} (%)	V_{OP} (mm ³)	V_{OP} (%)	V_{ZP} (mm ³)	V_{ZP} (%)
M24-1	2,23	2313	1038	44,87	224	9,66	1051	45,47
M24-2	3,76	3850	1025	26,62	936	24,32	1889	49,06
M24-3	4,27	4325	1013	23,41	1225	28,33	2087	48,26
M24-4	4,39	4500	1025	22,78	1214	26,97	2261	50,25
M24-5	4,53	4588	1013	22,07	1548	33,75	2027	44,18
M24-6	3,29	3375	1025	30,37	675	20,00	1675	49,63
M24-7	4,28	4225	988	23,37	1060	25,10	2177	51,53
M24-8	4,63	4575	988	21,58	1241	27,13	2346	51,29
M24-9	4,64	4700	1013	21,54	1264	26,90	2423	51,56
M24-10	4,61	4613	1000	21,68	1218	26,40	2395	51,92
M24-11	4,59	4588	1000	21,80	1505	32,82	2082	45,39
M24-12	4,64	4813	1038	21,56	1355	28,15	2420	50,29
M24-13	4,58	4575	1000	21,86	1172	25,61	2403	52,53
M24-14	4,62	4563	988	21,64	1326	29,06	2249	49,30
M24-15	4,67	4550	975	21,43	1056	23,21	2519	55,36

Kod vrednosti za zapreminu otvorenih pora (V_{OP}), kao i zapreminu zatvorenih pora (V_{ZP}) uočavaju se značajnije razlike u zavisnosti od veličine čestica ZnO koji je upotrebljen. Kod uzoraka sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M u recepturi M24 manji je sadržaj otvorenih pora u poređenju sa uzorcima u kojima je upotrebljen nano ZnO. Čime je još jednom potvrđuje više otvorena porozna struktura uzoraka sa nano kikerom VP ZnO 20 uzrokovana intenzivnijom aktivnošću ADC i „curenjem” gasa kao pojavom koja potpomaže formiranje ćelijske strukture sa otvorenim porama.

Tabela 27. Step en ekspanzije (SE), ukupna zapremina uzorka (V_{UK}), zapremina punog materijala (V_{NM}), zapremina otvorenih pora (V_{OP}), kao i zapremini zatvorenih pora (V_{ZP}) za uzorke sa nano ZnO u recepturi M24

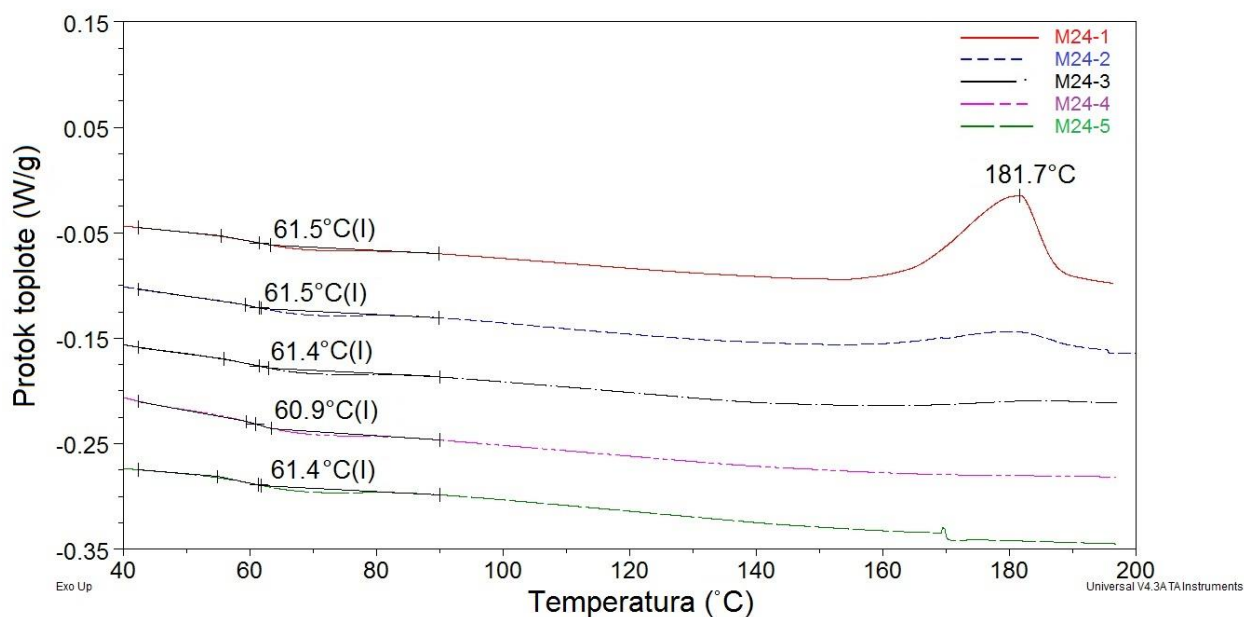
Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)								
Naziv uzorka	SE	V_{UK} (mm ³)	V_{NM} (mm ³)	V_{NM} (%)	V_{OP} (mm ³)	V_{OP} (%)	V_{ZP} (mm ³)	V_{ZP} (%)
M24-1	3,48	3563	1025	28,77	892	25,05	1645	46,18
M24-2	4,31	4363	1013	23,21	1203	27,57	2147	49,22
M24-3	4,45	4450	1000	22,47	1282	28,81	2168	48,72
M24-4	4,40	4450	1013	22,75	1378	30,96	2060	46,28
M24-5	4,41	4413	1000	22,66	1531	34,70	1881	42,63
M24-6	4,31	4363	1013	23,21	1539	35,28	1811	41,51
M24-7	4,42	4475	1013	22,63	1404	31,36	2059	46,01
M24-8	4,58	4575	1000	21,86	1419	31,01	2156	47,13
M24-9	4,49	4488	1000	22,28	1412	31,47	2075	46,25
M24-10	4,40	4450	1013	22,75	1902	42,74	1536	34,51
M24-11	2,60	2600	1000	38,46	711	27,33	889	34,21
M24-12	4,56	4613	1013	21,95	1615	35,01	1985	43,04
M24-13	4,52	4575	1013	22,13	1461	31,94	2101	45,93
M24-14	4,44	4325	975	22,54	1337	30,91	2013	46,55
M24-15	4,53	4413	975	22,10	2060	46,69	1377	31,21

4.3.1. Toplotna svojstva polimernih pena

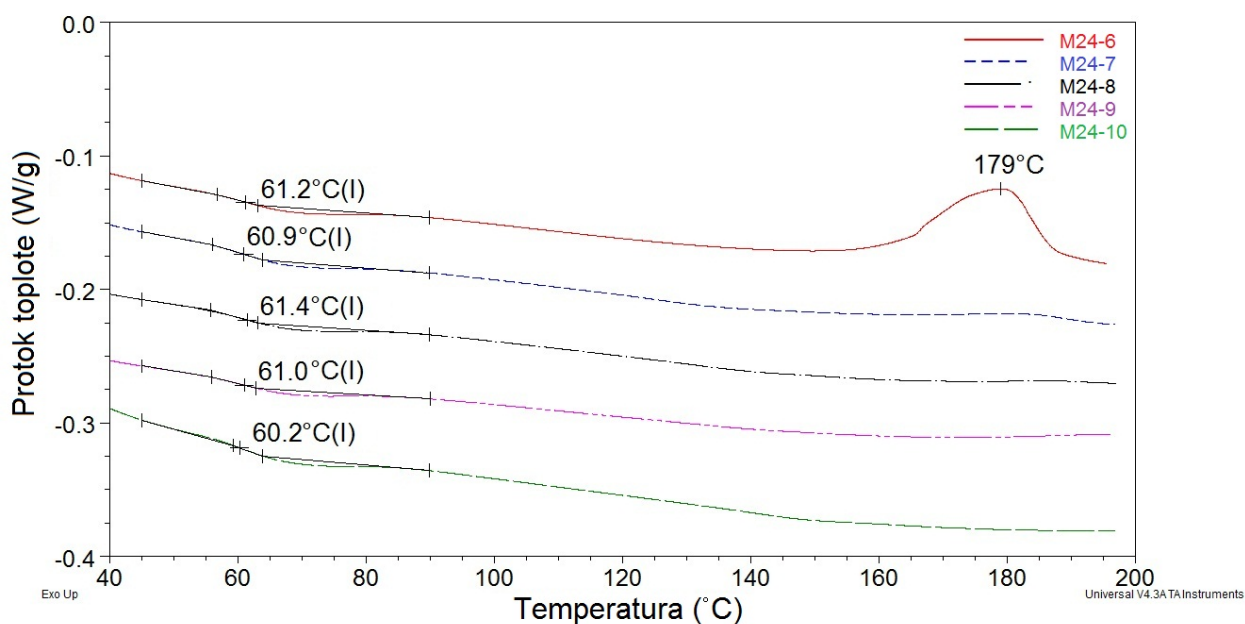
Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Toplotna svojstva za uzorke pripremljene prema recepturi M24 su određivana pomoću diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC metode) sa programiranim zagrevanjem. Pripremljene su dve PVC paste, jedna sa komercijalnim ZnO, BC0M, sa srednjom veličinom čestica od 0,5 μm i specifičnom površinom od 6-10 m^2/g , druga sa nano ZnO (VP ZnO 20) prosečne veličine čestica od 20 nm, a specifične površine od oko 22 m^2/g , pri čemu je sastav ostalih komponenti bio identičan. Uzorci su pripremljeni pri istim procesnim uslovima (tabela 18). Testirano je po 15 ekspanzovanih uzoraka u tri različita vremena (90, 120 i 150 sekundi)

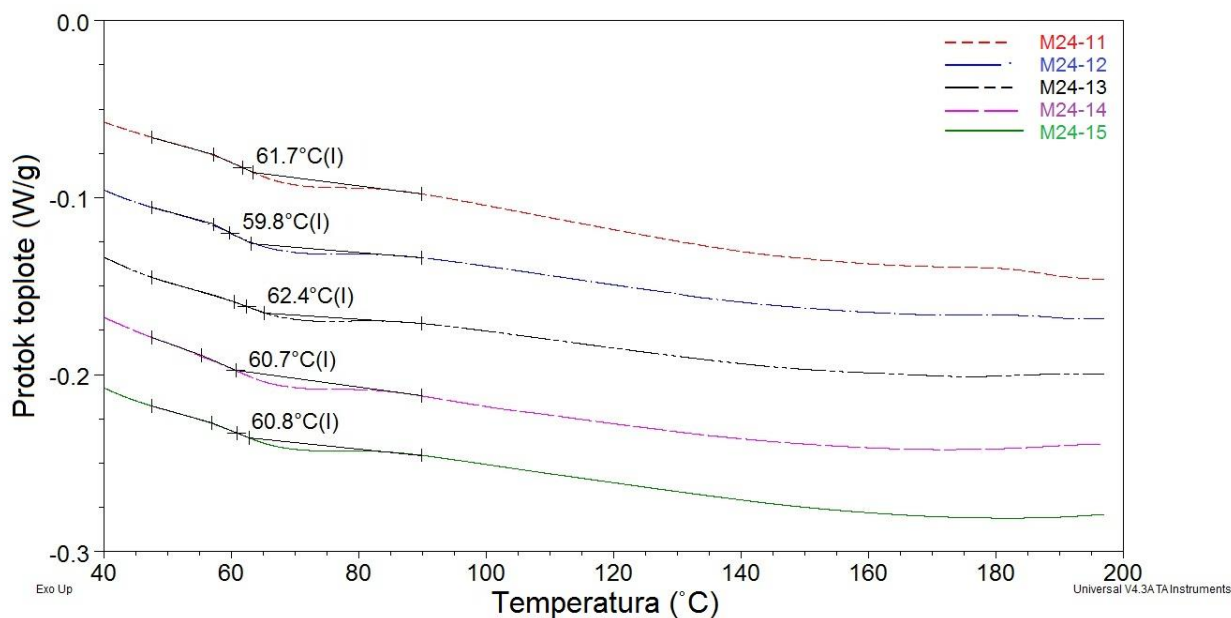
i na pet različitih temperatura (180, 184, 188, 192 i 196 °C). Uzorci su isecani u obliku dna DSC posudica, masa je iznosila oko 10 mg. Posudica sa uzorkom je hermetički zatvarana i stavljana u DSC ćeliju gde je vršeno programirano zagrevanje uzoraka od 30 °C do 200 °C, brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min. Rezultati DSC testiranja su dati na slikama 45, 46, 47 i 48.



Slika 45. DSC krive za uzorke, pripremljene prema recepturi M24 u koju je dodat komercijalni ZnO, BC0M, koji su ekspanđovani u vremenu od 90 sekundi i na različitim temperaturama (180, 184, 188, 192 i 196 °C), brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min

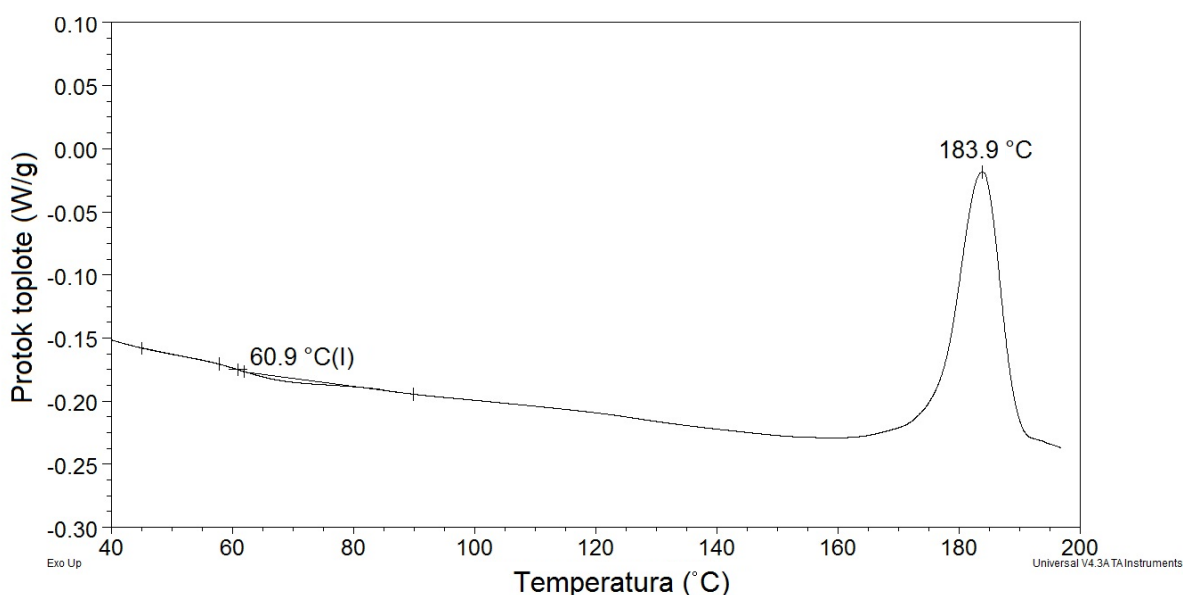


Slika 46. DSC krive za uzorke, pripremljene prema recepturi M24 u koju je dodat komercijalni ZnO, BC0M, koji su ekspandovani u vremenu od 120 sekundi i na različitim temperaturama (180, 184, 188, 192 i 196 °C), brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min



Slika 47. DSC krive za uzorke, pripremljene prema recepturi M24 u koju je dodat komercijalni ZnO, BC0M, koji su ekspandovani u vremenu od 150 sekundi i na različitim temperaturama (180, 184, 188, 192 i 196 °C), brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min

Na osnovu DSC rezultata (slike 45-47) može se zaključiti da se u ispitivanom opsegu nalaze dva prelaza. Prvi prelaz je prelaz drugog reda i predstavlja temperaturu prelaska u staklasto stanje (T_g), a drugi prelaz je egzotermni pik koji se ne javlja kod svih ispitivanih uzoraka. Svi ispitivani uzorci imaju približno iste vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje se nalaze u opsegu od 59,8 do 62,4 °C, što znači da vreme penjenja i temperatura penjenja nemaju uticaja na vrednosti T_g prelaza. Egzotermni pik koji se javlja samo kod nekih od ispitivanih uzoraka predstavlja egzotermnu reakciju raspada sredstva za ekspanziju, što je potvrđeno snimanjem nultog uzorka koji nije ekspanзован, slika 48.



Slika 48. DSC kriva neekspanovanog uzorka M24 pripremljenog prema recepturi M24 u koju je dodat komercijalni ZnO, BC0M, brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min

Na slici 48 je prikazana DSC kriva neekspanovanog uzorka na kojoj se uočavaju dva prelaza. Na temperaturi od 60,9 °C se nalazi sredina prelaska u staklasto stanje, a na temperaturi od 183,9 °C je maksimum pika egzotermne reakcije raspada azodikarbonamida. Maksimum pika reakcije raspada azodikarbonamida predstavlja temperaturu pri kojoj je najveća brzina raspada. Na osnovu rezultata DSC analize ekspanovanih uzoraka, može se zaključiti da kod uzoraka koji su ekspanovani na temperaturi od 180 °C u trajanju od 90 i 120 sekundi reakcija raspada azodikarbonamida nije završena do kraja tj na DSC snimcima dobijen je egzoterman pik. Površina pika je najveća kod uzorka čije je vreme penjenja bilo 90

sekundi (M24-1), što znači da je kod ovog uzorka i najveća količina zaostalog azodikarbonamida. Da reakcija raspada ADC nije u potpunosti završena uočava se i kod uzoraka M24-2, M24-6 i M24-11, jer se na DSC krivama uočavaju egzotermni pikovi na temperaturi raspada ADC, s tim da je površina pika manja što je viša temperatura penjenja i duže vreme penjenja, odnosno manja je količina ne izreagovalog azodikarbonamida.

Urađena je DSC analiza i za uzorke sa nano ZnO. Na osnovu snimljenih DSC kriva za uzorke, pripremljene prema recepturi M24 sa nano ZnO, može se uočiti da se kod ovih uzoraka javlja samo prelaz u staklasto stanje, dok egzotermni pik nije zabeležen, što znači da je pri svim ispitivanim procesnim uslovima koji su analizirani u okviru ovog rada (na pet različitih temperatura (180, 184, 188, 192 i 196 °C) i u tri različita vremenska perioda (90, 120 i 150 sekundi)) ADC u potpunosti izreagovao. Temperature prelaska u staklasto stanje se nalaze u opsegu od 60,4 do 62,1 °C, što znači da vreme i temperatura penjenja nemaju uticaja na vrednosti T_g prelaza. U ovom opsegu temperatura se nalaze i vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje za uzorke sa komercijalnim ZnO, BC0M, čime je potvrđeno da ni veličina čestica ZnO nema uticaja na vrednosti T_g prelaza.

Termogravimetrijska analiza

Primenom termogravimetrijske analize ispitivan je uticaj temperature i vremena penjenja na termička svojstva PVC pene po recepturi M24 sa komercijalnim ZnO, BC0M kao i po recepturi M24 u koju je dodat nano ZnO. Termička stabilnost dobijenih uzoraka je ispitivana na instrumentu *LECO 701 Instrument*. Merenja su rađena u temperaturnom opsegu od sobne temperature do 700 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u atmosferi azota.

Određene su najznačajnije temperature za sve ispitivane uzorke: temperatura početka prvog stepena degradacije, temperatura pri kojoj je najveća brzina prvog stepena degradacije, temperatura pri kojoj se završava prvi stepen degradacije, temperatura prelaza, temperatura početka drugog stepena degradacije, temperatura pri kojoj je najveća brzina drugog stepena degradacije, temperatura pri kojoj se završava drugi stepen degradacije, kao i izgubljena masa na 700 °C. Navedeni podaci su prikazani u tabelama 28-30, dok je na slici 49 prikazan primer obrade dobijene TG krive za uzorak M24-6 sa komercijalnim ZnO, BC0M ekspanovanog na temperaturi od 180 °C u vremenu od 120 sekundi. Na osnovu podataka dobijenih termogravimetrijskom (TG) analizom zapaženo je da svi ispitivani uzorci imaju dva stepena degradacije. Prvi stepen degradacije je posledica izdvajanja hlorovodonika iz osnovnog lanca

polimera i ovaj proces vodi ka nastanku polietilenskih sekvenci u osnovnom lancu [125]. Drugi stupanj termičke razgradnje je posledica depolimerizacije osnovnog ugljovodoničnog lanca [126] i javlja se na višim temperaturama, jer je potrebno više energije da se raskinu ugljovodonične veze u osnovnom lancu [127]. Na osnovu dobijenih TG podataka, maksimalna brzina degradacije koja je posledica izdvajanja hlorovodonika iz polivinilhlorida je iznad 260 °C, dok je maksimalna brzina degradacije koja se javlja kao posledica cepanja ugljovodoničnih veza ostvarena pri temperaturi većoj od 430 °C (tabele 28-30) [128]. Srednja temperatura početka prvog stepena degradacije kompozitnih pena, koji je posledica početka izdvajanja hlora iz osnovnog lanca, je uočena na temperaturi oko 238 °C, dok je temperatura početka drugog stepena degradacije oko 360 °C [128].

Tabela 28. Karakteristične temperature dobijene analizom podataka dobijenih termogravimetrijskom analizom uzorka M24 sa komercijalnim ZnO, BC0M i nano ZnO (vremena penjenja 90 sekundi)

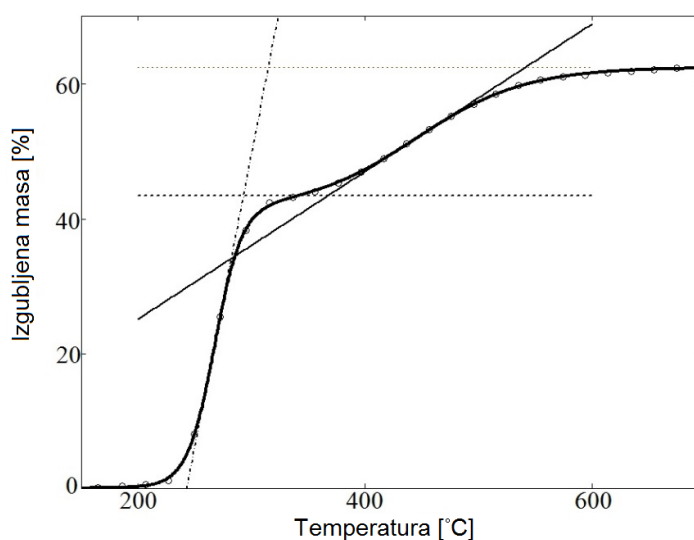
	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M					Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)				
Temperatura ekspanzije [°C]	180	184	188	192	196	180	184	188	192	196
Temperatura početka prvog stepena degradacije [°C]	238,3	238,5	238,6	238,6	239,3	240,1	240,3	237,8	240,3	243,2
Temperatura pri kojoj je najveća brzina prvog stepena degradacije [°C]	265,0	263,8	265,8	264,9	265,6	266,1	266,3	264,6	267,1	269,3
Temperatura pri kojoj se završava prvi stepen degradacije [°C]	292,9	292,4	294,5	292,7	293,3	293,6	293,7	293,0	295,5	296,8
Temperatura prelaza [°C]	340,4	340,3	342,4	339,3	338,8	339,3	339,9	339,9	343,2	345,3
Temperatura početka drugog stepena degradacije [°C]	366,9	370,4	367,3	363,8	362,1	359,2	362,1	362,2	365,8	369,1
Temperatura pri kojoj je najveća brzina drugog stepena degradacije [°C]	436,8	436,4	435,7	433,5	428,9	428,7	432,2	433,2	438,3	445,4
Temperatura pri kojoj se završava drugi stepen degradacije [°C]	520,9	512,6	523,9	518,9	510,8	518,9	520,9	522,9	530,1	542,7
Izgubljena masa, wt %	62,4	62,4	62,5	62,1	61,8	62,9	62,7	62,4	62,7	62,2

Tabela 29. Karakteristične temperature dobijene analizom podataka dobijenih termogravimetrijskom analizom uzorka M24 sa komercijalnim ZnO, BC0M i nano ZnO (vremena penjenja 120 sekundi)

	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M					Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)				
	180	184	188	192	196	180	184	188	192	196
Temperatura ekspanzije [°C]	180	184	188	192	196	180	184	188	192	196
Temperatura početka prvog stepena degradacije [°C]	239,2	239,5	240,7	241,1	241,4	236,7	239,9	236,8	237,6	238,0
Temperatura pri kojoj je najveća brzina prvog stepena degradacije [°C]	265,9	263,9	265,3	266,8	264,3	263,6	266,3	263,4	263,8	264,0
Temperatura pri kojoj se završava prvi stepen degradacije [°C]	294,0	291,5	293,4	294,0	291,5	291,8	294,2	291,4	291,5	291,5
Temperatura prelaza [°C]	341,1	338,3	340,0	339,4	336,1	339,0	339,8	338,3	338,3	337,2
Temperatura početka drugog stepena degradacije [°C]	367,6	367,7	365,2	360,0	358,1	367,4	359,1	363,5	362,8	357,2
Temperatura pri kojoj je najveća brzina drugog stepena degradacije [°C]	436,2	434,8	433,7	429,8	424,2	434,1	427,6	433,4	435,4	428,3
Temperatura pri kojoj se završava drugi stepen degradacije [°C]	518,5	513,1	516,8	519,5	506,3	512,3	516,3	518,9	525,9	521,2
Izgubljena masa, wt %	62,4	62,2	62,4	62,2	62,0	62,5	62,6	62,5	62,5	62,1

Tabela 30. Karakteristične temperature dobijene analizom podataka dobijenih termogravimetrijskom analizom uzorka M24 sa komercijalnim ZnO, BC0M i nano ZnO (vremena penjenja 150 sekundi)

	Receptura M24 sa komercijalnim kikerom ZnO, BC0M					Receptura M24 sa nano ZnO (VP ZnO 20)				
Temperatura ekspanzije [°C]	180	184	188	192	196	180	184	188	192	196
Temperatura početka prvog stepena degradacije [°C]	239,8	239,4	240,2	241,2	241,6	239,3	238,8	238,0	239,5	237,4
Temperatura pri kojoj je najveća brzina prvog stepena degradacije [°C]	267,2	263,0	264,5	263,9	265,0	264,8	264,7	263,7	265,3	263,6
Temperatura pri kojoj se završava prvi stepen degradacije [°C]	292,8	290,6	292,1	291,0	293,2	291,7	292,1	290,7	292,5	291,3
Temperatura prelaza [°C]	340,0	336,0	337,7	337,2	339,8	338,8	337,3	337,7	339,8	339,2
Temperatura početka drugog stepena degradacije [°C]	366,8	365,1	362,4	365,0	362,9	364,5	359,4	367,8	364,4	365,3
Temperatura pri kojoj je najveća brzina drugog stepena degradacije [°C]	434,3	432,6	429,0	428,9	428,4	438,9	427,7	438,2	438,5	440,4
Temperatura pri kojoj se završava drugi stepen degradacije [°C]	540,9	494,5	509,4	516,1	521,6	531,1	513,3	521,1	531,4	533,4
Izgubljena masa, wt %	62,4	62,1	61,9	61,7	61,7	62,5	62,3	62,1	61,8	61,5



Slika 49. Obrada podataka dobijenih termogravimetrijskom analizom na primeru uzorka M24-6 sa komercijalnim ZnO, BC0M, expandovanog na temperaturi od 180 °C u vremenu od 120 sekundi

Sa porastom temperature i vremena penjenja, toplotna degradacija ispitivanih PVC kompozita započinje na višim temperaturama, a temperatura maksimalne brzine sekundarnog stepena degradacije je smanjena, što znači da je potrebno više energije da se raskinu ugljovodonične veze u osnovnom lancu za uzorke koji su plastifikovani na nižim temperaturama i u kraćem vremenu.

Za sve ispitivane uzorke masa ostatka na 700 °C je manja od 38 mas. %, što je i udeo nepolimernih komponenti u recepturi [128]. Na osnovu dobijenih karakterističnih temperatura na TG krivama nije uočen uticaj veličine čestica ZnO na termičku stabilnost ispitivanih uzoraka.

5. ZAKLJUČCI

Proučavan je uticaj sastava reakcione smeša i tehnoloških uslova proizvodnje na svojstva penastih podnih obloga. Da bi se ispitaio uticaj sastava polivinilhloridnih smeša pripremljeno je 27 receptura u kojima su varirane: koncentracije kalcijumkarbonata (40, 70 i 100 phr), koncentracije sredstva za ekspanziju, azodikarbonamida ADC (0,8, 1,0 i 1,2 mas. % u odnosu na ukupnu masu) kao i odnos „kikera” (ubrzivača) i sredstva za ekspanziju, ZnO/ADC (0,33; 0,50 i 0,67). Da bi se proučio uticaj procesnih parametara na svojstva PVC podnih obloga menjani su tehnološki uslovi proizvodnje: temperatura i vreme ekspanzije poledinskog slojaa PVC podne obloge. Predželirani uzorci (predželiranje je vršeno 30 sekundi na 150 °C) su ekspandovani na pet različitih temperatura (180, 184, 188, 192 i 196 °C) i u tri različita vremenska perioda (90, 120 i 150 sekundi). Na taj način je od svake PVC paste dobijeno 15 uzoraka. Za svaki uzorak određena su sledeća svojstva: stepen ekspanzije, zatezna sila pri kidanju, prekidna sila kidanja, zatezno i prekidno izduženje, početni otpor cepanju, otpor cepanju, ukupna deformacija, zaostala deformacija, povratna elastičnost, gustina pene i indeks žućenja. S obzirom na ovako veliki broj podataka urađena je statistička obrada dobijenih eksperimentalnih podataka, kako bi procenili uticaji pojedinačnih procesnih parametara na ispitivana svojstva. Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Rezultati dobijeni eksperimentalnim putem, obrađeni su statističkom metodom višestruke linearne regresione analize. U radu je opisano koji parametri i u kolikoj meri utiču na ispitana svojstva heterogenih PVC podnih obloga. Kada se sumiraju rezultati uticaja ulaznih parametara na svojstva gotovih proizvoda može se reći da je taj uticaj veoma složen. Zbog toga se u primeni dobijenih rezultata u praksi mora biti vrlo oprezan. Uvećanjem jednog od parametara, može se desiti, poboljšanje nekog svojstva, ali nekontrolisano uvećanje se može veoma negativno odraziti na neko drugo svojstvo. Poznavanje uticaja svakog pojedinačnog procesnog parametra, omogućava da se sa velikom dozom sigurnosti odrede recepture i proizvodni uslovi kako bi se dobio proizvod željenih svojstva, na primer visokog stepena ekspanzije, male gustine ili željenih mehaničkih svojstva.
- Jedan od ciljeva ove disertacije je bio i pronaći matematički model koji će opisati uticaj sastava i procesnih parametara na konačna svojstva PVC podne obloge. Rezultati

eksperimentalnih merenja su opisani veštačkom neuronskom mrežom koja omogućava projektovanje uticaja pojedinačnih procesnih parametara na svojstva PVC heterogene podne obloge. Napisan je originalni programski kod primenom *Garson*-ovog i *Yoon*-ovog modela u programu *Matlab* koji omogućava formiranje neuronske mreže i njenu upotrebu u cilju fitovanja eksperimentalnih podataka. Kod oba modela se meri relativni doprinos svake ulazne promenljive na svaki od izlaznih podataka. Broj izlaznih čvorova u arhitekturi formirane neuronske mreže predstavlja broj ispitivanih svojstava. Rezultati dobijeni primenom modela po *Garson*-u nisu pogodni za određivanje uticaja sastava PVC smeše i uslova prerade na konačna svojstva proizvoda, jer ne pokazuju pravac uticaja. Dok je veštačka neuronska mreža koja se zasniva na *Yoon*-ovom modelu uspešno primenjena u razvoju novih i poboljšanju postojećih svojstava heterogenih PVC proizvoda u *Beaulieu International Group (B.I.G.)* fabrici u Rusiji. Dobijenom neuronskom mrežom se mogu projektovati optimalne recepture i procesni uslovi u kojima je moguće proizvesti jeftinije proizvode sa istim ili poboljšanim svojstvima. To znači, da se naučnim metodama dolazi do saznanja koja uspešno primenjujemo u proizvodnji heterogenih podnih obloga.

- U ovom radu ispitan je uticaj veličine čestice ZnO koji je upotrebljen kao „kiker“ (sredstvo koje utiče na smanjenje temperature raspada ADC) u smeši koja je pripremljena prema recepturi M24 na svojstva penastih podnih obloga. Napravljene su dve PVC paste, jedna sa komercijalnim ZnO, BC0M sa srednjom veličinom čestica od 0,5 μm i specifičnom površinom od 6-10 m^2/g , druga sa nano ZnO (VP ZnO 20) prosečne veličine čestica od 20 nm, a specifične površine od oko 22 m^2/g . Na osnovu dobijenih vrednosti za stepen ekspanzije može se zaključiti da nano ZnO utiče u većoj meri na smanjenje temperature raspada ADC u odnosu na komercijalni ZnO, BC0M, tako da se uz upotrebu nano ZnO dobijaju uzorci većeg stepena ekspanzije pri blažim tehnološkim uslovima proizvodnje (niža temperatura i kraće vreme ekspanzije), dok se kod uzoraka koji su ekspandovani u dužem vremenu ne uočavaju razlike u vrednostima stepena ekspanzije. Kao posledica većeg stepena ekspanzije struktura pene kod uzoraka sa nano ZnO je otvorenija i „iskidanija“ zbog pojačane težnje za „curenjem“ gasa nastalog raspadom ADC. Uzorci koji su više ispenjeni imaju lošija mehanička svojstva, a „iskidana“ penasta struktura kod uzoraka sa nano ZnO još više pojačava taj efekt. Na osnovu rezultata mehaničke analize uočava se da sa povećanjem temperature penjenja dolazi do smanjenja

otpora prema kidanju i cepanju kod obe serije uzoraka. Povratna elastičnost ima više vrednosti kod uzoraka sa kompaktnijom strukturom, odnosno malog stepena ekspanzije. Na osnovu vrednosti indeksa žućenja zaključeno je da uzorci sa komercijalnim ZnO, BC0M na temperaturi od 180 °C nisu dovoljno ekspanđovani, odnosno sadrže neraspadnut azodikarbonamid koji daje žutu nijansu proizvodu, dok je žuta nijansa kod uzoraka sa nano ZnO koji su ekspanđovani u trajanju od 150 sekundi posledica početka procesa degradacije. Pri istim procesnim uslovima, ako se umesto komercijalnog ZnO, BC0M upotrebi nano ZnO dobijaju se pene manje gustine, što je još jedan dokaz da upotreba nano ZnO utiče na raspadanje ADC. Uzorci u kojima je upotrebljen nano ZnO upijaju više vode u odnosu na uzorke u koje je dodat komercijalni ZnO, BC0M, što znači da uzorci kod kojih je dodat nano ZnO imaju veći udeo otvorenih pora. Sa porastom vremena penjenja uzoraka (90, 120 do 150 sekundi) raste i udeo otvorenih pora. Na osnovu ovog podatka, može se zaključiti da kod uzoraka u kojima je upotrebljen nano ZnO dolazi do intenzivnijeg „curenja“ gasa nastalog raspadom ADC i međusobnog povezivanja pora. Kao posledica ovakve strukture pora uzorci sa nano ZnO imaju lošija mehanička svojstva. Time je još jednom potvrđeno da je više otvorena porozna struktura uzoraka sa nano „kikerom“ uzrokovana intenzivnijom aktivnošću ADC i „curenjem“ gasa kao pojavom koja potpomaže formiranje ćelijske strukture sa otvorenim porama.

Toplotna svojstva su ispitivana pomoći diferencijalno skanirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske (TG) analize. Na osnovu DSC rezultata može se zaključiti da se u ispitivanom opsegu od 30 °C do 200 °C nalaze dva prelaza. Prvi prelaz je prelaz drugog reda i predstavlja temperaturu prelaska u staklasto stanje (T_g), a drugi prelaz je egzotermni pik koji je snimljen samo kod uzoraka sa komercijalnim ZnO, BC0M, ekspanđovanim na nižim temperaturama. Svi ispitivani uzorci imaju približno iste vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje (u opsegu od 59,8 do 62,4 °C), što znači da vreme penjenja, temperatura penjenja, kao i veličina čestica ZnO nemaju uticaja na vrednosti T_g prelaza. Egzotermni pik koji se javlja samo kod uzoraka sa komercijalnim ZnO, BC0M koji su ekspanđovani pri blažim procesnim uslovima predstavlja egzotermnu reakciju raspada ADC, što je potvrđeno snimanjem uzorka koji nije ekspanđovan, s tim da je površina pika manja što je viša temperatura penjenja i duže vreme penjenja, odnosno manja je količina ne izreagovanog ADC.

Na osnovu podataka dobijenih termogravimetrijskom (TG) analizom zapaženo je da svi ispitivani uzorci imaju dva stepena degradacije. Prvi stepen degradacije je posledica izdvajanja hlorovodonika iz osnovnog lanca polimera, dok je drugi stupanj razgradnje posledica depolimerizacije osnovnog ugljovodoničnog lanca i javlja se na višim temperaturama, jer je potrebno više energije da se raskinu ugljovodonične veze u osnovnom lancu. Na osnovu dobijenih karakterističnih temperatura na TG krivama nije uočen uticaj veličine čestica ZnO na termičku stabilnost ispitivanih uzoraka.

6. LITERATURA

- [1] C.A. Harper, Handbook of Plastics, Elastomers and Composites, Fourth Edition, The McGraw-Hill, New York, 2002.
- [2] H. Demir, M. Sipahioğlu, D. Balköse, S. Ülkü, Effect of additives on flexible PVC foam formation, Journal of Materials Processing Technology 195 (2008) 144-153.
- [3] S.T. Lee, N.S. Ramesh, Polymeric Foams, Mechanisms and Materials, New York: CRC Press, 2004.
- [4] S.T. Lee, C.B. Park, N.S. Ramesh, Polymeric Foams, Science and Technology, New York: CRC Press, 2007.
- [5] C.E. Carraher, Polymer Chemistry, Sixth Edition, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- [6] M.A. Rodriguez-Perez, Crosslinked Polyolefin Foams: Production, Structure, Properties, and Applications, Advanced Polymer Science 184, Publisher: Springer Berlin Heidelberg (2005) 97-126.
- [7] D. Klempner, K.C. Frisch, Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser Publisher, Munich, 1991.
- [8] J.L. Throne, Thermoplastic Foams, Sherwood Publishers, Hinckley Ohio, 1996.
- [9] A.H. Landrock, Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications, Noyes Publication, New Jersey, 1995.
- [10] G. Holden, H.R Kricheldorf, R.P Quirk, Thermoplastic Elastomers. Cincinnati: Hanser, 2004.
- [11] Reportlinker, Global Floor Covering Market Trends Forecast, Flooring Market Reports, 2015. [Online].
<http://www.reportlinker.com>
- [12] PR Newswire, World Flooring & Carpet Market, New York, April 14, 2015. [Online].
<http://www.reportlinker.com/p01083287-summary/view-report.html>
- [13] Freedonia, World Flooring & Carpets, Industry Study with Forecasts for 2016 to 2021, Study #2981, 2013. [Online].
<http://www.freedoniagroup.com>

- [14] PR Newswire, Flooring Market - Increase in Construction Activities to Boost Develop Market at 7.0% CAGR During 2015 - 2023: Transparency Market Research, New York, Sep 22, 2015. [Online].
<http://www.transparencymarketresearch.com/flooring-market.html>
- [15] Radiant Insights, Resilient Flooring Market Size, Share And Growth Report By 2020, Dec 03, 2015. [Online].
<http://www.radiantinsights.com/research/resilient-flooring-market-analysis-by-product-luxury-vinyl-tiles-vinyl-composite-tile-vinyl-sheets-fiberglass-sheets-linoleum-by-application-residential-commercial-industrial-and-segment-forecasts-to-2020>
- [16] V. Blontrock, Elastic Flooring Market: Russia, Waregem, 2014.
- [17] Вера Никольская, Выход из кризиса, Рынок напольных покрытий в 2008-2011 г, журнал FloorNet, No 2 (6) (2012) 50-57.
- [18] ABARUSMarketResearch, Российский рынок напольных покрытий, 2013. [Online].
<http://www.abarus.ru/cnt/press/ourpubs/928>
- [19] P. Atteenberger, R. Honehaldel, T. Kufner, O. Mieden, A. Winter, Polyvinyl Chloride (PVC), Kunststoffe International 10 (2011) 7-10.
- [20] J. Ertl, T. Brock, T. Kufner, O. Mieden, W. Possdorf and E. Vogel, Polyvinylchloride (PVC), Kunststoffe international 10 (2013) 14-19.
- [21] Research and Markets: Global Polyvinyl Chloride (PVC) Market Report 2014: Raw Material, Polymerization Process, Product, End User Industry & Type of Applications, 2014. [Online].
<http://www.researchandmarkets.com/research/wbj5ls/polyvinyl>
- [22] Market by Raw Material, Polymerization Process, Product, End User Industry, Type of Application, & Geography – Trends and Forecasts to 2018, 2014.[Online].
<http://www.researchandmarkets.com/research/wbj5ls/polyvinyl>, Polyvinyl Chloride (PVC)
- [23] T. Somheil, Global PVC demand to grow 3.2% annually through 2021, Journal Plastics Today, August 25, 2014. [Online].
<http://www.plasticstoday.com/articles/study-global-pvc-demand-grow-32-annually-through-2021-140825>, 2014.
- [24] A.C. Poppe, Selection operating conditions for PVC plastisol fusion ovens, Journal of Vinyl Technology 9 (1987) 191–196.

- [25] Chemicals & Petrochemicals Manufacturers Associations', India, PVC – Poly Vinyl Chloride, 2012. [Online].
http://cpmaindia.com/pvc_about.php
- [26] R. Hohenadel, T. Rehm, O. Mieden, Polyvinil Chloride (PVC), *Kunststoffe* 10 (2005) 38-43.
- [27] Designed & Conceptualized by Plastemart. [Online].
www.plastemart.com/plastic-news.asp
- [28] А.Э. Шейдеггер, Физика течения жидкостей через пористые среды, серия: Современные нефтегазовые технологии, Издательство: Институт компьютерных исследований, НИЦ, Москва-Ижевск, 2008 г.
- [29] W.V. Titow, W.S. Penn, PVC Technology, Elsevier Applied Science Publishers, 4th edition, London, 1984.
- [30] D.F. Baldwin, D. Tate, C.B. Park, S.W. Cha, N.P. Suh, Microcellular Plastics Processing Technology (1), *Journal of Japan Society of Polymer Processing* 6 (1994) 187-194.
- [31] D. F. Baldwin, D. Tate, C. B. Park, S. W. Cha, and N. P. Suh, Microcellular Plastics Processing Technology (2), *Journal of Japan Society of Polymer Processing* 6 (1994) 245-256.
- [32] C.B. Park, D.F Baldwin, and N.P. Suh, Effect of the Pressure Drop Rate on Cell Nucleation in Continuous Processing of Microcellular Polymers, *Polymer Engineering and Science* 35, no. 5 (1995) 432-440.
- [33] C.B. Park, N.P. Suh, Filamentary Extrusion of Microcellular Polymers Using a Rapid Decompressive Element, *Polymer Engineering and Science* 36, no. 1 (1996) 34-48.
- [34] K.W. Suh, C.P. Park, M.J. Maurer, M.H. Tusim, R.D. Genova, Lightweight Cellular Plastics, *Advanced Materials*, no. 12 (2000) 1779-1789.
- [35] S. N. Leung, Mechanisms of Cell Nucleation, Growth, and Coarsening in Plastic Foaming: Theory, Simulation, and Experiment, PhD Thesis, University of Toronto, Toronto, 2009.
- [36] G. Li, Thermodynamic Investigation of the Solubility of Physical Blowing Agents in Polymer Melts, PhD Thesis, University of Toronto, Toronto, 2007.
- [37] S. G. Kim, C. B. Park, B. S. Kang, M. Sain, Foamability of Thermoplastic Vulcanizates (TPVs) with Carbon Dioxide and Nitrogen, *Cellular Polymers* 25, no.1 (2006) 19-33.

- [38] M. Amon, C. D. Denson, A Study of the Dynamics of Foam Growth: Analysis of the Growth of Closely Spaced Spherical Bubbles, *Polymer Engineering & Science* 24, no. 13 (1984) 1026-1034.
- [39] M. Amon and C. D. Denson, A Study of the Dynamics of Foam Growth: Simplified Analysis and Experimental Results for Bulk Density in Structural Foam Molding, *Polymer Engineering & Science* 26, no. 3 (1986) 255-267.
- [40] A. Arefmanesh, S. G. Advani, Diffusion-induced Growth of a Gas Bubble in a Viscoelastic Fluid, *Rheologica ACTA* 30, no. 3 (1991) 274-283.
- [41] N. S. Ramesh, D. H. Rasmussen, G. A. Campbell, Numerical and Experimental Studies of Bubble Growth during the Microcellular Foaming Process, *Polymer Engineering & Science* 31, no. 23 (1991) 1657-1664.
- [42] D. C. Venerus, N. Yala, B. Bernstein, Analysis of Diffusion-Induced Bubble Growth in Vis-coelastic Liquids, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 75, no. 1 (1998) 55-75.
- [43] D. C. Venerus, Diffusion-Induced Bubble Growth in Viscous Liquids of Finite and Infinite Extent, *Polymer Engineering & Science* 41, no. 8 (2001) 1390-1398.
- [44] J. Wang, Rheology of Foaming Polymers and its Influence on Microcellular Processing, PhD Thesis, University of Toronto, Toronto, 2009.
- [45] M. Yamaguchi, Foaming of Novel Linear Polyethylene with Enhanced Melt Elasticity, in Proceedings of the Annual Meeting of the Society of Polymer Proceeding, Melbourne, 2003.
- [46] C. B. Park, Y. Liu, H. E. Naguib, Challenge to Forty-fold Expansion of Biodegradable Polyester Foams Using CO₂, *Cellular Polymers* 18, no. 6 (1999) 367-384.
- [47] H. E. Naguib, C. B. Park, U. Panzer, N. Reichelt, Strategies for Achieving Ultra Low-Density PP Foams, *Polymer Engineering & Science* 42, no. 7 (2002) 1481-1492.
- [48] W. T. Zhai, J. Wang, N. Chen, C. B. Park, H. E. Naguib, The Orientation of Carbon Nanotubes in Poly (ethylene-co-octene) Microcellular Foaming and Its Suppression Effect on Cell Coalescence, *Polymer Engineering and Science* 52 (2012) 2078-2089.
- [49] M. Okamoto, P. H. Nam, P. Maiti, T. Kotaka, T. Nakayama, M. Takada, Biaxial Flow-Induced Alignment of Silicate Layers in Polypropylene/Clay Nanocomposite Foam, *Nano Letters* 1, no. 9 (2001) 503-505.

- [50] W. G. Zheng, Y. H. Lee, C. B. Park, The Effects of Exfoliated Nano-Clay on Extrusion Microcellular Foaming of Amorphous and Crystalline Nylon, *Journal of Cellular Plastics* 42 (2006) 271-288.
- [51] S. Doroudiani, C. B. Park, M. T. Kortschot, Processing and Characterization of Microcellular Foamed High Density Polyethylene/Isotactic Polypropylene Blends, *Polymer Engineering & Science* 38, no. 7 (1998) 1205-1215.
- [52] M. Yamaguchi, K. Suzuki, S. Maeda, Enhanced Strain Hardening in Elongational Viscosity for HDPE/Crosslinked HDPE Blend. I. Characteristics of Crosslinked HDPE, *Journal of Applied Polymer Science* 86, no. 1 (2002) 73-78.
- [53] M. Yamaguchi, K. Suzuki, Enhanced Strain Hardening in Elongational Viscosity for HDPE/Crosslinked HDPE Blend. II. Processability of Thermoforming, *Journal of Applied Polymer Science* 86, no. 1 (2002) 79-83.
- [54] M. Yamaguchi, K. Suzuki, Rheological Properties and Foam Processability for Blends of Linear and Crosslinked Polyethylenes, *Journal of Polymer Science* 39, no.18 (2001) 2159-2167.
- [55] J. Wang, W. Zhu, H. Zhang, C.B. Park, Continuous Processing of Low-Density, Microcellular Poly (lactic acid) Foams with Controlled Cell Morphology and Crystallinity, *Chemical Engineering Science* 75, No. 1 (2012) 390-399.
- [56] W.T. Zhai, T. Kuboki, L. Wang, C. B. Park, E. K. Lee, H. E. Naguib, Cell Structure Evolution and the Crystallization Behavior of Polypropylene/Clay Nanocomposites Foams Blown in Continuous Extrusion, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, no. 20, (2010) 9834-9845.
- [57] Y. S. Boo, H. H. Do, N. Ramani, Rheological and Thermal Properties of the PLA Modified by Electron Beam Irradiation in the Presence of Functional Monomer, *Journal of Polymers & the Environment* 18, no. 4 (2010) 558-566.
- [58] W. T. Zhai, H. Y. Wang, J. Yu, J. Y. Dong, J. S. He, Cell Coalescence Suppressed by Crosslinking Structure in Polypropylene Microcellular Foaming, *Polymer Engineering & Science* 48, no. 7 (2008)1312-1321.
- [59] L. A. Utracki, R. Simha, Free Volume and Viscosity of Polymer-Compressed Gas Mixtures during Extrusion Foaming, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics* 39 (2001) 342-362.

- [60] N. Chen, The Effects of Crosslinkion Foaming of EVA, PhD Thesis, University of Toronto, Toronto, 2012.
- [61] L. Zipfel, P. Barthlemy, P. Dournel, The Next Generation Blowing Agents: From One Single Product to a Product Range, *Journal of Cellular Plastics* 35 (1999) 345-364.
- [62] Y. Sato, T. Iketani, S. Takishima, H. Masuoka, Solubility of Hydrofluorocarbon (HFC-134a, HFC-152a) and Hydrochlorofluorocarbon (HCFC-142b) Blowing Agents in Polystyrene, *Polymer Engineering and Science* 6 (2000) 1369-1375.
- [63] J. H. Han, C. D. Han, Bubble Nucleation in Polymeric Liquids. II. Theoretical Considerations, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 28 (1990) 743-761.
- [64] L.G. Shaw, A.R. Diluciano, Effect of calcium carbonate and paraffin wax levels on the performance of PVC pipe, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 5 (1983) 100-103.
- [65] K.K. Mathur, D.B. Vanderheiden, Precipitated Calcium Carbonates as Ultraviolet Stabilizers and Impact Modifiers in Poly (Vinyl Chloride) Siding and Profiles, *Polymer Science and Technology Polymer Additives* 6 (1984) 371-389.
- [66] T.H. Ferrigno, E.J. Wickson, *Handbook of PVC Formulating*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993.
- [67] B. Azimipour, F. Marchand, Effect of calcium carbonate particle size on PVC foam, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 12 (2006) 55-57.
- [68] G. Wypych, *Handbook of Fillers – A Definitive User's Guide and Databook* (2nd Edition), *Plastics Design Library/Chem Tec Publishing*, 2000.
- [69] H. R. Sheth, L. Chen, Initial strages of bubble growth during foaming process, ANTEC (Annual Technical Conference), Orlando, Florida, (2000) 1852-1856.
- [70] A.H. Landrock, *Handbook of Plastic Foams*, William Andrew Publishing-Noyes, Mendham, New York, 1995.
- [71] Isidora Jekić-Ognjenovski, *Diplomski rad, Projektovanje sirovinskog sastava plastifikovanih PVC pena za različite procesne parametre u proizvodnji podnih obloga*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki Fakultet, Novi Sad 2004.
- [72] S. T. Lee, *Foam Extrusion: Principles and Practice*. Technomic Publishing, New York, 2000.
- [73] M. A. Shafi, K. Joshi, R. W. Flumerfelt, Bubble Size Distributions in Freely Expanded Polymer Foams, *Chemical Engineering Science* 52, no. 4 (1997) 635-644.

- [74] K. Joshi, J. G. Lee, M. A. Shafi, R. W. Flumerfelt, Prediction of Cellular Structure in Free Expansion of Viscoelastic Media, *Journal of Applied Polymer Science* 67, no. 8 (1998) 1353-1368.
- [75] N. S. Ramesh, N. Malwitz, A Non-Isothermal Model to Study the Influence of Blowing Agent Concentration on Polymer Viscosity and Gas Diffusivity in Thermoplastic Foam Extrusion, *Journal of cellular plastics* 35, no. 3 (1999) 199-209.
- [76] S. T. Lee, N. S. Ramesh, Gas Loss During Foam Sheet Formation, *Advances in Polymer Technology* 15, no. 4 (1996) 297-305.
- [77] K. Taki, T. Nakayama, T. Yatsuzuka, M. Ohshima, Visual Observations of Batch and Continuous Foaming Processes, *Journal of Cellular Plastics* 39, no. 2 (2003) 155-169.
- [78] Q. Guo, J. Wang, , C. B. Park, M. Ohshima, A Microcellular Foaming Simulation System with a High-Pressure Drop Rate, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, no. 18 (2006) 6153-6161.
- [79] S. N. Leung, C. B. Park, H. Li, Computer Simulation of Bubble-Growth Phenomena in Foaming, *Industrial Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 7823-7831.
- [80] D. Eaves, Ed., *Handbook of Polymer Foams*. Crewe, UK: Rapra Technology Limited, 2004.
- [81] C. B. Park, S.T. Lee, *Foam Extrusion*, Ed.: Technomic Publishing Company, (2000) 263-305.
- [82] C.B. Park, A.H. Behravesh, R.D. Venter, Low-Density Microcellular Foam Processing in Extrusion Using CO₂, *Polymer Engineering and Science* 38 (1998) 1812-1823.
- [83] D. Pierick, R. Janisch, in *Proceedings of Blowing Agents and Foaming Processes Conference*, No.19, Frankfurt, 2001.
- [84] R.A. Reed, *The chemistry of modern blowing agents*, Ilittle&Sons Ltd., London, 1955.
- [85] R. Stevens, *Genitron Blowing Agents*, Lanxsess, BPRI Conference, October 2000.
- [86] P. Bayer, *Chemical Blowing agents: Providing Protection, Economic and Physical Improvements to a Wide Range of Polymers, Plastics Additives & Compounding*, May 2001, 16-101.
- [87] А.А.Берлин, Ф.А. Шутов, *Химия и технология газонаполненных высокополимеров*, Издательство «Наука», Москва, 1980.

- [88] J. Zhang, L. Shi, The mechanism of thermal decomposition of azodicarbonamide and the influence of zinc oxide, *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)* 3 (2011) 39-43.
- [89] W.A. Hunter, Testing of active decomposition Azodicarbonamide with thermogravimetric method, FBC Industrial Chemicals, Houston Cambridge, 1979.
- [90] D. Stoilković, R. Radičević, Tehnologija polimerizacionih proizvoda, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1998.
- [91] J. Brydston, *Plastics Materials*, 7th Edition by Butterworth –Heinemann, 1999.
- [92] D. Kolar, Projektovanje sirovinskog sastava zaštitnog sloja podnih obloga na bazi mikrosuspensionog polivinilhlorida, Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004.
- [93] Ladislav Pospišil, Polyvinylchlorid, *Polymery a plasty v praxi* 4, 2013.
- [94] M. Marković, Zaštita podnih obloga prevlakama na osnovu polivinilhlorida, Master rad, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki Fakultet, Novi Sad, 2013.
- [95] K. Krekeler, G. Wick, Polyvinyl chloride, *Kunststoff Handbook*, Vol. II, Carl Hemser Verlag, München, 1963.
- [96] D. Stojkov, Uticaj vrste i količine omekšivača na svojstva PVC – hemijske pene, Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1997.
- [97] A. Mihajlović, V. Bogdanović, D. Radosavljević, B. Mijucić, Dodaci polimerima, IHTM - ITR, Beograd, 1997.
- [98] I. Brankov, Uticaj polivinilhlorida i udela omekšivača na svojstva prozračnog sloja podnih obloga, Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- [99] A. Zoller, A. Marcilla, Soft PVC foams: Study of the gelation, fusion, and foaming processes. II. Adipate, citrate and other types of plasticizers, *Journal of Applied Polymer* 122 (2011) 2981–2991.
- [100] S. Veličković, D. Stojkov, I.G.Popović, K. Brankov and Lj. Čvorkov, The Effect of Plasticizers on the Properties of Poly (vinyl chloride) Foams, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 8 (2002) 159-165.
- [101] J. Patterson and G. Szamborski, Expanding PVC as a Building Material, *SPE Vinyl Retec '94* (1994).
- [102] Y. Miki, N. Nakanishi, A. Takaki, and K. Yamazaki, Study of the Characteristics of Cellular PVC and Suitable Processing Aid, *Proceedings SPE ANTEC* (1999) 3592–3596.

- [103] E. Arkis, D. Balköse, Thermal stabilisation of poly(vinyl chloride) by organotin compounds, *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 46-51.
- [104] D. Balköse, H.I. Gökcel and S.E. Göktepe, Synergism of Ca/Zn soaps in poly (vinyl chloride) thermal stability, *European Polymer Journal* 37 (2001) 1191-1197.
- [105] B. Levi, Tehnologija prerade plastičnih masa, Tehnička knjiga, Beograd, 1965.
- [106] I. Tocilj, Pregled koloidno-kemijskih procesa kao funkcija temperature u sistemu PVC-omekšivač, *Jugovinil* 3-4 (1965) 47-53.
- [107] I. Tocilj, Ispitivanje sistema PVC - omeksivac Brabender Plastografom, *Jugovinil* 2 (1965) 3-27.
- [108] PR Newswire, Flooring Market for Residential, Commercial, and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2015 - 2023, Dec 22, 2015. [Online].
<http://www.prnewswire.com/news/reportlinker>
- [109] P.W. Jones, C.M. Lavender, Expanded vinyl flooring: a study of variables of foam formulations, Fisons Industrial Chemicals, 1969.
- [110] H.E. Naguib, C.B. Park, N. Reichelt, Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams, Inc. *Journal of Applied Polymer Science* 91, Issue 4 (2004) 2661–2668.
- [111] Lj. Čvorkov, I. Popović, S. Veličković, K. Brankov, V. Vukovljak, The Dependence of Plastisol Quality on the Type of Poly (Vinyl Chloride) and Viscosity Regulator, *Acta periodica technologica* 29-30 (1998) 97-104.
- [112] E.B. Rabinovitch, J.D. Isner, J.A. Sidor, D.J. Wiedel, Effect of extrusion conditions on rigid PVC foam, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 3 (1997) 210-215.
- [113] R. Radovanović, V. Jašo, B. Pilić, D. Stojković, Effect of PVC plastisol composition and processing conditions on foam expansion and tear strength, *Hemijska industrija* 68 (2014) 701-707.
- [114] J. Patterson, Vinyl foam: Effect of density on physical properties, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 4 (1998) 26-29.
- [115] J.L. Pfenning, M. Ross, *Plastics Compounding*, in *Proceedings of PVC '90*, PRI Brighton, UK (1990) 88-89.
- [116] G. Wypych, *PVC Degradation & Stabilization* (3rd Edition), Chem Tec Publishing, Toronto, 2015.

- [117] J.C. Hoskins, D.M. Himmelblau, Artificial neural network models of knowledge representation in chemical engineering, *Computer and Chemical Engineering* 12 (1988) 881-890.
- [118] S. C. Wang, Artificial Neural Network in Interdisciplinary Computing in Java Programming, The Springer International Series in Engineering and Computer Science 743 (2003) 81-100.
- [119] Z. Ševarac, Aplikacioni okvir za razvoj neuronskih mreža, Diplomski rad, Univerzitet u Beogradu, Fakultet organizacionih nauka, Beograd 2004.
- [120] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, The Use of Artificial Neural Network (ANN) for Modelling, Simulation and Prediction of Advanced Oxidation Process Performance in Recalcitrant Wastewater Treatment, Chapter 6 in book *Computer and Information Science »Numerical Analysis and Scientific Computing«* "Artificial Neural Networks – Application", Dr. Chi Leung Patrick Hui (Ed.), Publisher in Tech 2011, 105-124.
- [121] J. Moody, J. Utans, Architecture selection strategies for neural networks application to corporate bond rating, in: A. Refenes (Ed.), *Neural Networks in the Capital Markets*, Wiley, Chichester (1995) 277-300.
- [122] G.D. Garson, Interpreting neural network connection weights, *AI. Expert* 6 (1991) 47-51.
- [123] Y. Yoon, T. Guimaraes, G. Swales, Integrating artificial neural networks with rule-based expert systems, *Decis. Support Syst.* 11 (1994) 497-507.
- [124] R. Radovanović, O. Bera, M. Jovičić, J. Pavličević, B. Pilić, N. Vukić, R. Radičević, Matematičko modelovanje uticaja sastava PVC plastisola i uslova proizvodnje na svojstva PVC podnih obloga primenom veštačkih neuronskih mreža, *Savremeni materijali* 2015, Banja Luka, 2015.
- [125] S. T. Lee, C. B. Park, *Polymeric Foams: Science and Technology*, Taylor and Francis, New York, 2006.
- [126] G. Montaudo, C. Puglisi, Evolution of aromatics in the thermal degradation of poly(vinyl chloride): a mechanistic study, *Polymer Degradation Stability* 33 (1991) 229-262.
- [127] N. H. Abu-Zahra, M. M. Jamel, P. Khoshnoud, S. Gunashekar, Enhanced dimensional stability of rigid PVC foams using glass fibers, *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* 9 (2015) 12-17.

[128] R. Radovanović, M. Jovičić, O. Bera, J. Pavličević, T. Radusin, N. Vukić, B. Pilić, Uticaj uslova proizvodnje na toplotna svojstva penastih vinilnih podova, Savremeni materijali 2015, Banja Luka, 2015.

7. PRILOZI

Prilog 1. Stepen ekspanzije, SE

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	1,92	2,13	2,23	2,68	2,49	2,25	3,07	2,61	2,98	2,11	2,16	2,44	2,44	3,01	2,86	3,00	3,29	3,28	2,48	2,63	2,82	3,07	3,32	3,21	3,75	4,09	4,40
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	2,53	2,57	2,78	3,31	3,48	3,58	3,92	4,62	4,31	2,84	3,24	3,13	3,55	3,77	3,95	4,25	4,64	4,56	3,08	3,23	3,40	3,82	3,84	4,07	4,58	4,57	5,00
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	3,07	3,14	3,28	3,67	4,02	4,11	4,38	4,83	4,92	3,15	3,43	3,56	3,82	4,12	4,16	4,25	4,93	4,92	3,22	3,34	3,59	3,86	3,98	4,43	4,43	4,68	5,09
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	3,19	3,46	3,57	3,83	4,00	4,27	4,54	4,98	5,06	3,12	3,50	3,64	3,85	4,05	4,20	4,43	4,98	4,87	3,29	3,38	3,62	3,90	3,79	4,37	4,51	4,65	4,92
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	3,31	3,38	3,65	3,95	4,22	4,48	4,60	4,90	5,24	3,23	3,52	3,63	3,85	4,06	4,25	4,33	4,92	5,00	3,25	3,45	3,65	3,92	3,99	4,14	4,51	4,64	4,81
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	2,55	2,65	2,77	3,30	3,24	3,45	3,77	4,28	4,31	2,75	3,20	3,10	3,43	3,76	3,75	4,18	4,53	4,47	3,08	3,18	3,35	3,71	3,94	4,20	4,41	4,65	4,81
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	2,86	3,21	3,33	3,72	3,94	4,11	4,48	4,75	4,84	3,08	3,40	3,45	3,83	4,13	4,19	4,48	4,90	4,88	3,27	3,37	3,61	3,97	4,04	4,15	4,64	4,88	5,00
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	3,30	3,43	3,54	3,93	4,27	4,49	4,66	5,05	5,14	3,24	3,58	3,60	4,00	4,05	4,26	4,38	5,03	4,92	3,30	3,44	3,61	4,04	4,05	4,35	4,62	5,11	4,87
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	3,30	3,49	3,72	3,94	4,14	4,49	4,66	5,16	5,20	3,23	3,62	3,63	4,00	4,14	4,44	4,48	4,95	4,95	3,34	3,42	3,60	3,92	4,16	4,31	4,62	4,72	5,12
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	3,39	3,55	3,69	4,00	4,18	4,45	4,61	4,98	5,25	3,23	3,59	3,63	3,88	4,23	4,32	4,48	4,85	4,92	3,28	3,45	3,57	3,90	3,98	4,15	4,41	4,66	4,87
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	2,80	3,04	3,27	3,66	3,88	4,02	4,36	4,76	4,52	3,00	3,39	3,35	3,78	3,92	4,20	4,39	4,92	4,65	3,17	3,27	3,50	3,89	3,93	4,14	4,45	4,88	5,00
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	3,25	3,31	3,47	3,96	4,09	4,36	4,35	4,97	5,00	3,15	3,55	3,58	3,83	4,20	4,30	4,50	5,29	4,90	3,30	3,44	3,61	4,02	4,03	4,40	4,71	5,00	5,22
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	3,35	3,58	3,58	4,01	4,22	4,38	4,65	5,10	5,29	3,11	3,59	3,58	3,90	4,19	4,27	4,56	5,18	4,95	3,35	3,48	3,66	3,92	4,12	4,47	4,63	4,90	4,87
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	3,20	3,51	3,64	3,98	4,24	4,45	4,69	5,13	5,18	3,20	3,59	3,64	3,90	4,19	4,42	4,43	5,04	4,97	3,30	3,45	3,56	3,95	4,06	4,32	4,40	4,69	5,00
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	3,36	3,58	3,72	3,98	4,21	4,43	4,63	4,94	5,33	3,28	3,65	3,69	3,85	4,09	4,31	4,60	4,97	4,88	3,26	3,45	3,62	3,78	4,06	4,25	4,44	4,66	4,76

Prilog 2. Gustina, ρ (g/cm³)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	0,66	0,69	0,76	0,58	0,49	0,52	0,44	0,52	0,46	0,59	0,62	0,63	0,52	0,53	0,54	0,41	0,39	0,45	0,53	0,55	0,51	0,41	0,40	0,44	0,37	0,36	0,34
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	0,50	0,51	0,51	0,39	0,40	0,40	0,33	0,33	0,34	0,46	0,44	0,49	0,38	0,38	0,38	0,32	0,30	0,32	0,41	0,44	0,43	0,33	0,34	0,36	0,30	0,30	0,32
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	0,43	0,44	0,44	0,36	0,36	0,35	0,30	0,29	0,29	0,42	0,42	0,43	0,36	0,35	0,36	0,30	0,27	0,30	0,40	0,41	0,41	0,34	0,34	0,34	0,29	0,29	0,30
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	0,41	0,40	0,41	0,34	0,34	0,33	0,28	0,28	0,28	0,41	0,39	0,42	0,35	0,33	0,35	0,30	0,28	0,30	0,40	0,40	0,41	0,33	0,32	0,33	0,28	0,29	0,29
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	0,39	0,39	0,40	0,33	0,32	0,32	0,27	0,27	0,28	0,40	0,38	0,41	0,34	0,33	0,34	0,29	0,27	0,29	0,39	0,40	0,40	0,32	0,33	0,33	0,28	0,28	0,28
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	0,50	0,51	0,52	0,38	0,42	0,42	0,33	0,33	0,34	0,47	0,44	0,47	0,39	0,37	0,38	0,32	0,30	0,33	0,44	0,45	0,45	0,35	0,37	0,35	0,30	0,31	0,34
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	0,45	0,43	0,44	0,34	0,35	0,35	0,30	0,30	0,30	0,41	0,41	0,42	0,35	0,35	0,36	0,29	0,28	0,30	0,41	0,42	0,42	0,34	0,35	0,34	0,29	0,30	0,28
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	0,39	0,40	0,41	0,33	0,33	0,33	0,28	0,28	0,28	0,40	0,39	0,41	0,35	0,33	0,35	0,29	0,27	0,29	0,39	0,41	0,41	0,33	0,34	0,34	0,28	0,29	0,37
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	0,38	0,40	0,39	0,32	0,32	0,32	0,27	0,27	0,28	0,40	0,39	0,39	0,34	0,32	0,34	0,29	0,26	0,29	0,39	0,40	0,41	0,32	0,32	0,33	0,28	0,28	0,27
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	0,38	0,39	0,39	0,31	0,32	0,31	0,26	0,27	0,27	0,38	0,38	0,39	0,34	0,32	0,34	0,28	0,26	0,29	0,39	0,39	0,40	0,31	0,33	0,33	0,28	0,28	0,28
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	0,46	0,46	0,45	0,36	0,36	0,36	0,29	0,29	0,34	0,43	0,41	0,44	0,36	0,36	0,36	0,30	0,28	0,32	0,41	0,42	0,42	0,33	0,36	0,35	0,28	0,28	0,30
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	0,40	0,41	0,41	0,33	0,34	0,33	0,28	0,28	0,28	0,40	0,40	0,42	0,35	0,33	0,35	0,29	0,27	0,29	0,40	0,41	0,41	0,32	0,34	0,33	0,28	0,28	0,29
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	0,39	0,39	0,40	0,32	0,32	0,32	0,27	0,27	0,28	0,39	0,38	0,41	0,34	0,32	0,35	0,28	0,26	0,29	0,40	0,40	0,41	0,31	0,33	0,33	0,27	0,28	0,28
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	0,38	0,38	0,38	0,32	0,32	0,32	0,27	0,27	0,27	0,40	0,38	0,41	0,34	0,32	0,34	0,28	0,26	0,29	0,38	0,39	0,40	0,30	0,32	0,33	0,28	0,28	0,28
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	0,38	0,38	0,38	0,31	0,31	0,31	0,27	0,26	0,26	0,39	0,38	0,40	0,34	0,32	0,33	0,28	0,24	0,28	0,38	0,39	0,40	0,29	0,33	0,33	0,27	0,28	0,28

Prilog 3. Početni otpor cepanju, F_{initial} (N)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	16,40	11,80	7,23	13,70	11,60	11,40	10,20	8,44	6,32	17,20	12,30	10,10	11,70	9,96	9,72	10,70	7,76	8,06	12,60	11,20	9,51	11,60	9,49	9,06	10,60	8,53	7,09
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	11,90	11,30	8,55	9,53	8,81	5,72	9,21	6,26	5,53	13,30	10,20	7,87	11,20	8,75	7,24	10,00	6,83	5,87	12,60	9,01	7,28	10,90	9,15	6,76	9,30	6,95	6,97
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	7,95	6,71	6,21	8,39	6,97	4,82	7,89	5,40	4,34	12,60	8,30	6,48	8,96	7,45	6,32	9,14	7,50	4,16	13,30	9,31	6,47	9,16	7,45	6,96	8,72	6,58	4,57
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	11,70	7,03	5,14	8,85	6,62	4,28	7,63	5,35	3,97	11,20	8,74	6,29	7,98	6,78	5,96	7,12	7,34	5,61	13,20	8,74	5,75	0,07	6,67	6,26	9,67	5,69	5,46
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	7,33	6,22	4,89	7,51	6,55	4,12	7,50	5,37	3,82	11,90	7,41	6,18	11,00	5,33	5,58	6,76	6,01	5,53	11,20	7,80	5,40	9,17	7,02	5,28	7,48	6,09	4,58
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	8,35	9,16	7,68	12,30	10,20	7,05	10,30	6,44	4,43	13,50	10,70	8,76	11,80	9,81	5,56	11,80	6,90	6,57	14,90	10,60	9,23	10,70	9,77	5,63	9,72	7,10	6,44
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	11,50	8,35	7,55	10,60	7,27	6,94	7,99	6,77	5,42	12,70	8,20	7,34	11,00	7,45	7,02	10,20	8,09	4,35	12,50	9,23	7,47	11,10	7,89	5,97	9,39	6,98	5,48
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	10,40	4,50	6,16	7,24	6,23	6,31	7,66	5,56	5,07	11,50	8,45	6,68	9,70	6,57	5,41	9,59	8,15	5,67	13,10	8,51	5,97	11,00	7,07	5,24	8,78	6,73	5,05
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	8,72	6,26	4,51	8,90	7,12	3,83	7,41	5,56	4,22	11,50	7,63	6,24	11,30	7,98	5,55	8,76	6,41	5,06	9,86	7,20	5,81	9,81	6,79	5,42	8,33	6,25	4,42
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	7,77	7,34	5,95	7,71	7,01	4,29	8,27	4,69	3,96	12,60	6,78	5,65	10,70	7,49	5,83	9,09	6,91	5,02	9,31	6,62	4,92	9,66	6,70	5,72	9,14	6,60	5,26
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	12,10	10,30	7,58	9,81	9,17	6,51	9,13	5,10	3,91	11,80	9,33	7,92	10,40	9,11	6,54	10,40	7,72	6,25	11,50	10,20	7,33	11,30	7,54	6,50	8,20	8,75	5,95
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	10,80	8,30	6,85	8,76	7,14	5,27	8,01	6,31	5,68	12,70	9,44	7,03	9,96	6,71	6,03	10,30	7,25	5,65	12,60	8,95	7,17	11,70	8,01	6,61	9,74	7,01	4,84
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	8,94	6,58	6,63	8,13	6,41	3,86	7,08	5,15	4,63	11,70	7,93	6,17	9,60	5,94	5,28	8,59	6,75	4,27	12,50	8,38	6,26	9,65	8,54	6,25	8,23	5,91	5,62
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	8,89	6,24	4,53	7,98	6,51	4,35	6,07	5,12	3,87	12,50	8,04	5,79	9,91	8,45	5,83	8,33	6,78	4,98	11,00	8,16	5,32	10,40	7,11	5,03	9,00	6,17	4,97
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	6,68	5,94	4,62	8,70	6,25	4,13	8,76	4,40	3,89	12,50	7,90	6,47	7,66	6,34	3,83	8,62	6,29	4,90	9,96	6,03	4,70	9,61	7,37	4,80	8,42	6,18	6,53

Prilog 4. Otpor cepanju, F_{tear} (N)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	2,00	5,00	4,00	7,00	5,00	5,00	6,00	4,00	3,00	8,00	7,00	4,00	6,00	5,00	6,00	5,00	4,00	4,00	6,00	5,00	4,00	6,00	5,00	5,00	6,00	5,00	5,00
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	6,00	5,00	4,00	5,00	4,00	4,00	5,00	3,00	3,00	6,00	5,00	3,00	5,00	4,00	3,00	5,00	3,00	2,00	6,00	4,00	3,00	7,00	4,00	3,00	5,00	3,00	3,00
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	4,00	4,00	3,00	5,00	4,00	1,00	4,00	3,00	3,00	6,00	4,00	3,00	4,00	4,00	3,00	5,00	3,00	2,00	6,00	5,00	3,00	6,00	3,00	4,00	5,00	3,00	2,00
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	7,00	4,00	3,00	5,00	4,00	1,00	5,00	3,00	2,00	5,00	4,00	3,00	4,00	3,00	2,00	5,00	4,00	3,00	7,00	5,00	2,00	4,00	3,00	3,00	5,00	3,00	3,00
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	4,00	3,00	3,00	4,00	3,00	1,00	4,00	3,00	3,00	6,00	4,00	2,00	6,00	3,00	2,00	3,00	3,00	2,00	4,00	3,00	2,00	4,00	3,00	3,00	3,00	2,00	2,00
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	4,00	5,00	4,00	6,00	5,00	4,00	6,00	4,00	3,00	7,00	5,00	4,00	6,00	3,00	3,00	7,00	3,00	3,00	7,00	5,00	4,00	5,00	5,00	3,00	5,00	4,00	2,00
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	6,00	5,00	3,00	6,00	4,00	1,00	5,00	4,00	3,00	5,00	4,00	3,00	5,00	3,00	3,00	5,00	3,00	2,00	6,00	4,00	3,00	6,00	4,00	2,00	5,00	4,00	3,00
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	5,00	3,00	3,00	4,00	3,00	1,00	4,00	3,00	3,00	5,00	4,00	3,00	4,00	3,00	2,00	5,00	4,00	2,00	6,00	4,00	2,00	5,00	3,00	2,00	4,00	4,00	2,00
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	4,00	3,00	3,00	5,00	3,00	3,00	4,00	3,00	3,00	5,00	3,00	3,00	5,00	4,00	2,00	4,00	3,00	2,00	4,00	4,00	2,00	4,00	3,00	2,00	4,00	2,00	2,00
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	4,00	4,00	3,00	4,00	4,00	3,00	5,00	3,00	2,00	6,00	3,00	2,00	4,00	3,00	3,00	4,00	3,00	2,00	4,00	3,00	2,00	5,00	3,00	3,00	4,00	3,00	2,00
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	7,00	5,00	4,00	6,00	5,00	4,00	5,00	3,00	3,00	5,00	6,00	5,00	5,00	5,00	3,00	5,00	4,00	3,00	6,00	5,00	3,00	5,00	3,00	3,00	5,00	4,00	3,00
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	6,00	4,00	4,00	5,00	4,00	3,00	5,00	4,00	3,00	6,00	4,00	3,00	6,00	4,00	3,00	5,00	3,00	3,00	6,00	4,00	3,00	5,00	3,00	3,00	5,00	4,00	2,00
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	5,00	3,00	4,00	4,00	3,00	3,00	4,00	3,00	3,00	5,00	4,00	4,00	4,00	3,00	2,00	4,00	3,00	2,00	6,00	3,00	3,00	4,00	4,00	2,00	4,00	3,00	2,00
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	4,00	3,00	3,00	4,00	3,00	3,00	4,00	3,00	2,00	6,00	3,00	2,00	4,00	4,00	2,00	4,00	3,00	2,00	5,00	4,00	2,00	4,00	4,00	2,00	4,00	2,00	2,00
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	3,00	3,00	3,00	4,00	3,00	3,00	4,00	3,00	3,00	6,00	3,00	3,00	3,00	3,00	2,00	4,00	3,00	2,00	4,00	2,00	2,00	4,00	3,00	2,00	4,00	3,00	4,00

Prilog 5. Zatezna silu pri kidanju, F_{\max} (N)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	107,52	89,36	68,65	92,85	83,16	66,88	77,19	77,78	64,51	110,76	97,55	78,07	96,02	84,84	76,13	88,18	72,66	58,39	111,73	82,74	81,03	89,30	79,33	63,01	88,44	68,66	52,33
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	94,29	85,56	66,49	77,03	69,48	58,86	69,15	52,80	51,31	90,94	75,13	62,91	79,64	69,20	59,58	73,43	54,15	50,52	96,94	77,78	72,27	80,65	40,03	53,26	74,58	55,45	46,27
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	92,52	71,10	52,77	72,88	62,36	50,15	64,10	51,23	44,12	78,33	66,75	57,90	74,00	59,30	50,28	67,63	55,21	43,56	88,13	71,94	62,46	82,24	65,42	51,46	66,79	57,89	42,87
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	73,90	64,54	52,47	71,84	58,52	47,68	65,55	51,18	44,85	77,35	65,97	55,55	69,55	59,19	49,20	66,25	50,38	41,26	87,70	70,05	59,53	77,51	62,42	49,34	66,97	50,76	38,53
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	68,55	64,79	53,39	70,45	59,39	43,79	66,76	53,52	48,64	76,62	64,99	56,14	70,63	57,67	46,79	65,57	54,07	44,02	84,01	69,28	58,21	75,83	60,94	46,50	67,66	53,43	41,28
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	99,52	79,17	65,08	82,93	77,05	67,56	75,14	59,84	54,73	88,92	76,72	70,93	83,40	69,69	59,57	77,21	62,57	50,29	102,71	83,10	71,53	82,55	75,00	59,83	73,98	57,91	45,76
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	91,06	77,37	58,81	76,78	66,32	54,39	68,04	51,41	47,30	86,52	71,93	60,80	75,17	64,45	53,58	69,46	54,75	46,60	94,21	73,21	68,36	80,63	64,71	57,73	70,60	54,09	43,16
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	76,49	66,97	54,86	70,35	59,47	48,40	61,19	51,48	43,86	79,31	66,20	54,24	71,09	58,55	48,08	67,29	53,79	41,54	88,15	73,90	59,92	78,34	64,49	53,55	67,39	50,13	41,77
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	73,42	65,75	50,28	72,20	55,21	46,29	63,87	50,17	44,55	76,31	64,24	50,46	68,89	58,11	52,15	62,95	50,19	41,06	86,84	64,99	59,99	76,18	65,82	48,97	67,70	46,63	38,07
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	67,84	66,46	52,28	68,99	58,13	45,72	57,30	49,60	46,52	73,45	64,28	48,12	69,88	55,78	46,32	63,15	49,97	40,69	86,34	68,30	59,00	73,82	59,20	46,27	61,67	47,90	39,21
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	95,95	75,44	65,18	82,19	71,39	56,94	69,71	55,88	49,50	89,25	73,49	67,24	83,14	70,07	59,09	71,59	58,63	51,09	99,98	81,47	68,38	81,22	72,95	59,29	72,14	56,13	48,17
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	79,92	68,39	62,00	75,52	63,98	52,66	66,14	53,63	46,81	81,72	74,14	60,12	74,25	60,60	53,08	67,31	54,80	43,65	91,98	74,86	62,25	76,83	63,87	57,14	71,29	54,78	46,44
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	80,40	65,00	54,18	71,38	59,79	39,06	60,81	50,38	41,79	82,45	64,44	55,25	72,50	59,31	49,80	66,83	50,02	41,35	89,44	73,23	62,58	74,46	63,35	48,45	67,63	48,42	37,00
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	74,93	64,16	48,46	69,40	55,03	46,01	61,93	48,31	41,60	79,32	65,08	54,67	69,62	56,82	46,68	58,26	46,21	38,01	88,36	67,89	59,21	72,99	64,31	45,00	61,78	46,31	36,82
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	71,87	57,82	50,76	67,63	53,60	45,76	61,64	43,68	39,53	75,83	60,98	46,95	67,84	53,08	41,73	59,85	48,18	36,83	77,45	65,48	53,05	69,33	53,75	40,26	58,66	40,00	37,38

Prilog 6. Prekidna sila kidanja, F_{break} (N)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	107,50	89,09	68,37	90,87	81,67	65,62	76,46	77,69	64,07	110,60	97,22	76,27	92,31	84,71	75,73	88,02	72,44	57,88	111,66	82,53	80,87	86,82	78,84	62,01	83,86	67,21	50,10
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	92,73	85,30	65,76	76,50	68,50	58,00	67,79	49,15	50,42	89,27	74,38	62,11	79,13	68,73	56,41	71,41	52,08	49,62	92,89	77,47	68,49	77,41	10,78	49,29	73,13	54,40	45,12
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	91,28	70,36	52,47	70,54	61,47	39,86	62,82	48,51	40,67	77,83	62,40	57,33	70,06	55,31	47,01	67,45	54,20	40,59	86,58	71,51	60,72	81,91	64,39	49,10	66,55	55,73	42,21
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	71,63	63,93	49,84	71,47	56,72	46,37	62,12	44,04	40,49	76,44	65,13	52,49	69,21	55,59	46,41	65,43	44,21	39,78	81,93	68,43	53,62	77,32	62,10	44,57	66,43	47,66	36,35
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	68,06	61,46	48,91	67,62	58,85	31,13	64,92	50,54	41,14	76,30	62,90	55,91	69,76	54,29	44,15	65,27	49,23	34,69	81,51	68,03	54,76	74,63	56,91	43,06	67,32	49,51	37,90
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	98,25	77,54	63,96	81,86	73,50	62,84	74,29	58,88	54,38	87,93	74,30	70,63	82,39	68,61	56,24	76,71	58,14	46,44	102,56	82,71	68,37	81,96	73,11	58,87	73,37	50,96	43,01
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	90,38	76,88	55,29	76,23	65,58	49,83	64,16	49,59	42,36	85,10	71,49	58,71	71,82	63,68	48,16	68,96	54,34	34,86	93,98	72,50	67,24	77,66	61,80	56,28	67,61	51,07	35,19
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	74,71	66,43	52,33	68,57	56,12	43,54	57,57	50,45	40,66	76,71	63,84	47,99	68,98	56,09	34,99	66,34	45,81	37,51	87,13	72,13	57,80	75,31	63,99	51,99	65,09	46,20	39,98
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	72,04	60,25	48,87	70,49	44,84	37,87	58,19	47,69	40,26	73,00	63,43	44,32	65,62	56,32	50,27	59,82	45,64	33,36	82,39	61,74	52,11	74,64	62,35	38,41	62,15	46,03	23,81
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	67,32	63,47	50,03	64,53	52,56	36,77	54,33	47,37	36,59	70,70	63,22	13,13	69,62	54,79	40,79	62,73	45,99	32,04	85,05	66,55	57,29	68,36	50,51	26,24	60,70	38,32	29,23
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	92,36	75,04	64,78	78,23	70,47	56,44	67,12	53,55	47,18	88,80	71,66	65,69	82,90	67,98	55,97	70,69	49,61	47,06	99,89	80,45	67,91	76,73	70,45	57,98	70,48	52,34	46,88
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	79,14	67,62	60,07	73,05	60,50	51,34	63,47	51,91	45,03	81,38	73,82	57,19	69,98	55,05	45,38	66,77	50,22	37,54	91,71	68,97	58,96	75,76	58,32	55,10	70,80	51,25	36,61
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	79,83	62,55	52,55	69,92	58,44	21,38	60,40	48,03	32,12	77,37	63,19	49,38	72,05	57,18	47,08	63,94	46,64	39,20	87,67	70,18	57,51	74,27	56,60	46,88	64,78	42,13	33,96
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	72,98	61,14	40,64	67,17	53,86	43,88	61,42	43,45	31,81	78,46	63,80	47,03	67,65	51,80	35,84	57,35	43,24	32,17	82,90	64,45	53,14	71,38	63,65	43,55	60,83	44,21	35,13
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	70,60	54,34	49,32	66,48	32,82	42,61	61,08	34,22	28,77	68,58	55,73	39,57	65,05	48,48	36,91	56,82	40,75	21,61	73,78	64,89	44,36	65,46	30,13	30,81	58,32	39,12	34,56

Prilog 7. Zatezno izduženje pri kidanju, dL_{max} (mm)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	230,32	174,47	137,06	172,80	149,97	128,24	179,18	170,88	122,74	198,85	166,18	146,11	188,28	157,74	138,91	168,14	147,43	131,37	166,75	117,88	127,00	164,64	127,50	122,39	158,16	135,39	105,97
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	170,34	142,36	128,03	159,56	130,24	118,92	175,67	112,52	103,93	151,29	134,08	111,50	163,49	132,33	112,33	155,53	98,52	104,60	148,73	129,95	108,67	135,55	42,18	102,24	145,60	118,55	88,66
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	148,43	128,56	104,11	144,41	110,25	92,75	148,53	109,37	85,94	142,20	105,20	92,22	138,59	106,13	92,61	130,18	109,40	88,18	128,94	115,96	97,83	131,29	102,56	80,33	118,18	100,55	79,28
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	118,59	103,99	86,20	134,98	87,85	82,74	125,98	96,78	75,20	134,92	102,46	75,48	114,43	95,87	68,51	110,73	84,97	72,39	112,57	96,58	73,47	110,07	88,50	64,68	105,97	74,35	72,46
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	107,15	83,64	71,84	108,84	81,27	46,33	114,82	81,23	57,80	115,68	80,88	61,53	108,25	76,38	57,11	86,11	78,93	58,53	94,12	80,43	65,31	93,60	76,36	51,88	95,83	78,53	46,38
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	180,22	153,78	125,04	168,59	139,28	131,36	176,76	151,93	110,97	160,16	132,06	115,88	159,34	133,64	114,85	151,61	124,23	96,12	151,33	133,61	116,54	154,58	118,33	103,77	153,18	105,44	88,88
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	170,23	125,69	102,02	150,87	120,78	107,52	154,23	117,33	92,07	163,56	121,10	88,52	137,83	118,34	89,83	127,33	111,02	84,48	138,79	115,07	97,56	137,53	99,01	85,78	124,33	103,03	82,35
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	140,47	108,50	95,14	112,58	96,22	79,87	118,43	101,43	78,79	136,48	92,92	72,83	121,36	94,23	71,63	113,51	91,02	73,72	118,94	104,15	72,58	118,83	97,79	72,69	111,87	79,96	67,33
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	101,07	87,30	69,26	128,83	70,41	61,89	106,68	82,45	66,48	117,93	84,14	52,82	94,65	79,08	65,43	85,96	69,08	56,17	102,84	77,63	60,37	102,39	73,73	60,38	95,27	60,95	54,35
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	90,50	74,03	51,47	92,82	65,57	42,88	68,34	62,77	38,15	89,23	75,38	39,64	88,62	58,88	47,85	74,18	58,26	38,83	89,32	64,89	52,93	75,16	57,43	40,31	75,04	61,50	33,05
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	165,24	143,22	126,16	160,58	135,23	109,35	153,79	122,93	96,38	146,38	122,31	110,38	150,43	124,84	103,94	142,38	105,85	91,41	148,20	126,23	106,43	140,13	118,96	94,38	147,18	110,00	81,38
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	100,14	113,14	104,65	134,59	111,37	96,54	138,72	113,18	85,92	135,83	122,39	86,43	129,29	95,24	83,70	117,50	94,88	79,39	121,61	96,13	84,97	123,74	88,26	81,98	126,18	97,57	75,64
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	123,68	95,88	82,32	121,50	92,57	45,63	112,29	88,77	57,23	125,17	87,56	64,92	108,89	87,83	68,69	106,41	77,18	65,15	113,99	89,44	71,84	101,61	80,48	61,40	107,44	65,35	34,19
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	85,28	77,62	48,11	91,76	66,88	54,08	90,23	65,39	45,28	98,93	78,00	52,62	85,16	59,58	46,55	68,13	49,03	37,61	93,98	69,21	49,32	89,33	59,32	40,34	76,30	54,33	27,19
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	65,04	41,83	35,66	79,00	41,95	38,18	73,72	44,29	28,19	77,68	57,97	30,53	70,24	45,48	31,33	56,37	44,08	25,47	65,48	46,73	34,41	79,70	40,38	23,08	59,37	29,48	24,68

Prilog 8. Prekidno izduženje pri kidanju, dL_{break} (mm)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	230,40	174,64	137,49	174,84	150,84	129,73	180,12	171,15	123,15	199,43	166,44	146,73	189,39	158,50	139,78	168,27	148,06	131,88	167,84	117,98	127,69	166,08	128,70	123,53	159,21	135,75	111,08
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	170,71	143,63	129,11	160,41	130,77	121,73	181,18	113,46	104,37	151,73	134,86	112,43	166,10	132,96	113,89	157,07	99,31	105,44	151,96	130,39	109,95	137,08	55,18	103,62	146,19	119,85	90,22
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	148,77	130,07	104,89	145,23	110,96	94,62	149,87	110,43	88,76	142,66	106,06	92,88	139,91	107,05	93,38	131,09	110,93	90,48	130,60	116,91	99,30	133,33	103,21	82,75	118,43	101,44	81,08
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	119,16	105,98	88,47	135,83	89,21	84,03	127,99	99,11	76,62	137,06	103,10	76,91	114,86	97,22	69,01	112,03	87,06	73,88	113,99	97,02	74,48	110,75	88,95	66,01	106,92	75,61	73,68
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	108,35	86,42	72,56	110,02	82,06	49,33	119,58	84,63	63,42	117,29	81,71	61,94	109,13	76,96	58,23	86,53	80,92	60,53	95,21	81,64	66,39	93,93	80,16	53,49	96,29	80,24	47,83
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	180,38	155,28	125,29	169,82	141,23	132,45	177,97	155,30	111,40	162,38	132,88	116,43	159,75	134,39	116,92	152,78	124,87	98,28	151,53	134,28	117,93	155,21	118,98	104,78	155,05	107,42	91,30
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	170,93	126,04	102,57	151,69	121,39	108,69	156,86	118,28	93,11	164,18	122,00	90,06	138,38	119,63	92,03	128,23	111,73	87,43	139,28	115,95	98,50	140,01	101,70	87,57	125,75	105,62	85,41
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	141,43	109,67	98,03	114,67	96,73	80,78	119,22	103,50	80,70	138,74	93,65	75,38	122,55	96,11	74,12	114,36	92,56	76,65	120,24	105,70	73,17	124,89	99,13	73,77	112,73	82,44	69,18
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	101,86	89,26	70,82	130,18	72,55	64,79	109,09	83,60	67,83	118,78	85,30	55,19	97,01	81,20	68,22	87,23	70,35	58,53	104,06	78,56	61,98	104,13	74,05	63,84	98,28	61,53	57,40
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	91,88	75,02	51,81	95,96	71,19	43,58	69,11	64,85	39,44	89,59	76,49	43,32	89,95	60,06	50,22	74,91	61,66	43,85	90,86	65,34	55,52	77,11	59,28	43,96	76,94	63,17	35,36
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	165,98	143,85	127,90	161,28	136,48	110,11	154,13	124,80	97,31	146,73	124,43	111,08	150,99	125,78	107,03	143,13	107,59	92,84	148,58	127,77	108,00	141,18	119,63	96,37	149,70	111,11	83,43
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	102,43	113,72	105,39	136,15	112,79	97,64	141,88	115,09	87,45	137,06	123,15	87,68	130,19	96,33	85,08	118,67	96,38	81,33	122,52	97,06	85,82	125,43	89,07	83,05	128,36	99,00	77,79
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	124,63	97,03	83,50	125,20	93,98	48,18	113,65	90,83	58,68	126,38	87,93	66,39	109,93	89,03	69,43	107,94	79,27	68,36	115,00	92,32	73,85	102,55	82,36	62,87	111,33	66,26	35,10
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	85,88	80,48	50,48	93,73	68,34	57,52	92,13	67,16	49,68	100,39	80,26	53,53	86,89	61,34	48,71	69,97	49,70	39,41	94,44	71,15	51,01	92,66	60,20	42,07	77,63	55,46	28,76
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	66,29	42,48	36,80	82,09	44,12	41,40	74,82	52,43	30,61	80,42	63,13	31,13	71,56	47,83	34,78	57,31	48,02	35,39	66,24	49,45	34,70	81,72	42,24	25,24	61,41	30,20	26,71

Prilog 9. Ukupna deformacija, D_u (mm)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	0,05	0,07	0,08	0,10	0,14	0,17	0,15	0,13	0,23	0,07	0,07	0,07	0,08	0,10	0,15	0,14	0,18	0,25	0,10	0,14	0,16	0,16	0,17	0,25	0,19	0,59	0,43
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	0,10	0,18	0,19	0,10	0,31	0,60	0,24	0,70	0,95	0,15	0,13	0,18	0,15	0,40	0,66	0,28	0,97	1,07	0,15	0,18	0,58	0,20	0,70	0,62	0,57	0,98	0,76
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	0,22	0,42	0,53	0,29	0,67	0,85	0,81	0,97	1,18	0,12	0,50	0,45	0,39	0,53	0,70	0,83	1,03	1,10	0,19	0,47	0,57	0,63	0,67	0,72	0,45	1,06	0,98
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	0,33	0,52	0,66	0,41	0,75	0,80	0,80	1,01	1,17	0,28	0,41	0,50	0,48	0,36	0,84	0,71	1,02	1,08	0,39	0,44	0,53	0,65	0,77	0,89	0,90	1,14	1,13
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	0,25	0,61	0,75	0,64	0,71	0,87	0,88	0,87	1,17	0,28	0,40	0,67	0,50	0,67	0,80	0,72	0,93	0,96	0,43	0,45	0,61	0,68	0,68	0,85	0,77	1,06	1,06
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	0,10	0,15	0,17	0,15	0,19	0,48	0,21	0,63	0,77	0,08	0,14	0,17	0,20	0,29	0,74	0,22	0,98	0,84	0,13	0,16	0,24	0,19	0,32	0,80	0,29	1,16	0,62
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	0,10	0,15	0,40	0,23	0,29	0,94	0,30	1,04	1,04	0,13	0,21	0,55	0,24	0,56	0,74	0,40	1,05	0,88	0,16	0,23	0,62	0,40	0,74	0,80	0,69	1,12	1,10
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	0,14	0,52	0,69	0,74	0,76	0,90	0,66	0,96	1,21	0,20	0,51	0,54	0,58	0,52	0,75	0,93	1,13	1,02	0,26	0,48	0,63	0,47	0,54	0,86	0,95	1,04	1,20
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	0,40	0,60	0,68	0,45	0,44	0,90	0,81	1,07	1,15	0,28	0,41	0,59	0,58	0,60	0,82	0,76	1,08	1,11	0,40	0,49	0,54	0,65	0,80	0,90	0,93	1,00	1,10
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	0,33	0,59	0,80	0,60	0,76	0,97	0,87	0,98	1,10	0,29	0,53	0,63	0,53	0,66	0,74	0,72	1,15	0,05	0,57	0,39	0,66	0,71	0,75	0,82	0,83	0,98	1,00
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	0,10	0,16	0,25	0,18	0,24	0,72	0,26	1,06	0,69	0,11	0,18	0,30	0,17	0,36	0,66	0,28	1,10	0,74	0,14	0,17	0,42	0,21	0,35	0,86	0,34	1,09	0,66
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	0,18	0,20	0,58	0,23	0,56	0,87	0,42	1,09	1,15	0,13	0,25	0,58	0,52	0,67	0,78	0,44	0,97	1,11	0,15	0,29	0,61	0,27	0,75	0,99	0,68	1,20	1,19
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	0,10	0,54	0,73	0,40	0,90	0,65	0,83	1,17	1,36	0,16	0,46	0,51	0,60	0,63	0,82	0,85	1,00	0,95	0,19	0,54	0,55	0,57	0,83	1,00	0,98	1,16	1,08
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	0,50	0,62	0,71	0,61	0,83	1,00	0,78	1,03	1,22	0,34	0,51	0,58	0,58	0,73	0,87	0,67	1,03	1,03	0,41	0,60	0,60	0,73	0,81	0,83	0,96	0,90	1,00
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	0,27	0,64	0,82	0,70	0,96	0,90	0,89	0,98	1,10	0,29	0,57	0,60	0,56	0,74	0,84	0,51	0,93	1,05	0,49	0,58	0,58	0,61	0,70	0,57	0,76	1,00	0,94

Prilog 10. Zaostalu deformaciju, D_z (mm)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,05	0,05	0,01	0,02	0,03	0,02	0,04	0,05	0,03	0,09	0,06
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	0,02	0,03	0,05	0,05	0,06	0,09	0,04	0,08	0,09	0,03	0,03	0,04	0,06	0,08	0,06	0,07	0,07	0,11	0,03	0,03	0,07	0,03	0,06	0,07	0,08	0,05	0,08
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	0,06	0,05	0,06	0,05	0,08	0,10	0,06	0,10	0,16	0,02	0,05	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,09	0,12	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,05	0,08	0,10
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	0,04	0,05	0,08	0,06	0,09	0,12	0,08	0,11	0,23	0,04	0,05	0,07	0,04	0,05	0,10	0,07	0,11	0,13	0,03	0,04	0,06	0,05	0,06	0,10	0,07	0,16	0,12
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	0,11	0,08	0,10	0,08	0,10	0,11	0,08	0,11	0,23	0,03	0,06	0,09	0,05	0,09	0,09	0,07	0,11	0,18	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,10	0,05	0,08	0,15
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	0,02	0,03	0,05	0,04	0,05	0,10	0,06	0,10	0,08	0,02	0,04	0,05	0,04	0,09	0,06	0,03	0,07	0,09	0,02	0,02	0,05	0,03	0,06	0,07	0,05	0,07	0,05
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06	0,09	0,06	0,08	0,11	0,03	0,05	0,06	0,06	0,09	0,08	0,07	0,08	0,11	0,02	0,04	0,06	0,03	0,06	0,07	0,07	0,06	0,10
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	0,05	0,06	0,07	0,07	0,07	0,11	0,06	0,12	0,16	0,05	0,05	0,07	0,07	0,05	0,06	0,06	0,09	0,10	0,05	0,04	0,05	0,04	0,06	0,08	0,06	0,07	0,09
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	0,10	0,05	0,09	0,07	0,12	0,12	0,08	0,14	0,22	0,03	0,06	0,08	0,08	0,09	0,09	0,06	0,11	0,12	0,03	0,05	0,05	0,04	0,07	0,09	0,05	0,07	0,09
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	0,04	0,07	0,11	0,09	0,12	0,14	0,07	0,20	0,30	0,06	0,06	0,09	0,06	0,10	0,10	0,09	0,14	0,21	0,03	0,06	0,07	0,06	0,07	0,09	0,07	0,10	0,15
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	0,01	0,03	0,06	0,05	0,06	0,08	0,05	0,09	0,10	0,03	0,04	0,07	0,03	0,10	0,06	0,06	0,06	0,10	0,02	0,04	0,05	0,04	0,07	0,06	0,06	0,08	0,07
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	0,04	0,04	0,08	0,05	0,08	0,08	0,09	0,09	0,15	0,03	0,06	0,07	0,05	0,07	0,07	0,08	0,07	0,10	0,03	0,06	0,04	0,06	0,05	0,08	0,06	0,07	0,10
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	0,03	0,07	0,08	0,05	0,11	0,11	0,06	0,12	0,21	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08	0,06	0,07	0,09	0,03	0,05	0,05	0,05	0,06	0,08	0,06	0,09	0,12
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	0,06	0,08	0,10	0,04	0,09	0,13	0,13	0,15	0,18	0,05	0,05	0,06	0,06	0,08	0,09	0,05	0,16	0,16	0,04	0,06	0,06	0,05	0,06	0,07	0,05	0,07	0,12
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	0,06	0,09	0,11	0,08	0,12	0,15	0,08	0,16	0,22	0,04	0,06	0,09	0,07	0,10	0,11	0,07	0,11	0,20	0,04	0,06	0,05	0,05	0,07	0,07	0,06	0,11	0,13

Prilog 11. Povratna elastičnost, E (%)

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	80,00	71,43	87,50	80,00	78,57	76,47	80,00	69,23	78,26	85,71	85,71	71,43	75,00	70,00	86,67	85,71	72,22	80,00	90,00	85,71	81,25	87,50	76,47	80,00	84,21	84,75	86,05
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	80,00	83,33	73,68	50,00	80,65	85,00	83,33	88,57	90,53	80,00	76,92	77,78	60,00	80,00	90,91	75,00	92,78	89,72	80,00	83,33	87,93	85,00	91,43	88,71	85,96	94,90	89,47
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	72,73	88,10	88,68	82,76	88,06	88,24	92,59	89,69	86,44	83,33	90,00	86,67	82,05	86,79	91,43	92,77	91,26	89,09	84,21	91,49	91,23	92,06	91,04	90,28	88,89	92,45	89,80
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	87,88	90,38	87,88	85,37	88,00	85,00	90,00	89,11	80,34	85,71	87,80	86,00	91,67	86,11	88,10	90,14	89,22	87,96	92,31	90,91	88,68	92,31	92,21	88,76	92,22	-14,29	89,38
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	56,00	86,89	86,67	87,50	85,92	87,36	90,91	87,36	80,34	89,29	85,00	86,57	90,00	86,57	88,75	90,28	88,17	81,25	90,70	88,89	90,16	91,18	89,71	88,24	93,51	92,45	85,85
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	80,00	80,00	70,59	73,33	73,68	79,17	71,43	84,13	89,61	75,00	71,43	70,59	80,00	68,97	91,89	86,36	92,86	89,29	84,62	87,50	79,17	84,21	81,25	91,25	82,76	93,97	91,94
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	70,00	60,00	85,00	73,91	79,31	90,43	80,00	92,31	89,42	76,92	76,19	89,09	75,00	83,93	89,19	82,50	92,38	87,50	87,50	82,61	90,32	92,50	91,89	91,25	89,86	94,64	90,91
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	64,29	88,46	89,86	90,54	90,79	87,78	90,91	87,50	86,78	75,00	90,20	87,04	87,93	90,38	92,00	93,55	92,04	90,20	80,77	91,67	92,06	91,49	88,89	90,70	93,68	93,27	92,50
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	75,00	91,67	86,76	84,44	72,73	86,67	90,12	86,92	80,87	89,29	85,37	86,44	86,21	85,00	89,02	92,11	89,81	89,19	92,50	89,80	90,74	93,85	91,25	90,00	94,62	93,00	91,82
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	87,88	88,14	86,25	85,00	84,21	85,57	91,95	79,59	72,73	79,31	88,68	85,71	88,68	84,85	86,49	87,50	87,83	87,65	94,74	84,62	89,39	91,55	90,67	89,02	91,57	89,80	85,00
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	90,00	81,25	76,00	72,22	75,00	88,89	80,77	91,51	85,51	72,73	77,78	76,67	82,35	72,22	90,91	78,57	94,55	86,49	85,71	76,47	88,10	80,95	80,00	93,02	82,35	92,66	89,39
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	77,78	80,00	86,21	78,26	85,71	90,80	78,57	91,74	86,96	76,92	76,00	87,93	90,38	89,55	91,03	81,82	92,78	90,99	80,00	79,31	93,44	77,78	93,33	91,92	91,18	94,17	91,60
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	70,00	87,04	89,04	87,50	87,78	83,08	92,77	89,74	84,56	75,00	89,13	88,24	88,33	87,30	90,24	92,94	93,00	90,53	84,21	90,74	90,91	91,23	92,77	92,00	93,88	92,24	88,89
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	88,00	87,10	85,92	93,44	89,16	87,00	83,33	85,44	85,25	85,29	90,20	89,66	89,66	89,04	89,66	92,54	84,47	84,47	90,24	90,00	90,00	93,15	92,59	91,57	94,79	92,22	88,00
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	77,78	85,94	86,59	88,57	87,50	83,33	91,01	83,67	80,00	86,21	89,47	85,00	87,50	86,49	86,90	86,27	88,17	80,95	91,84	89,66	91,38	91,80	90,00	87,72	92,11	89,00	86,17

Prilog 12. Indeks žučenja, IŽ

receptura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27
X1	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00	40,17	70,22	100,00
X2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
X5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Uzorak 1 (90 s, 180 °C)	22,44	24,07	25,04	25,43	24,26	25,13	24,55	27,75	27,30	20,81	23,51	23,36	22,91	23,82	26,45	25,57	24,96	24,63	19,55	20,17	20,36	19,76	20,17	20,87	21,80	20,56	24,58
Uzorak 2 (90 s, 184 °C)	19,00	20,41	21,06	20,25	20,97	21,33	20,69	22,02	21,82	17,68	17,93	19,68	19,10	18,85	19,35	19,80	19,50	19,40	16,82	18,91	18,32	17,44	18,91	18,37	18,86	19,03	18,77
Uzorak 3 (90 s, 188 °C)	17,34	18,48	18,76	18,54	19,11	19,35	19,16	19,05	19,24	16,61	16,74	18,71	17,98	17,43	18,02	18,68	18,85	19,43	16,74	18,41	18,30	17,38	18,41	18,44	18,59	18,39	17,45
Uzorak 4 (90 s, 192 °C)	16,12	17,03	18,04	17,70	17,89	18,09	17,75	18,04	18,06	16,38	16,42	17,83	18,07	17,05	17,98	18,49	19,77	18,42	17,13	18,17	17,70	17,40	18,17	17,97	18,25	18,32	18,85
Uzorak 5 (90 s, 196 °C)	15,71	16,77	17,07	16,46	16,87	16,74	17,25	16,76	16,24	16,82	15,87	18,36	17,83	16,42	17,51	18,35	17,34	18,12	17,52	18,47	17,95	18,08	18,47	18,25	18,69	17,62	17,71
Uzorak 6 (120 s, 180 °C)	19,86	20,82	21,14	20,34	22,12	22,29	21,70	21,51	21,93	18,30	18,29	20,64	19,81	19,42	19,96	20,40	19,64	20,13	17,89	18,89	18,75	18,13	18,89	18,64	19,88	19,22	22,71
Uzorak 7 (120 s, 184 °C)	18,67	19,34	19,60	19,25	19,54	19,87	19,77	20,50	20,32	17,85	17,46	19,51	19,78	18,43	18,46	20,36	19,34	19,41	17,66	19,00	18,23	18,41	19,00	18,43	19,64	19,39	18,28
Uzorak 8 (120 s, 188 °C)	17,43	18,23	18,44	18,30	18,57	19,06	19,32	19,01	19,54	18,22	16,76	19,34	19,27	18,11	19,42	20,05	18,96	20,19	17,89	19,33	19,52	18,54	19,33	18,70	19,78	19,66	18,23
Uzorak 9 (120 s, 192 °C)	16,55	17,64	17,81	17,92	18,03	18,12	18,37	18,79	18,71	18,71	17,59	19,39	19,91	17,93	19,25	20,18	18,80	20,18	18,14	19,77	18,66	19,75	19,77	19,40	19,50	20,26	19,13
Uzorak 10 (120 s, 196 °C)	17,20	18,02	18,16	18,06	18,41	18,37	18,57	17,63	17,01	19,02	18,18	20,23	20,09	17,04	19,01	20,16	18,31	19,19	19,43	20,41	19,70	20,30	20,41	20,16	20,79	19,58	18,58
Uzorak 11 (150 s, 180 °C)	18,60	20,08	20,18	20,24	20,30	20,25	20,49	20,84	21,96	18,77	18,35	20,25	20,14	18,86	19,61	21,12	19,21	20,70	17,64	19,37	18,72	19,39	19,37	19,35	20,11	19,66	22,30
Uzorak 12 (150 s, 184 °C)	17,76	18,93	19,70	19,44	19,26	19,64	19,60	20,27	19,31	19,07	18,13	20,07	20,59	18,68	19,62	20,49	19,48	20,37	18,20	20,15	18,89	19,45	20,15	21,00	20,76	20,24	15,72
Uzorak 13 (150 s, 188 °C)	17,59	18,67	18,93	19,63	18,81	19,34	19,24	19,27	19,11	18,85	18,22	20,79	21,07	18,15	19,68	20,97	19,82	21,22	19,08	20,88	19,45	20,18	20,88	20,71	20,95	20,69	19,87
Uzorak 14 (150 s, 192 °C)	18,03	18,54	18,96	18,84	18,84	20,06	19,51	18,93	18,82	20,08	19,23	20,84	21,11	18,81	20,01	21,61	19,61	20,76	20,00	21,27	20,27	20,99	21,27	20,86	21,46	20,92	19,35
Uzorak 15 (150 s, 196 °C)	21,03	20,67	18,59	18,98	18,75	18,95	19,44	17,51	17,53	22,17	19,54	22,01	22,89	17,99	20,94	23,07	19,30	20,42	22,91	22,40	22,25	23,12	22,40	21,74	21,32	21,31	19,86