

Optimiranje recepture EPDM izolacijske gumene mješavine s ciljem smanjenja utroška energije potrebne za vulkanizaciju

Bjelobradić, Matija

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:856543>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-30**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matija Bjelobradić

OPTIMIRANJE RECEPTURE EPDM IZOLACIJSKE GUMENE MJEŠAVINE S
CILJEM SMANJENJA UTROŠKA ENERGIJE POTREBNE ZA VULKANIZACIJU

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić
Dr. sc. Fabio Faraguna
Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Ante Jukiću na ukazanoj pomoći, iznimnom trudu i razumijevanju tijekom izrade ovog diplomskog rada. Hvala za sve upute, ideje i savjete pri stvaranju cjelokupnog rada.

Veliko hvala dr. sc. Fabiu Faraguni na strpljenju i pomoći pri izradi eksperimentalnog rada te za brojne rasprave, dobronamjerne savjete i sugestije koje su bile od velike pomoći.

Zahvaljujem dipl. ing. Zlatku Kraljeviću koji je omogućio suradnju između tvrtke ELKA i Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Posebno bi zahvalio tehničarki Dolores Koščak za pomoć pri umrežavanju i ispitivanju uzoraka u Laboratoriju ELKE.

Osim toga htio bih zahvaliti svim ostalima sa Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemije Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije za ugodno radno ozračje koje je obilježilo cjelokupnu izradu ovog rada.

SAŽETAK

Optimiranje recepture EPDM izolacijske gumene mješavine s ciljem smanjenja utroška energije potrebne za vulkanizaciju

Tijekom reakcije kopolimerizacije etilena s propilenom dodavanjem malih udjela trećeg, dienskog komonomera nastaje EPDM. S obzirom na potpunu zasićenost osnovnog lanca odnosno nedostatak dvostrukih veza, vrlo su postojani na utjecaj kemijskih agensa, posebice kisika i ozona te prema starenju materijala. Područje primjene EPDM-a su posebne brtve izložene atmosferilijama, kablovi, obloge za spremnike i uređaje, a upotrebljava se i kao dodatak prirodnom i SBR-kaučku u proizvodnji pneumatika. U ovom radu proveden je proces umrežavanja EPDM-a monofunkcionalnim i difunkcionalnim peroksidom te je ispitan utjecaj koncentracije umreživača, koncentracije aktivatora i temperature umrežavanja na svojstva priređenih guma. Dobiveni uzorci analizirani su nizom metoda: diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), kidalicom, tvrdomjerom, određivanjem trajne deformacije sabijanjem na određenu visinu, infracrvenom spektroskopijom (FTIR), te pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). U svim uzorcima se uz pomoć DSC metode utvrdio udjel neizreagirano peroksida. Mehanička svojstva ispitana su pomoću kidalice. Kod uzoraka umreženih pri temperaturi 170 °C zaostalo je više peroksida nego kod uzoraka umreženih pri 180 °C gdje je sav peroksid u zadanom vremenu izreagirao. Uzorci s većom količinom neizreagirano peroksida pokazali su bolja mehanička svojstva. Povećanje temperature je negativno utjecalo na svojstva uzoraka, jer su dobiveni „preumreženi“ uzorci.

Ključne riječi: EPDM, umrežavanje, monofunkcionalni peroksid, difunkcionalni peroksid , aktivator, mehanička svojstva

SUMMARY

Optimization of insulation EPDM rubber compound formulation with the aim of vulcanization energy saving

By adding a small share of the third diene comonomer during the copolymerization reaction of ethylene with propylene EPDM is produced. Due to the complete saturation of the molecule backbone or the lack of double bonds, EPDM is highly resistant to the aging and to the impact of chemical agents, particularly oxygen and ozone. EPDM is used as special atmosphere exposed seals, cables, as a coating for tanks/devices and as a supplement to natural and styrene-butadiene-rubber in the production of tires. In this paper a process of cross-linking of EPDM with monofunctional and difunctional peroxides were performed. The effect of the concentration of crosslinking agents, activators and curing temperature on the properties of the prepared rubbers was investigated. The obtained samples were analyzed by several methods: differential scanning calorimetry (DSC), tensile testing machine, hardness tester, determination of resistance to compression, infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscope (SEM). In all samples the content of unreacted peroxide was determined by using DSC. Mechanical properties were examined using the testing machine. EPDM samples cured at 170 °C had higher concentration of unreacted peroxide than the samples cured at 180 °C where all the peroxide reacted in a given time. Samples with higher amount of unreacted peroxide showed superior properties. The increase in temperature has a negative impact on the mechanical properties because of samples overcure.

Keywords: EPDM, cross-linking, monofunctional peroxide, difunctional peroxide, activator, mechanical properties

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Guma.....	2
2.1.1. Povijest gume.....	2
2.1.2. Umrežavanje	3
2.1.3. Svojstva gume.....	4
2.1.4. Elastična svojstva gume	4
2.1.5. Ostala svojstva gume	5
2.2. Etilen-propilen-dien polimer (EPDM).....	6
2.2.1. Svojstva EPDM-a	6
2.2.2. Proizvodnja EPDM-a	8
2.2.3. Odabir dienskog komonomera za EPDM.....	8
2.2.4. Umrežavanje EPDM-a pomoću peroksida	9
2.2.5. Poboljšavanje svojstva EPDM-a.....	9
2.2.6. Primjene EPDM-a.....	10
2.3. Peroksid – vulkanizacijsko sredstvo	11
2.3.1. Peroksidna vulkanizacija	11
2.3.2. Mehanizam i učinkovitost umrežavanja pomoću peroksida.....	11
2.3.3. Brzina raspada peroksida	12
2.3.4. Dikumil peroksid	13
2.3.5. Di(tert-butilperoksiizopropil)benzen peroksid	14
2.4. Aktivator - pomoćno sredstvo.....	16
2.4.1. Pomoćno sredstvo u vulkanizaciji	16
2.4.2. Trialilcianourat	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. Materijali	18
3.1.1. Prvi stupanj EPDM gumene mješavine.....	18
3.1.2. Materijali za umrežavanje gume	19
3.2. Metode.....	20
3.2.1. Mastikacija i umješavanje	20
3.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	21
3.2.3. Kidalica.....	22
3.2.4. Tvrdomjer	22
3.2.5. Određivanje trajne deformacije sabijanjem na određenu visinu	23
3.2.6. Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	25
3.2.7. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	25

3.3. Provedba procesa umrežavanja.....	26
3.3.1. Postupak umrežavanja	26
3.3.2. Pripremljeni uzorci	27
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	30
4.1. Određivanje količine neizreagiranog peroksida diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).....	30
4.2. Ispitivanje mehaničkih svojstva kidalicom i tvrdomjerom	34
4.3. Određivanje trajne deformacije sabijanjem na određenu visinu	39
4.4. Analiza strukture materijala infracrvenom spektroskopijom (FTIR)	42
4.5. Analiza morfologije pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM)	44
5. ZAKLJUČAK.....	46
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	47
7. POPIS LITERATURE	48
8. ŽIVOTOPIS	50

1. UVOD

Vulkanizacija je prvo veliko otkriće modificiranja nekog prirodnog polimera, koji je otkrio Amerikanac Charles Goodyear 1839., kada je zagrijavanjem prirodnog kaučuka, (cis-1,4-poliizoprena), s manjom količinom sumpora dobio gumu, materijal velike elastičnosti i dobrih drugih mehaničkih svojstva, male osjetljivosti na toplinske promjene. Osim sumpora, kao sredstva za vulkanizaciju služe selen, telurij, oksidi metala, difunkcionalni spojevi, organski peroksidi i dr. Ozbiljan interes za vulkanizaciju s peroksidima započeo je komercijalnim uvođenjem dikumil peroksida u kasnim 1950. godinama. Temeljem tog interesa, razvijene su brojne vrste peroksida i formulacija. Umrežavanje je inicirano toplinskim raspadom peroksida. Zatim, slobodni radikali apstrahiraju vodikove atome iz lanaca sirove gume formirajući makroradikal. Konačna elastična mreža je formirana kombinacijom dvaju makroradikala, a gustoća umreženja je ovisna o količini dodanog peroksida.

U tvrtki ELKA odvijala se priprava umreženih uzoraka i dio ispitivanja. ELKA je vodeća tvrtka za proizvodnju kabela na tržištima Hrvatske, Bosne i Hercegovine i Slovenije. Tvrtka je osnovana u Zagrebu 1927. godine i već više od 80 godina kreira nove razvojne programe i ostvaruje uspješan plasman ne samo u zemlji nego i u inozemstvu. Od osnovne proizvodnje vodova i kabela ELKA je proširivala djelokrug rada prema proizvodnji novih tipova kabela: telekomunikacijskih, svjetlovodnih, zaštitne užadi sa svjetlovodnim vlaknima, teško gorivih i bez-halogenih brodskih kabela, kabela za petrokemijsku industriju i drugih.¹



Slika 1.1. Postrojenje ELKA

Primarni cilj ovog rada bio je optimirati količinu sredstva za umreženje (umreživač i aktivator), mjerenjem promjena mehaničkih svojstava gume različitih sastava.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Guma

2.1.1. Povijest gume

Polimeri danas imaju presudnu ulogu u polju znanosti materijala. U izvedbenim značajkama, primjeni i raznolikosti, oni nude raznovrsnost, koja nije pronađena u drugim vrstama materijala. Polimeri su općenito klasificirani u 3 glavne kategorije: gume i elastomeri, termoplastike i termoreaktivne smole (duromeri).^{2,3}

Tehnologija gume započela je s prirodnim lateksom, poznatijim kao prirodna guma ili kaučuk.² Naziv kaučuk, prije je korišten u Engleskoj za obilježavanje čiste prirodne gume, dolazi od riječi caoutchouc (caa-drvo, o-chu-pokrenuti prema dolje, plakati), što bi se prevelo kao drvo lije suze.⁴ Godine 1839., Charles Goodyear je u Sjevernoj Americi uknjižio patent koji, kada se prirodna guma zagrije u prisustvu sumpora, postane čvršća i više elastična, ali ono još važnije je, da njezina svojstva više nisu jako ovisna o promjeni temperature. Otkriće vulkanizacije („Vulcan“-Bog vatre) je izazvalo revoluciju u industrijama gume čime je cijeli niz potrošačkih i industrijskih guma postao dostupan na tržištu.²

Početak otkrivanja sintetičke gume počinje još u prvoj polovici 19. stoljeća kada je 1826. godine M. Faraday pokazao da je guma kemijski ugljikovodik. Ali, tek je 1860 C. G. Williams uspio dobiti određenu količinu ugljikovodika (C_5H_8) pomoću suhe destilacije prirodne gume, kojoj je dao naziv izopren. U sljedećih 15 godina je otkrivena relativno velika reaktivnost izoprena, pretvarajući se u masu nalik gumi, i na osnovu tih rezultata je G. Bouchardat točno zapazio, čak i tad, da je glavna tvar prirodne gume izopren. W. A. Tilden je pretvorio sintetički izopren u masu nalik gumi 1892., te je pokazao da ta masa reagira sa sumporom na isti način kao i prirodna guma.⁴ Ivan Kondakov je 1900. godine pokazao da, spoj sličan izoprenu, 2,3-dimetil-butadien također može biti pretvoren u masu nalik gumi. Ovo otkriće je vrlo značajno za daljnji razvoj, zato što pokazuje mogućnost sintetiziranja gume iz komponenata koje su drugačije od izoprena, što znači da sintetička guma može imati drugačiji kemijski sastav od prirodne gume.⁴

Proizvodnja sintetičke gume je počela tijekom prvog svjetskog rata u Njemačkoj, ali, kvaliteta nije bila toliko dobra kao kod prirodne gume i koristila se samo za proizvodnju akumulatorskih kućišta za njemačke podmornice. Nakon prvog svjetskog rata interes za sintetičku gumu je pao. Ali, nakon naglog razvoja automobilske industrije, došlo je do povećane potrošnje prirodne gume, što znači da je postala skupa. Tako su počeli novi pokušaji sintetiziranja gume 1926. godine, kada je J. Baer u Švicarskoj pripremio uljno-otpornu gumu, prvu polisulfidnu gumu. Prije drugog svjetskog rata industrija guma obrađivala je skoro isključivo prirodnu gumu, ali također su se obrađivale i različite vrste sintetskih guma, te je značenje pojma gume postao općeniti pojam za sve elastomere.⁴

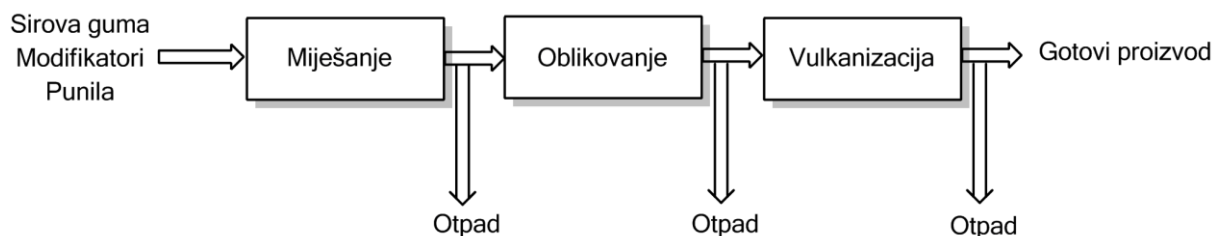
Guma je postepeno prodrla u sva polja ljudskih aktivnosti i ponudila nove mogućnosti primjene. Danas postoji više od 30 000 proizvoda temeljeno na gumi. Guma je danas neophodan materijal, nedostatak bi ugrozio današnju tehnologiju i mnoga dostignuća modernog života.

Svjetska potrošnja gume svih vrsta premašuje 13 milijuna tona godišnje. Podjela potrošnje gume prema različitim područjima:⁴

- automobilske gume: 40-60 %;
- tehnička guma: 15-23 %;
- cipele: 6-20 %;
- ekspanzirana (pjenasta) guma: 3,5-4 %;
- kablovi i izolacijski materijali: 1,5-5 %;
- ostali proizvodi od gume: 7-11 %.

2.1.2. Umrežavanje

Općenito, sirova guma posjeduje nestabilan oblik, nisku elastičnost, i loša mehanička svojstva. Za prevladavanje takvih problema, potrebna je vulkanizacija gume.⁵⁻⁹ Tek kada su vulkanizacijom uvedene kemijske veze između susjednih molekula, guma se pretvara u tehnički iskoristiv materijal.⁴



Slika 2.1. Procesna shema proizvodnje gume

Pod pojmom umrežavanje, razumijeva se kemijsko fizikalna promjena pri kojoj pretežno plastična guma prelazi u elastično stanje. Umrežavanje molekula gume je nasumični proces. Kemijska reakcija tijekom umrežavanja nije u potpunosti razjašnjena, ali se smatra da dolazi do stvaranja mostova (veza) između pojedinih makromolekula na reakcijski sposobnim mjestima. Umrežavanje se ponekad zamjenjuje pojmom vulkaniziranje, pri čemu se pod tim pojmom razumijeva ne samo umrežavanje već i postupak preradbe. Prema normi DIN 53501 umrežavanje se definira kao postupak pri kojem se guma zbog promjene svoje strukture prevodi u stanje u kojem posjeduje elastična svojstva. Za umrežavanje je potrebno umrežavalo. Najstarije, danas još uvijek prevladavajuće umrežavalo jest sumpor. Umrežavanje se pri tome odvija tijekom više sati pri temperaturi od 140 do 150 °C. Dodavanjem raznih sredstva, može se podešavati brzina procesa umrežavanja. Iz tog razloga moderni sustavi za umrežavanje ne sastoje se samo od sumpora već i ubrzivača, aktivatora i usporavala (ako se želi spriječiti predumreženje gumene smjese). Guma može primiti velike količine punila, i to mijenja svojstva mješavine gume prije vulkanizacije i također svojstva vulkanizata. Umrežavanje sumporom moguće je jer molekule gume na stanovitom razmaku posjeduju dvostruke veze. Dvostruke veze mogu se otvoriti i time se dobiva mjesto na koje se veže sumpor. Međutim, postoje i neke sintetske gume koje ne sadrže dvostruke veze te se ne mogu umrežavati sumporom. One se nazivaju zasićene gume, a umrežavanje se postiže npr. peroksidima.

2.1.3. Svojstva gume

Materijali koji imaju svojstva gume pri sobnoj temperaturi se općenito nazivaju elastomeri. Elastomeri (gume i slični materijali) su posebni materijali koji nude mnoge tehničke prednosti. Fizička svojstva elastomera su kvalitativno drugačija od tradicionalnih konstrukcijskih materijala radi njihove sposobnosti održavanja velike elastične deformacije i stlačivosti pod utjecajem vanjske sile.¹⁰⁻¹³ Pojmovi guma i elastomeri istoznačni su. Pod tim pojmovima se misli na makromolekularnu tvar sa temperaturom staklastog prijelaza manjom od 0 °C, sastavljenu od više duljih fleksibilnih molekula, nasumično aglomeriranim i isprepletanim. Molekule su formirane ponavljanjem jednog ili dva naizmjenična monomera. Sekundarne sile koje djeluju između molekula su oko 100 puta slabije nego primarne veze pomoću kojih su atomi povezani s molekulama. Sekundarne sile su fizičke prirode i njihova snaga konstantno opada povećavajući udaljenost između molekula i sa povećanjem temperature.⁴

S tehničkog gledišta, sljedeća svojstva guma su važna:⁴

- odlična elastičnost;
- sposobnost akumuliranja određene količine energije dovedene tijekom deformacije;
- otpornost na ponavljanje cikličkih deformacija;
- žilavost i otpornost na habanje;
- nepropusnost za vodu i plinove;
- kemijska otpornost;
- dobra električna izolacijska svojstva;
- svojstva gume su nepromijenjena u širokom temperaturnom intervalu;
- pod odgovarajućim uvjetima guma ima dugi životni vijek;
- komponente gume mogu biti prerađene razmjerno jednostavnim operacijama kako bi dale vrlo raznovrsne produkte;
- produkti su razmjerno jeftini.

2.1.4. Elastična svojstva gume

Umrežavanjem se stvaraju kemijske veze između polimernih lanaca, odnosno, stvaranje trodimenzionalne mreže, što ima za posljedicu malu plastičnu i veliku elastičnu sposobnost deformacije. Ako se guma rastezno optereti, ponaša se elastično, što znači da se nakon prestanka djelovanja opterećenja molekule vraćaju u početni položaj.¹⁴ Jedinствeno svojstvo elastičnosti gume odnosno gumenih materijala može se objasniti molekulnom strukturom. Svaka molekula gume sastoji se od dugog lanca ponavljajućih jedinica (monomera). Polimerni lanci odnosno makromolekule gume zbog takve međusobne povezanosti čine ustvari minijaturnu oprugu.^{2,4} Raspoređivanje molekula daje gumi sposobnost reverzibilne deformacije, ali samo pod određenim uvjetima: deformacija ne smije biti prevelika i mora trajati samo kratko vrijeme i pri uskom temperaturnom području. Pri većim deformacijama pogotovo pri povišenim temperaturama, molekule počinju kliziti, te se smanjuju zapletaji i nastaje trajna deformacija. Vremenska ovisnost ukazuje na viskoelastična ponašanja. Prije umrežavanja lanci međusobno nisu kemijski povezani već su u interakciji relativno malim intermolekulnim silama.⁴

2.1.5. Ostala svojstva gume

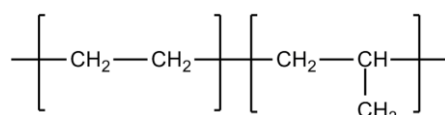
Različiti tipovi gume se razlikuju po kemijskoj prirodi monomernih jedinica, zajedničkim vezama, rasporedu monomernih jedinica, raspodjeli molekulske mase, razini (raz)granitosti itd. Njihova prosječna molekularna masa nije konstantna, ona se mijenja ovisno o obradi gume, prije i tijekom procesa. Npr. molekularna masa gume u svježe prikupljenom prirodnom lateksu je viša od milijun, međutim, kada je izložena zraku onda se smanjuje konstantno i komercijalna vrsta prirodne gume ima molekulsku masu oko 350 tisuća, što je i dalje prevelika vrijednost za izravnu obradu/preradu. Nakon miješanja, neophodno za ugradnju aditiva i dalji tretman, smanjuje se na 100 i 150 tisuća. Molekulska masa je značajna za mehanička svojstva gume i preporučljivo je da se ona ne bi trebala smanjivati više nego je potrebno za postizanje dobrih mogućnosti obrade.⁴

Većina guma su topljive u aromatskim i kloriranim ugljikovodicima. Viskoznost otopine ovisi o njihovim koncentracijama, prirodi otapala i o tretmanu kojom se relativna molekulska masa smanjila. Hlađenjem se guma ukruti, a taj se fenomen može primijetiti, npr. na produljenom skladištenju prirodne gume u hladnim prostorima ili tijekom transporta u zimi. Pri pretjeranom hlađenju, npr. s tekućim zrakom, guma postaje krhka. Međutim, ako guma nije mehanički oštećena u zamrznutom stanju, ono se vraća u prvobitna svojstva nakon zagrijavanja. Najveće promjene se mogu primijetiti u volumenu ovisno o temperaturi. Sa smanjenjem temperature volumen se linearno smanjuje, u određenim temperaturnim intervalima, zatim nakon neke vrijednosti linija pokazuje prijelom, nakon čega je opet ovisnost linearna, ali linija ima manji nagib. Ta prijelomna točka se naziva temperatura staklastog prijelaza (T_g), i jako je važna za procjenu nisko temperaturne otpornosti gume. Temperatura staklastog prijelaza (staklište) ovisi o prirodi monomera i o njihovom rasporedu. Staklište se ne mijenja značajno kada se dodaju punila ili vulkanizacijom. Staklište odnosno temperaturni interval prijelaza može se premjestiti u područje nižih temperatura dodavanjem omekšivača (plastifikatora). Kada se zagrije, guma mekša, postaje ljepljiva i na temperaturi od 200 °C počinje degradacija, praćena suhom destilacijom. Povišenje temperature uzrokuje glavne promjene u njihovoj strukturi, koje su nepovratne.⁴

2.2. Etilen-propilen-dien polimer (EPDM)

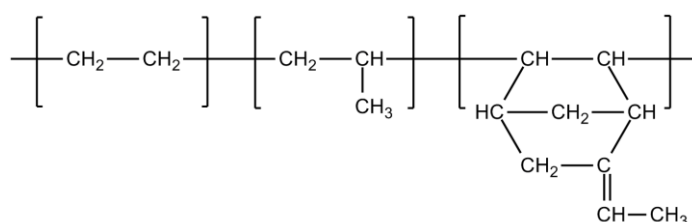
2.2.1. Svojstva EPDM-a

Kopolimeri etilena i propilena skraćeno se nazivaju EPM (etilen, propilen, metilen-ponavljajuće jedinice u lancu), a terpolimeri etilena, propilena i diena nazivaju se EPDM (D predstavlja dien). Etilen-propilenske gume općeg tipa (kopolimeri i terpolimeri), su katkad skraćeni u EPR.¹⁵



Slika 2.2. Strukturna formula EPM-a

Kopolimeri etilena i propilena (EPM) sa srednjim sadržajem etilena su amorfni ili semi-kristalni elastomeri. Kao rezultat nedostatka nezasićenosti, EPM se ne može vulkanizirati sa sumporom i nije vrlo reaktivan sa peroksidnim sredstvima. Kako bi se povećala reaktivnost za umrežavanje dien se polimerizira u kombinaciji sa etilenom i propilenom.¹⁶



Slika 2.3. Strukturna formula EPDM-a

Kao rezultat zasićenosti polimera, EPDM je više otporan na kisik, ozon, UV i toplinu nego jeftiniji elastomeri kao što su prirodna guma (NR), butadienska guma (BR) i stiren-butadienska guma (SBR). EPDM ima nisku temperaturu staklastog prijelaza, te su njegova dinamička svojstva vrlo dobra. Upravo radi takvih svojstva EPDM je elastomer koji se koristi na otvorenom, na primjer kao brtve za automobile, i u građevnoj industriji (krovište). Najveći nedostatak EPDM-a je mala otpornost na bubrenje u nepolarnim tekućinama, kao što je ulje. Isto tako, EPDM je vrlo zapaljiv, što ograničava njegovu daljnju primjenu i razvoj u nekim važnim područjima, posebice u elektroničkoj industriji. Radi zapaljivosti potrebno je dodati usporivače gorenja u sam materijal, tj EPDM.¹⁷ Etilen-propilenske gume su se počele proizvoditi početkom 1960-tih, nakon čega se ubrzano razvijaju.

Svojstva etilen-propilenskih guma mogu se sažeti kao sljedeće:⁴

- izvanredna otpornost prema toplini i oksidaciji;
- izvrsna otpornost na ozon;
- dobra kemijska otpornost na neorganske kemikalije i polarne organske komponente;
- izvrsna otpornost na paru i vlagu;
- izvrsna električna svojstva (bolja u EPM-u nego u EPDM-u);
- dobra mehanička svojstva i otpornost na abraziju i pucanje pri savijanju.

2.2.2. Proizvodnja EPDM-a

Etilen-propilenska sirova guma dobiva se procesima kontinuirane polimerizacije u otopini ili suspenziji uz Ziegler-Natta katalizatore koji se sastoje od vanadijevih spojeva: VCl_4 , $VOCl_3$ i alikaluminijevog klorida R_2AlCl . Polimerizacijski katalizatori moraju biti zaštićeni od zraka i vlage.¹⁸ Tijekom reakcije vanadij se lako reducira i ubrzo može postati neaktivan. Zato se uz katalizator u reakcijsku smjesu dodaju određeni oksidansi kao heksaklorciklopentadien koji oksidiraju vanadij u viši oksidacijski stupanj i tako produžuju njegovu djelotvornost. Kao otapalo upotrebljavaju se pentan ili heksan pri temperaturi od 30-60 °C u vremenu od jednog sata, čime se postiže visoka konverzija (do 80 %) monomera u polimer. Za polimerizaciju u suspenziji nije potrebno posebno otapalo već kao suspenzijsko sredstvo istaloženog polimera služi tekući propilen koji se nalazi u suvišku s obzirom na reakcijsku smjesu. Molekularna masa polimera je određena koncentracijom katalizatora i temperaturom, te se oba parametra moraju pažljivo kontrolirati. Često se u sistem dodaju različiti reagensi s namjerom postizanja određenog stupnja grananja ili određene širine raspodjele molekularnih masa.³

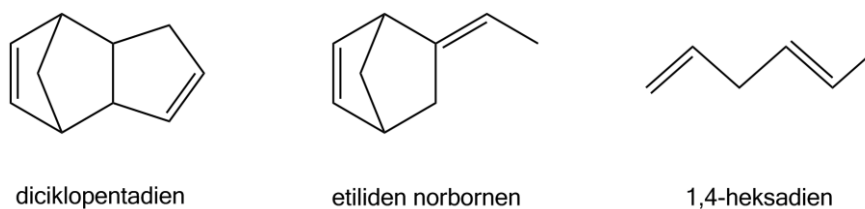
2.2.3. Odabir dienskog komonomera za EPDM

Terpolimer je pripremljen 1956. godine pomoću komonomera izoprena, analogijom butilnih guma. Izopren ima drugačiju polimerizacijsku brzinu od etilena i propilena, tako da rezultirajući terpolimer nije postigao zadovoljavajuću distribuciju vulkanizacijskih nezasićenih jedinica u polimernom lancu. Tijekom daljnjih razvoja terpolimera, pozornost se skrenula s konjugiranih na ne-konjugirane diene. Kada se koriste takvi terpolimeri, zahtjeva se da samo jedna dvostruka veza može biti kopolimerizirana, dok druga ostaje bočni supstituent lanca i raspoloživa je za vulkanizacijsku reakciju. Ako je razlika u polimerizacijskim reaktivnostima dviju dvostrukih veza mala, onda obje mogu biti ugrađene unutar osnovnih lanaca, formirajući umreženje, odnosno gel, što nije poželjno.

Idealni dienski komonomer za EPDM mora u cijelosti odgovarati sljedećim zahtjevima:

- mora biti jeftin;
- kopolimerizacija se mora nastaviti skroz do 100 % konverzije;
- ne smije se formirati gel;
- smjer terpolimerne vulkanizacije mora biti sličan ostalim ugljikovodičnim gumama kada se koristi sumporni vulkanizacijski sistem;
- terpolimer bi trebao biti sposoban za kovulkanizaciju s ostalim ugljikovodičnim gumama;
- trebao bi dobro prianjati uz druge materijale;
- mora biti ekološki prihvatljiv.

Od malobrojnih dienskih monomera koji su tehnički važni za dobivanje kopolimera etilena, propilena i diena (EPDM) najvažniji su: diciklopentadien, etilden norbornen i 1,4-heksadien.



Slika 2.5. Strukturne formule dienskih komonomera

Brzina vulkanizacije EPDM-a ovisi o sadržaju i tipu diena. Dicyklopenadien daje najsporiju vulkanizaciju, 1,4-heksadien daje srednju brzinu vulkanizacije, dok vulkanizacija u prisustvu etiliden norbornena daje najbržu. Najviše se upotrebljava etiliden norbornen, masenog udjela 4-8 %. Na taj način EPDM sirova guma sadrži oko 15 dvostrukih veza na 1000 C-atoma makromolekule što je dovoljno za proces vulkanizacije. Za usporedbu, polibutadien i poliizopren sadrže 15-20 puta više dvostrukih veza i zato su osjetljiviji prema procesima oksidacije i ozonizacije. Postojanost EPDM sirove gume prema kiselinama, bazama i polarnim otapalima također je vrlo velika. Osim molekulne mase i njene raspodjele, svojstva EPDM-a znatno ovise o molnom udjelu etilena i s njegovim povećanjem linearno rastu prekidna čvrstoća i prekidno istezanje. Određena svojstva, posebice mješljivost s drugim sastojcima gumenih smjesa i potpuna disperzija polimera postižu se dodavanjem posebnih vrsta mineralnih ulja.¹⁸

2.2.4. Umrežavanje EPDM-a pomoću peroksida

Mehanizam umrežavanja EPDM-a pomoću peroksida je manje kompliciran nego mehanizam umrežavanja pomoću sumpora. Umrežavanje je inicirano toplinskim raspadom peroksida. Zatim, slobodni radikali apstrahiraju vodikove atome iz EPDM lanaca formirajući makroradikal.¹⁹ Konačna elastična mreža je formirana kombinacijom dvaju makroradikala, a gustoća umreženja je ovisna o količini dodanog peroksida. Teorijski, gustoća umreženja je jednaka dodanom peroksidu, ali u praksi je manja kao posljedica sporednih reakcija čiji je produkt inertna vrsta. Doprinos na ukupnu gustoću umreženja peroksidnim djelovanjem na EPDM je određen sadržajem i sklonosti trećeg komonomera na slobodno radikalnu adiciju.²⁰

U peroksidnoj vulkanizaciji EPDM-a, dodaju se pomoćna sredstva (aktivatori i ubrzivači) povećavajući učinkovitost peroksida i poboljšavajući svojstva same gume. Takva sredstva su, npr. sumpor i njegovi spojevi, triililcianourati, anhidrid maleinske kiseline, kinon dioksim itd.

2.2.5. Poboljšavanje svojstva EPDM-a

Svojstva EPDM-a mogu se poboljšati raznim punilima. U najviše slučajeva su odabrana naftenska ulja sa srednjom viskoznosti kao punilo za EPDM, a parafinska ulja za EPM. Etilen-propilen gume pokazuju dobru usklađenost sa oba tipa ulja. Punila moraju biti inertna tako da ne sudjeluju u vulkanizacijskoj reakciji.

Više viskozna ulja daju gumi bolju otpornost na trganje, dok su ulja s manjom viskoznošću bolja za veću elastičnost. Nedostatak etilen-propilenskih guma su njihova slaba prijanjajuća svojstva, koja se mogu povećati dodavanjem ljepila razvijenih posebno za EPDM.

Kovulkanizacijom više guma, dobiva se vulkanizat s kombiniranim svojstvima. Za kovulkanizaciju sa drugim gumama, pogodan je EPDM s visokim nezasićenjem. Npr. mješavina EPDM-a i prirodne gume ima dobru otpornost i na ulja i na ozon. Kako bi se ostvarila kovulkanizacija, vulkanizacijske brzine oba polimera moraju biti odgovarajuće kombinirane. To se može postići, npr. pomoću nekog ubrzivača sa zakašnjelim učinkom. Zamjenom 20-30 % osnovne gume, npr. prirodne ili stiren-butadienske gume, sa nekim tipom EPDM-a, poboljšava se otpornost na ozon, jer EPDM funkcionira kao „fizički“ anti-ozonat. EPDM je raspršen u komponenti u formi malih čestica, a metoda miješanja morala bi biti izabrana tako da se može formirati dvofazna struktura.

2.2.6. Primjene EPDM-a

Na početku razvoja etilen-propilenske gume, s obzirom na niske cijene etilena i propilena, bilo je pretpostavljeno da će taj polimer postati jeftin produkt za opću upotrebu, ali se kasnije pokazalo da su ta očekivanja bila previše optimistična. EPDM gume su napravljene od skupog dien komonomera i moraju biti vulkanizirane s relativno skupim peroksidima. Dakle, EPDM se ne može još mjeriti sa jeftinim stiren-butadienskim gumama u primjeni kod autoguma za automobile.

Etilen-propilenske gume imaju izvrsna dielektrična svojstva i vrlo visoku otpornost na ionizaciju pod utjecajem električnog izboja (engl. corona effect) i stoga se koriste u proizvodnji kabela. EPDM se koristi kao izolacija slabo-naponskih kablova, a EPM za visokonaponske kablove (do 35 kV). EPDM je karakteriziran kao izvrsno otporan prema ozonu, i općenito nema potrebu za dodatnim zaštitama poput antiozonata. To svojstvo, zajedno sa otpornošću na ultraljubičasto zračenje i nastajanje pukotine uzrokovano vremenom, omogućava korištenje pri izradi krovova i za druge vanjske primjene. Toplinska otpornost EPDM-a dozvoljava korištenje produkata trajno izložene na temperaturi od 100 °C u kontaktu s kisikom i temperaturom do 160 °C u mediju bez kisika, npr. pari. Etilen-propilenske gume su korištene za oblaganje posuda korištenih za kemijsku industriju i za zaštitu protiv kiselina, lužina, vrućih sredstva za vlaženje, sintetičkih hidrauličkih otopina, životinjskih masti i polarnih otapala. Etilen-propilenske gume kombiniraju izvrsnu toplinsku otpornost sa vrlo dobrom nisko-temperaturnom otpornošću, što još više proširuje njihovu moguću primjenu. Etilen-propilenske gume su također korištene za proizvodnju vrtnih cijevi, obloge i cilindre, brtve, obuće, podloge za tepih, brtve za građevinsku industriju itd. EPDM se koristi kao modifikator za plastiku i kao poboljšivač viskoznosti mazivih ulja.

2.3. Peroksid – vulkanizacijsko sredstvo

2.3.1. Peroksidna vulkanizacija

Umrežavanje elastomera pomoću peroksida je poznato već mnogo godina. Godine 1915., Ostromyslenski je objavio da se prirodna guma može prevesti u umreženo stanje nakon obrade dibenzoil peroksidom.⁴ Međutim, ozbiljan interes za vulkanizaciju s peroksidima započelo je komercijalnim uvođenjem dikumil peroksida u kasnim 1950. godinama. Temeljem tog interesa, razvijene su brojne vrste peroksida i formulacija, koji su svladali nedostatke u toplinskoj stabilnosti, učinkovitosti umreženja i rukovanju s već nekoliko vrsta postojećih peroksida.

Opće prednosti umrežavanja elastomera pomoću peroksida mogu se sažeti kao sljedeće:

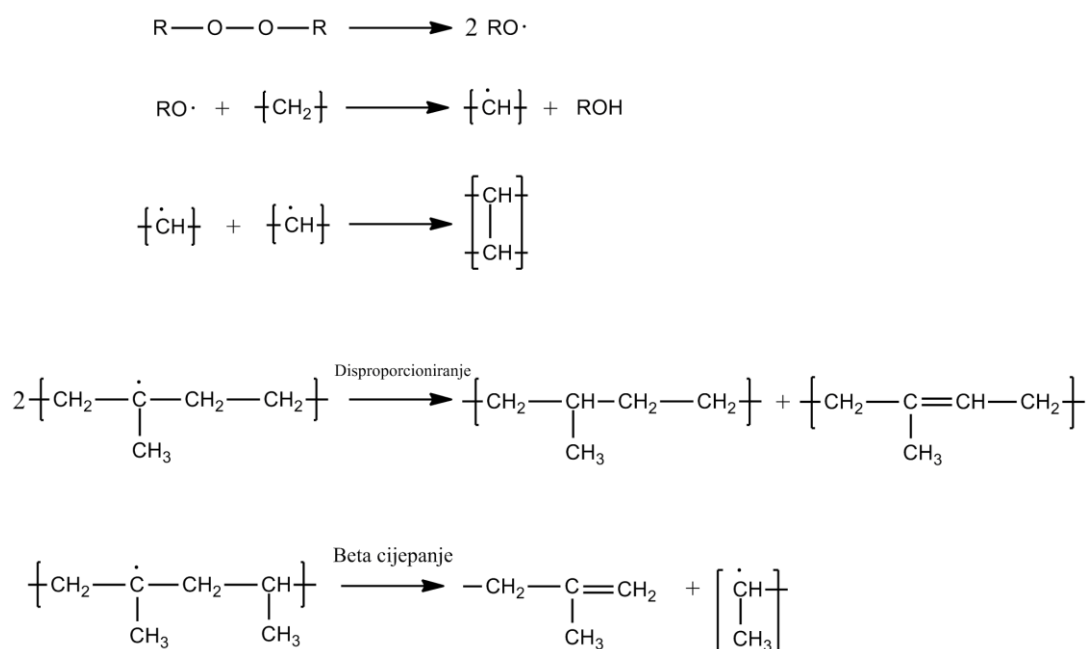
- jednostavna formulacija;
- sposobnost skladištenja peroksida tijekom dugog vremena bez gubitka kvalitete;
- brza bespovratna vulkanizacija;
- sposobnost umrežavanja zasićene i nezasićene gume;
- visoko-temperaturna otpornost vulkanizata;
- otpornost na trajnu deformaciju vulkanizata pri povišenoj temperaturi;
- ne apsorbira vlagu;
- nema mrlja ili gubitka boje gotovih proizvoda.

Međutim, i kod peroksidne vulkanizacije postoje neki nedostaci. Ti nedostaci peroksidnog umrežavanja u usporedbi sa sumpornim umrežavanjem su sljedeći:

- osjetljivost na kisik pod polimerizacijskim uvjetima;
- određene komponente gumenih smjesa, kao što su: dodana ulja, osobito aromatsko i u manjoj mjeri naftenska ulja, antioksidansi i punila kao što je SiO_2 ili glina, mogu pod određenim uvjetima, trošiti peroksidne slobodne radikale i time smanjiti efikasnost umrežavanja;
- obično se vlačna i prekidna čvrstoća smanjuje za oko 15 % u usporedbi s kovencionalnim sumpornim umrežavanjem;
- u nekim slučajevima pod utjecajem temperature, ponekad dolazi do neugodnih mirisa i nekad je potrebno difuzijom ukloniti te neugodne smrdljive nusproizvode.

2.3.2. Mehanizam i učinkovitost umrežavanja pomoću peroksida

Općenito, proces umrežavanja velikih polimera pomoću organskih peroksida može se podijeliti u 3 uzastopna koraka. Prvi korak je raspadanje samog peroksida i stvaranje slobodnih radikala. Ovaj korak određuje brzinu ukupne reakcije. Drugi korak je uklanjanje vodikovog atoma iz polimernog lanca, čime nastaju stabilni raspadnuti peroksidni produkti i polimerni radikali. Zadnji korak sastoji se od kombinacije dva polimerna radikala koji formiraju C-C umreženje. Ponekad se tijekom umrežavanja događaju nepoželjne sporedne reakcije poput disproporcioniranja ili cijepanja lanaca, koje su prikazane na slici 2.6.²



Slika 2.6. Općeniti mehanizam peroksidnog umrežavanja

Učinkovitost umrežavanja peroksidima definira se kao broj molova formiranih kemijskih umreženja po molu izreagirano peroksida. Za peroksidne vulkanizacije nekih visoko-nezasićenih elastomera kao što su SBR i BR, vrijednost učinkovitosti umrežavanja je više od 10, dok je kod zasićenih elastomera općenita vrijednost manja od 1. Npr. za umrežavanje etilen propilenske gume (EPM) bez ikakvih diena, vrijednost učinkovitosti umreženja kreće se od oko 0,1 do 0,8.^{21,22} Ukupna učinkovitost umreženja peroksida je dobivena iz učinkovitosti svih triju prije spomenutih koraka. Različiti tipovi sporednih reakcija mogu također sudjelovati u procesu umreženja bilo razgradnjom peroksida ili jednostavno degradiranjem samog polimera.²³ Učinkovitost ukupne reakcije umreženja ovisi najviše o vrsti peroksida i polimernim radikalima formiranim tijekom procesa.

2.3.3. Brzina raspada peroksida

Najvažnija karakteristika kod umrežavanja peroksidima je brzina njihova raspada, koja se općenito izražava pomoću vremena poluraspada ($t_{1/2}$). Vrijeme poluraspada je vrijeme potrebno za raspad polovice molekula određene količine peroksida pri određenoj temperaturi. Obično se vrijeme poluraspada eksperimentalno određuje diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), praćenjem toplinske aktivnosti razrijeđene otopine peroksida u klorbenzenu.² Ovisnost vremena poluraspada o temperaturi se može teoretski opisati Arrheniusovom jednadžbom:

$$k_d = A e^{-E_a/RT} \quad (2.1.)$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_d \quad (2.2.)$$

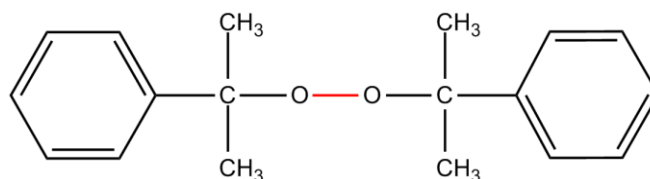
Kao gruba procjena, vrijeme vulkanizacije pomoću peroksida odgovara otprilike 7 puta vrijednosti vremena poluraspada pri specifičnoj temperaturi:²⁴

$$t_{\text{umr}} = 7 * t_{1/2} \quad (2.3.)$$

Druge važne okolnosti uz odabir peroksida za umrežavanje, su minimalne temperature umrežavanja, temperatura samo-ubrzavajuće razgradnje i maksimalne temperature skladištenja. Brzina raspada peroksida ovisi o jakosti najslabije veze, a to je peroksidna (O-O) veza. Ova jakost veze ovisi o kemijskoj prirodi vezane ugljikovodične skupine i o polarnosti supstrata, u kojem je raspršen peroksid. Utjecaj kemijske prirode ugljikovodičnih skupina ovisi o strukturalnom djelovanju kao što su rezonancijska stabilizacija slobodnih radikala nastalih raspadom peroksida, odnosno sterički i induktivni utjecaji. Kemijska priroda nastalih slobodnih radikala iz peroksida također ima veliku važnost za određivanje konačnih svojstava produkta. Najviše korišteni peroksidi su oni, koji daju primarne slobodne radikale dovoljno reaktivne za izvlačenje vodikovih atoma iz polimernog lanca, za dobivanje odgovarajućeg makro-radikala.²

2.3.4. Dikumil peroksid

Najčešće korišteni vulkanizacijski peroksid je dikumil peroksid. Njegov nedostatak je neugodan miris degradirajućih produkata, koji mogu biti neprihvatljivi za neke proizvode. Neki drugi peroksidi ne posjeduju tu manu kao što je npr. di(tert-butilperoksiizopropil)benzen.



Slika 2.7. Strukturna formula dikumil peroksida

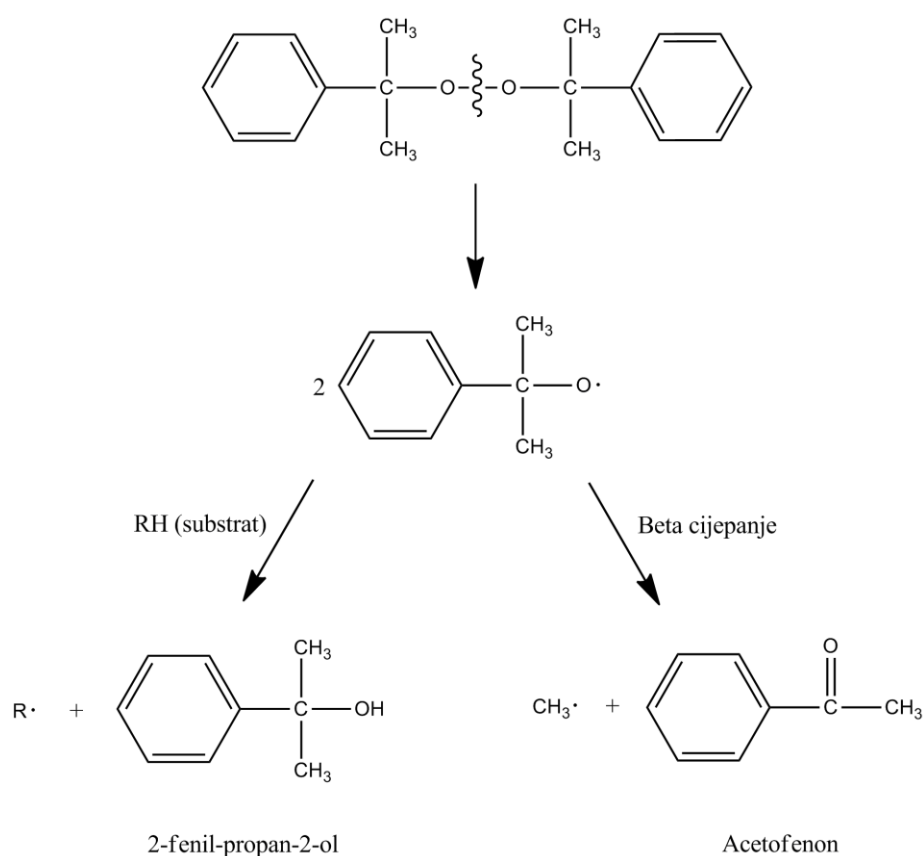
Dikumil peroksid je monofunkcionalni peroksid koji se koristi za umrežavanje prirodne i sintetičke gume, kao i za termoplastične poliolefine. Trgovački mu je naziv, između ostalih, Perkadox BC40.

Tablica 2.2. Svojstva Perkadoxa BC40

Molekularna masa / g mol ⁻¹	270,4
Sadržaj aktivnog kisika / %	2,31 – 2,43
Gustoća / g cm ⁻³	1,53
Konzistencija tvari	bijeli prah

Glavni produkti raspada su: metan, acetofenon, 2-fenil-propan-2-ol i α-metilstiren. Kako bi se spriječili gubitci u kvaliteti maksimalna temperatura skladištenja ne smije biti veća od 30 °C. Samo-ubrzavajuća razgradnja se odvija na temperaturama većim od 80 °C.

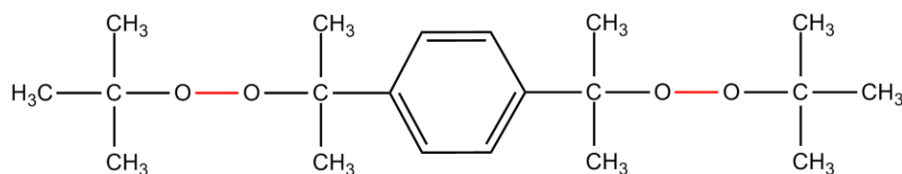
Perkadox BC 40 se skladišti na suhom i dobro prozračenom mjestu daleko od izvora topline i izravne sunčeve svjetlosti. Rok trajanja pod preporučenim uvjetima je najmanje 6 mjeseci.



Slika 2.8. Mehanizam raspada dikumil peroksida

2.3.5. Di(tert-butilperoksiizopropil)benzen peroksid

Di(tert-butilperoksiizopropil)benzen je difunkcionalni peroksid koji se koristi za umrežavanje prirodnih i sintetičkih guma kao i za termoplastične poliolefine. Trgovački naziv mu je Perkadox 14S-fl.

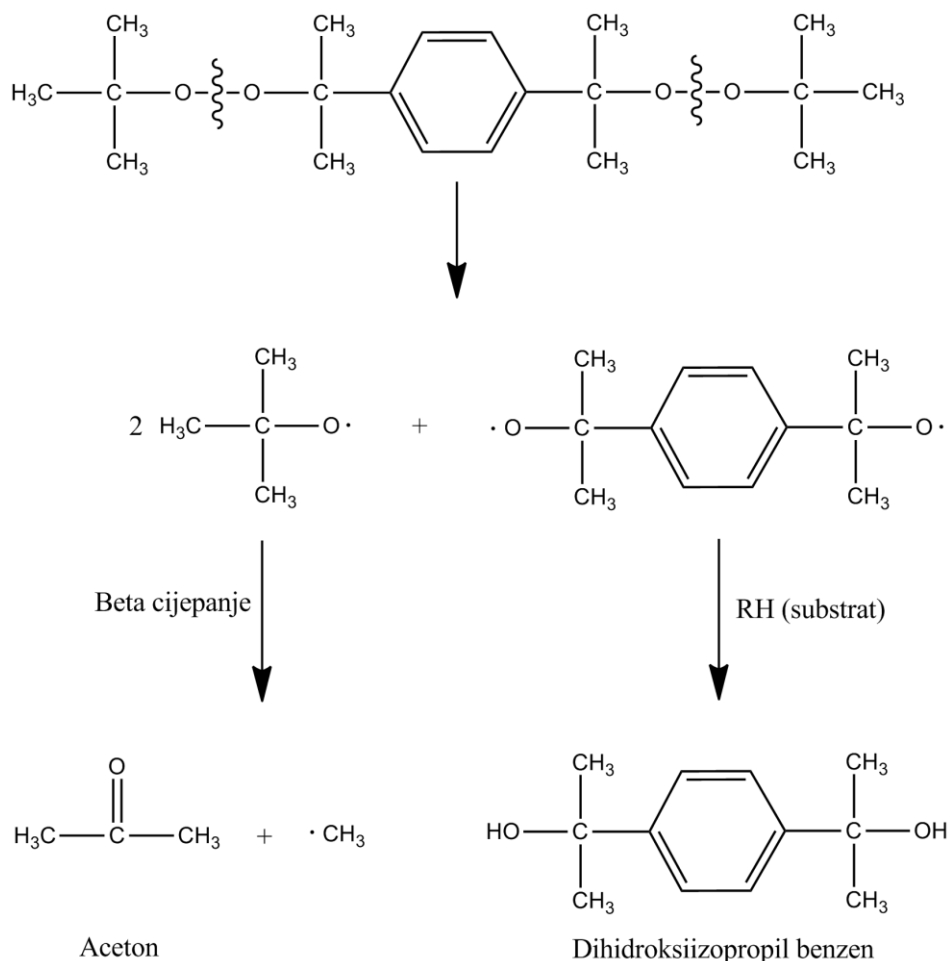


Slika 2.9. Strukturna formula di(tert-butilperoksiizopropil)benzena

Tablica 2.3. Svojstva di(tert-butilperoksiizopropil)benzena

Molekularna masa / g mol ⁻¹	338,5
Sadržaj aktivnog kisika / %	min. 9,08
Gustoća / g cm ⁻³	1,08
Konzistencija tvari	žute pahulje

Glavni produkti raspada su: 2-metil-2-propanol, aceton, metan, dihidroksiizopropil benzen, 2-(3-Acetilfenil)-2-propanol. Kako bi se pri skladištenju spriječili gubici u kvaliteti, maksimalna temperatura skladištenja trebala bi biti 20 °C za sprečavanje koagulacije. Perkadox 14 S-fl se skladišti na suhom i dobro prozračenom mjestu daleko od izvora topline i izravne sunčeve svjetlosti. Samo-ubrzavajuća razgradnja se odvija na temperaturama većim od 80 °C.



Slika 2.10. Mehanizam raspada di(tert-butilperoksiizopropil)benzena

2.4. Aktivator - pomoćno sredstvo

2.4.1. Pomoćno sredstvo u vulkanizaciji

Aktivatori su multifunkcionalni reaktivni spojevi, koji se koriste kako bi se poboljšala učinkovitost umrežavanja peroksida, djelujući kao pojačivač.

Uloga aktivatora može se opisati na sljedeći način:²⁵

- za uklanjanje smetnji pri povezivanju;
- da bi se smanjilo cijepanje lanca stabiliziranjem makroradikala putem rezonancije;
- za izmjenu zbijenog C-C umreženja formiranog peroksidnim radikalima;
- za suzbijanje nepoželjnih sporednih reakcija polimernih ostataka, kao što je terminacija disproporcioniranjem.

Aktivatori se ugrađuju u elastičnu mrežu EPDM-a za razliku od peroksida, koji „samo“ iniciraju umreženje. Kao posljedica njihove velike polarnosti većina aktivatora se ne otopa (u cjelosti) u nepolarnom EPDM-u.²⁶ Klasično objašnjenje za aktivatore koji poboljšavaju učinkovitost umreženja peroksidima je to da se potiskuje cijepanje lanca terminacijom, disproporcioniranjem EPDM makroradikala.²⁷ Djelovanje aktivatora je vrlo slično djelovanju trećeg monomera, to jest pridruženom nezasićenom trećem monomeru koji konkurrira za reagiranje sa EPDM makroradikalima.

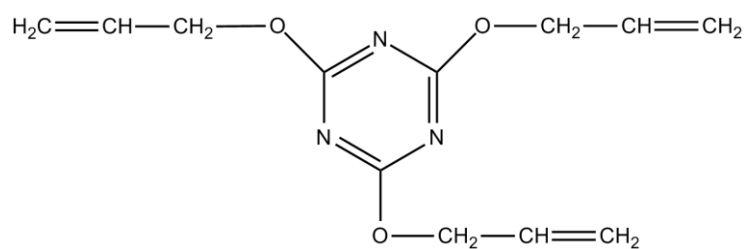
Aktivatori poboljšavaju navedena svojstva produkta:²³

- veći modul elastičnosti;
- veća vlačna i prekidna čvrstoća;
- veća tvrdoća;
- povećana otpornost na starenje;
- povećana otpornost na trajnu deformaciju;
- povećana otpornost na habanje.

Aktivatori su općenito klasificirani u dvije glavne grupe, temeljeno na njihovim prirodnim djelovanjima pri umrežavanju.²³ Prva vrsta uključuje akrilate i metakrilate, koji povećavaju brzinu umrežavanja. Druga vrsta aktivatora su: triililcianourat (TAC), triililizocijanurat (TAIC), triilil fosfat (TAP), divinil benzen (DVB), i također mala količina sumpora. Za razliku od aktivatora prve vrste, većina aktivatora druge vrste su visoko nezasićeni spojevi.

2.4.2. Triililcianourat

Triililcianourat je aktivator za peroksidnu vulkanizaciju sintetičkih guma. Rhenogran TAC-50 sastoji se od: 50 % triililcianourata i 50 % elastomernih vezivnih i dispergirajućih sredstava. TAC je bezbojna kruta tvar sa slabim mirisom pri standardnoj temperaturi i tlaku. Koristi se kao posrednik u proizvodnji gume, smole i polimera. Raspada se na 156 °C. Tvar nije klasificirana kao zapaljiva, eksplozivna ili oksidirajuća. Preporučljivo je stalno korištenje prikladnih rukavica otpornih na kemikalije za zaštitu ruku i kože. Kada se upotrebljava ova kemikalija potrebno je imati adekvatnu ventilaciju.



Slika 2.11. Strukturna formula trialilcianourata

TAC se ne bi smjeo unijeti u podzemne vode i tlo, jer se smatra otrovnim za vodene organizme i nije biološki razgradljiv. Otpad koji može uključivati ove tvari mora ići izravno na postrojenje za obradu otpadne vode koji uklanjaju te tvari iz vode. TAC se skladišti pri suhim i hladnim uvjetima. Temperatura ne bi smjela prelaziti 30 °C inače dolazi do lijepljenja granula. Rok trajanja je minimalno 2 godine ukoliko se skladišti po preporučenim uvjetima.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Prvi stupanj EPDM gumene mješavine

U ovom istraživanju koristio se već pripravljeni prvi stupanj EPDM gumene mješavine u koju su umiješani svi dodaci osim onih koji utječu na umreženje. Poznat je samo kvalitativan sastav gume rađen prema već ustaljenoj recepturi. Prvi stupanj EPDM-a napravljen je u tvornici ELKA. Kako bi se dobili reprezentativni uzorci, napravljena je odjednom veća količina 1. stupnja EPDM-a pri istim uvjetima. Materijali koji su se umiješali u prvi stupanj EPDM-a su:

- etilen-propilen-dien sirova guma, s etilidennorbornenom, uz dodatak 23 % (30 phr (parts per hundred rubber)) parafinskog ulja. Sadrži oko 66 % etilena i 9 % etileden norbornena;
- procesno ulje mineralne osnove koji služi kao omekšivač za poboljšanje preradljivosti elastomera u tijeku miješanja smjesa, poboljšava svojstva i sprečava starenje elastomera;
- adhezivno sredstvo se koristi kao kemijski intermedijer, koji poboljšava vezanje ili adheziju između organskih polimera i mineralnih tvari, kao što su pigmenti i punila. U ovoj mješavini korišten je (trimetoksisilil)etilen;
- punilo koje se koristilo je aluminijev silikat. Sadržaj aluminijevog oksida (Al_2O_3) je 45%, dok je silicijevog oksida (SiO_2) 52 %, a ostatak su TiO_2 i Fe_2O_3 ;
- parafin koji se upotrebljava radi lakše prerada materijala i otpornosti materijala na abraziju;
- hidrofobno sredstvo – 50 %-tni trimetoksinilsilan poboljšava preradu i fizikalna svojstva vulkanizata;
- sredstvo protiv starenja štiti gotovo sve elastomere od starenja. Isto tako može djelovati kao antioksidans. Lagano se dispergira i nema utjecaj na viskoznost neumrežene gume. U ovoj mješavini koristi se poli(2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinon);
- kao sredstvo za poboljšanje toplinske provodljivosti koristio se cinkov oksid.

Tablica 3.1. Materijali korišteni za proizvodnju prvog stupnja gumene mješavine

Materijal	Trgovački naziv
Etilen-propilen-dien sirova guma	Keltan [®] 3973
Procesno ulje mineralne osnove	INA Gumanol 460
Adhezivno sredstvo	Dynasylan [®] VTMO
Punilo	BURGESS ICEBERG
Parafin	Parafin DWC 0.5-5254
Hidrofobno sredstvo	KETTLITZ-Silanogran HVS
Sredstvo protiv starenja	RUBATAN 184
Sredstvo za poboljšanje toplinske provodljivosti	Zinc Oxide Green Seal



Slika 3.1. Prvi stupanj gumene mješavine

3.1.2. Materijali za umrežavanje gume

Za umrežavanje gume, korištena su sredstva za umreženje i pomoćna sredstva. U tablici 3.2. navedeni su materijali za umrežavanje gume, korišteni u ovome radu.

Tablica 3.2. Materijali korišteni za umrežavanje gume

Materijal	Trgovački naziv
Umreživač-monofunkcionalni peroksid	Perkadox BC40
Umreživač-difunkcionalni peroksid	Perkadox 14S-fl
Aktivator	TAC-50



Slika 3.2. Umreživači i aktivator

3.2. Metode

3.2.1. Mastikacija i umješavanje

Mastikacija je intezivna mehanička obrada sirove gume uz istovremeno zagrijavanje. Zadaća mastikacije je da na povišenoj temperaturi (pri oko 50 °C) učini sirovu gumu plastičnom, kako bi bila sposobna povezati se s kemikalijama. Prema tome mastikacija je jedna od najvažnijih faza u toku prerade sirove gume u produkt. Mastikacija se izvodi gnječenjem na valjcima ili u miješalicama uz prisustvo zraka.

Princip rada na dvovaljcima i konstrukcija uređaja ostali su gotovo nepromijenjeni kroz više od stotinu godina; dva valjka koja se okreću u suprotnim smjerovima (jedan prema drugome). U prostoru između valjaka sirova guma je izložena djelovanju pritiska uslijed čega se gnječi. Obodne brzine nisu jednake, što stvara trenje među česticama sirove gume, uslijed čega se javlja toplina. Unutarnji sloj lista sirove gume uslijed sile adhezije prijanja uz prednji valjak, okrećući se s njim približno istom brzinom. Vanjski sloj lista upire o stražnji valjak koji ga zahvata silom adhezije i uvlači među valjke većom brzinom od prolaza unutarnjeg sloja lista. Povećanim pritiskom, nastaje trenje među česticama sirove gume unutar vanjske i unutarnje površine lista. Povećanjem trenja među česticama sirove gume oslobađa se sve veća količina topline. Vrijeme i intenzitet masticiranja ovise također i o razmaku među valjcima. Manji razmak između valjaka uvjetuje veću razliku u brzini kretanja čestica u sloju lista sirove gume uslijed čega se intenzitet povećava. Sirova guma jednom propuštena kroz valjke ponovno se stavlja na njih. Ručnim nožem jedan dio lista se reže i prebacuje, čime se postiže jednoličnije omekšavanje.

Pravilno masticirana sirova guma ima glatku površinu, a utiskivanjem šiljastog predmeta ostaje udubljenje kao posljedica plastičnosti. Nedovoljno ili nepravilno masticirana sirova guma ima šare na površini, a šiljasti predmet nakon utiskivanja ne ostavlja udubljenje.

Kemijske promjene mastikacijom:

- oksidacija molekula sirove gume;
- cijepanje molekula sirove gume na dvije ili više manjih;
- opadanje srednje molekularne mase;
- povećanje sadržaja kisika u sirovoj gumi;
- cjelokupna izmjena strukture sirove gume.

Reagiranje sirove gume s kisikom je najvažnija kemijska promjena, dok su ostale promjene samo posljedice oksidacije. Dokazano je da se uspješna mastikacija ne može provesti bez prisustva kisika, tako na primjer, mastikacija u atmosferi dušika ili ugljičnog dioksida ne daje zadovoljavajuće rezultate. Kisik reagira na mjestu dvostrukih veza u lancu sirove gume, gdje se na njega veže stvarajući aldehidnu ili ketonsku grupu. Na mjestu oksidacije dolazi do razdvajanja (pucanja) lanca na dva dijela čime opada srednja molekularna masa sirove gume. Treba napomenuti da mastikacijom ne oksidiraju sve molekule, već samo jedan manji dio.²⁸ U protivnom bi se dobila masticirana sirova guma vrlo slabe jačine što bi utjecalo na kvalitetu gotove gume. U ovome istraživanju se koristio dvovaljak marke BRIDGE MG 0/1 (slika 3.3.).



Slika 3.3. Dvovaljak za mastikaciju i umješavanje

3.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je instrumentalna tehnika koja mjeri dovedenu ili oslobođenu toplinu ispitivanog uzorka u odnosu na referentni uzorak, zagrijavanjem ili hlađenjem uzoraka. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom se mjeri toplinski tok povezan sa strukturom (amorfna i kristalna) i strukturnim promjenama (prijelazi) materijala. Toplinski tok se može promatrati kao funkcija temperature ili vremena. Koristi se kod karakterizacije polimera, farmaceutskih spojeva, hrane, organskih i anorganskih kemikalija itd. Prijelazi koji se mjere uključuju: temperaturu staklastog prijelaza, temperaturu taljenja, temperaturu kristalizacije, udio kristalnosti, umrežavanje, kompatibilnost, toplinsku stabilnost i razgradnju materijala.²⁹ U ovom istraživanju koristio se uređaj marke Mettler Toledo DSC 823 (slika 3.4.). Mase uzoraka iznosile su 20-22 mg. Neizotermnim načinom rada zagrijavali su se uzorci od 120 °C do 250 °C, brzinom od 10 °C/min. Izotermnom načinom rada, temperatura je iznosila 170 °C kod uzoraka umreženih pri 170 °C, u trajanju 27 minuta, dok je kod uzoraka koji su umreženi pri 180 °C, temperatura bila 180 °C u trajanju od 20 minuta.



Slika 3.4. Diferencijalni pretražni kalorimetar

3.2.3. Kidalica

Kidalica je mjerni instrument za vlačno ispitivanje čvrstoće materijala. Uzorak materijala koji se ispituje obradi se na određeni oblik i dimenzije propisane standardima. Tako pripremljene uzorke zovemo epruvetama. Postoje kidalice i pokretni most imaju čeljusti za stezanje ispitnog uzoraka ili epruvete, koja će se uslijed podizanja mosta istežati. Podatke o sili i deformaciji obrađuje računalo koje na monitoru ispisuje sliku dijagrama naprezanja. Ta metoda daje uvid u cjelovito ponašanje materijala, od početnog, elastičnog istežanja do konačnog pucanja. Uspješno se primjenjuje za gotovo sve vrste polimernih materijala, od tvrdih i mekih do lomljivih i savitljivih. Utjecaj sile naprezanja određuje se na ukupno produljenje (ε):

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (3.1.)$$



Slika 3.5. Kidalica

U ovom istraživanju koristila se kidalica marke Zwick Materialprüfung 1446 (slika 3.5.). Za svaki uzorak ispitane su 5 epruvete.

3.2.4. Tvrdomjer

Pod tvrdoćom podrazumijevamo svojstvo nekog tijela da se odupire utiskivanju. U svrhu određivanja tvrdoće gume koristio se tvrdomjer po Shoreu. Postoji 12 vrsta mjerenja tvrdoće po Shoreu (A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO-S i R), ali dvije vrste su najčešće: Shore A i Shore D. Shore A se koristi za mjerenje tvrdoće kod mekih plastika i

guma. Skala tvrdoće je od 0 za materijale male tvrdoće, kada se probojac u cijelosti utisne u uzorak, do 100, kada nema nikakvog utiskivanja.

Tvrdomjer se sastoji od poluge, koja je na donjem dijelu sužena, a na gornjem ozubljena. Ozubljeni dio pokreće zupčanik sa kazaljkom, koja na skali pokazuje odgovarajuću tvrdoću u jedinicama po Shoreu od 0 do 100. Mjerenje se izvodi postavljanjem tvrdomjera okomito na gumenu ploču, tako da pritisak iznosi 1 kg. Vršak poluge manje zalazi u tvrdnu gumu, a više u mekanu, pa preko opisanog prijenosa pokazuje određenu tvrdoću. Temperatura gume pri ispitivanju mora biti 20 ± 2 °C. Za svaki uzorak spojeno je 5 epruveta, koje su se testirale tvrdomjerom. Dobiveno je 3-5 rezultata, nakon čega je dobivena srednja vrijednost tvrdoće za svaki uzorak. U ovom ispitivanju koristio se tvrdomjer Karl Frank 104 (slika 3.6.).



Slika 3.6. Mjerenje tvrdoće na tvrdomjeru

3.2.5. Određivanje trajne deformacije sabijanjem na određenu visinu

Određivanje trajne deformacije je važan podatak za ocjenjivanje plastično-elastičnih osobina gumenih mješavina. Trajna deformacija sabijanjem na određenu visinu je postotak zaostale deformacije visine ispitane gume nakon sabijanja pri određenim uvjetima ispitivanja (vrijeme, temperatura).

Za samo ispitivanje pripremale su se epruvete cilindričnog oblika visine $5,8 \text{ mm} \pm 0,2$ mm. Epruvete su se pripremale direktnim umrežavanjem smjese. Za ispitivanje trajne deformacije sabijanjem na određenu visinu upotrebljavao se aparat za sabijanje. Aparat za sabijanje sastoji se od dvije ravne ploče, od nehrđajućeg čelika, koje su paralelno postavljene pomoću vijaka i metalnih razdvajачa, visine $4,21 \text{ mm} \pm 0,01$ mm.

Pripravljene epruvete stavile su se na donju ploču, te se onda spustila gornja ploča i zatezanjem vijaka sabilo epruvete do visine razdvajaa. Epruvete su se u stegnutom aparatu držale 24 sata na sobnoj temperaturi i na temperaturi od 100 °C. Nakon 24 sata, vijci su se olabavili na uređaju sa sabijenom epruvetom, te su se izvadile epruvete, i ostavile na radnu podlogu 30 minuta na sobnoj temperaturi, nakon čega se izmjerila visina epruvete.



a)



b)



c)

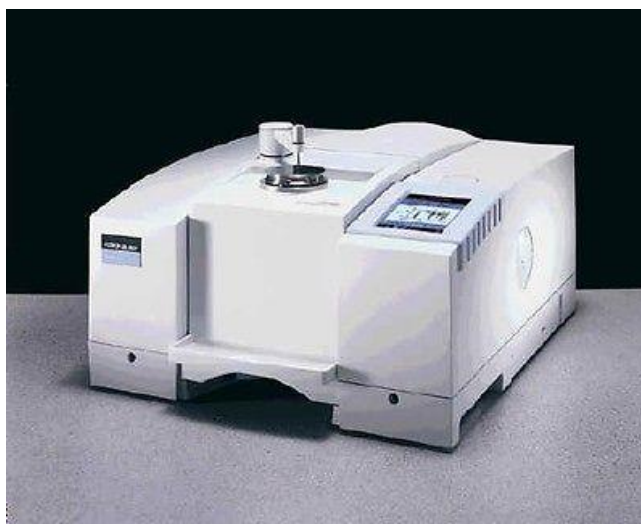
Slika 3.7. Određivanje trajne deformacije:

a) epruvete dobivene umrežavanjem, b) epruvete prije sabijanja, c) sabijene epruvete

3.2.6. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena spektroskopija je metoda kojom se provodi identifikacija organskih i anorganskih spojeva. U infracrvenom se području pojavljuju vibracijske apsorpcije zbog nedostatka energije zračenja za pobuđenje elektronskih prijelaza. Infracrveni spektri pojavljuju se kao uski i blizu smješteni apsorpcijski maksimumi.

FTIR je karakteriziran velikom osjetljivošću, razlučivanjem i brzim prikupljanjem podataka. FTIR ne sadrži disperzni element već sve valne duljine detektira simultano.³⁰ Mjerenje je provedeno na uređaju Pelkin Elmer Spectrum One FTIR spektrometar s univerzalnim ATR (prigušena totalna refleksija) dodatkom za površinsku analizu (slika 3.8.). ATR-FTIR mjeri u području zračenja od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} .



Slika 3.8. FTIR

3.2.7. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražni elektronski mikroskop pomoću precizno fokusiranog snopa elektrona skenira površinu ispitivanog uzorka. Elektroni iz snopa stupaju u interakciju s površinom, pri čemu izbijaju elektrone s površine koji odlaze u detektor. Detektor očitava različitu energiju dobivenih elektrona te uz pomoć mikroprocesora stvara virtualnu trodimenzionalnu sliku. Također mogu se odrediti valne duljine izbijenih elektrona koje su svojstvene za pojedine elemente koji se nalazi u uzorku. Svi SEM uređaji zahtijevaju uvjete visokog vakuuma u elektronskom topu u kojem se visokim naponom stvara i ubrzava elektronski snop. SEM snimanja provedena su na mikroskopu TESCAN, Performance In Nanospace, program VEGA 3 TESCAN s detektorom sekundarnih elektrona i na mikroskopu TESCAN VEGA TSS 136 LS. Svi uzorci prethodno su napareni sa slojem Au i Pd u plazmi argona kako bi se poboljšala njihova vodljivost.

3.3. Provedba procesa umrežavanja

3.3.1. Postupak umrežavanja

U prvom koraku je izvagana određena masa prvog stupnja gumene mješavine, umreživača i aktivatora. Prije početka umješavanja bilo je potrebno podesiti razmak između valjaka. Prvo se u prostor između valjaka stavljao 1. stupanj gumene mješavine koji u obliku traka obuhvaća prednji valjak i rotira s njime. Potom se prema zadanoj recepturi dodaju dodaci za umrežavanje. Miješanje je trajalo otprilike 15 minuta sve dok se nije dobila homogena smjesa.



Slika 3.9. Umješavanje na dvovaljku

Nakon pripreve na dvovaljku, uzorak je stavljen u kalup odnosno prešu gdje se oblikuje i umrežava pri određenoj temperaturi u vremenu od 14 minuta.



Slika 3.10. Prešanje uzoraka

Dobiveni uzorci analizirani su nizom metoda: diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), kidalicom, tvrdomjerom, određivanjem trajne deformacije sabijanjem na određenu visinu, infracrvenom spektroskopijom (FTIR), te pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).



Slika 3.11. Neumreženi (lijevo) i umreženi (desno) uzorak

3.3.2. Pripremljeni uzorci

U ovome istraživanju sveukupno je pripravljeno 14 uzoraka, od čega su 4 uzorka pripravljena s monofunkcionalnim peroksidom (Perkadox BC 40 - dikumil peroksid), dok je ostalih 10 uzoraka pripravljeno s difunkcionalnim peroksidom (Perkadox 14S-fl – di(tert-butilperoksiizopropil)benzen). U tablici 3.3. prikazane su kratice i mase pojedinih komponenti za sve uzorke. Vrijeme umrežavanja je za sve uzorke isto i iznosi 14 minuta, dok su se udio peroksida, aktivatora (TAC-50), te temperatura proces mijenjali ovisno o uzorku.

Tablica 3.3. Pripremljeni uzorci

Uzorak	Receptura						
	1.stupanj / g	Perkadox BC 40		Perkadox 14S-fl		TAC-50 / g	Temp. / °C
		Masa / g	Količina peroksida / mmol	Masa / g	Količina peroksida / mmol		
M1A2	308,9	6,5	9,61			1,5	170
M2A2		8,0	11,83			1,5	170
M1A1		6,5	9,61			1,0	170
M2A1		8,0	11,83			1,0	170
D1A2		1,75	5,16	1,5	170		
D2A2		2,25	6,64	1,5	170		
D1A1		1,75	5,16	1,0	170		
D2A1		2,25	6,64	1,0	170		
D1B2		1,75	5,16	1,5	180		
D2B2		2,25	6,64	1,5	180		
D3B2		3,26	9,61	1,5	180		
D1B1		1,75	5,16	1,0	180		
D2B1		2,25	6,64	1,0	180		
D3B1		3,26	9,61	1,0	180		

*M- monofunkcionalni peroksid, D- difunkcionalni peroksid, prvi broj označava nazivnu količinu peroksida, A – temperatura 170°C, B – temperatura 180°C, drugi broj označava nazivnu količinu aktivatora u smjesi

Ispitan je utjecaj količine peroksida i aktivatora prilikom reakcije umrežavanja na mehanička svojstva umrežene gume. Kod uzoraka s difunkcionalnim peroksidom također je ispitan utjecaj provođenja umrežavanja pri višoj temperaturi. S obzirom da difunkcionalni inicijator ima duže vrijeme poluraspada u odnosu na monofunkcionalni, povišenjem temperature željelo se ubrzati reakciju umrežavanja. U praksi se vrijeme umrežavanja (t_{umr}) određuje empirijskom jednadžbom (3.2.) koja uključuje vrijeme poluraspada inicijatora ($t_{1/2}$):

$$t_{umr} = 7 * t_{1/2} \quad (3.2.)$$

Ovisnost vremena poluraspada o temperaturi, za oba peroksida korištena u ovom istraživanju, dana su u tablici 3.4. Kod monofunkcionalnog peroksida vrijeme umrežavanja pri temperaturi od 170 °C je približno 14 minuta, što odgovara vremenu umrežavanja koje se provelo u eksperimentalnom radu. Kod difunkcionalnog peroksida, za razliku od monofunkcionalnog peroksida, vrijeme umrežavanja pri temperaturi od 170 °C iznosi oko 25 minuta, što je dulje od vremena umrežavanja koje se provelo u prvom nizu eksperimenata.

Kako bi se uspješno provelo umrežavanja uzoraka s difunkcionalnim peroksidom, bilo je potrebno povećati temperaturu umrežavanja i time smanjiti vrijeme umrežavanja. Pomoću tablice 3.4. može se vidjeti da je za uzorak s difunkcionalnim peroksidom potrebna temperatura od 176 °C da bi vrijeme poluraspada bilo kao i kod monofunkcionalnog peroksida pri temperaturi od 170 °C.

Tablica 3.4. Vrijeme poluraspada pri određenoj temperaturi za monofunkcionalni i difunkcionalni peroksid

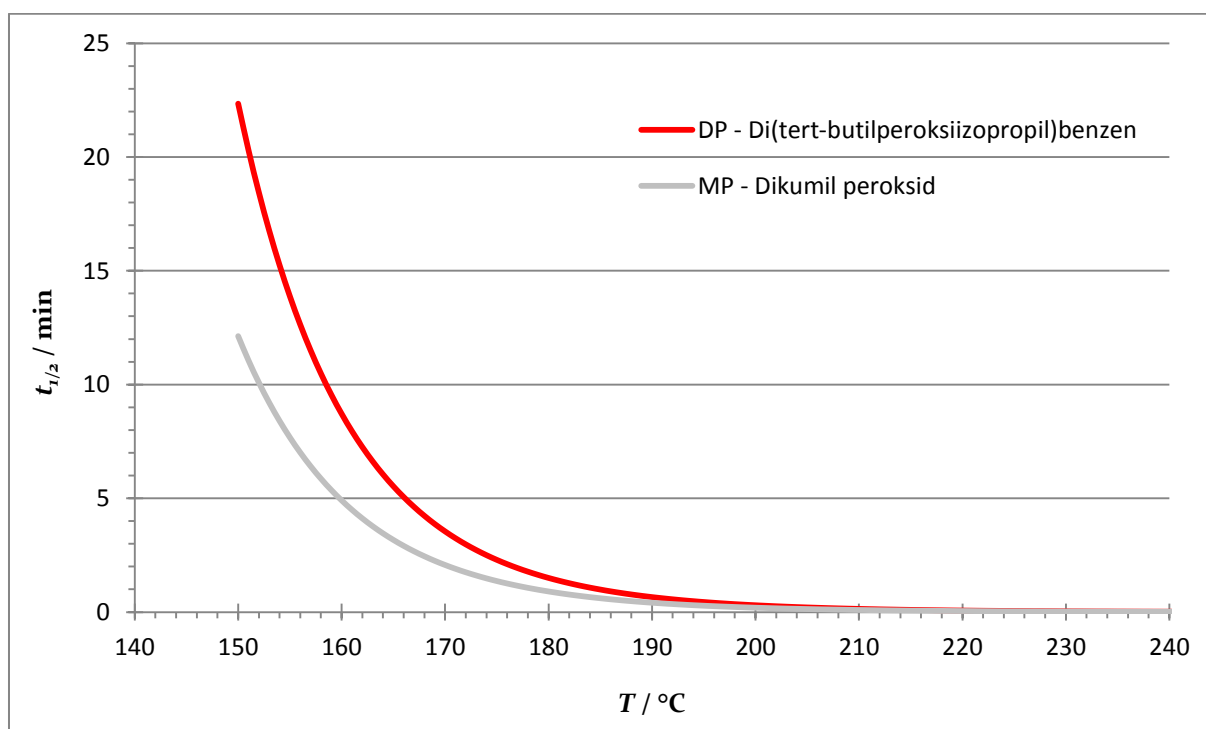
Temperatura / °C	MP – $t_{1/2}$ / min	DP – $t_{1/2}$ / min
165	3,17	5,53
166	2,91	5,06
167	2,67	4,62
168	2,45	4,23
169	2,25	3,87
170	2,07	3,55
171	1,90	3,25
172	1,75	2,98
173	1,61	2,73
174	1,48	2,50
175	1,36	2,30
176	1,26	2,11
177	1,16	1,93
178	1,07	1,78
179	0,98	1,63
180	0,91	1,50
181	0,84	1,38
182	0,77	1,27
183	0,71	1,17
184	0,66	1,08
185	0,61	0,99

Vrijeme poluraspada pri određenoj temperaturi za monofunkcionalni i difunkcionalni peroksid prikazano je i grafički na slici 3.12.

Nakon što se odradio prvi set eksperimenata, umrežavanje svih uzoraka pri 170 °C, bilo je potrebno definirati sljedeću temperaturu umrežavanja za sljedeći set eksperimenata za uzorke s difunkcionalnim peroksidima.

Diferencijanom pretražnom kalorimetrijom (DSC) analizirala se količina neizreagiranih peroksida kako bi se dobio uvid u kemizam reakcije i odlučilo pri kojoj temperaturi voditi reakciju. Za preliminarna ispitivanja ispitani su umreženi uzorci pri 170 °C i uzorak iz proizvodnje. Uzorak iz proizvodnje nema neizreagiranih peroksida, dok je kod ispitivanih uzoraka umreženih pri 170 °C zaostala veća količina neizreagiranih peroksida.

Cilj sljedećeg seta eksperimenata je bio, smanjiti količinu neizreagiranih peroksida. Provela se analiza na DSC-u izotermnim načinom na 180 °C, kako bi se utvrdilo vrijeme potrebno za potpuno umrežavanje pri 180 °C. DSC-om se utvrdilo da pri 180 °C to vrijeme umrežavanja iznosi od 12 do 14 minuta. Odabrano je vrijeme od 14 minuta kako bi sav peroksid izreagirao i kako bi se mogli usporediti rezultati s istim vremenom umrežavanja, kao i kod uzoraka koji su umreženi na 170 °C. Uz to povećanje temperature umrežavanja, dodala se i veća količina peroksida, kako bi se mogao vidjeti utjecaj povećanja koncentracije peroksida na svojstva gume.

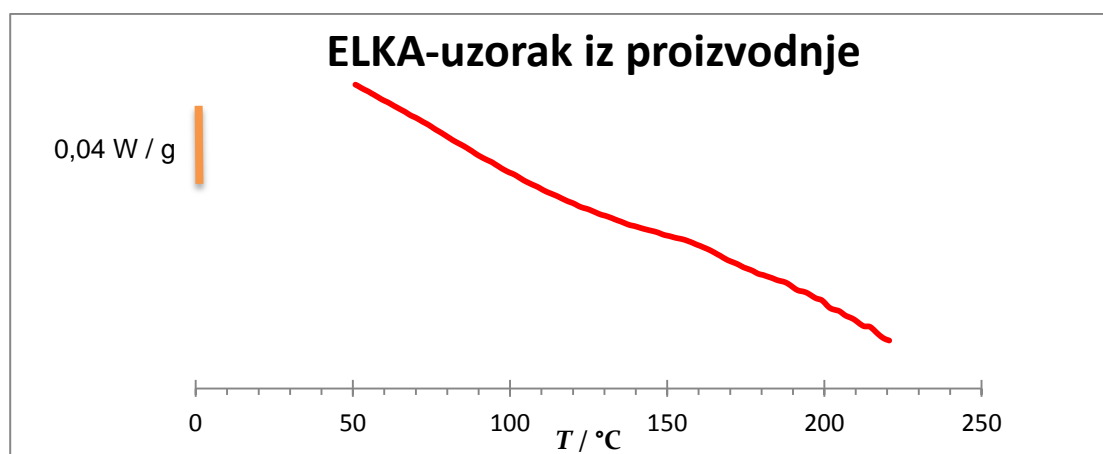


Slika 3.12. Grafički prikaz vremena poluraspada za monofunkcionalni i difunkcionalni peroksid

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje količine neizreagiranog peroksida diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

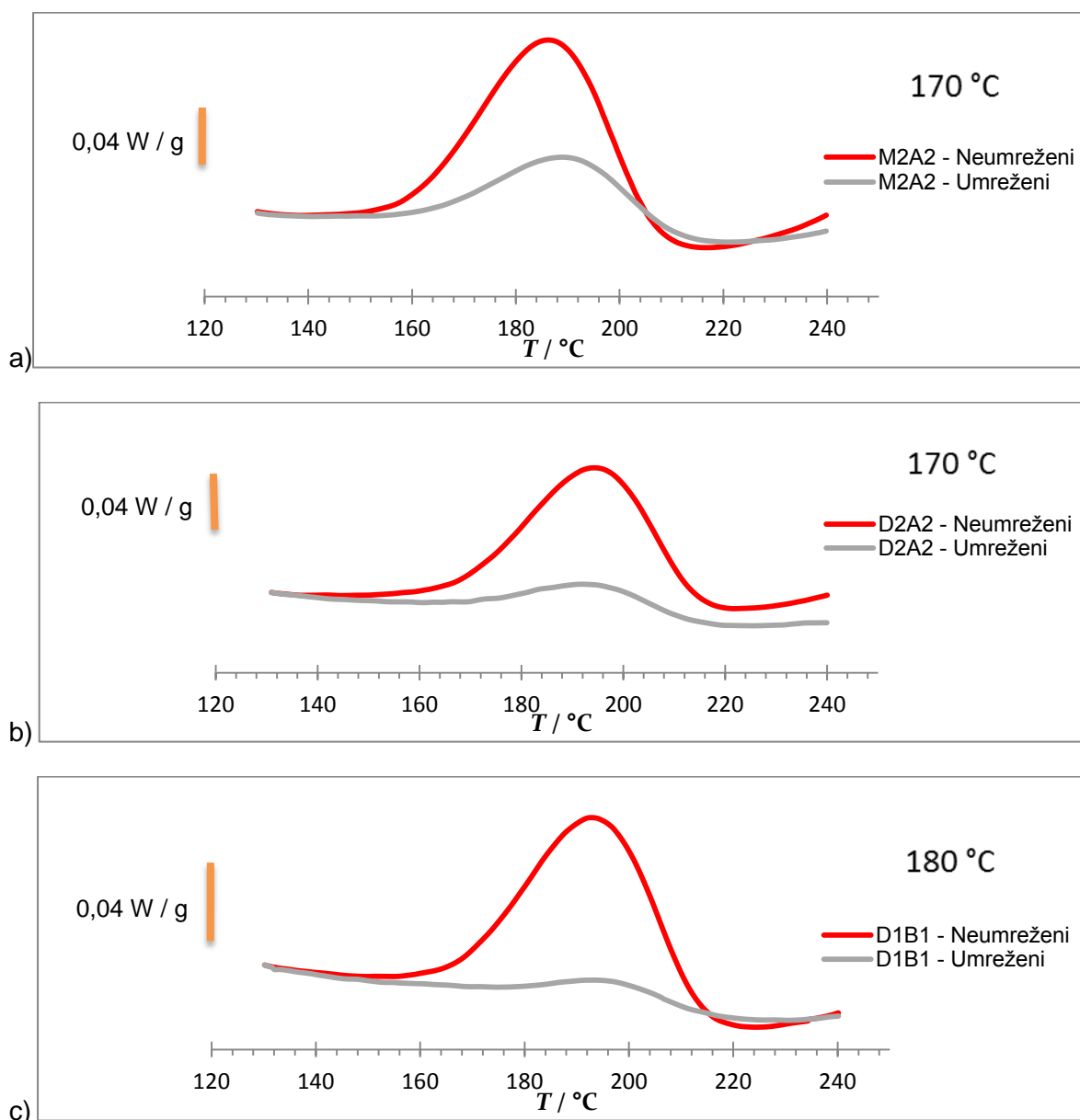
U ovom radu DSC se koristio za određivanje količine neizreagiranog (zaostalog) peroksida u umreženoj gumi. Udio neizreagiranog peroksida u uzorku možemo izračunati iz omjera oslobođene topline (egzotermna reakcija umrežavanja) umreženog uzorka i neumreženog uzorka. Količinu oslobođene topline za pojedini uzorak možemo izračunati integriranjem površine vrha ispod DSC krivulje (vidi slika 4.2.).



Slika 4.1. DSC krivulja uzoraka iz ELKE

Uzorak iz ELKE analiziran je na DSC-u neizotermnim načinom rada (slika 4.1.) kako bi se utvrdila količina neizreagiranog (zaostalog) peroksida. Prema slici 4.1. vidljivo je da na krivulji nema egzoternog vrha, odnosno da ne dolazi do reakcije umrežavanja, što upućuje na to da je peroksid izreagirao prilikom industrijske pripreme uzorka.

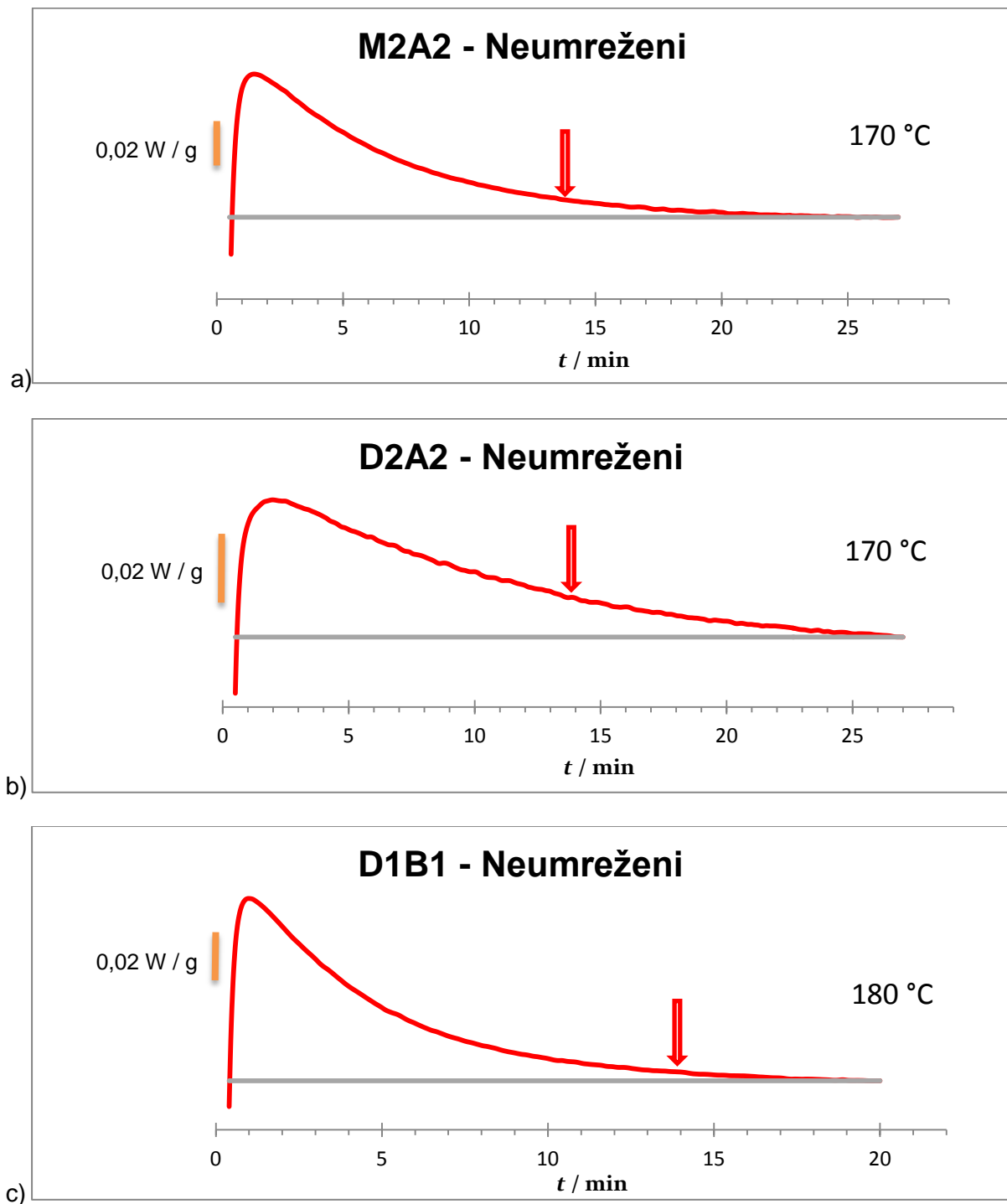
Na slici 4.2. prikazane su krivulje uzoraka M2A2, D2A2 i D1B1 dobivene neizotermnim načinom rada DSC-a za umrežene i neumrežene uzorke. Površina ispod krivulje umreženog uzorka znatno je manja od površine neumreženog uzorka. Značajno smanjenje površine ukazuje na uspješnost reakcije umrežavanja, ali ipak je zaostao dio neizreagiranog inicijatora. U slučaju da u uzorku nema zaostalog peroksida, kao posljedicu dobili bi ravnu liniju bez egzoternih vrhova. Usporedimo li krivulje svih umreženih uzoraka, uzorak D1B1 ima najmanju površinu ispod krivulje, dok je površina za uzorak M2A2 najveća.



Slika 4.2. Usporedni prikaz neizotermnih krivulja za neumreženi i umreženi uzorak:

a) M2A2, b) D2A2, c) D1B1

Izotermnim načinom može se utvrditi količina topline koja se oslobađa umrežavanjem i vrijeme kada je peroksid u potpunosti izreagirao. Najkraće vrijeme potrebno za umrežavanje je kod uzorka D1B1, koje iznosi oko 18 minuta, dok je vrijeme umrežavanja kod uzorka M2A2 i D2A2 veće, oko 26 minuta. Dokazano je da vrijeme umrežavanja značajno ovisi o temperaturi. Povećanjem temperature umrežavanja za 10 °C skratimo vrijeme umrežavanja za 31 %.



Slika 4.3. Prikaz DSC krivulje pri izotermnom radu za neumreženi uzorak:

a) M2A2, b) D2A2, c) D1B1

Postotak neizreagirano peroksida, kod neizoternog DSCa izračunava se iz omjera integrala umreženog i neumreženog uzorka. Kod izoternog DSC-a taj se postotak neizreagirano peroksida izračunava iz omjera integrala ispod krivulje od 14. minute i integrala ispod cijele krivulje. Izračunati postotak neizreagirano peroksida dan je u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Postotak neumreženog peroksida dobiven DSC analizom

Uzorak	Neizreagirani peroksid / %	
	Neizotermno	Izotermno
M1A2	39,27	6,95
M2A2	42,89	7,06
M1A1	42,86	6,13
M2A1	34,91	8,67
D1A2	32,02	13,64
D2A2	19,33	14,81
D1A1	22,11	15,26
D2A1	23,71	15,44
D1B2	1,02	2,80
D2B2	1,57	2,23
D3B2	5,47	2,38
D1B1	11,79	2,14
D2B1	8,96	1,90
D3B1	2,09	2,37

Postotak neizreagirano peroksida trebao bi se u oba slučaja, prema teoriji, slagati ali to nije slučaj. Količina neizreagirano peroksida pri izotermnom radu DSC-a kod uzoraka s monofunkcionalnim peroksidima iznosi oko 7 %. Kod difunkcionalnih peroksida pri 170 °C neizreagirano peroksida zaostaje više (oko 15 %), dok pri temperaturi od 180 °C ta vrijednost je manja (oko 2 %). Izračunate vrijednosti su u skladu s vremenom poluraspada, odnosno prema teoriji (veći postotak neizreagirano peroksida biti će pri nižim temperaturama).

Za razliku od rezultata dobivenih prilikom izoternog rada DSC-a, rezultati kod neizoternog rada DSC-a značajno odstupaju i nisu u skladu s teorijskim vremenom poluraspada peroksida. Mogući razlog odstupanja je različito vrijeme i kemizam pri različitim temperaturama što je izraženo kod neizoternog rada DSC-a. Mogući razlog je i nehomogenost pripremljenih uzoraka.

4.2. Ispitivanje mehaničkih svojstva kidalicom i tvrdomjerom

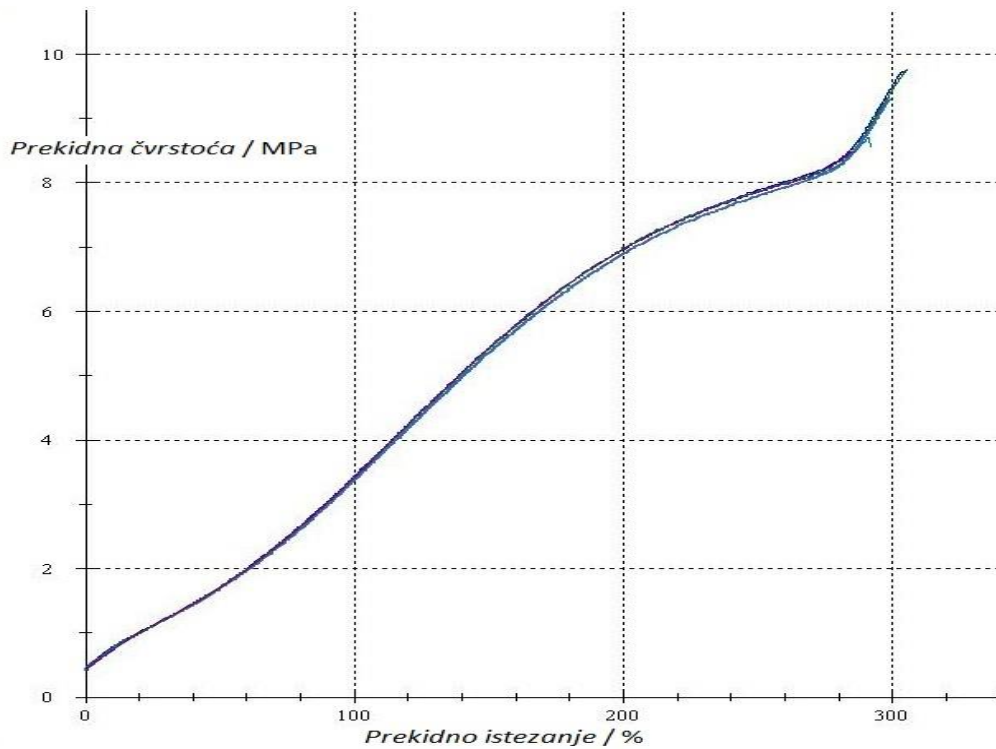
Mehanička svojstva (prekidna čvrstoća, prekidno istezanje i tvrdoća) uzoraka su ispitana na kidalici i tvrdomjeru. Vrijednosti svih uzoraka prikazani su u tablici 4.2.

Savitljivi i žilavi elastomerni materijali, kao što su poliizopren, polizobuten i EPDM, odlikuju se malim modulom elastičnosti vrlo velikog prekidnog istezanja i velike prekidne čvrstoće. Mehanička svojstva polimernih materijala jako ovise o temperaturi. Molekule gume imaju izgled uvijenih lanaca u obliku klupka međusobno isprepletenih u svim smjerovima. Rastezanjem gume uvijene molekule se ispravljaju u smjeru istezanja, poprimajući time međusobno paralelan položaj. Za istezanje gume potrebno je u početku savladati silu uvijanja molekula, pa je ravnomjernim porastom sile rastezanje malo. Zatim istezanje postaje vrlo veliko unatoč malog povećanja sile, kao rezultat izravnavanja molekula. Izravnavanjem molekula, istezanje gume postaje ponovno sve manje, te nakon potpunog izravnavanja, istezanje nastaje kao posljedica djelomičnog klizanja molekula jedne po drugoj, što izaziva trajno izduženje gume (plastična deformacija) u području od 200 % istezanja skroz do pucanja ispitne epruvete (slika 4.4.).

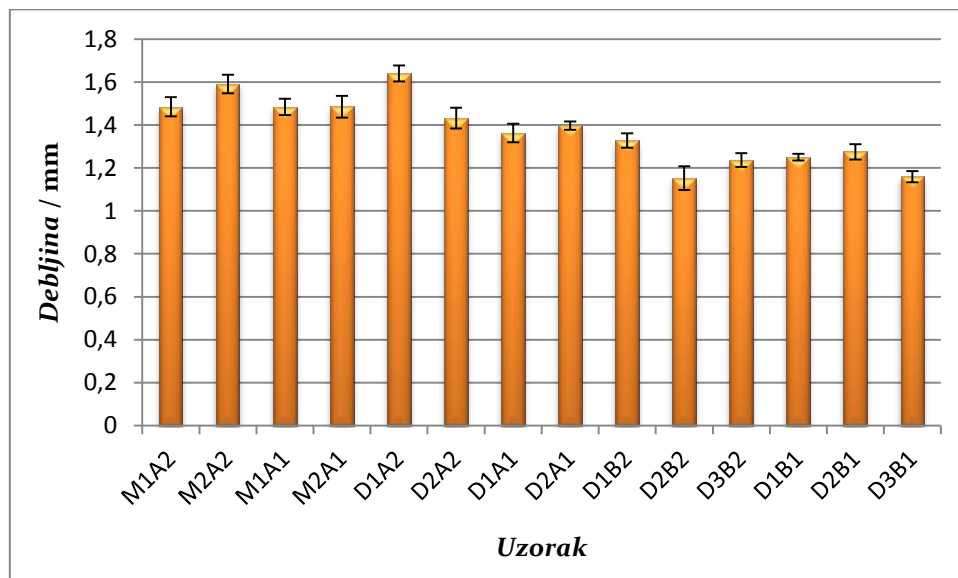
Tablica 4.2. Srednje vrijednosti svojstava dobivenih na kidalici i tvrdomjeru za sve uzorke

Uzorak	Debljina / mm	Prekidna čvrstoća / MPa	Prekidno istezanje / %	M100 / MPa	M200 / MPa	Tvrdoća / Shore A
M1A2	1,48 ± 0,05	9,30 ± 0,16	262,6 ± 6,8	3,76 ± 0,21	7,34 ± 0,17	54
M2A2	1,59 ± 0,04	10,54 ± 0,31	252,8 ± 6,9	4,26 ± 0,23	8,18 ± 0,18	57
M1A1	1,48 ± 0,04	9,20 ± 0,58	297,2 ± 8,5	3,42 ± 0,05	6,98 ± 0,05	54
M2A1	1,49 ± 0,05	10,04 ± 0,53	277,6 ± 8,7	3,84 ± 0,17	7,64 ± 0,18	56
D1A2	1,64 ± 0,04	8,90 ± 0,49	237,0 ± 4,3	3,83 ± 0,17	7,60 ± 0,29	54
D2A2	1,43 ± 0,05	11,34 ± 0,19	263,6 ± 3,8	4,32 ± 0,13	8,30 ± 0,20	54
D1A1	1,36 ± 0,04	7,97 ± 0,21	241,3 ± 15,4	3,70 ± 0,00	7,33 ± 0,06	53
D2A1	1,40 ± 0,02	10,43 ± 0,54	233,5 ± 4,0	4,45 ± 0,06	8,43 ± 0,26	56
D1B2	1,33 ± 0,03	6,73 ± 0,35	129,3 ± 6,5	5,43 ± 0,12	-	57
D2B2	1,15 ± 0,06	5,80 ± 0,14	104,8 ± 5,8	5,73 ± 0,12	-	56
D3B2	1,24 ± 0,03	5,96 ± 0,39	96,4 ± 5,0	6,20 ± 0,00	-	60
D1B1	1,25 ± 0,02	5,55 ± 0,19	150,5 ± 8,8	4,25 ± 0,24	-	56
D2B1	1,27 ± 0,04	6,30 ± 0,19	139,0 ± 6,7	4,90 ± 0,20	-	55
D3B1	1,16 ± 0,03	5,74 ± 0,25	104,0 ± 8,6	5,80 ± 0,20	-	60

*M – monofunkcionalni peroksid, D – difunkcionalni peroksid, prvi broj označava nazivnu količinu peroksida, A – temperatura 170 °C, B – temperatura 180 °C, drugi broj označava nazivnu količinu aktivatora u smjesi, M100 i M200 označavaju čvrstoću uzorka u trenutku kada je uzorak istegnut 100 %, odnosno 200 %.

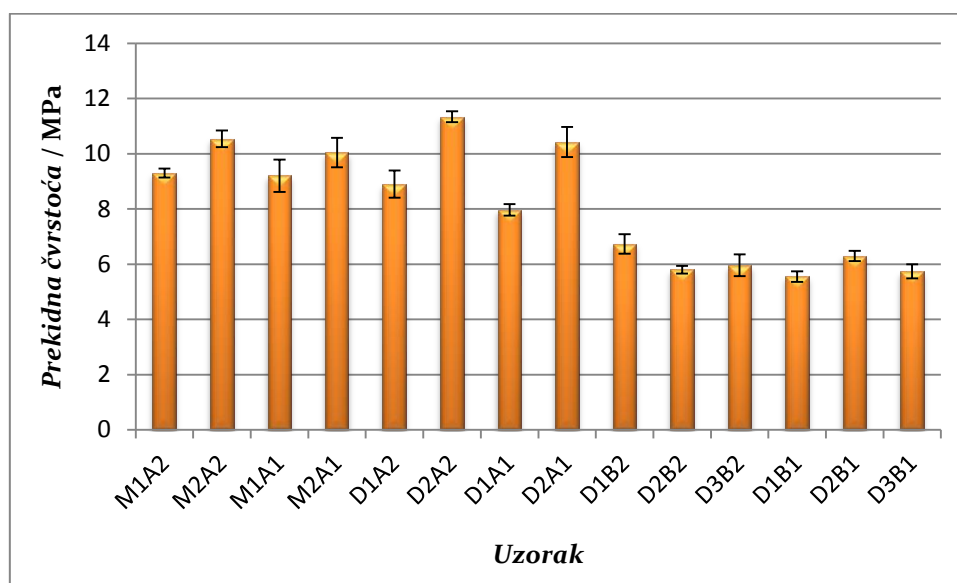


Slika 4.4. Deformacijska krivulja naprezanje-istezanje za uzorak D2A1



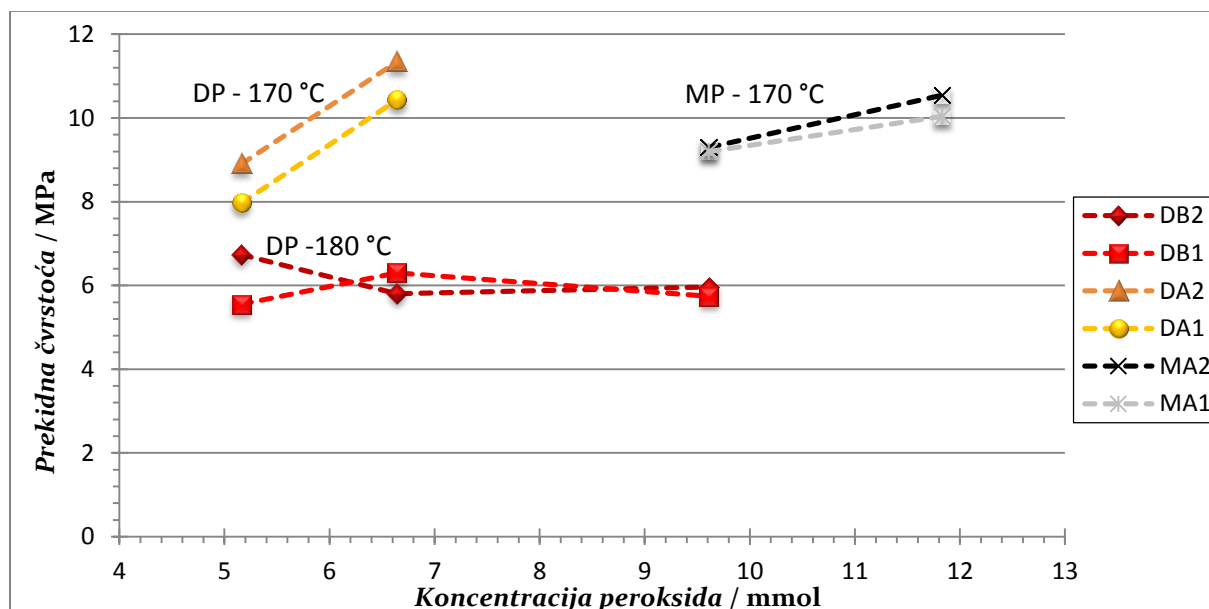
Slika 4.5. Srednje vrijednosti i standardna devijacija debljine epruveta za kidalicu

Uzorci umreženi pri 170 °C imaju prosječnu debljinu oko 1,5 mm što je za 0,3 mm više od uzoraka umreženih na 180 °C (slika 4.5.), što je posljedica pripreme uzorka na preši prilikom istih uvjeta. Različita debljina ne bi trebala značajno utjecati na rezultate dobivene kidalicom jer se prilikom ispitivanja normalizirala debljina uzorka.



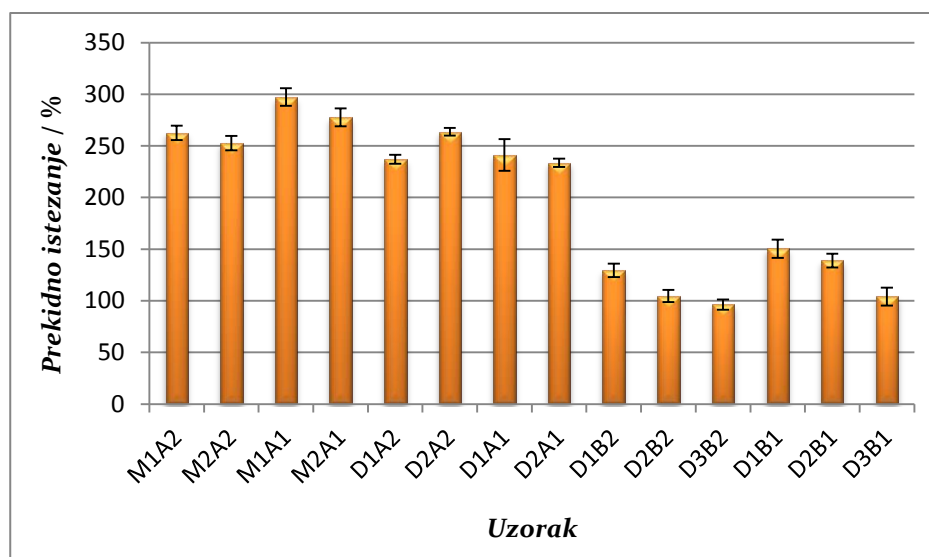
Slika 4.6. Srednje vrijednosti i standardna devijacija prekidne čvrstoće za sve uzorke

Na slici 4.6. su prikazane srednje vrijednosti i standardne devijacije prekidne čvrstoće, dobivene na kidalici. Najviše vrijednosti prekidne čvrstoće postižu se s najvećom koncentracijom difunkcionanog peroksida umreženog pri 170 °C, dok je prekidna čvrstoća najmanja kod uzoraka umreženih na 180 °C (uzorci na 180 °C su više umreženi). Prekidne čvrstoće uzoraka s monofunkcionalnim i difunkcionalnim peroksidima umreženih pri 170 °C postižu slične vrijednosti.



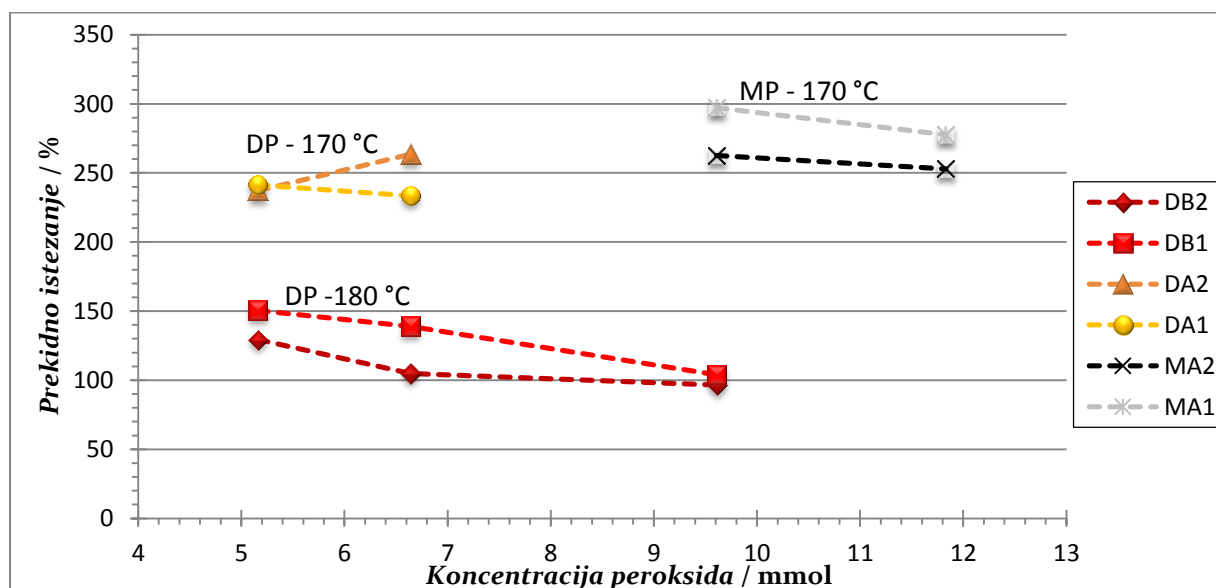
Slika 4.7. Promjene vrijednosti prekidne čvrstoće s obzirom na različite koncentracije peroksida za sve uzorke

Prekidna čvrstoća je značajno manja u uzorcima umreženim na 180 °C, za razliku od uzoraka umreženih na 170 °C. Povećanjem koncentracije peroksida dolazi do veće vrijednosti prekidne čvrstoće kod uzoraka umreženih na 170 °C, dok se kod uzoraka umreženih na 180 °C ta vrijednost ne mijenja promjenom koncentracije peroksida (slika 4.7.). Kod uzorka umreženih pri 170 °C, koncentracija difunkcionalnog peroksida puno više utječe na prekidnu čvrstoću nego koncentracija monofunkcionalnog peroksida. Kod svih uzoraka na 170 °C povećanjem koncentracije aktivatora dolazi do povećanja prekidne čvrstoće.

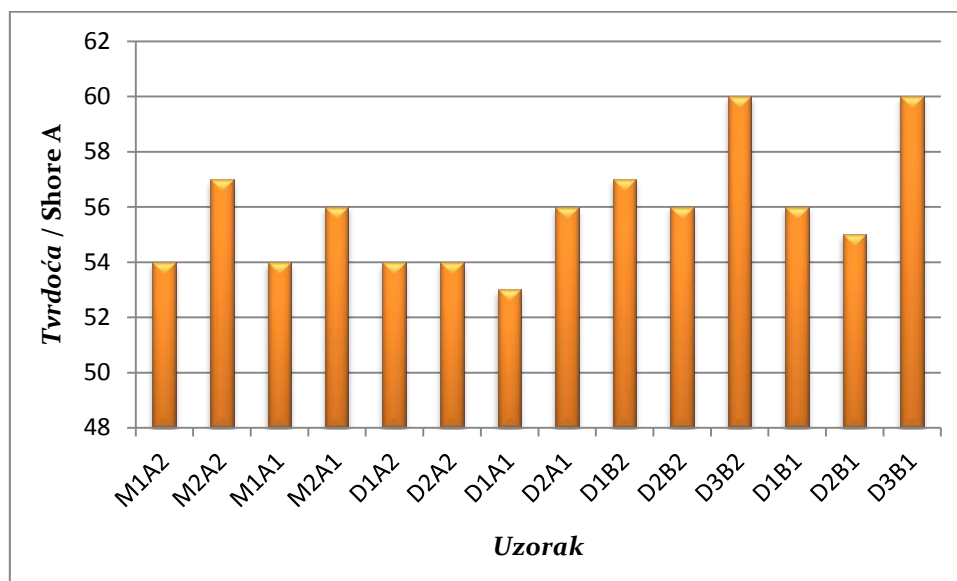


Slika 4.8. Srednje vrijednosti i standardna devijacija prekidnog istezanja za sve uzorke

Veliku razliku, čak do 150 %, kod prekidnog istezanja između uzoraka umreženih pri 170 °C i 180 °C može se vidjeti na slici 4.8. Prekidno istezanje se za razliku od prekidne čvrstoće smanjuje povećanjem koncentracije peroksida. Najveće prekidno istezanje postižu uzorci umreženi s monofunkcionalnim peroksidom dok je najmanje kod uzoraka umreženih s difunkcionalnim peroksidom na 180 °C (slika 4.9.).

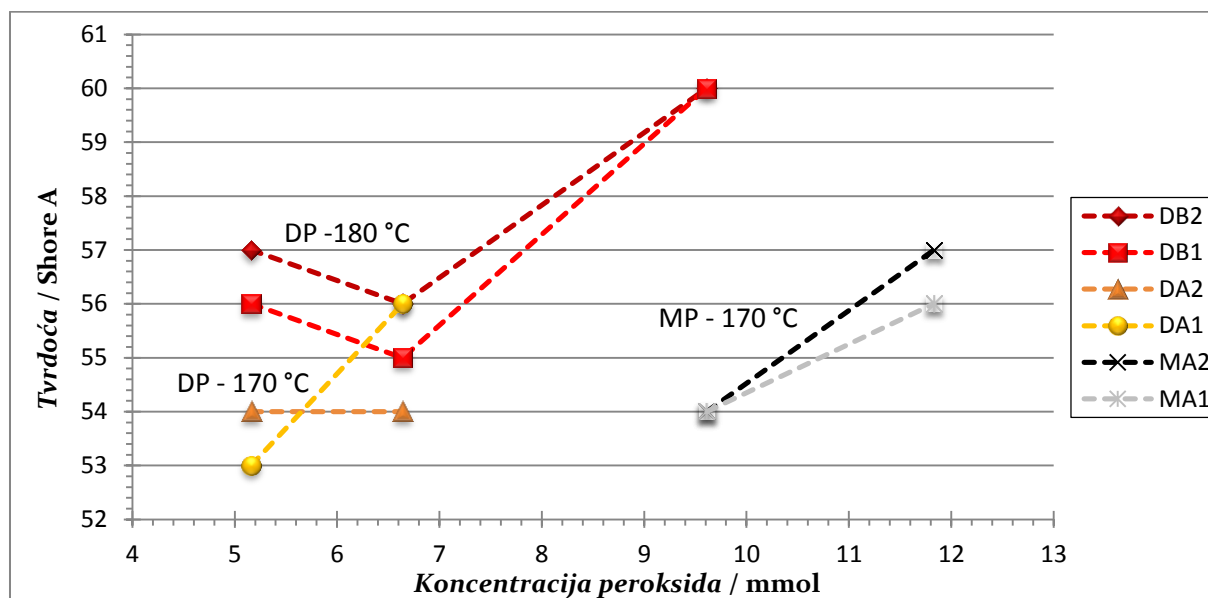


Slika 4.9. Promjene vrijednosti prekidnog istezanja s obzirom na različite koncentracije peroksida za sve uzorke



Slika 4.10. Vrijednosti tvrdoće za sve uzorke

Najveću tvrdoću ima uzorak s najvećom koncentracijom difunkcionalnog peroksida umrežen pri 180 °C (slika 4.10.). Povećanjem koncentracije peroksida, tvrdoća uzorka u pravilu raste, zbog većeg umreženja. Sve vrijednosti tvrdoće nisu međusobno značajno različite.



Slika 4.11. Promjena vrijednosti tvrdoće s obzirom na različite koncentracije peroksida za sve uzorke

4.3. Određivanje trajne deformacije sabijanjem na određenu visinu

Trajna deformacija sabijanjem na određenu visinu je postotak zaostale deformacije visine ispitane gume nakon sabijanja pri određenim uvjetima ispitivanja (temperatura, vrijeme). Određivanje trajne deformacije je važan podatak za ocjenjivanje plastično-elastičnih osobina gumenih mješavina. Trajna deformacija sabijanjem na određenu visinu izračunava se na sljedeći način:

$$D_s = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_2} * 100 \quad (4.1.)$$

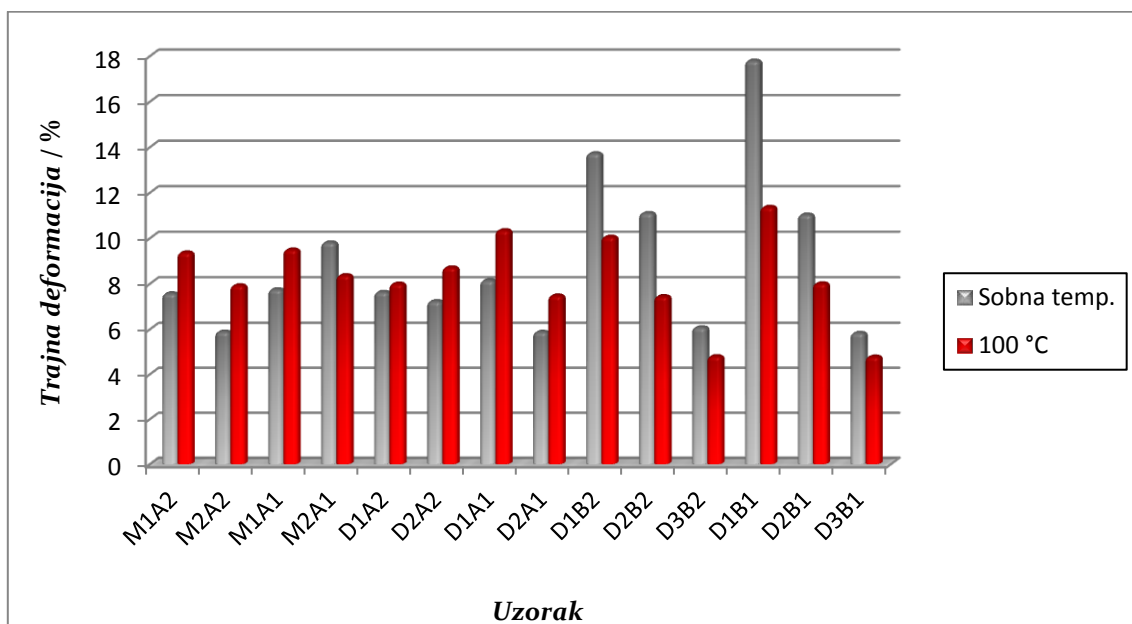
gdje h_0 označava debljinu uzoraka prije sabijanja, h_2 visinu razdvajaača (4,21 mm), a h_1 debljinu uzoraka poslije sabijanja

U tablici 4.3. dane su vrijednosti trajne deformacije pri sobnoj temperaturi (20-25 °C) i pri 100 °C.

Tablica 4.3. Postotak trajne deformacije

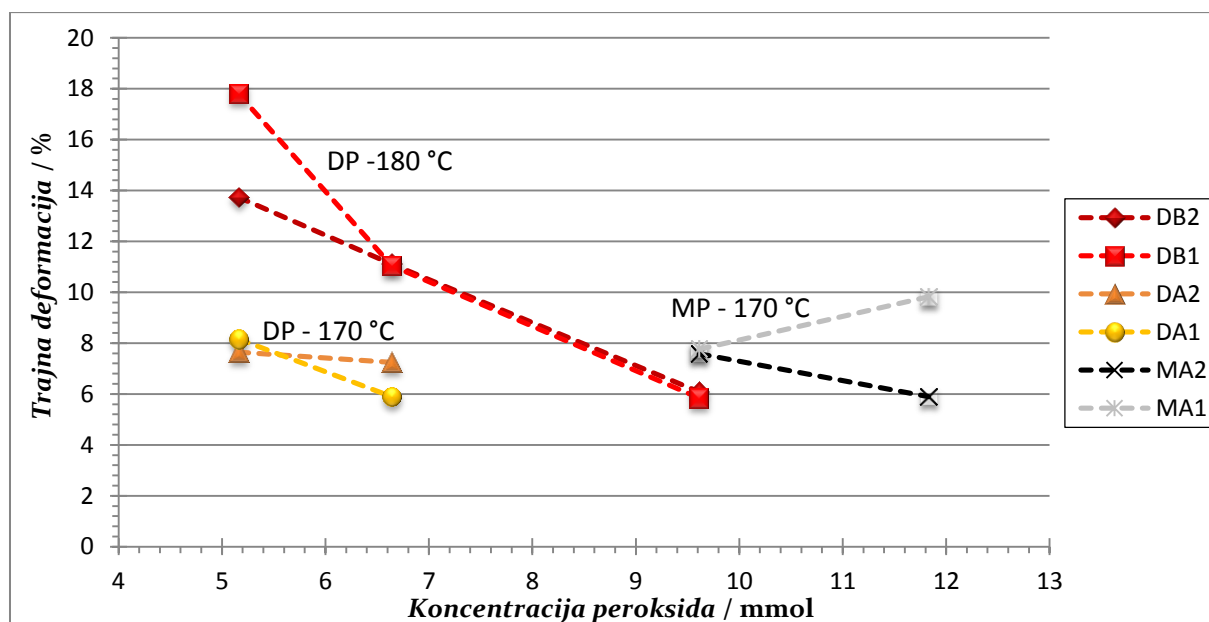
Uzorak	Trajna deformacija pri sobnoj temperaturi	Trajna deformacija pri 100 °C
M1A2	7,58	9,38
M2A2	5,90	7,94
M1A1	7,76	9,51
M2A1	9,82	8,38
D1A2	7,65	8,01
D2A2	7,24	8,72
D1A1	8,16	10,36
D2A1	5,89	7,49
D1B2	13,73	10,07
D2B2	11,11	7,46
D3B2	6,09	4,81
D1B1	17,81	11,38
D2B1	11,04	8,02
D3B1	5,85	4,79

Trajna deformacija najveća je kod uzoraka umreženih pri 180 °C pri najmanjoj koncentraciji peroksida (slika 4.12.). Kod gotovo svih uzoraka umreženih pri 170 °C trajna deformacija na 100 °C je veća od trajne deformacije na sobnoj temperaturi dok je kod uzoraka umreženih pri 180 °C primijećeno suprotno ponašanje.

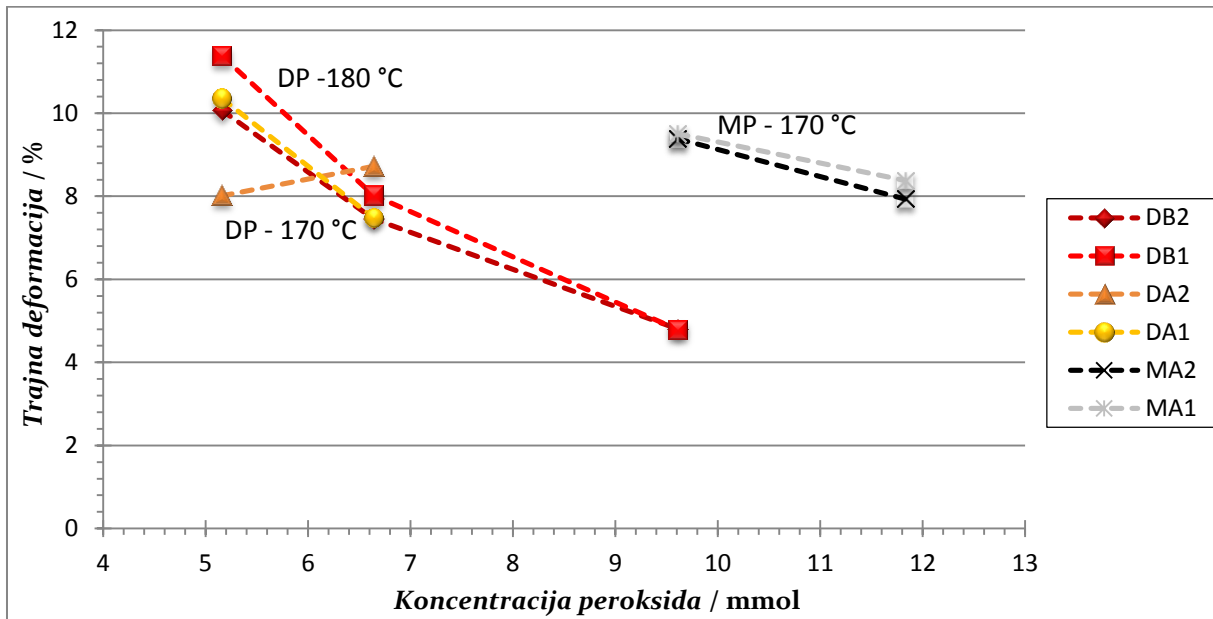


Slika 4.12. Grafički prikaz trajne deformacije za sve uzorke pri sobnoj temperaturi i pri temperaturi od 100 °C

Na slikama 4.13. i 4.14. možemo vidjeti utjecaj koncentracije peroksida na trajnu deformaciju pri sobnoj temperaturi i 100 °C. Povećanjem koncentracije peroksida dolazi do smanjenja trajne deformacije, što ukazuje na to da kod materijala koji su više umreženi, postoji više veza koje vraćaju materijal u prvobitno stanje.



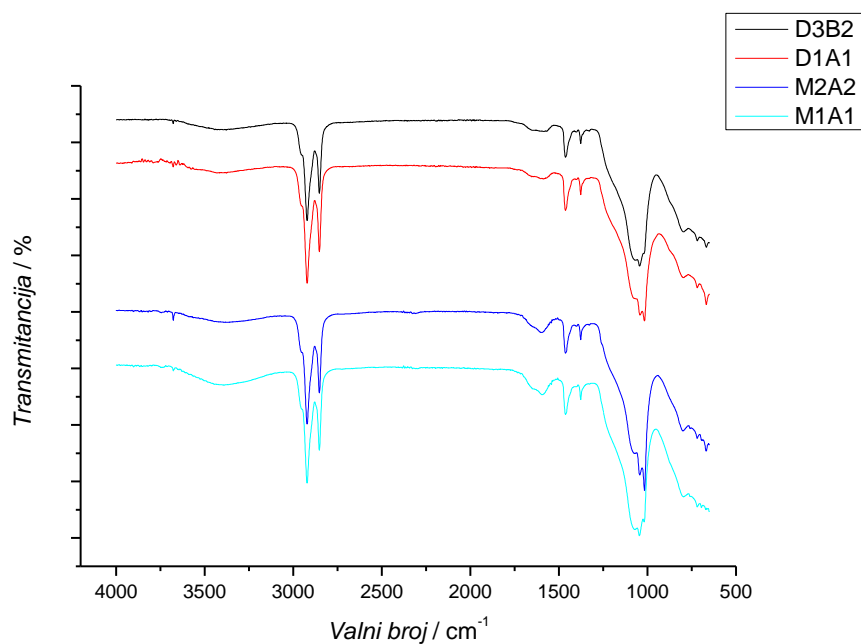
Slika 4.13. Promjena trajne deformacije pri sobnoj temperaturi s obzirom na različite koncentracije peroksida za sve uzorke



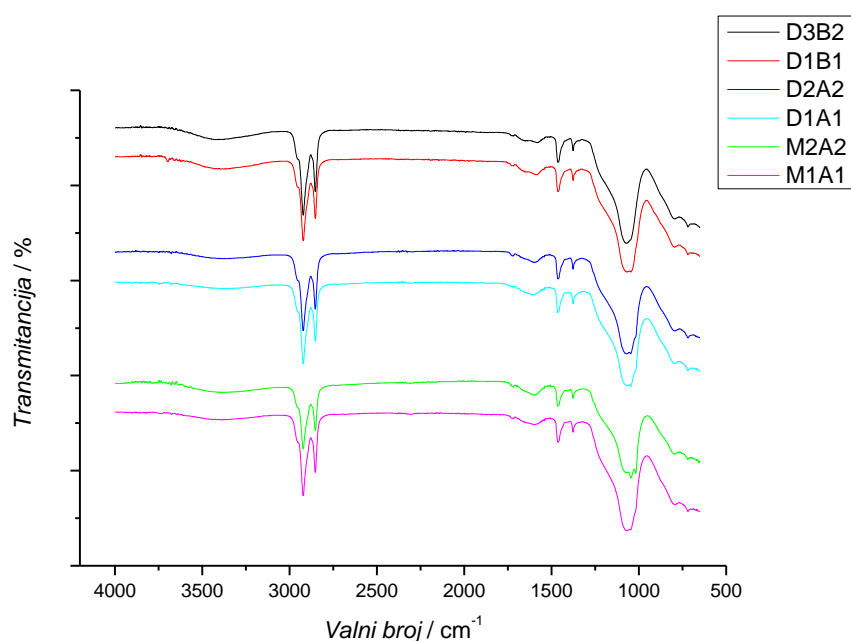
Slika 4.14. Promjena trajne deformacije pri temperaturi od 100 °C s obzirom na različite koncentracije peroksida za sve uzorke

4.4. Analiza strukture materijala infracrvenom spektroskopijom (FTIR)

Infracrvenom spektroskopijom analizirani su neumreženi uzorci s monofunkcionalnim i difunkcionalnim peroksidima, pri najmanjoj i najvećoj koncentraciji peroksida i aktivatora (slika 4.15.). Pomoću infracrvene spektroskopije ne može se vidjeti razlika u strukturi između različitih uzoraka.



Slika 4.15. FTIR za neumrežene uzorke



Slika 4.16. FTIR za umrežene uzorke

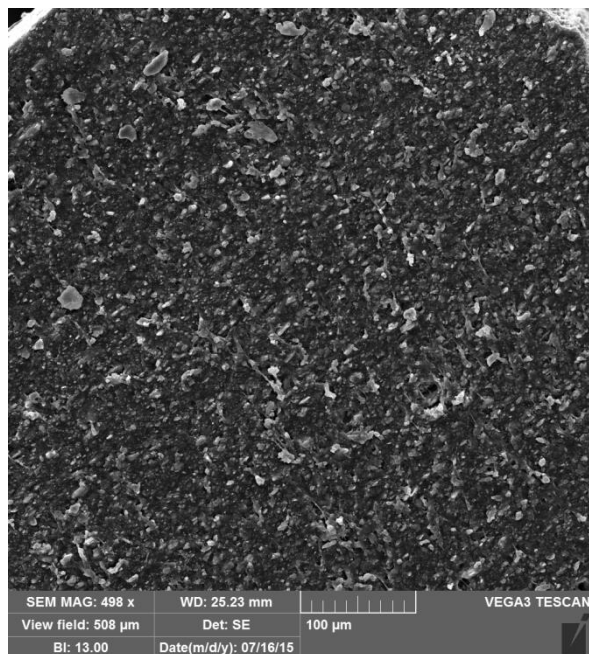
Kod umreženih uzoraka se također ne može vidjeti razlika u strukturi pomoću infracrvene spektroskopije. Dobiveni rezultati pokazuju da FTIR metoda nije prikladna za određivanje ostatnog inicijatora niti druga određivanja povezana sa promjenama u sastavu materijala. Sve identificirane skupine pomoću FTIR-a nalaze se u tablici 4.4.

Tablica 4.4. Identificirane skupine pomoću FTIR-a

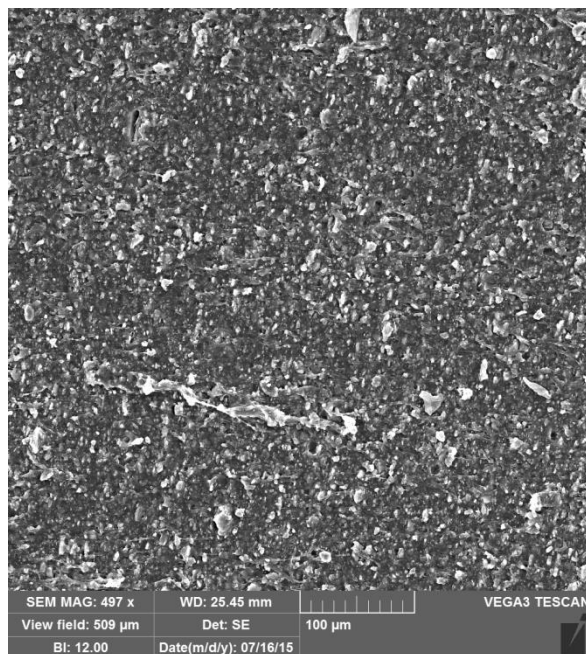
Valni broj / cm^{-1}	Skupina
3375	-OH
2921	-CH
2852	-CH
1588	C=C
1463	-CH ₂
1377	-CH ₃
1071	C-O

4.5. Analiza morfologije pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM)

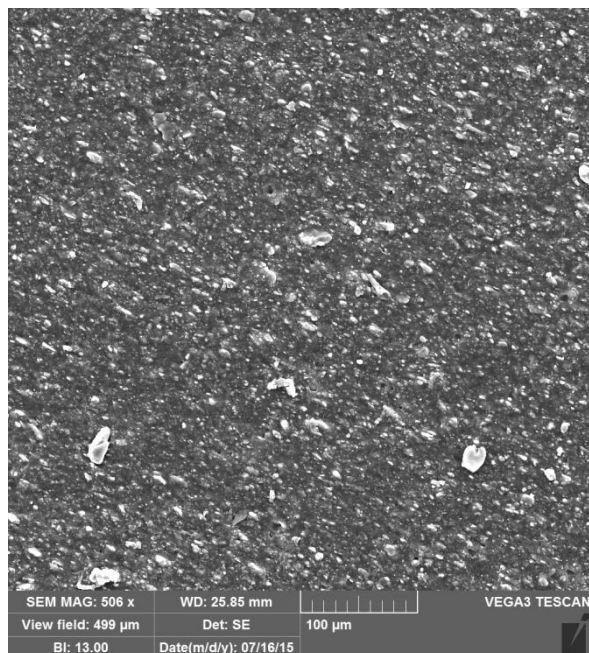
Pretražnom elektronskom mikroskopijom analizirana je morfologija uzoraka. Željelo se uvrđiti kako koncentracija peroksida utječe na morfologiju. Pomoću SEM-a dobivene se sljedeće slike.



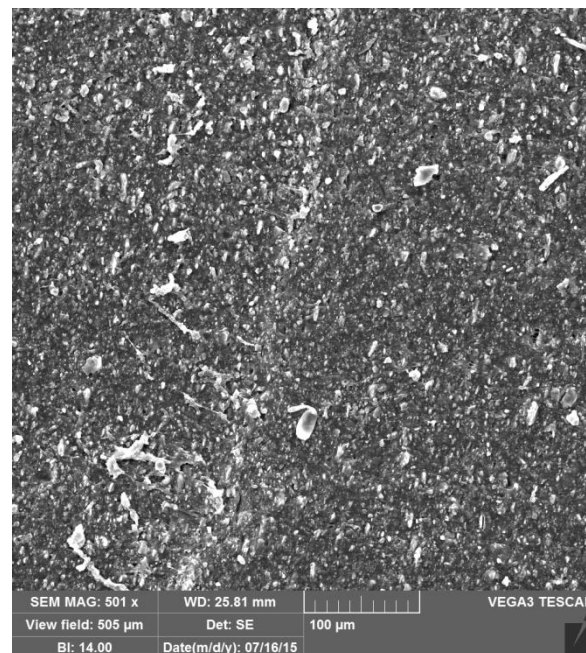
a)



b)



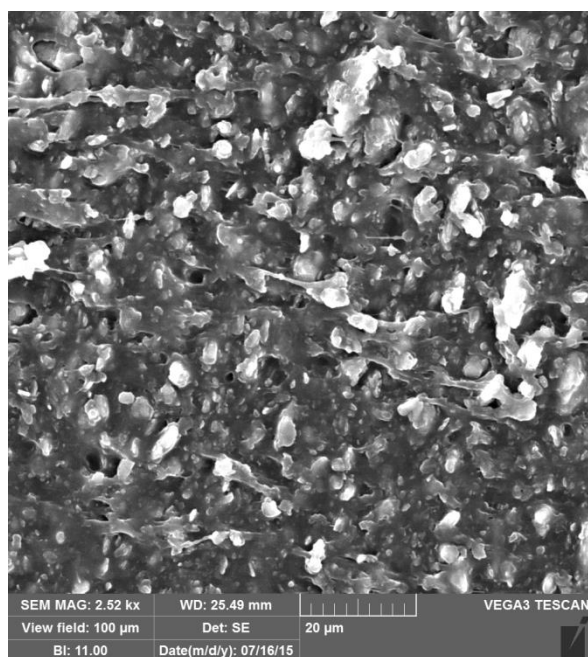
c)



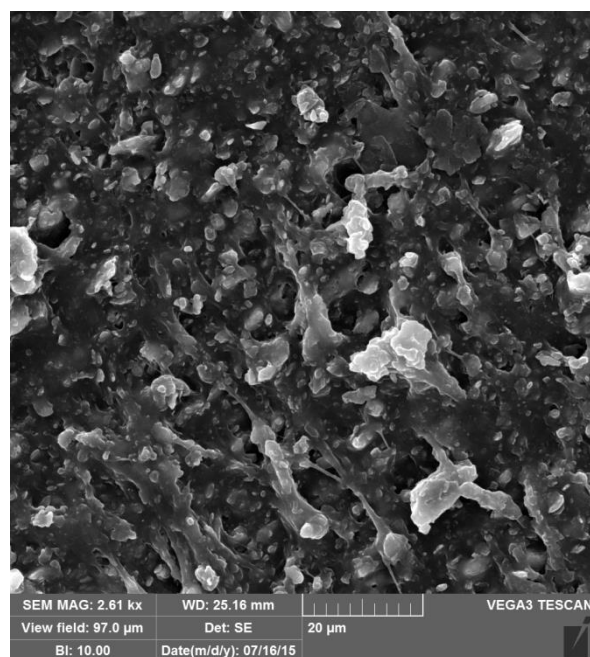
d)

Slika 4.17. Mikrografija SEM-a pri uvećanju 500 puta za uzorke :

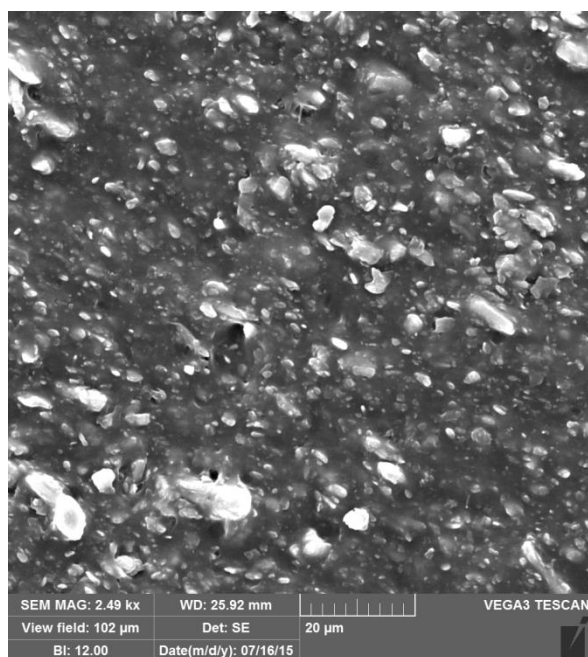
a) M2A2, b) D2A2, c) D1B1, d) D3B1



a)



b)



c)



d)

Slika 4.18. Mikrografija SEMa pri uvećanju 2500 puta za uzorke :

a) M2A2, b) D2A2, c) D1B1, d) D3B1

Usporedbom mikrografija za uzorke M2A2, D2A2, D1B1 i D3B1 (slika 4.17. i 4.18.), vidljivo je da nema značajne razlike u morfologiji. Neovisno o količini peroksida prema SEM rezultatima dobivaju se slične morfologije.

5. ZAKLJUČAK

Analizom svih umreženih uzoraka može se doći do sljedećih zaključaka:

- Kidalicom se utvrdilo da najveću vrijednost prekidne čvrstoće postižu uzorci s većom koncentracijom difunkcionalnog peroksida umreženog pri 170 °C, dok je prekidna čvrstoća najmanja kod uzoraka umreženih na 180 °C. Najveće prekidno istezanje postiže uzorak s monofunkcionalnim peroksidom dok je najmanje kod uzoraka s difunkcionalnim peroksidom umreženima na 180 °C.
- Tvrdomjerom se dokazalo da povećanjem koncentracije peroksida, tvrdoća uzorka u pravilu raste, zbog većeg umreženja.
- Ispitivanjima trajne deformacije sabijanjem na određenu visinu utvrđeno je da se u pravilu pri sobnoj temperaturi i na 100 °C, povećanjem udjela peroksida smanjuje trajna deformacija. Nema značajne razlike u trajnoj deformaciji uzoraka dobivenih umrežavanjem pri 170 °C korištenjem različitih inicijatora.
- Infracrvena spektroskopija nije prikladna za određivanje razlika između sastava istraživanih uzoraka.
- Pretražnom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da neovisno o količini peroksida, aktivatora i temperaturi vođenja reakcije nema značajne razlike u morfologiji uzoraka.
- U svim uzorcima se uz pomoć DSC-a može utvrditi udjel neizreagiranog peroksida. Kod uzoraka umreženih pri temperaturi 170 °C zaostalo je više peroksida nego kod uzoraka umreženih pri 180 °C. Uzorci s većom količinom neizreagiranog peroksida pokazali su bolja mehanička svojstva. Mogući razlozi boljih mehaničkih svojstava su: uzorci pri višoj temperaturi su značajnije umreženi (manje su elastični) i/ili zaostali peroksid djeluje poput omekšivača.
- Kako bi dobili materijal s boljim svojstvima potrebno je optimizirati proces. U ovom istraživanju, pri nižoj temperaturi reakcije zaostao je neizreagiranog peroksida, dok je kod provođenja reakcije pri višoj temperaturi skoro sav peroksid izreagirao. Povećanje temperature je negativno utjecalo na svojstva uzoraka, jer su dobiveni „preumreženi“ uzorci. Pogoršanje svojstava se najvjerojatnije može izbjeći smanjenjem udjela peroksida prilikom provođenja reakcije pri višoj temperaturi. Mogući načini optimizacije reakcije da ne zaostane peroksida u završnom materijalu su:
 - 1) korištenje manje količine peroksida pri većoj temperaturi i kraćem vremenu reakcije umrežavanja;
 - 2) korištenje manje količine peroksida pri nižoj temperaturi i dužem vremenu reakcije umrežavanja;
 - 3) smanjenjem temperature umrežavanja uz veću količinu peroksida i dužem vremenu reakcije umrežavanja.
- S obzirom da nemamo uvid u cijene upotrebljenih materijala, odnosno peroksida i aktivatora, te cijenu energijskih troškova samog procesa proizvodnje ne može se sustav optimirati prema ekonomskim stavkama. Optimalni uvjeti umrežavanja mogu se odgovarajuće definirati uz poznate cijene materijala i energije, te uz još niz eksperimenata pri spomenutim uvjetima, ovisno o željenim svojstvima gume. Uzorci umreženi pri 170 °C imaju mehanička svojstva koja zadovoljavaju potrebe ELKE, za oba upotrebljena peroksida i za njihove niže koncentracije.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

KRATICE:

EPM	- kopolimer etilena i propilena
EPDM	- terpolimer etilen-propilen-dien
EPR	- etilen-propilenske gume
NR	- prirodna guma
BR	- butadienska guma
SBR	- kopolimer stirena i butadiena
Perkadox BC40	- trgovački naziv za 40%-tni dikumil peroksid
Perkadox 14S-fl	- trgovački naziv za di(tert-butilperoksiizopropil)benzen peroksid
TAC-50	- trgovački naziv za 50%-tni triililcianourat
DSC	- diferencijalna pretražna kalorimetrija
FTIR	- infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
SEM	- pretražni elektronski mikroskop

UMREŽENI UZORCI:

M1A2	- 6,5 g Perkadox BC 40 + 1,5 g TAC-50 pri temperaturi od 170 °C
M2A2	- 8 g Perkadox BC 40 + 1,5 g TAC-50 pri temperaturi od 170 °C
M1A1	- 6,5 g Perkadox BC 40 + 1 g TAC-50 pri temperaturi od 170 °C
M2A1	- 8 g Perkadox BC 40 + 1 g TAC-50 pri temperaturi od 170 °C
D1A2	- 1,75 g Perkadox 14S-fl + 1,5 g TAC-50 pri temperaturi od 170 °C
D2A2	- 2,25 g Perkadox 14S-fl + 1,5 g TAC-50 pri temperaturi od 170 °C
D1A1	- 1,75 g Perkadox 14S-fl + 1 g TAC-50 pri temperaturi od 170 °C
D2A1	- 2,25 g Perkadox 14S-fl + 1 g TAC-50 pri temperaturi od 170 °C
D1B2	- 1,75 g Perkadox 14S-fl + 1,5 g TAC-50 pri temperaturi od 180 °C
D2B2	- 2,25 g Perkadox 14S-fl + 1,5 g TAC-50 pri temperaturi od 180 °C
D3B2	- 3,26 g Perkadox 14S-fl + 1,5 g TAC-50 pri temperaturi od 180 °C
D1B1	- 1,75 g Perkadox 14S-fl + 1 g TAC-50 pri temperaturi od 180 °C
D2B1	- 2,25 g Perkadox 14S-fl + 1 g TAC-50 pri temperaturi od 180 °C
D3B1	- 3,26 g Perkadox 14S-fl + 1 g TAC-50 pri temperaturi od 180 °C

SIMBOLI:

k_d	- koeficijent brzine reakcije / s^{-1}
A	- predeksponencijalni faktor / s^{-1}
E_a	- energija aktivacije / $kJ mol^{-1}$
R	- opća plinska konstanta / $8,314 J K^{-1} mol^{-1}$
T	- temperatura / °C
$t_{1/2}$	- vrijeme poluraspada / min
t_{umr}	- vrijeme umreženja / min
D_s	- trajna deformacija / %
h_0	- debljina uzoraka prije sabijanja / mm
h_1	- debljina uzoraka poslije sabijanja / mm
h_2	- visina razdvajanja / mm
ε	- ukupno produljenje epruvete / %
l_0	- početna duljina epruvete / cm
l	- konačna duljina epruvete / cm

7. POPIS LITERATURE

1. <http://www.elka.hr> (pristupljeno 31.8.2015)
2. Naskar, K., Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers: Exploring novel routes for crosslinking with peroxides, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2004.
3. Herman, F. M., Kroschwitz, J. I., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, 2003.
4. Franta, I., Elastomers and Rubber Compounding Materials, Prague, 1989.
5. Pangamol, P., Sae, P., Sirisnha, C., Potential use of petroleum-based sulfur in rubber industry, Energy Procedia 56 (2014) 474 – 480.
6. Hofmann, W., Rubber technology handbook, Hanser, New York, 1989.
7. Nagdi, K., Rubber as an engineering material: guideline for users, Hanser, New York, 1993.
8. Coran, A.Y., The science and technology of rubber, Elsevier Inc., New York, 2005.
9. Hofmann, W., Vulcanization and vulcanizing agents, Maclaren and Sons Ltd., London, 1967.
10. Gonca, V., Polukoshko, S., Boyko, A., Analytical and Experimental Research of Compressive Stiffness for Laminated Elastomeric Structures, Procedia Engineering 69 (2014) 1388 – 1396.
11. Frolov, N. N., Moldovanov, S. J., Lozovoy, S. B., Mechanics of thin rubber elements, monograph, Kuban State Technological University, Krasnodar, Publishing House "Jug", 2011.
12. Kelly, J. M., Konstantinidas, D. A., Mechanics of Rubber Bearings for Seismic and Vibration Isolation, John Wiley & Sons, UK, 2011.
13. Gent, A. N., Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components, Carl Hanser Verlag, Munich, 2001.
14. Cheremisinoff, N. P., Elastomer Technology-Handbook, CRC Press, Florida, 1993.
15. Ebewele, R. O., Polymer science and technology, Benin City, 2000.
16. Brydson, J. A., Rubbery Materials and their Compounds, Springer, London, 1988.
17. Tanga, G., Hua, Y., Songa, L., Study on the flammability and thermal degradation of a novel intumescent flame retardant EPDM composite, Procedia Engineering 62 (2013) 371 – 376.
18. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, KRATIS, Zagreb, 1997.
19. Duin, M. V., Chemistry of EPDM Cross-linking, KGK 55, 4, (2002) 150-156.
20. Baldwin, F. P., Borzel, P., Cohen, C. A., Makowski, H. S., Castle, J. F., The Science and Technology of Rubber, 1970.
21. Loan, L. D., Mechanism of peroxide vulcanization of elastomers, Rubber Chemistry and Technology, 40 (1967) 149–176.
22. Baldwin, F. P., Borzel, P., Cohen, C. A., Makowski, H. S., Castle, J. F., The Influence of Residual Olefin Structure on EPDM Vulcanization, Rubber Chem. Technol., 43 (1970) 522-548.
23. Dluzneski, P. R., Peroxide Vulcanization of Elastomers, Rubber Chem. Technol., 74, (2001) 451-492.
24. Akzo Nobel Company: "Peroxide Crosslinking of EPDM Rubbers"
25. Keller, R. C., Peroxide Curing of Ethylene-Propylene Elastomers, Rubber Chem. Technol., 61, (1988) 238-254.
26. Dikland, H. G., Sheiko, S. S., Moller, M., Does, L. V., Bantjes, A., A scanning force microscopy study on the morphology of elastomer-coagent blends, Polymer, 34 (1993) 1773-1775.

27. Dikland, H., Co-agents in Peroxide Vulcanisation of EP(D)M Rubber, PhD Thesis, University Twente, 1992.
28. Horvat, Z., Tehnologija gume, Beograd, 1960.
29. Vergnaud, J.-M., Rosca, I.-D., Rubber Curing and Properties, CRC Press, New York, 2009.
30. Skoog, D. A., West, D. M., Hooler, F. J., Osnove analitičke kemije, Zagreb, 1999.

8. ŽIVOTOPIS

Matija Bjelobradić

Rođen je 21. listopada 1991. godine u Zagrebu. Osnovnu školu pohađao je u Zagrebu. Srednju školu završio je 2010. godine kao tehničar nutricionist u Prehrambeno-tehnološkoj školi u Zagrebu. Stručnu praksu je odradio 2009. godine u tvornici „Kraš“, te 2010. godine u Učeničkom domu Maksimir. 2010. godine upisuje studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Prediplomski studij Ekoinženjerstvo završava 2013. godine, nakon čega upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko procesno inženjerstvo. Stručnu praksu odradio je u Zavodu za javno zdravstvo “Dr. Andrija Štampar”, na odjelu za analize voda. Zajedno s Petrom Vukić, dobitnik je rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015., za rad na temu „Upotreba grafena i vodljivog polimera za pripremu aktivnih elektrodnih materijala kod superkondenzatora“ pod vodstvom doc. dr. sc. Marijane Kraljić Roković. Sudjelovao je na Case Study Competition 2015. U radu na računalu koristi programske pakete Microsoft Word, Microsoft Excel te Origin. Aktivno se služi engleskim jezikom.